

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

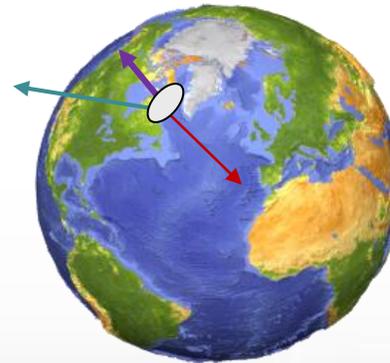
3.3. Quantificação da incerteza associada a uma quantificação instrumental

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:

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

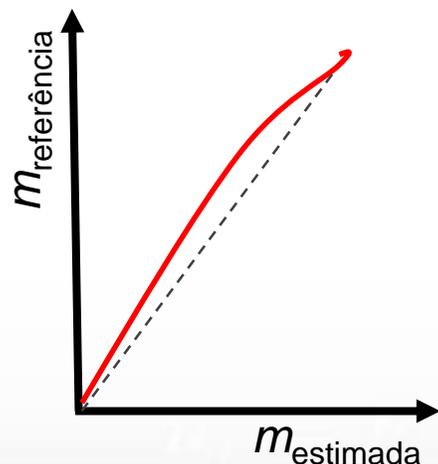
3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.1 Quantificação da incerteza associada a uma pesagem por diferença

Quando a pesagem é efectuada por diferença

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

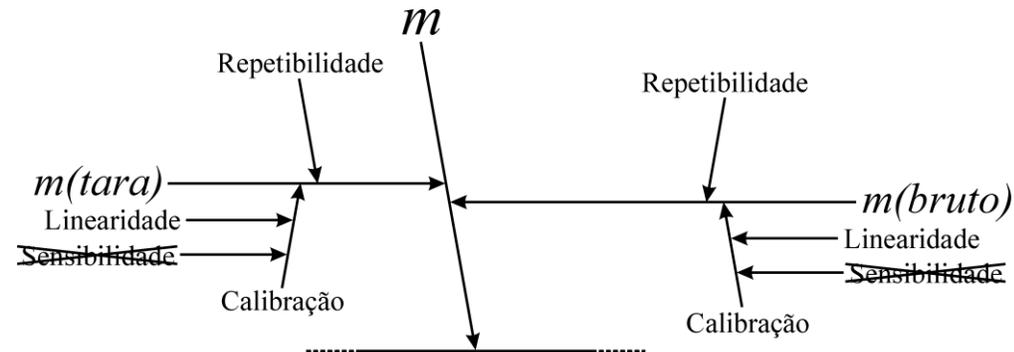
as fontes de incerteza associadas à repetibilidade e à calibração da balança podem ocorrer duas vezes



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			
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	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} :

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

Combinação das diversas fontes:

$$u_V = \sqrt{\left(u_V^{\text{Calib}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Rep}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Temp}}\right)^2} \quad u_V = \sqrt{\left(u_V^{\text{Calib}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Rep}}\right)^2 + \left(u_V^{\text{Temp}}\right)^2}$$

3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.2 Quantificação da incerteza associada à medição isolada de um volume

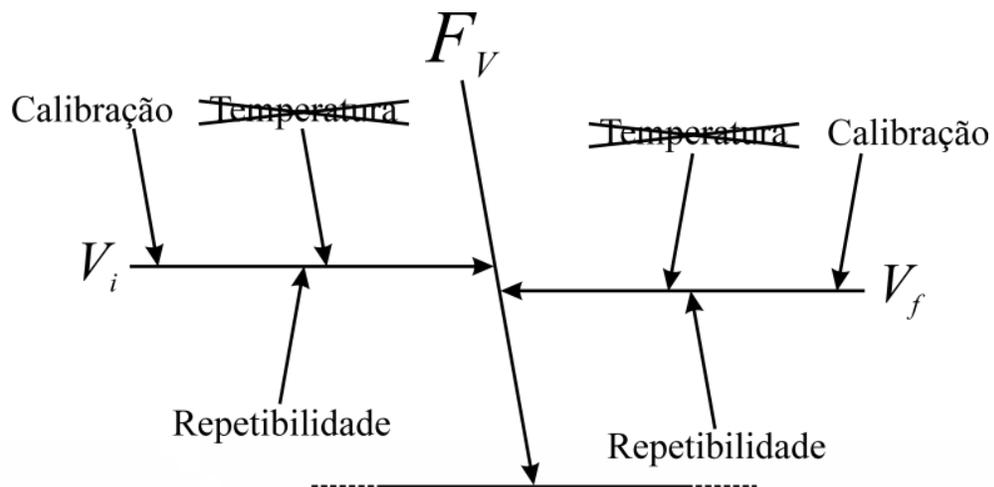
Coeficientes de expansão térmica de diversos líquidos a 20 °C

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 ; $F_V = V_i/V_f$).



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