

Cristina Oliveira – cmoliveira@fc.ul.pt

sala 8.3.07 ext. 28317

Ricardo Bettencourt da Silva – rjsilva@fc.ul.pt

sala 8.5.39 ext. 28538

Conteúdo programático

- Apresentação e relevância da metrologia em química
- Sistema Metrológico Nacional e Internacional e Sistema Internacional de Unidades (SI)
- Terminologia
- Rasteabilidade de medições em química
- Princípios da avaliação da incerteza da medição
- Avaliação da incerteza de pesagens e medições de volume
- Avaliação da incerteza da quantificação instrumental
- Abordagens “bottom-up” e “top-down” de avaliação da incerteza
- Resolução de exercícios sobre os conteúdos ministrados

➤ **Trabalho de grupo (3 elementos por grupo) com apresentação oral (20% nota)**

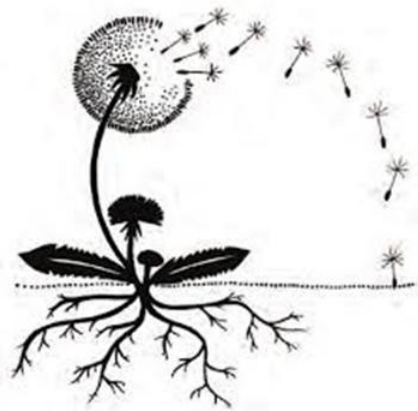
➤ **Exame final (80% da nota)**

Parte teórica (sem consulta) + Parte de resolução de exercícios (com consulta)

➤ **Bonificação de 0 a 2 valores em função da assiduidade e da participação na aula**

TrainMiC

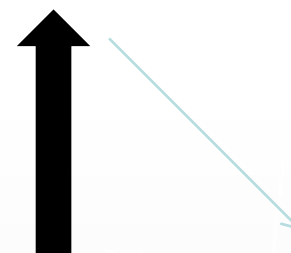
Training in Metrology in Chemistry



Metrologia em Química: Ramo da Química Analítica

Química Analítica

IUPAC (2002): “Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, i.e., their uncertainty, validation and/or traceability to fundamental standards”



Metrologia em Química

A Estrutura Metrológica Nacional e Internacional

O Sistema Internacional de Unidades (SI)

Definições e Terminologia

Estrutura Metrológica Nacional e Internacional

- A metrologia não sobrevive no mercado global das medições e ensaios sem uma forte estrutura internacional
- Essa estrutura assegura a rastreabilidade das medições e exige:
 - Uma linguagem internacional harmonizada – VIM, que permite designar as grandezas (mensurandas) de forma compreensível por todos
 - Um sistema internacional de unidades (SI) que permita expressar os valores das grandezas em unidades (com múltiplos e submúltiplos) numa forma comparável
 - Uma cadeia ininterrupta de padrões/materiais de referência que permita assegurar a rastreabilidade das medições

Estrutura Metrológica Nacional e Internacional

- Os Organismos Nacionais de Metrologia desempenham um papel fundamental nos Sistemas Nacionais de Medição:
 - Como topo da pirâmide da rastreabilidade das medições (padrões nacionais)
 - Como garante da disseminação do SI
 - Como organismo qualificado na área da metrologia legal
 - Como garante da credibilidade das decisões técnico-científicas na área das medições, nomeadamente no campo da calibração de instrumentação ou na certificação de materiais de referência.

Instituto Português da Qualidade

O Instituto Português da Qualidade, IP (IPQ), tem por missão a coordenação do Sistema Português da Qualidade (SPQ), a promoção e a coordenação de atividades que visem contribuir para demonstrar a credibilidade da ação dos agentes económicos, bem como o desenvolvimento das atividades necessárias à sua função de laboratório nacional de metrologia. O IPQ é o Organismo Nacional de Normalização e a Instituição Nacional de Metrologia



- Enquanto **Organismo Nacional Coordenador do SPQ** compete-lhe a gestão, coordenação e desenvolvimento do Sistema Português da Qualidade
- Como **Organismo Nacional de Normalização** compete-lhe promover a elaboração de normas portuguesas e promover o ajustamento de legislação nacional sobre produtos às normas da União Europeia.
- Enquanto **Instituição Nacional de Metrologia** tem que garantir o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida.

Estrutura Metrológica Nacional e Internacional

➤ A Organização Internacional baseia-se:

- Convenção do Metro (1875)
- O Acordo de reconhecimento mútuo do CIPM (Comité International de Pesos e Medidas) – Primeira Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) em 1889
- Os Institutos de Metrologia Nacionais (NMI)
- Os Laboratórios Acreditados (EA)
- Organizações Regionais de Metrologia (EURAMET, WELMEC)
- Organizações Internacionais



- O sistema SI foi estabelecido em 1960 pela 11ª Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM)
- É composto por **sete unidades** de base que em conjunto com as unidades derivadas formam um sistema coerente.
- Determinadas unidades não pertencentes ao SI são aceites para utilização com unidades do SI.
- O SI é um sistema dinâmico que se adapta aos avanços da ciência e do conhecimento em que as definições vão sendo revistas e melhoradas, para responder às necessidades cada vez mais exigentes do mundo da medição, como comprovam as recentes revisões que tem sofrido e as que estão em curso

[Dec-Lei 128/2010 de 3 de dezembro](#) - Actualiza o Sistema de Unidades de Medida Legais, transpondo a Directiva n.º 2009/3/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho...

As **sete grandezas** de base correspondentes às **sete unidades** de base:

| Grandeza | Símbolo da Grandeza | Unidade | Símbolo da Unidade | Definição |
|-------------------------|---------------------|-----------|--------------------|--|
| Comprimento | l | metro | m | Percurso da luz no vácuo no intervalo $\Delta t = 1/299\,792\,458$ s |
| Massa | m | kilograma | kg | Massa de um cilindro de Pt-Ir existente no Instituto Internacional de pesos e medidas, BIPM, Sevres, Paris – protótipo internacional – 1kg. |
| Tempo | t | segundo | s | $9,192631770 \times 10^9$ ciclos da radiação do Ce^{133} (transição 2 níveis hiperfinos do estado fundamental) |
| Intens. corr. eléctrica | I | ampere | A | Corrente que flui através de dois condutores paralelos, infinitamente longos e de secção desprezível, colocados a um metro, no vácuo, e produzindo uma força de 2×10^{-7} N/m de condutor |
| Temperatura | T | kelvin | K | Fracção $1/273,16$ da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água. |
| Intensidade luminosa | I_v | candela | cd | Intensidade luminosa, numa dada direcção, de uma fonte emitindo radiação monocromática à frequência de 540×10^{12} hertz, com uma intensidade energética de $1/683$ W/esterradiano. |
| Quant. de substância | n | mole | mol | Número de átomos em $0,012$ kg de C^{12} . |

A definição das sete **unidades de base do SI**, utilizando a formulação de constante explícita

| Grandeza | Unidade de base | Símbolo | Constante de definição | Símbolo | Valor |
|---------------------------|-----------------|---------|---|-------------------------|--------------------------------------|
| comprimento | metro | m | velocidade da luz no vácuo | c | 299 792 458 m/s |
| massa | quilograma | kg | constante de Planck | h | $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$ J·s |
| tempo | segundo | s | frequência de transição hiperfina do átomo de césio | $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ | 9 192 631 770 Hz |
| corrente elétrica | ampere | A | carga elementar | e | $1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$ C |
| temperatura termodinâmica | kelvin | K | constante de Boltzmann | k | $1,380\ 649 \times 10^{-23}$ J/K |
| quantidade de matéria | mole | mol | constante de Avogadro | N_{A} | $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ /mol |
| intensidade luminosa | candela | cd | eficácia luminosa da radiação monocromática de frequência 540 THz | K_{cd} | 683 lm/W |

A adoção do novo SI entrará em vigor a 20 de maio de 2019

- Os símbolos das grandezas escrevem-se em itálico *m* sendo normalmente constituídos por uma letra isolada do alfabeto latino ou grego
- Os nomes das grandezas escrevem-se sempre com letra minúscula, mesmo tratando-se de nomes de cientistas, porque são nomes comuns e não nomes próprios
- Os símbolos das unidades escrevem-se com letra redonda. São entidades matemáticas e não abreviaturas, por isso eles nunca são seguidos por um ponto, excepto no final de uma frase, nem por um “s” para o plural. Ex. 5 s e não 5 s. e 2 m e não 2 ms
- O valor da medida e o símbolo da unidade escrevem-se na mesma linha e separados com um espaço; 3 h e não 3h ou 3^h
- Os múltiplos e submúltiplos das unidades devem ser apresentados com os prefixos correspondentes; 7 mg e não 7 mkg

Múltiplos e Submúltiplos (das unidades do SI)

- Quando se pretende exprimir os valores das grandezas que são ou muito maiores, ou muito menores do que a unidade SI a utilizar, foi adoptado um conjunto de prefixos
- Os prefixos combinam-se com o nome da unidade para formar uma única palavra e, do mesmo modo, o símbolo do prefixo e o da unidade são escritos sem qualquer espaço de modo a formar um único símbolo, que pode ser elevado a uma qualquer potência
- Ex: quilometro, km; microvolt, μV ; fentosegundo, fs; nanómetro, nm, milimole, mmol
- No caso do kg é a única, por razões históricas que já inclui o prefixo kilo. No entanto a micrograma não se escreve nanokilograma - μg e não nkg

Múltiplos e Submúltiplos (das unidades do SI)

Múltiplos

Prefixo Símbolo Factor

| | | |
|-------|----|-----------|
| deca | da | 10^1 |
| hecto | h | 10^2 |
| kilo | k | 10^3 |
| mega | M | 10^6 |
| giga | G | 10^9 |
| tera | T | 10^{12} |
| peta | P | 10^{15} |

Submúltiplos

Prefixo Símbolo Factor

| | | |
|-------|-------|------------|
| deci | dc | 10^{-1} |
| centi | c | 10^{-2} |
| mili | m | 10^{-3} |
| micro | μ | 10^{-6} |
| nano | n | 10^{-9} |
| pico | P | 10^{-12} |
| fento | f | 10^{-15} |

- Ver mais sobre unidades derivadas na literatura.

- Todas **as outras** grandezas são grandezas derivadas, e são medidas utilizando unidades, que são definidas através de produtos de potências das unidades base

- Algumas têm nomes de cientistas (Pascal, Newton, Joule, Volt, Farad, Henry, Becquerel, etc..)

- Ex:
 - Energia - joule, $J = \text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$
 - Temperatura - grau celsius $^{\circ}\text{C}$
 - Pressão - pascal = $\text{Nm}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
 - Carga eléctrica - coulomb, $C = \text{s A}$
 - Actividade catalítica - katal, $\text{kat} = \text{mol s}^{-1}$

- Por ser o único sistema de unidades universalmente reconhecido, o SI tem a vantagem clara de estabelecer uma linguagem universal.
- As unidades não SI, são geralmente definidas em função das unidades SI. O uso do SI também simplifica o ensino da ciência. Por todas estas razões, o uso das unidades SI é recomendado em todos os campos da ciência e da tecnologia.
- Algumas unidades não SI são ainda amplamente usadas. Por exemplo, as unidades de tempo, como a hora (h), o minuto (min) e o dia (d) estão profundamente enraizadas na nossa cultura. Outras unidades continuam a ser utilizadas por razões históricas, para atender às necessidades de grupos específicos, ou porque não há uma alternativa prática no SI.

- Comprimento – Angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
- Pressão – atmosfera $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
- Concentração – ppm $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/kg}$
- Volume – litro $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
- Área – are $1 \text{ are} = 100 \text{ m}^2$

Definições e Terminologia

- **Erros Grosseiros:** erros cujo acompanhamento só pode envolver a repetição do ensaio (fáceis de detectar) (ex.: derrame de uma solução);
- **Erros Sistemáticos:** afectam a proximidade dos resultados em relação ao valor convencionalmente considerado como verdadeiro da quantidade sujeita à medição (mensuranda) – afectam a veracidade (podem ser eliminados corrigindo o erro sistemático conhecido);
- **Erros Aleatórios:** afectam a dispersão de resultados replicados – afectam a precisão (só é possível minimizá-los através da realização de ensaios replicados e apresentação do resultado médio).



Definições e Terminologia

- **Exactidão de medição** (“measurement accuracy”): Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro duma mensuranda [1].

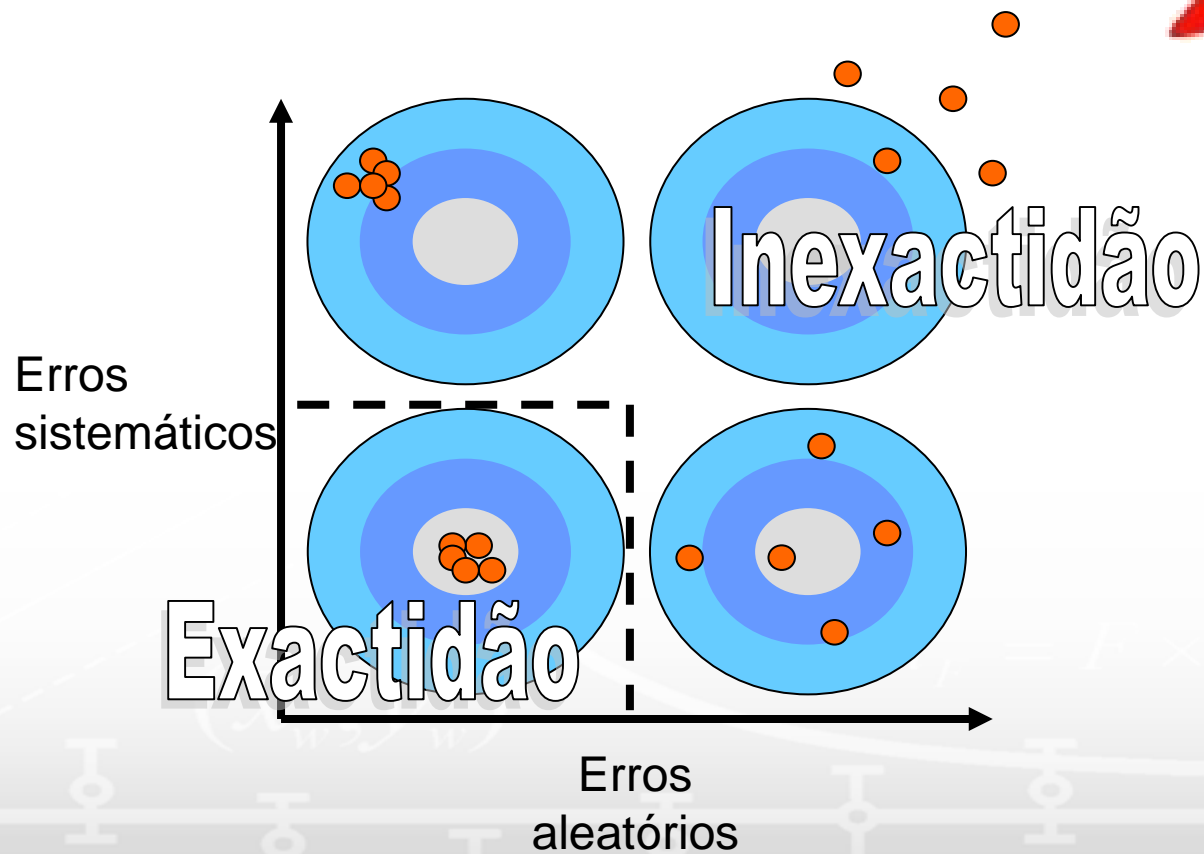


NOTA 1: A “exactidão de medição” não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita mais exacta quando fornece um erro de medição menor.



Definições e Terminologia

- Exactidão de medição (“measurement accuracy”):**
 Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro duma mensuranda.



Definições e Terminologia

- **Justeza de medição; veracidade de medição § (“Measurement trueness”)**: Grau de concordância entre a média dum número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência.

§ - Nota dos tradutores: uso em Portugal “justeza de medição”, no Brasil “veracidade de medição”.

NOTA 1: A justeza de medição não é uma grandeza e, portanto, não pode ser expressa numericamente. (...).

NOTA 2: A justeza de medição está inversamente relacionada com o erro sistemático, porém não está relacionada com o erro aleatório.



Definições e Terminologia

- **Erro sistemático** (“**Systematic measurement error**”): Componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível.
- **Fidelidade ou precisão de medição; precisão de medição** (“**Measurement precision**”) : Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objecto ou em objectos similares, sob condições especificadas.

§ - Nota dos tradutores: uso em Portugal “fidelidade ou precisão de medição”, no Brasil “precisão de medição”.

NOTA 1: A fidelidade ou precisão de medição é geralmente expressa numericamente por características como a dispersão, o desvio-padrão, a variância ou o coeficiente de variação, sob condições de medição especificadas.

NOTA 2: As “condições especificadas” podem ser, por exemplo, condições de repetibilidade, condições de fidelidade ou precisão intermediária ou condições de reprodutibilidade (ver ISO 5725–1:1994).

Definições e Terminologia

- **Repetibilidade de medição** (“**Measurement repeatability**”): Fidelidade ou precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade.
- **Condição de repetibilidade de medição** (“**Repeatability condition of measurement**”): Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares durante um curto período de tempo.

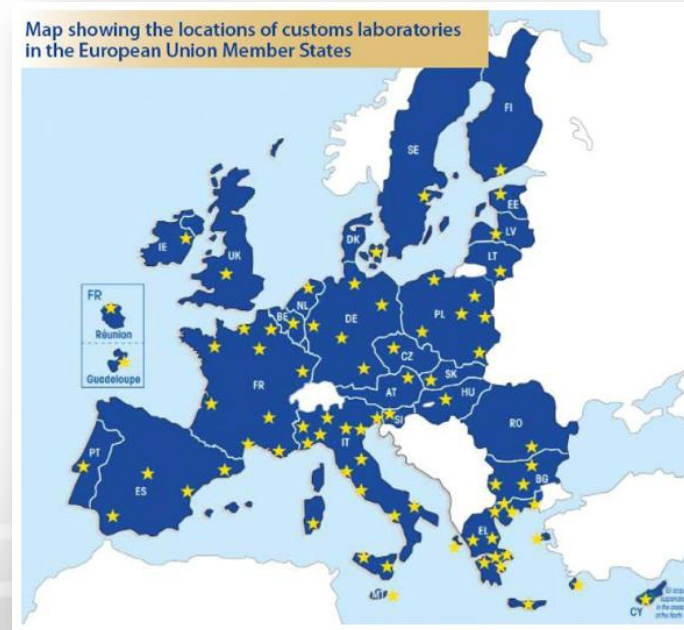


Definições e Terminologia

- **Reprodutibilidade de medição** (“**Measurement reproducibility**”): Fidelidade ou precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade.
- **Condição de reprodutibilidade** (“**reproducibility condition of measurement**”): Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares.

NOTA 1: Os diferentes sistemas de medição podem utilizar procedimentos de medição diferentes.

NOTA 2: Na medida do possível, é conveniente que sejam especificadas as condições que mudaram e aquelas que não.



Definições e Terminologia

- **Fidelidade ou precisão intermediária de medição; precisão intermediária de medição (“intermediate measurement precision”)**: Fidelidade ou precisão de medição sob um conjunto de condições de fidelidade ou precisão intermediária.

§ - N.T: uso em Portugal “fidelidade ou precisão intermediária de medição”; no Brasil “precisão intermediária de medição”.

- **Condição de fidelidade ou precisão intermediária; condição de precisão intermediária (“Intermediate precision condition”)**:

Condição de medição num conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares, ao longo dum período extenso de tempo, mas pode incluir outras condições que envolvam mudanças.



§ N.T.: uso em Portugal “condição de fidelidade ou precisão intermediária”; no Brasil “condição de precisão intermediária”.

Definições e Terminologia

- **Incerteza de medição** (“**Measurement uncertainty**”): Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas.
- **Mensuranda; mensurando** (“**Measurand**”) § : Grandeza que se pretende medir.

§ - N.T.: uso em Portugal “a mensuranda”, no Brasil “o mensurando”.

NOTA 1: A especificação duma mensuranda requer o conhecimento da natureza da grandeza e a descrição do estado do fenómeno, do corpo ou da substância da qual a grandeza é uma propriedade, incluindo qualquer constituinte relevante e as entidades químicas envolvidas.

Quando a informação analítica é apresentada com incerteza, esta é comparável, de forma objectiva, com qualquer valor de referência ou resultado também expresso com incerteza.

Exemplo:

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

A fracção de massa de fibra estimada (13,8 %) numa amostra de trigo não corresponde exactamente ao valor verdadeiro” (12,3%) devido à combinação de diferentes componentes



Exemplo:

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

(...) os componentes quantificados podem ser combinados na incerteza da medição que estima a amplitude de valores que podem incluir o “valor verdadeiro” com uma probabilidade conhecida.

Resultado da Medição:

$(13,8 \pm 1,6) \%(m/m)$

Nível de confiança=95%



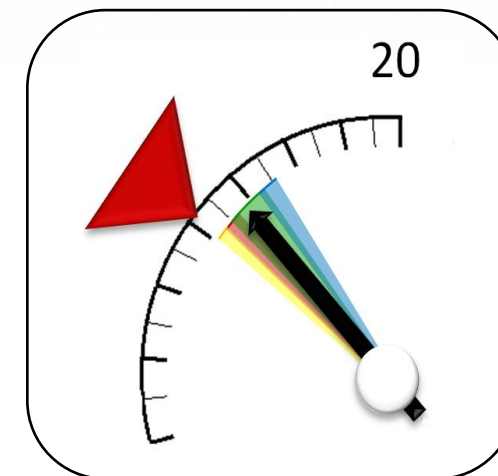
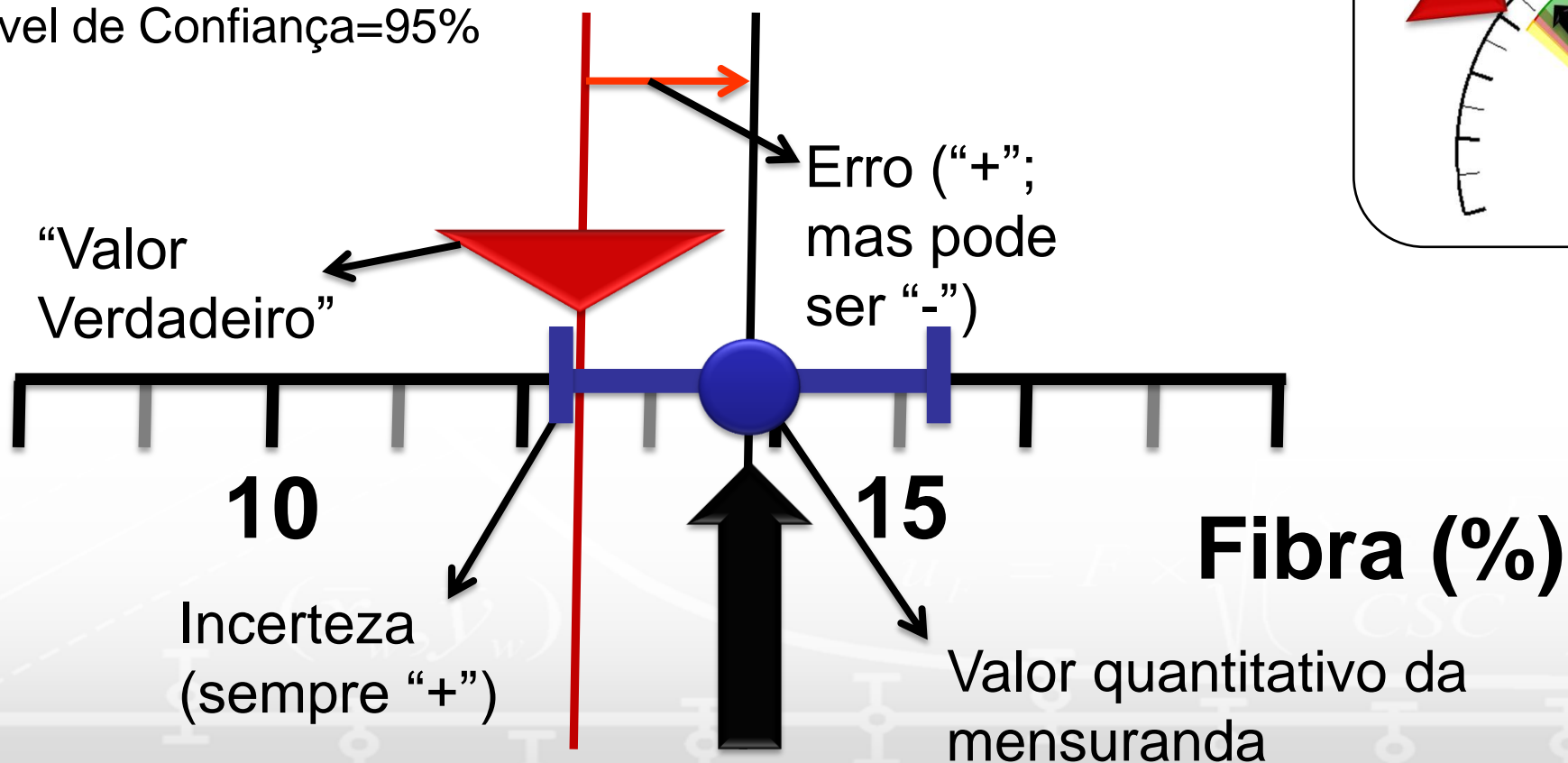
Exemplo:

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

Resultado da Medição:

$(13,8 \pm 1,6) \% (m/m)$

Nível de Confiança=95%

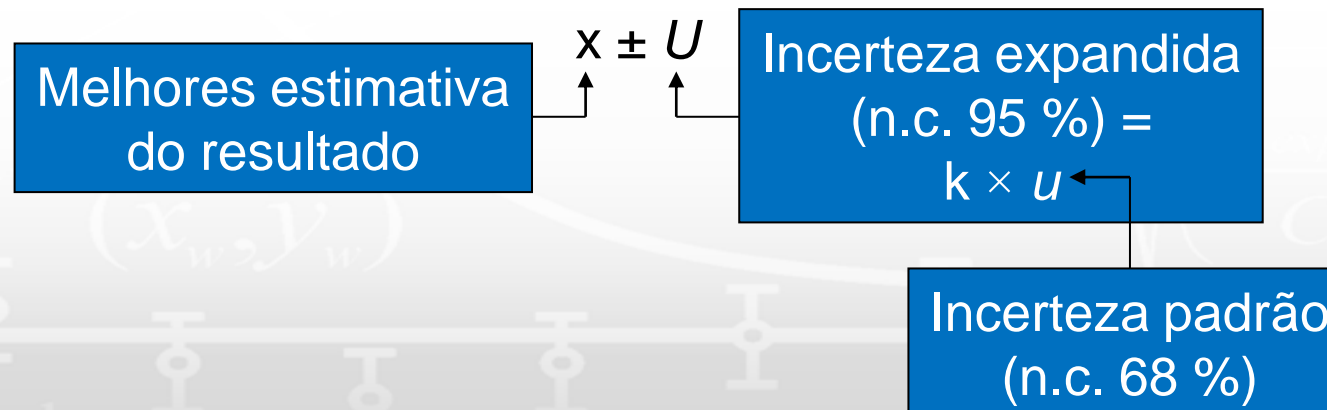


Definições e Terminologia

Incerteza de medição

- As fontes de incerteza são combinadas na forma de “incertezas padrão” que se comportam e combinam como desvios padrão.
- Incerteza padrão vs Incerteza expandida:
A “incerteza padrão combinada” (notação habitual: u) é multiplicada por um “factor de expansão” (notação habitual: k) para estimar uma “incerteza expandida” (notação habitual: U) que está associada a um nível de confiança elevado; tipicamente 95 ou 99 %.

Resultado com incerteza:



1. Definições
2. Princípios da quantificação da incerteza
3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias
4. Abordagens/ metodologias para a quantificação da incerteza da medição
5. Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza
6. Avaliação da abordagem usada para quantificar a incerteza
7. Variação da incerteza em função da concentração
8. Discussão de exemplos práticos

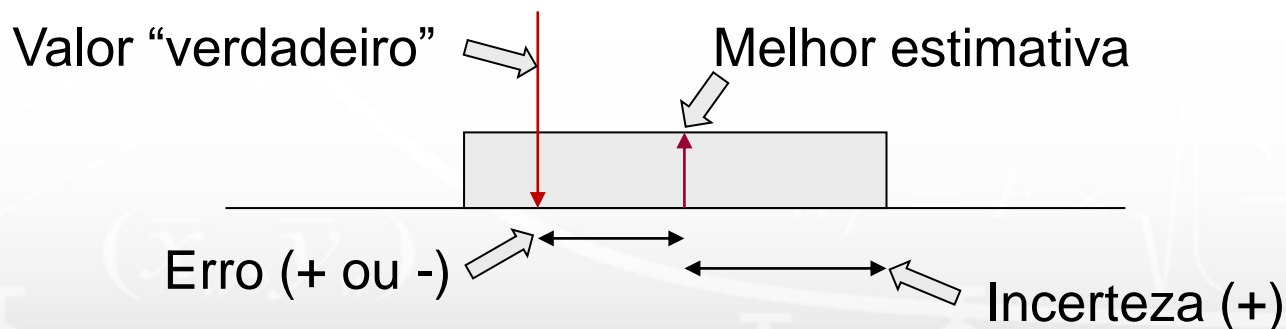
1. Definições

Mensuranda: “Grandeza que se pretende medir”

Erro: “Diferença entre o valor medido dum grandeza e um valor de referência”

Incerteza: “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas”

O intervalo constituído pelo valor mais provável da mensuranda e a incerteza da medição deve incluir, com probabilidade conhecida, o valor internacionalmente aceite ou convencionado como verdadeiro da mensuranda.



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.1. Objectivos da quantificação da incerteza

2.2. Etapas da quantificação da incerteza

2.3. Construção de diagramas de causa/ efeito

2.4. Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)

2.5. Lei de propagação da incerteza

2.6. Cálculo da incerteza expandida

2.7. Expressão de resultados com incerteza

2.8. Interpretação de resultados com incerteza

2.9. Guias disponíveis

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.1 Objectivos da quantificação da incerteza

Quando o resultado é apresentado sob a forma de um valor único, só possui alguma objectividade para os analistas familiarizados com o método analítico e com o procedimento de trabalho do laboratório que gera os dados.

A globalização das trocas económicas obriga a que a informação dos boletins de análise sejam interpretáveis, de forma objectiva, por todos os interessados no resultado final.

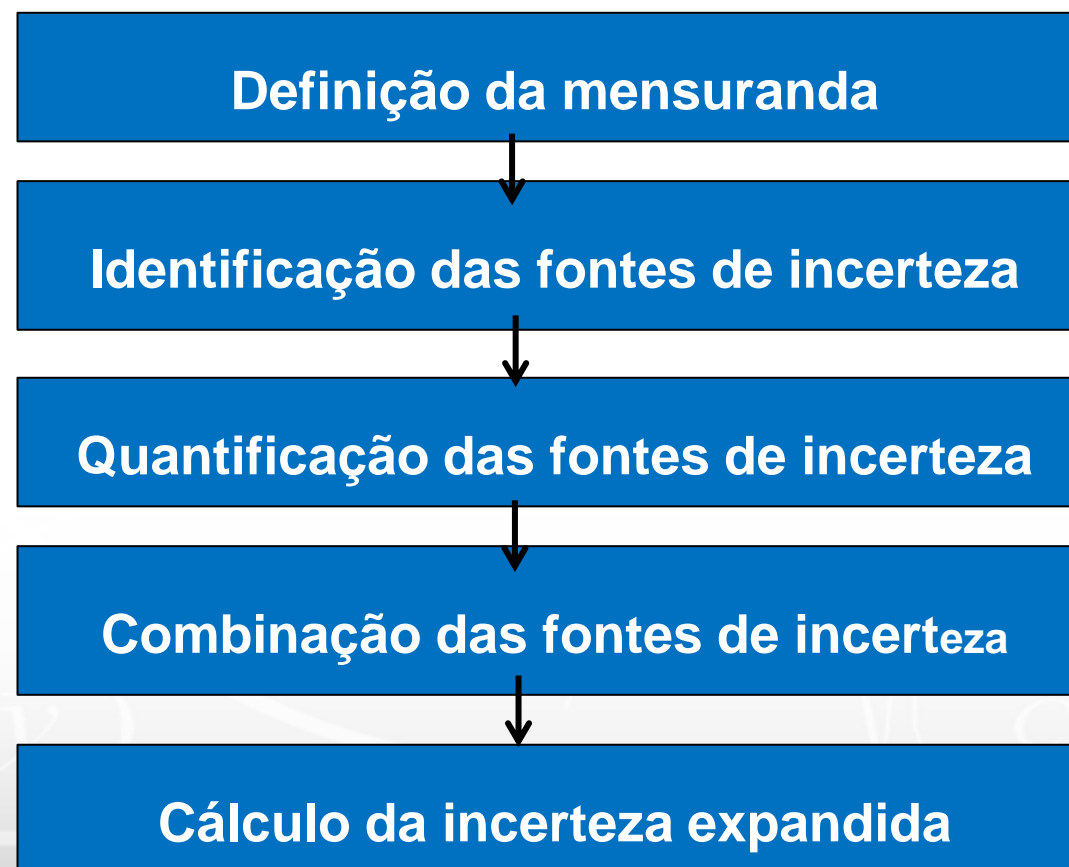
Informação analítica apresentada com incerteza é interpretável de forma objectiva...

A estimativa do valor da incerteza para cada grandeza medida é por vezes difícil, requer experiência e uma análise detalhada de todos os aspetos desde os certificados de calibração dos instrumentos, valores tabelados, influência das condições ambientais, ...

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.2 Etapas da quantificação da incerteza

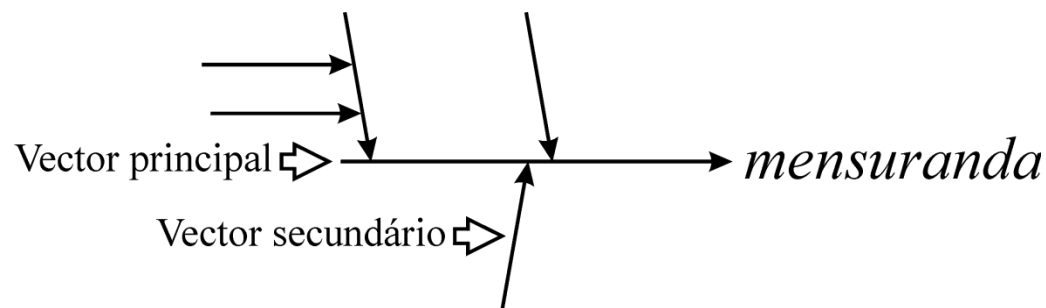
Todas as abordagens usadas para a quantificação da incerteza da medição têm em comum as etapas envolvidas neste processo.



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.3 Construção de diagramas de causa/ efeito

Os diagramas de Ishikawa, também conhecidos como diagramas de causa/ efeito ou de “espinha de peixe”, podem ser utilizados para a contabilização das fontes de incerteza:



Quando diversas fontes de incerteza são estimadas em conjunto, podem ser representadas por um vector único.

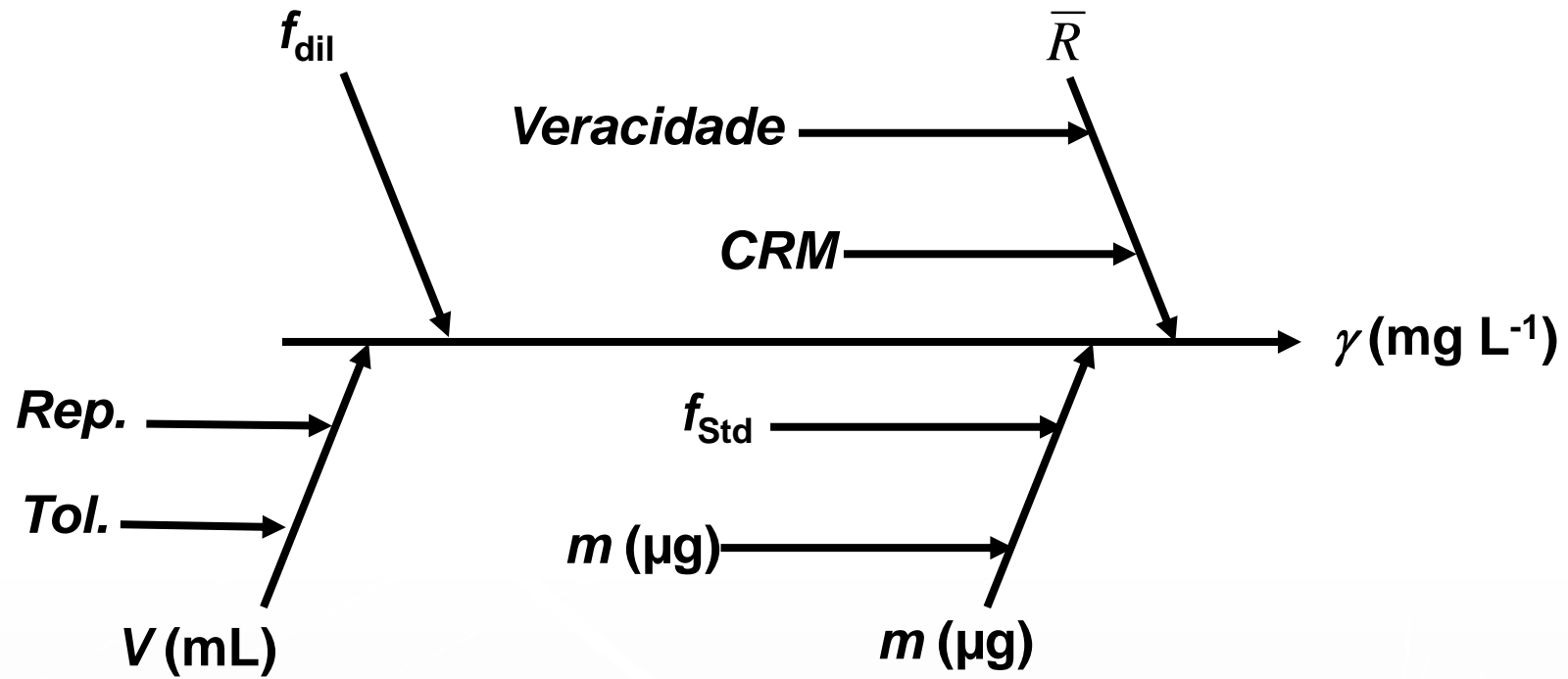
- **Variável de entrada** – Quantidade da qual depende uma mensuranda e que é tida em consideração no processo de avaliação do resultado de uma medição.
- **Variável de saída** – Quantidade que representa a mensuranda, na avaliação de uma medida.



Incerteza dos resultados de medição

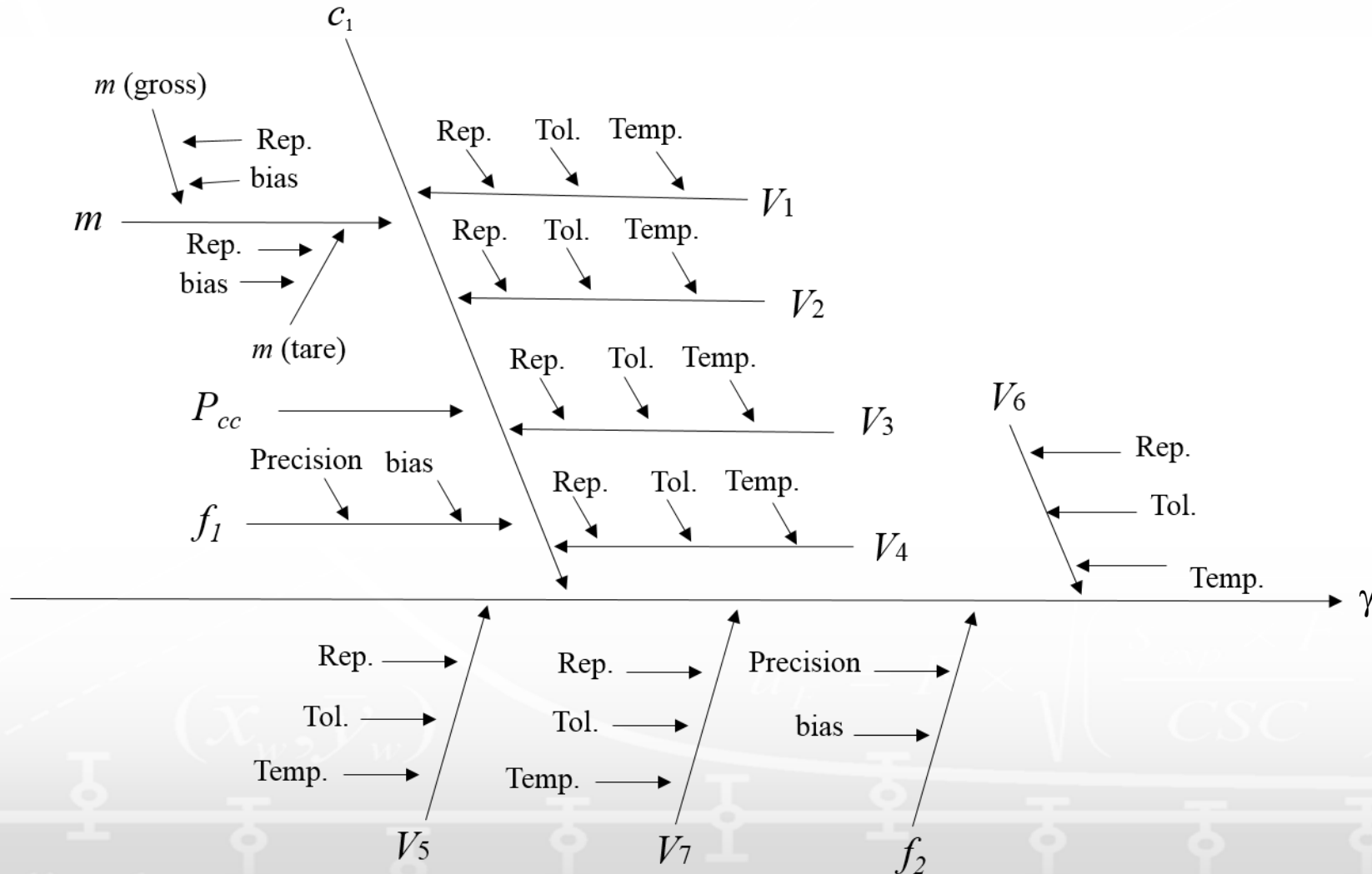
2. Princípios da quantificação da incerteza

2.3 Construção de diagramas de causa/ efeito



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.3 Construção de diagramas de causa/ efeito



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.4 Tipos de estimativa de incerteza (Tipo A e B)

Tipo A: Baseada no tratamento estatístico de dados experimentais e quantificada em termos **do desvio padrão** dos valores medidos.

Tipo B: Quando o valor de determinada variável não é obtido através de observações repetidas, a sua incerteza pode ser estimada através de um julgamento científico baseado na informação disponível sobre a sua variabilidade. Esta informação pode provir de diversas fontes, nomeadamente:

- medições anteriores
- experiência ou conhecimento geral das propriedades ou comportamento de materiais e instrumentos
- especificações de reagentes, materiais ou equipamentos
- dados produzidos em calibrações ou obtidos de outros certificados
- incerteza atribuída a dados de referência retirados da bibliografia

A & B

O valor quantitativo da incerteza tem de ser adequado à forma de combinação das componentes de incerteza (*habitualmente associado da nível de confiança de 68%*)

2. Princípios da quantificação da incerteza

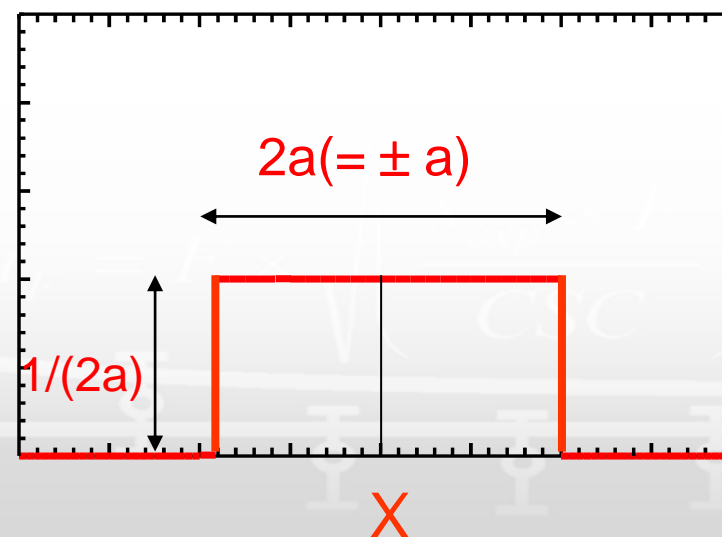
2.4 Tipos de estimativa de incerteza (Tipo A e B)

Estimativas de **Tipo B** baseada em informação incompleta :

Ex: Se a variável estudada for caracterizada por um valor máximo a_+ e um valor mínimo a_- , ou seja, o “*valor verdadeiro*” da variável tem uma probabilidade de 100 % de cair no intervalo $[a_+, a_-]$, e não existir qualquer informação sobre a distribuição dos valores dentro deste intervalo, assume-se que é igualmente provável que o valor verdadeiro caia em qualquer ponto deste intervalo. Neste caso recorre-se a uma distribuição rectangular uniforme para descrever o intervalo que fica caracterizado pelo ponto médio do intervalo $x = (a_+ + a_-)/2$ e por uma incerteza padrão $u(x)$

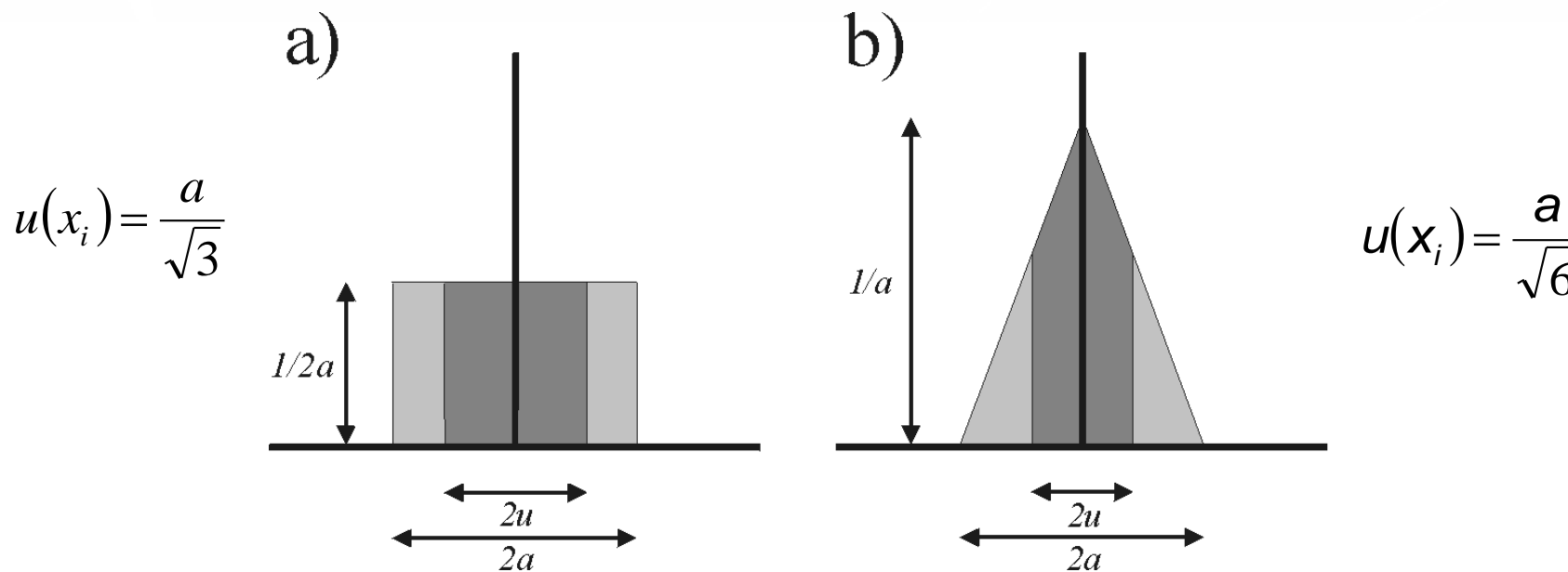
$$y = x \pm a$$

$$s = u(x) = a / \sqrt{3}$$



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.4 Tipos de estimativa de incerteza (Tipo A e B)



Representação das funções probabilidade das distribuições uniforme rectangular (a) e triangular (b).

As quantidades $2a$ e u representam a amplitude total e a incerteza padrão associada à distribuição, respectivamente.

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.4 Tipos de estimativa de incerteza (Tipo A e B)

Exemplo:

- 1 - A concentração de um padrão de calibração é indicada como $(1002 \pm 3) \text{ mg L}^{-1}$.
Assumindo uma distribuição rectangular qual é a incerteza padrão?

$$u(x) = a / \sqrt{3} = 3 / \sqrt{3} = 1,73 \text{ mg L}^{-1}$$

- 2 - O fabricante de uma pipeta indica, como o valor nominal mais provável, um volume de $(10 \pm 0,1) \text{ mL}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quais os valores da incerteza padrão assumindo:

- a) uma distribuição triangular $u(x) = a / \sqrt{6} = 0,1 / \sqrt{6} = 0,04 \text{ mL}$
- b) uma distribuição rectangular $u(x) = a / \sqrt{3} = 0,1 / \sqrt{3} = 0,06 \text{ mL}$

Em caso de dúvida usa-se a distribuição rectangular

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

2. Princípios da quantificação da incerteza

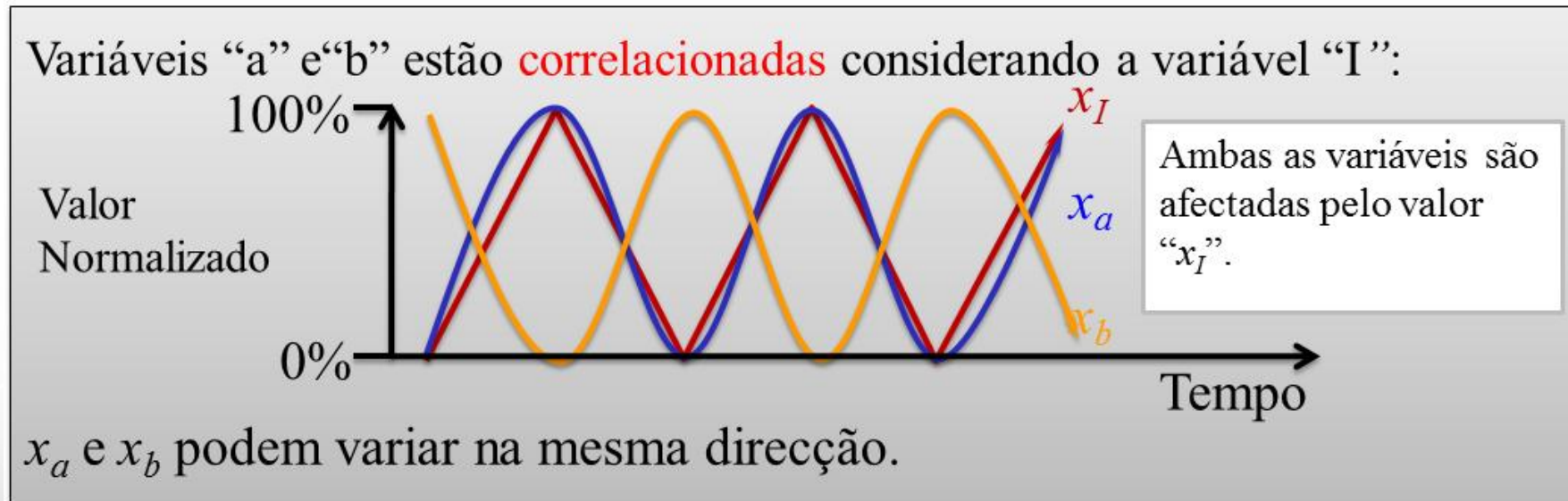
2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis **não independentes**:



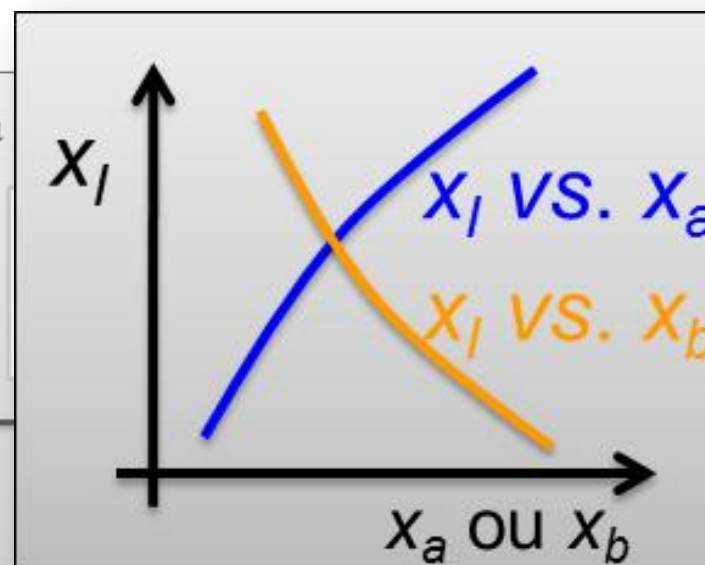
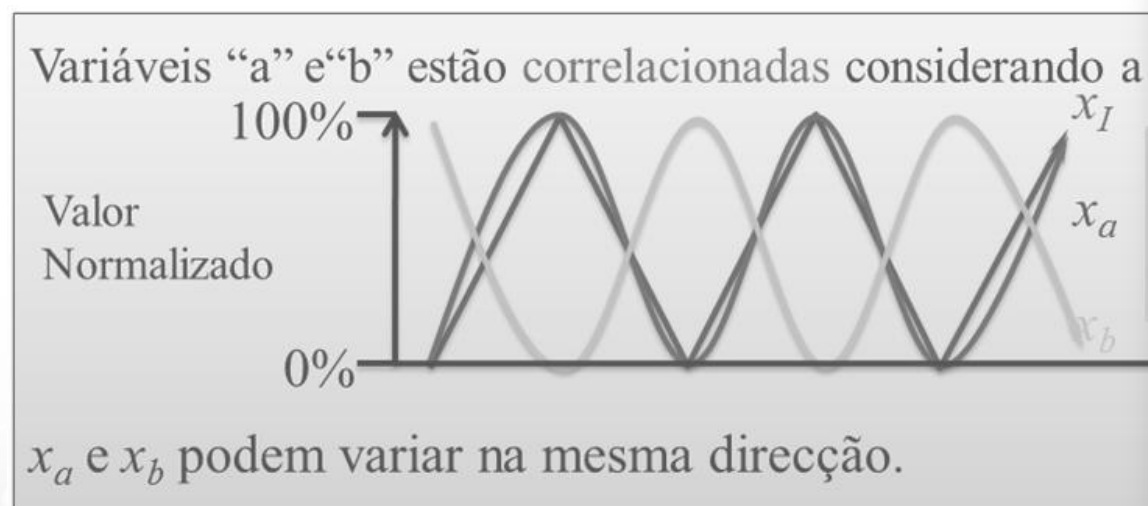
2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:



2. Princípios da quantificação da incerteza

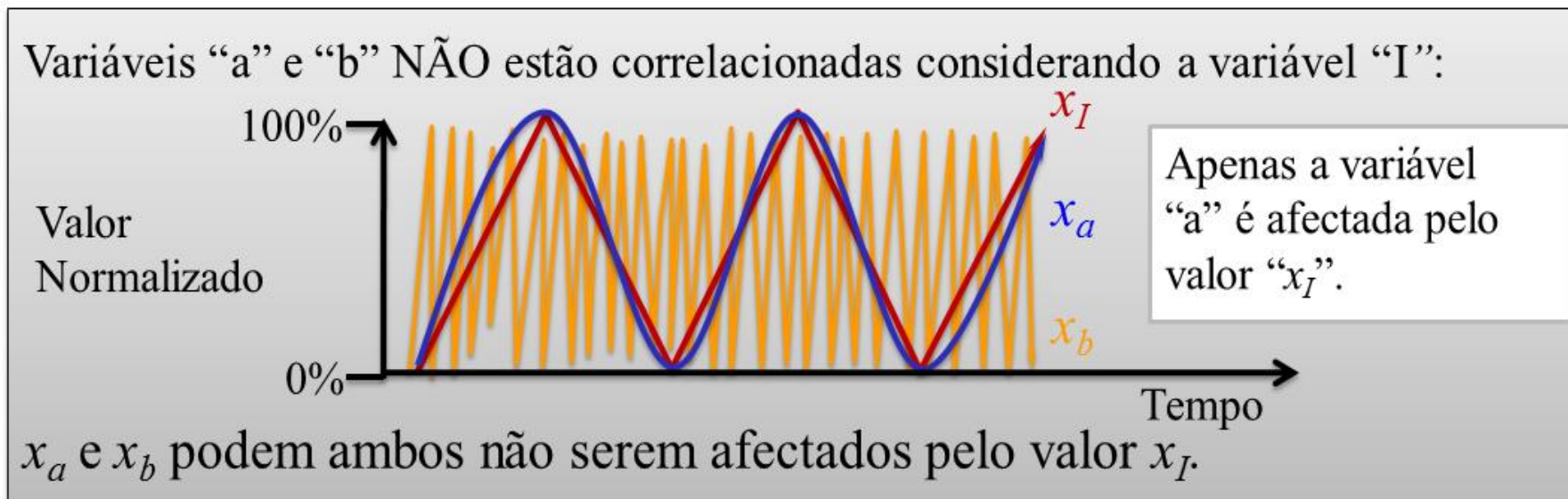
2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis **independentes**:



2. Princípios da quantificação da incerteza

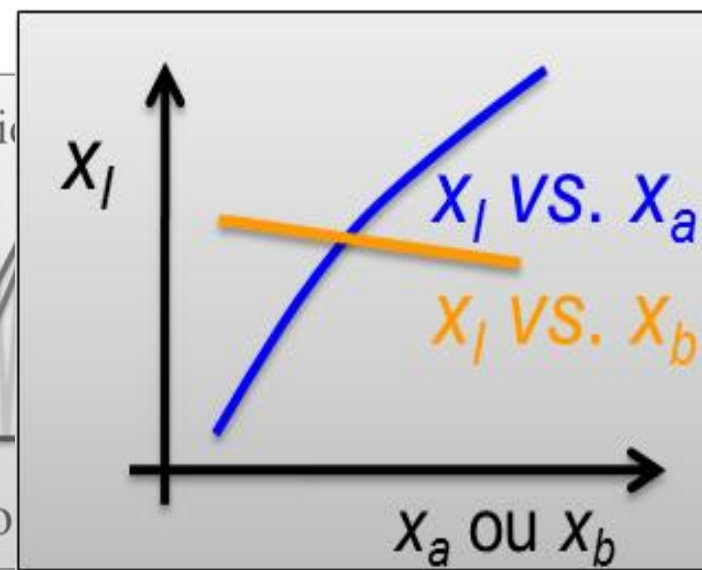
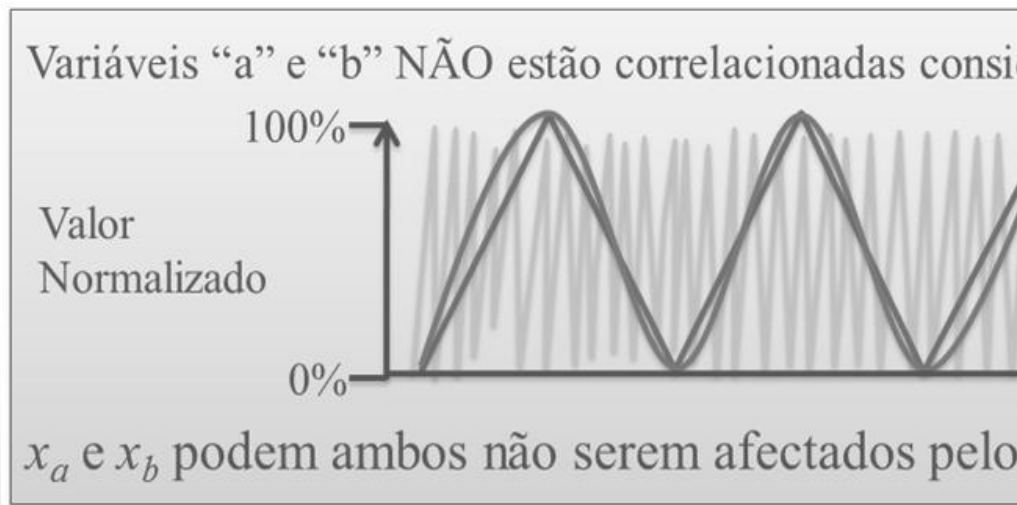
2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis **independentes**:



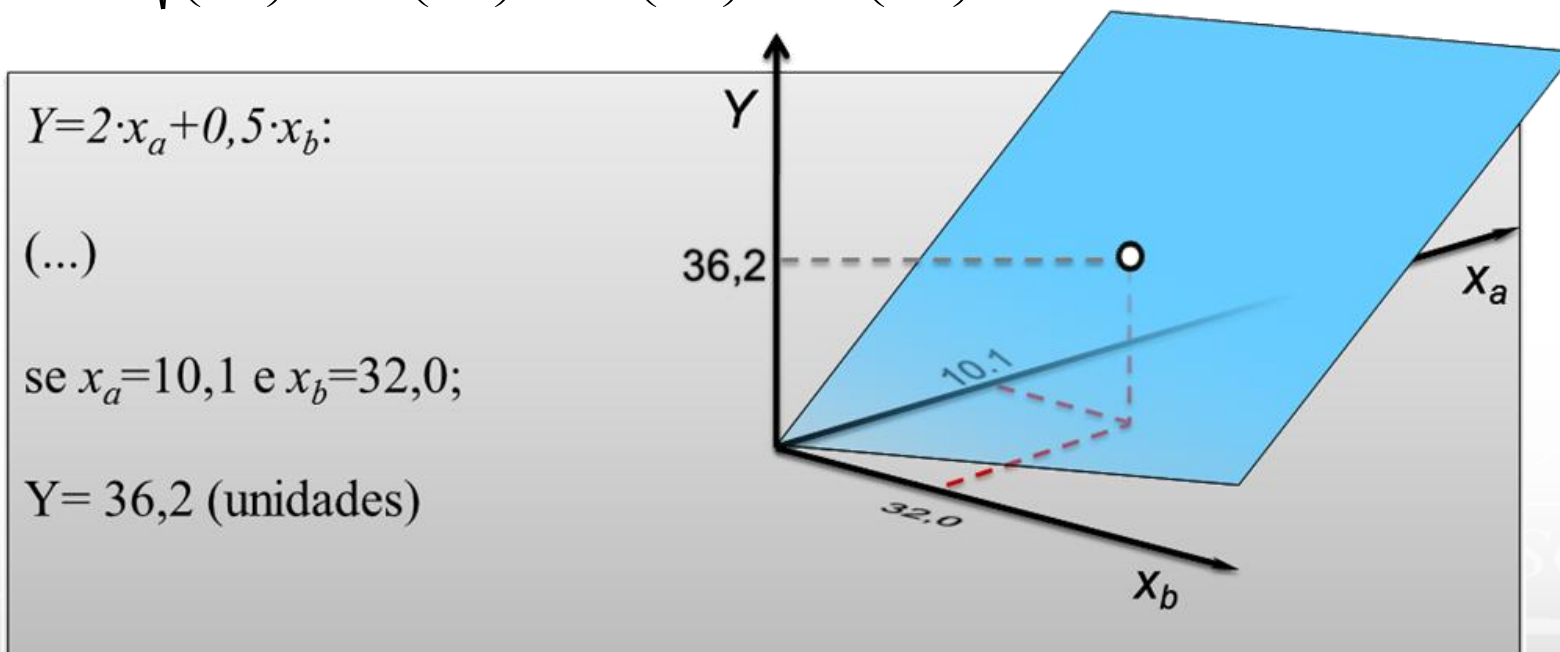
2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$



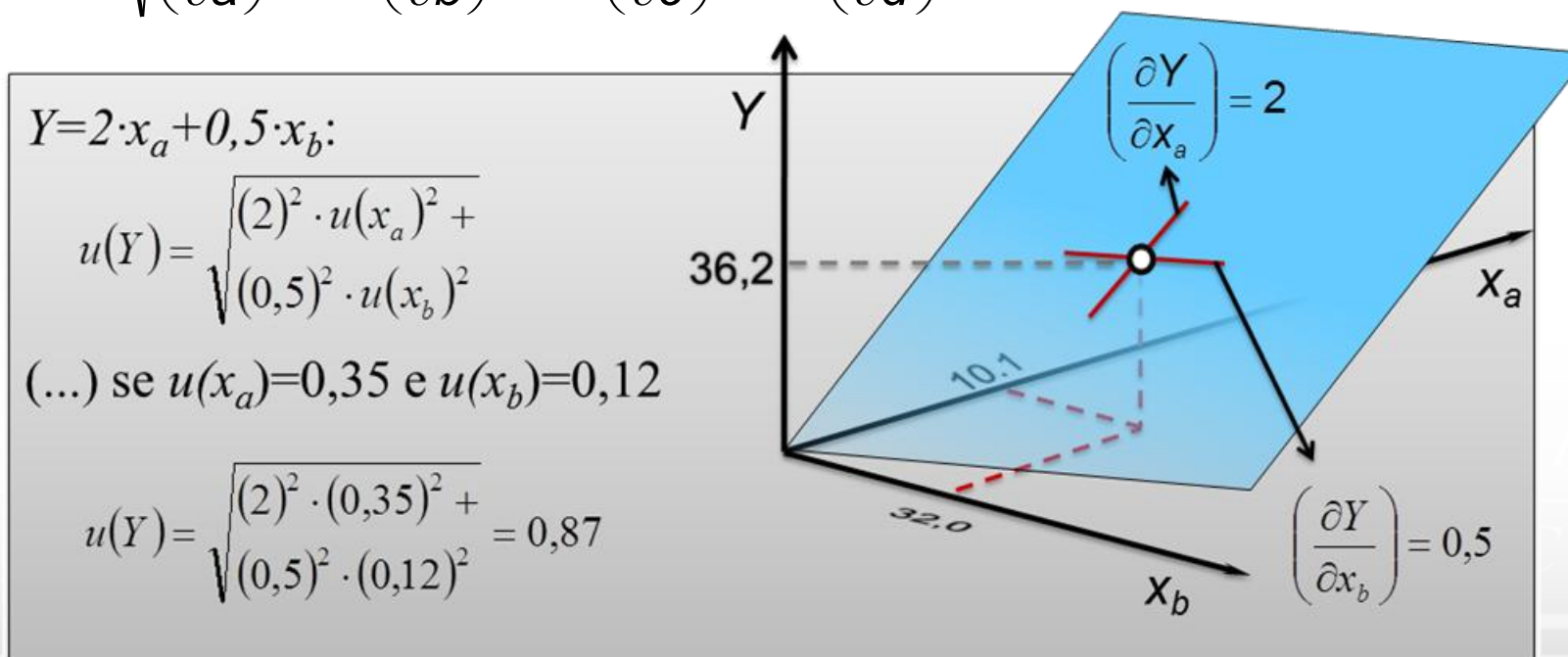
2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

Casos particulares da lei de propagação de incertezas:

➤ Expressões lineares (*i.e.*, **somas e subtracções**): $y = k + k_a a + k_b b + k_c c + k_d d$

$$u_y = \sqrt{(k_a u_a)^2 + (k_b u_b)^2 + (k_c u_c)^2 + (k_d u_d)^2}$$

Notação: a, b, c e d – variáveis; u_i – incerteza padrão associada a i ; k e k_i – C^{tes} .

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.5 Lei da propagação de incertezas

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:

Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

Casos particulares da lei de propagação de incertezas:

➤ Expressões multiplicativas (*i.e.*, **multiplicações e divisões**): $y = \frac{kab}{cd}$

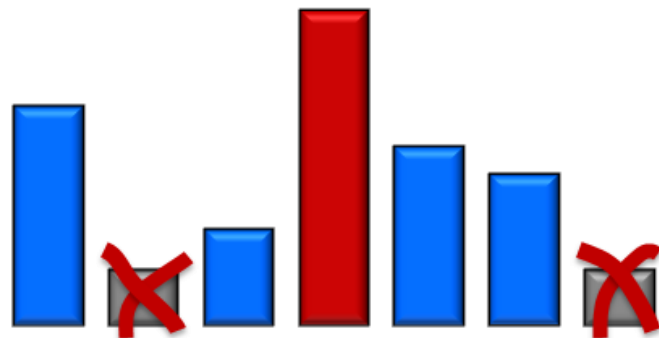
$$\frac{u_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{u_d}{d}\right)^2}$$

Notação: a, b, c e d – variáveis; u_i – incerteza padrão associada a i ; k e k_i – C^{tes} .

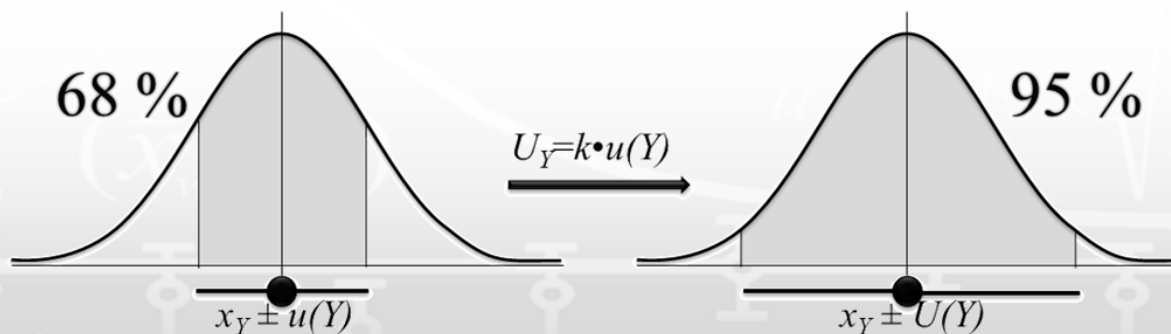
2. Princípios da quantificação da incerteza

2.6 Cálculo da incerteza expandida **68% → 95%**

Habitualmente, desprezam-se fontes de incerteza com dimensão inferior a 1/5 da fonte de incerteza mais elevada, se estas não existirem em número significativo.



A incerteza expandida (U) tem como objectivo produzir intervalos de confiança associados a níveis de confiança elevados (tipicamente 95 ou 99%).



2. Princípios da quantificação da incerteza

2.6 Cálculo da incerteza expandida **68% → 95%**

Esta incerteza é calculada multiplicando a incerteza padrão combinada u por um factor de cobertura, ou expansão, k ($U = k \cdot u$).

Tendo em conta que habitualmente a incerteza combinada resulta da combinação de fontes de incerteza associadas a um número elevado de graus de liberdade, considera-se que um k igual a 2 ou 3 produz intervalos de confiança com um nível de confiança aproximadamente igual a 95 ou 99 %, respectivamente.

Quando o pressuposto anterior não é cumprido, k é calculado com base numa função t -student para o número de graus de liberdade efectivo da incerteza combinada ou, quando existe uma fonte de incerteza dominante, considera-se o número de graus de liberdade associado a esta fonte.

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.7 Expressão de resultados com incerteza

➤ Resultado apresentado com incerteza padrão:

“[Resultado]: x (unidades) [com uma] incerteza padrão u_c (unidades) [em que a incerteza padrão é definida como no “Vocabulário Internacional de Metrologia, 1^o Edição Luso-Brasileira, IPQ, IMETRO, 2012” e corresponde a um desvio padrão].”

➤ Resultado apresentado com incerteza expandida:

“[Resultado]: $(x \pm U)$ (unidades)

[em que] a incerteza reportada é [uma incerteza expandida como definido no “Vocabulário Internacional de Metrologia, 1^o Edição Luso-Brasileira, IPQ, IMETRO, 2012”] calculada usando um factor de cobertura de 2 [que produz um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %] ou outro qualquer.”

[Texto entre parêntesis rectos facultativo]

Recomenda-se que a incerteza seja apresentada com 2 algarismos significativos, e a melhor estimativa do resultado com o mesmo número de casas decimais...

Exercício

Estime a massa, com a respectiva incerteza associada, de um resíduo industrial transportado de uma fábrica, considerando os seguintes dados:

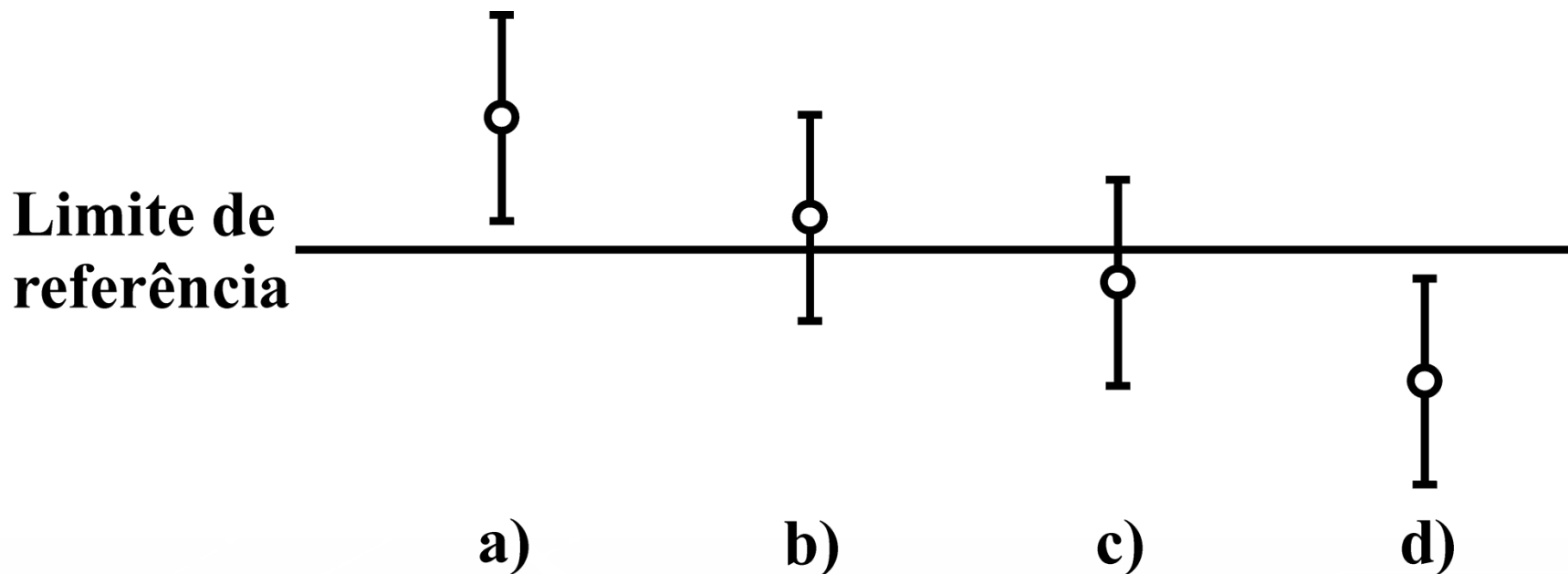
Massa do camião vazio: $(17,80 \pm 0,10)$ ton

Massa do camião com o resíduo: $(21,50 \pm 0,17)$ ton



2. Princípios da quantificação da incerteza

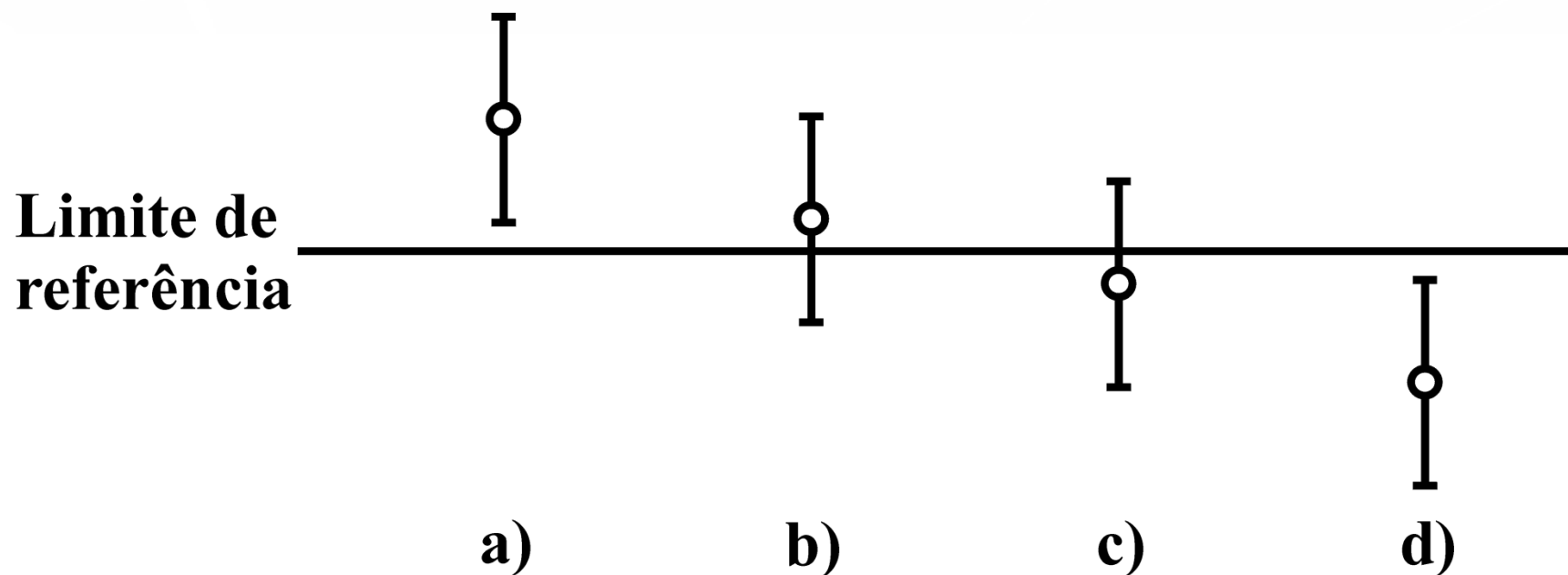
2.8 Interpretação dos resultados com incerteza



Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência: (...)

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.8 Interpretação dos resultados com incerteza



Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência:

- a) e d) – resultado da medição **acima** e **abaixo** do limite de referência respectivamente;
- b) e c) – comparação entre o resultado da medição e o limite de referência **inconclusiva**.

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.8 Interpretação dos resultados com incerteza

A incerteza reportada deve ser menor que um valor máximo alvo!

Limite de
referência

Quando a incerteza expandida é reportada para um nível de confiança $P_a=(1-x)$, a comparação com o limite legal é realizada para uma probabilidade $P_b=(1-x/2)$...visto que envolve um teste-t unilateral.

a)

b)

c)

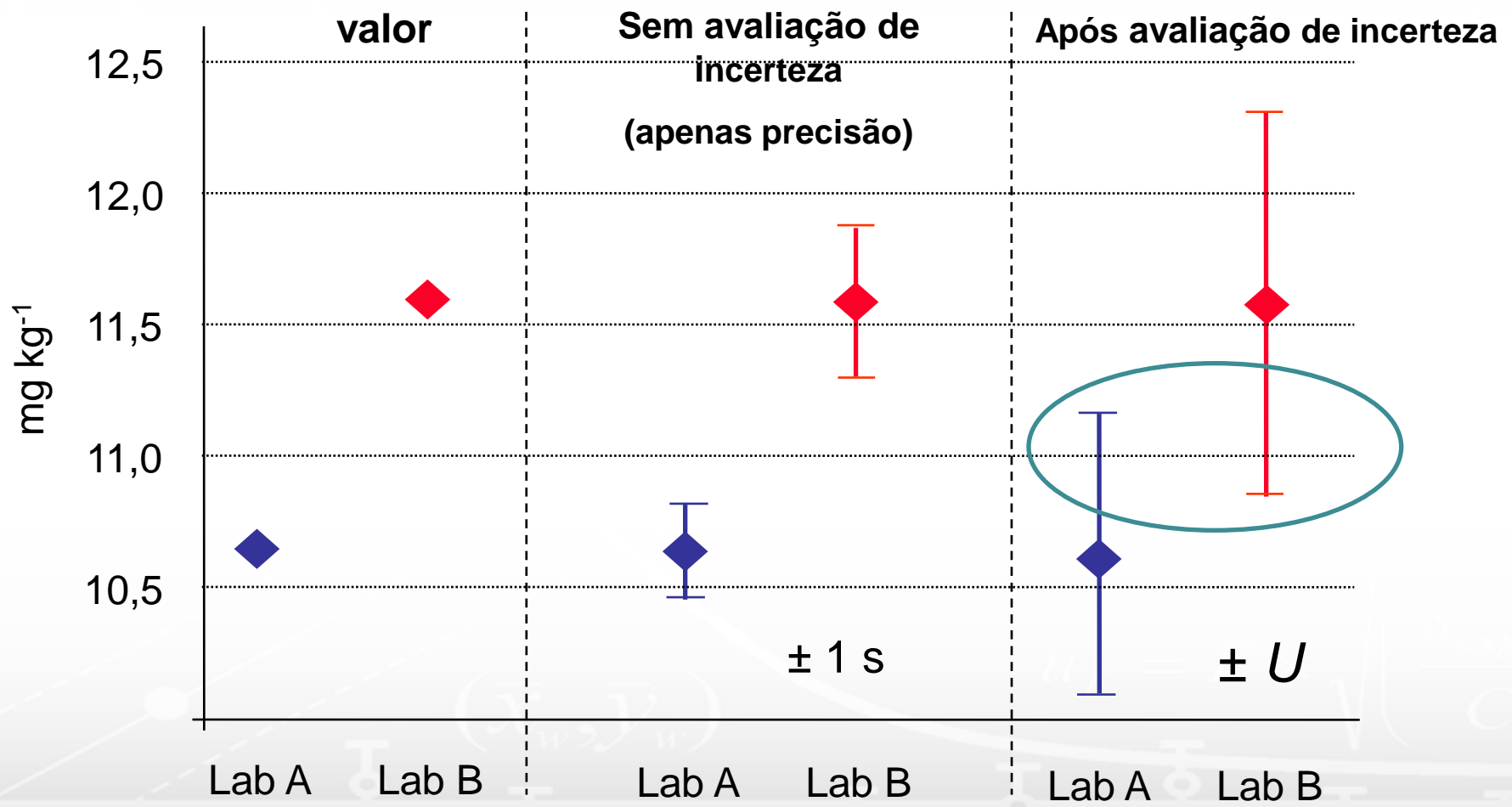
d)

Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência:

- a) e d) – resultado da medição acima e abaixo do limite de referência respectivamente;
- b) e c) – comparação entre o resultado da medição e o limite de referência inconclusiva.

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.8 Interpretação dos resultados com incerteza



Estes resultados são diferentes?

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.9 Guias disponíveis

Em 1993 a ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML publicaram um guia (GUM) ⁷ para a expressão de resultados com incerteza, que constitui um dos alicerces conceptuais da Metrologia Física e Química. Este guia foi revisto em 1995 e 2008.

Siglas:

ISO – International Organization for Standardization (www.iso.org).

BIPM – Bureau International des Poids et Mesures (www.bipm.org).

IEC – International Electrotechnical Commission (www.iec.ch).

IFCC – International Federation of Clinical Chemistry (www.ifcc.org).

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (www.iupac.org).

IUPAP – International Union of Pure and Applied Physics (www.iupap.org).

OIML – International Organization of Legal Metrology (www.oiml.org).

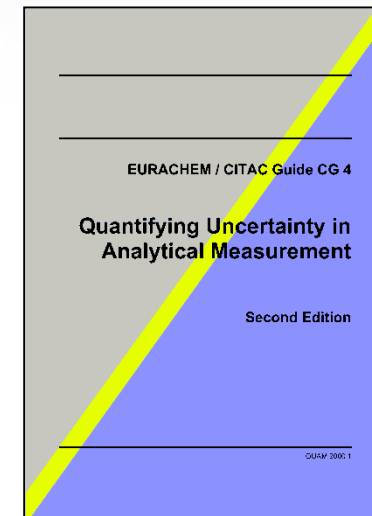
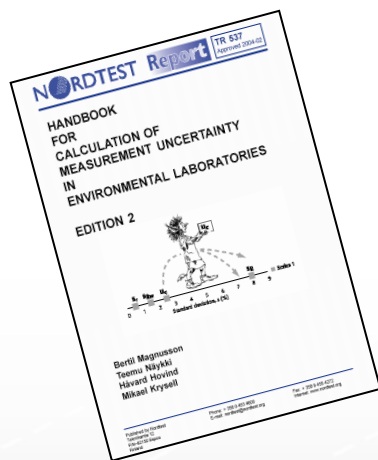
⁷ International Organization for Standardization, “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, Genève, Switzerland, 2008 (<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>)

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.9 Guias disponíveis

Em 2000, a Eurachem produziu um guia baseado no GUM que aborda problemas específicos da Metrologia Química ⁴.

Em 2002, a Eurolab ⁸ publicou um guia com os objectivos do Guia da Eurachem ⁴, o qual, segundo os autores, tem como destinatários técnicos não familiarizados com o conceito de incerteza.



Mais recentemente, a Nordtest ⁹ publicou um guia para a quantificação da incerteza associada a resultados de análises ambientais.

- 4 Eurachem, CITAC, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, 3rd Ed., 2012 (www.eurachem.org).
- 8 Eurolab, Technical Report No. 1/2002, “Measurement Uncertainty in testing – A short introduction on how to characterise accuracy and reliability of results including a list of useful references”, Germany, 2002.
- 9 Nordtest, “Handbook for the Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories”, 2nd Ed., 2004 (www.nordtest.org).

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.9 Guias disponíveis

O Guia IPAC OGC007¹⁰ foi elaborado pelo Grupo de Trabalho 03/WG/03/CHEM (“Laboratórios de Análise Química e Microbiológica”) do IPAC em finais de 2006.

Este guia não se resume à tradução dos guias internacionais disponíveis...

IPAC
Instituto Português de Acreditação

GUIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE INCERTEZA EM ENSAIOS QUÍMICOS
OGC007 • 2007-01-31

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1 Objectivo | 2 |
| 2 Definições | 2 |
| 3 Introdução | 2 |
| 4 Abordagem/Metodologias para a quantificação da incerteza da medição | 2 |
| 4.1 Abordagem "Passo a Passo" | 2 |
| 4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlaboratoriais | 8 |
| 4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do controlo interno da qualidade | 10 |
| 4.4 Variação da incerteza em função da concentração | 17 |
| 5 Expressão dos Resultados | 17 |
| 6 Referências bibliográficas | 19 |
| Total de Páginas: 19 | |

ALTERAÇÕES
Introdução da nota 5 no ponto 4.2.2

INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO
PORTUGUESE ACCREDITATION INSTITUTE

Rua António Gôes, 2, 5.^o
2825-153 Capela
E-mail: ipac@ipac.pt

Tel: +351 212948100
Fax: +351 212948202
Internet: www.ipac.pt

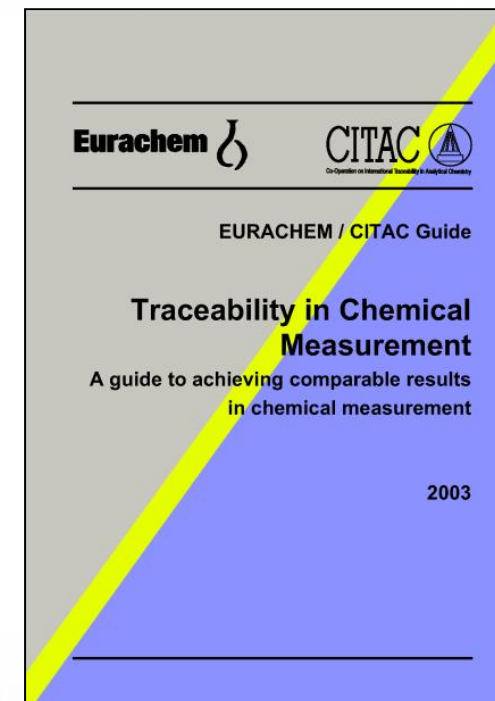
10 OGC007, “Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos”, 2007/01/31 (www.ipac.pt)

2. Princípios da quantificação da incerteza

2.9 Guias disponíveis

Em 2003 foi publicada a primeira edição de um guia da Eurachem¹¹ sobre rastreabilidade da medição em análises químicas quantitativas.

Não se deve confundir rastreabilidade da medição (rastreabilidade metrológica) com rastreabilidade documental ou rastreabilidade de materiais. Estas últimas referem-se à capacidade de identificar o percurso e a origem de documentos e materiais, respectivamente.



11 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1. Quantificação da incerteza associada a uma pesagem

3.2. Quantificação da incerteza associada à medição de um volume

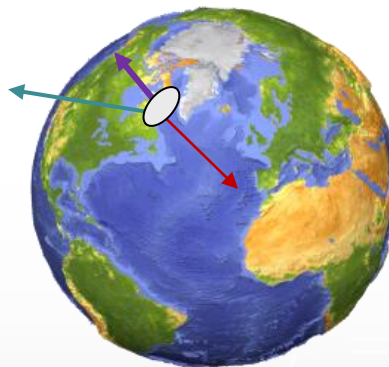
3.3. Quantificação da incerteza associada a uma quantificação instrumental

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem

Para determinar a massa de um corpo, utiliza-se uma balança que mede o seu peso

O peso é a força que a massa aplica no prato da balança e resulta da combinação de várias forças como a *força gravítica* devida à atracção entre a terra e o corpo, a componente da *força centrífuga* perpendicular à tangente da superfície da terra produzida pela rotação da terra, a *impulsão estática* e de outras forças que, podem ser eliminadas através de uma prática correcta de pesagem.



Quando é necessário efectuar medições rigorosas de massa, por pesagem, desconta-se o efeito da impulsão estática.

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem

Na grande maioria das situações mede-se a **massa convencional** como está definida pela Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML) ¹²:

Normalmente, as balanças são calibradas com massas de referência que têm uma massa específica de 8000 kg m^{-3} (que corresponde à pesagem de aço ao nível do mar em condições atmosféricas normais) permitindo a medição directa da massa convencional considerando que a massa específica do ar é de $1,2 \text{ kg m}^{-3}$.

Normalmente a massa específica do ar é muito próxima deste valor, não sendo necessário corrigir alguns desvios nas medições.



Idealmente, quando os laboratório apresentam um teor de analito em mg L^{-1} ou mg kg^{-1} devem referir que a(s) massa(s) apresentadas são massas convencionais como definido na recomendação OIML IR33.

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem única

Se a pesagem for efectuada de acordo com as boas práticas, habitualmente, as fontes de incerteza contabilizadas são as seguintes:

- 1) Repetibilidade da pesagem: Estimada pelo desvio padrão de pesagens sucessivas, $u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}$, $s^{\text{Rep}} = u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}$; quantifica efeitos aleatórios.
- 2) Calibração da balança: A incerteza associada à definição da função de calibração, $u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}$, resulta da combinação da incerteza associada à **sensibilidade** e **linearidade** da resposta da balança: habitualmente, esta informação é retirada do certificado da calibração da balança. Resulta de efeitos sistemáticos.

Estas fontes de incerteza são combinadas como componentes aditivas:

$$u_m = \sqrt{\left(u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}\right)^2 + \left(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}\right)^2}$$

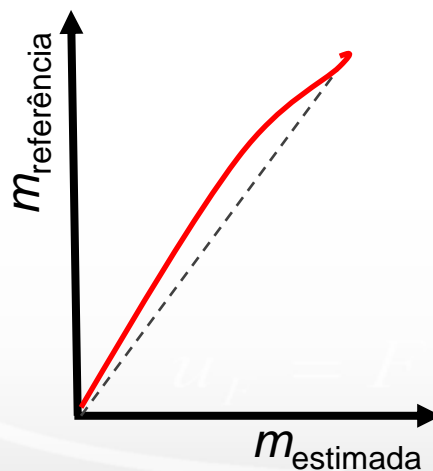
3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem por diferença

Quando a pesagem é efectuada por diferença

$$m = m(\text{bruto}) - m(\text{tara})$$

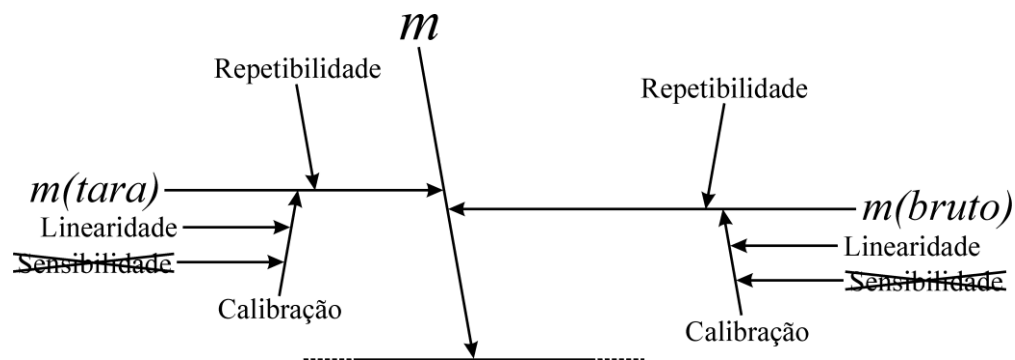
as fontes de incerteza associadas à repetibilidade e à calibração da balança podem ocorrer duas vezes



3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem por diferença

Quando a pesagem é efectuada por diferença, na componente associada à calibração da balança a incerteza associada à sensibilidade anula-se:



$$u_m = \sqrt{2(u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}})^2 + 2(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2}$$

A incerteza associada à calibração (*i.e.*, associada à linearidade) pode ser estimada por excesso através do erro máximo de indicação da balança, dado no certificado da calibração da balança...

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem por diferença

Considerando uma distribuição rectangular uniforme associada à incerteza associada à linearidade da resposta da balança:

$$u_m = \sqrt{2 \left(\frac{\text{erro máximo de indicação}}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2}$$

| Padrões de massas | | | | | | |
|--------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------------------|
| Identificação N° | Certificado N° | | Validade | | | |
| CL-002-P | MA-066-03-08 RBC | | 20.03.2010 | | | |
| ONSERLAB | | | | | | |
| Condições ambientais | | | | | | |
| Temperatura ambiente | | 24,0° C. | Umidade relativa do ar | | 60% | |
| Resultados da calibração | | | | | | |
| Padrão (g) | Leitura (g) (média de 5 leit) antes da revisão | Desvio Encontrado (g) : | Incerteza (g) Combinada : (Uc) | Leitura (g) (média de 5 leit) após a revisão: | Desvio Encontrado (g) | Incerteza (g) Combinada: (Uc) |
| V. Real | | | | | | |
| 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 19,9999 | 20,0003 | 0,0004 | 0,0001 | 20,0000 | 0,0001 | 0,0001 |
| 50,0000 | 49,9997 | - 0,0003 | 0,0002 | 50,0000 | 0,0000 | 0,0002 |
| 100,0004 | 99,9998 | - 0,0006 | 0,0003 | 100,0002 | - 0,0002 | 0,0003 |
| 200,0015 | 199,9997 | - 0,0018 | 0,0005 | 200,0002 | - 0,0013 | 0,0005 |

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.2 Quantificação da incerteza associada à medição isolada de um volume

Normalmente consideram-se as seguintes fontes de incerteza associadas a uma volumetria:

- 1) Incerteza associada à calibração, u_V^{Calib} : Estimada pela tolerância de material volumétrico convencional (Distribuição rectangular uniforme);
- 2) Incerteza associada à repetibilidade da manipulação, u_V^{Rep} : Estimada num estudo gravimétrico de repetibilidade (usar balança adequada);
- 3) Incerteza associada ao efeito da temperatura, u_V^{Temp} :

$$u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times \varepsilon}{\sqrt{3}} \quad \left| \begin{array}{l} V - \text{volume medido;} \\ \Delta T - \text{Variação da temperatura (normal; 95 \%);} \\ E - \text{Coeficiente de expansão térmica.} \end{array} \right.$$

Combinação das diversas fontes:

$$u_V = \sqrt{\left(u_V^{\text{Calib}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Rep}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Temp}}\right)^2} \quad u_V = \sqrt{\left(\frac{\text{Tol}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Rep}}\right)^2 + \left(\frac{V \times \Delta T \times \varepsilon}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.2 Quantificação da incerteza associada à medição isolada de um volume

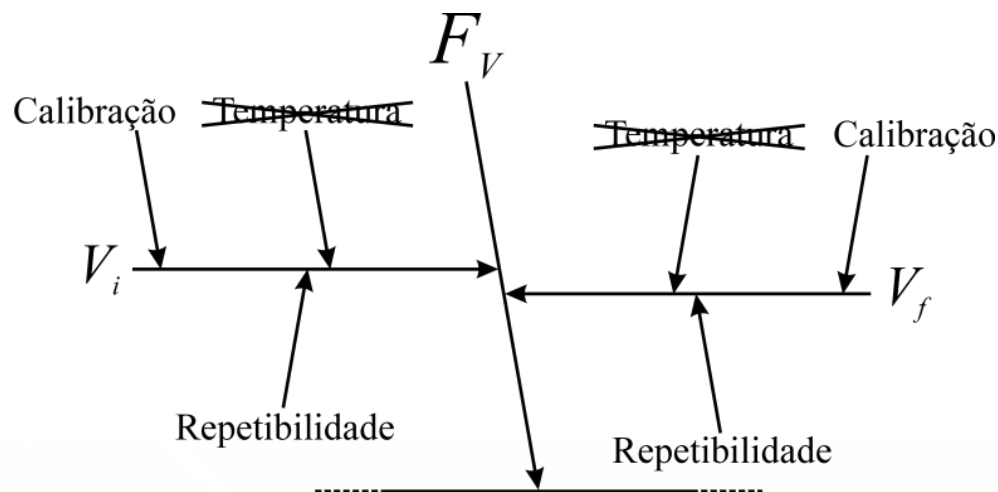
Coeficientes de expansão térmica de diversos líquidos a 20 °C

| Líquido | Coeficientes de expansão térmica a 20 °C ($\times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) |
|---|--|
| Acetona | 1,487 |
| Ácido acético | 1,071 |
| Ácido clorídrico, solução aquosa de 33,2 % | 0,455 |
| Ácido sulfúrico, solução aquosa de 10,9 % | 0,387 |
| Ácido sulfúrico, 100,0 % | 0,558 |
| Água | 0,207 |
| Álcool etílico, 99,3 % (v/v) | 1,12 |
| Álcool metílico | 1,199 |
| Benzeno | 1,237 |
| Cloreto de potássio, solução aquosa de 24,3 % | 0,353 |
| Cloreto de sódio, solução aquosa de 20,6 % | 0,414 |
| Clorofórmio | 1,273 |
| Fenol | 1,090 |
| Mercúrio | 0,18186 |
| Sulfato de sódio, solução aquosa de 24 % | 0,410 |
| Tetracloro de carbono | 1,236 |

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.2 Quantificação da incerteza associada volumetrias sucessivas (diluições)

A incerteza associada ao efeito da temperatura anula-se em volumetrias consecutivas realizadas num curto intervalo de tempo (Exemplo: Diluição de V_i para V_f ; $F_V = V_i/V_f$).



$$\frac{u_{F_V}}{F_V} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_f}}{V_f}\right)^2} = \sqrt{\frac{(u_{V_i}^{Calib})^2 + (u_{V_i}^{Rep})^2}{V_i^2} + \frac{(u_{V_f}^{Calib})^2 + (u_{V_f}^{Rep})^2}{V_f^2}}$$

Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

1) A densidade de uma solução concentrada de ácido sulfúrico a $(20,0 \pm 0,5)$ °C foi estimada gravimetricamente considerando as seguintes medições:
 $(50,03 \pm 0,09)$ mL de solução pesam $(92,55 \pm 0,05)$ g, onde as incertezas expandidas reportadas foram estimadas considerando um factor de cobertura igual a 2.

1a) Calcule a densidade da solução de ácido sulfúrico com incerteza expandida para um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

1b) Pretende-se preparar uma solução de ácido sulfúrico com uma concentração de 3 mol L^{-1} medindo um volume da solução concentrada inicial de ácido para um balão volumétrico. Tendo em conta que a concentração da solução deverá ter uma incerteza padrão relativa menor ou igual a 0,05 % avalie se a estimativa da densidade obtida é adequada para este fim?

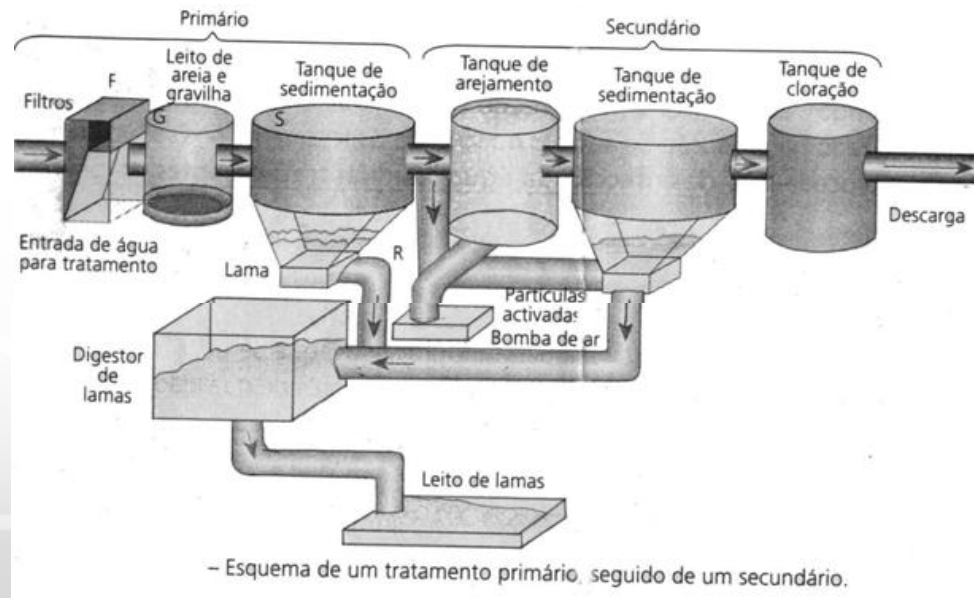
Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

2) Um estudo detalhado do desempenho de uma unidade de tratamento de águas residuais permitiu concluir que o valor de carência química de oxigénio, COD, no afluente é reduzido $(71 \pm 12)\%$ (factor de expansão: 2,2) no tratamento primário e $(19,7 \pm 7,8)\%$ (factor de expansão: 2,1) no tratamento secundário.

Estas percentagens referem-se ao valor de COD no afluente.

Considerando um afluente com um valor de COD de $(1672 \pm 85) \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (factor de expansão: 2,0), estime o valor de COD no efluente (i.e. após o tratamento secundário) com incerteza para um nível de confiança de 99%.



Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

3) Entrou numa fábrica um carregamento de minério transportado por dois camiões. Os camiões foram pesados antes e depois de descarregar o minério. Considerando as massas pesadas e os dados do desempenho da balança, estime a massa de minério com a respectiva incerteza:

Massa do camião I antes da descarga: 31,8 ton;
 Massa do camião I depois da descarga: 17,88 ton;
 Massa do camião II antes da descarga: 21,5 ton;
 Massa do camião II depois da descarga: 17,80 ton.

Desempenho da balança de camiões (báscula):

Erro de indicação da balança: 75 kg de 5-20 ton;
 Erro de indicação da balança: 120 kg de 20-45 ton;
 Repetibilidade das pesagens: 0,05 ton.

Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

4) A determinação da alcalinidade de uma água de consumo envolveu uma toma de 10 mL de amostra. Calcule a incerteza expandida associada ao volume medido considerando os seguintes dados da pipeta usada:

Tolerância da pipeta: 0,02 mL

Estudo gravimétrico da repetibilidade da pipeta:

| Ensaio | Massa (g) |
|--------|-----------|
| 1 | 9,9857 |
| 2 | 10,0010 |
| 3 | 9,9858 |
| 4 | 9,9940 |
| 5 | 9,9865 |
| 6 | 9,9825 |
| 7 | 9,100 |
| 8 | 9,9880 |
| 9 | 10,0174 |
| 10 | 9,9906 |

Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

5) Foi determinado o teor de procimidona numa diluição de 1 mL para 10 mL de um sumo de uva. Quantifique a incerteza associada ao factor de diluição considerando os seguintes dados:

Pipeta volumétrica de 1 mL:

Tolerância: 0,01 mL

Desvio padrão relativo de medições de volume realizadas em condições de repetibilidade: 2,3 %.

Balão volumétrico de 10 mL:

Tolerância: 0,025 mL

Desvio padrão relativo de medições de volume realizadas em condições de repetibilidade: 0,76 %.

Lei da Propagação de incertezas e quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Exercícios

6) Estime a densidade do ácido acético glacial a 25 °C considerando que $(99,97 \pm 0,35)$ mL pesam $(104,80 \pm 0,90)$ g (intervalos de confiança foram estimados para um nível de confiança de aproximadamente 95 % considerando factores de cobertura de 2,12 e 2,0 respectivamente)