

## Artigo

## Estimação da Incerteza de Medição de um Procedimento Analítico Gravimétrico Aplicado À Hidrossedimentologia Fluvial - Um Exemplo Didático para o Ensino de Metrologia Química nos Cursos Técnico e de Graduação em Química

Pinto, M. C. F.; Magalhães, W. F.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 780-802. Data de publicação na Web: 24 de abril de 2016

<http://rvq.sbg.org.br>

### Estimation of the Measurement Uncertainty of a Gravimetric Analytical Procedure Applied in Fluvial Hydrosedimentology - A Didactic Example for Metrology in Chemistry Education in Technical and Undergraduate Courses

**Abstract:** The measurement uncertainty is fundamental to assess the 'quality' of the results of any experiment. The measurement result with the corresponding uncertainty statement ensures its fitness for purpose by giving a measure of the confidence that can be placed on the results. This paper presents a detailed and didactic evaluation of the uncertainties for suspended sediment concentration determined by a gravimetric analytical method by filtration and for the river solid discharge using both the variance propagation law and its particular cases for sums (subtractions) and multiplications (divisions). The sources of uncertainties considered to estimate the uncertainty of the suspended sediment concentration were the weighing (resolution and calibration of the balances), the resolution of the conversion factor, the intermediate precision of the whole analytical procedure and the repeatability precision due to the direct measurements. The major uncertainty contributions for the suspended sediment concentration uncertainty were the intermediate precision and weighing of the samples.

**Keywords:** Sediment analysis; suspended sediment concentration; measurement uncertainty; uncertainty propagation law.

### Resumo

A incerteza de medição é um parâmetro fundamental para a avaliação da qualidade do resultado de qualquer experimento. O resultado de medição acompanhado da correspondente incerteza garante a sua adequação ao propósito de uso, dando-lhe uma medida de sua confiabilidade. Esse trabalho apresenta uma detalhada e didática estimação das incertezas da concentração de sedimento em suspensão, determinada por um procedimento analítico gravimétrico por filtração, e da descarga sólida de rio, usando tanto a lei de propagação das variâncias (de incertezas), quanto os seus casos particulares para somas (subtrações) e multiplicações (divisões). As fontes de incertezas consideradas para estimar a incerteza da concentração de sedimento em suspensão foram a de pesagem (resoluções e calibrações das balanças), resolução do fator de conversão, a precisão intermediária do procedimento analítico como um todo e a precisão de repetibilidade das medições diretas. As maiores contribuições para a incerteza da concentração de sedimento em suspensão foram as incertezas da precisão intermediária e as das pesagens das amostras.

**Palavras-chave:** Análise de sedimentos; concentração de sedimento em suspensão; incerteza de medição; lei de propagação de incertezas.

\* Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil.

✉ [magda.pinto@cprm.gov.br](mailto:magda.pinto@cprm.gov.br), [welmag@ufmg.br](mailto:welmag@ufmg.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160058](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160058)

## Estimação da Incerteza de Medição de um Procedimento Analítico Gravimétrico Aplicado À Hidrossedimentologia Fluvial - Um Exemplo Didático para o Ensino de Metrologia Química nos Cursos Técnico e de Graduação em Química

Magda Cristina. F. Pinto,<sup>a</sup> Welington F. de Magalhães<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Serviço Geológico do Brasil, Av. Brasil, 1731, Bairro Funcionário, CEP 31140-002 Belo Horizonte-MG, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil.

\* [magda.pinto@cprm.gov.br](mailto:magda.pinto@cprm.gov.br), [welmag@ufmg.br](mailto:welmag@ufmg.br)

*Recebido em 15 de agosto de 2015. Aceito para publicação em 13 de abril de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Parte Experimental

#### 2.1. Amostragem

#### 2.2. Etapa I: Especificando o mensurando

#### 2.3. Etapa II: Identificando as fontes de incerteza

#### 2.4. Etapa III: Quantificando as incertezas padrão das fontes de incertezas identificadas

#### 2.5. Etapa IV: Cálculo da incerteza padrão combinada do mensurando, $u(C_{SS})$

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Cálculo da incerteza padrão combinada do mensurando e sua planilha de cálculo de incerteza

#### 3.2. A correta apresentação do resultado de medição da concentração de sedimento em suspensão

#### 3.3. A incerteza expandida

### 4. Conclusão

### 1. Introdução

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM,<sup>1,2</sup> a incerteza de medição é

um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. Ou seja, a incerteza de medição permite estimar quantitativamente os limites, com certa “probabilidade de

abrangência” (ver definição na seção (§) 2.37 do VIM<sup>1,2</sup>), dentro dos quais o valor medido do mensurando (ver a definição de “mensurando” na seção (§) 4.3 do VIM<sup>1,2</sup> e de “valor medido duma grandeza” na § 2.10 do VIM<sup>1,2</sup>) deve se situar.

A incerteza de medição é constituída de várias contribuições associadas às fontes de “erros aleatórios” (§ 2.19 do VIM<sup>1,2</sup>), entre elas, as estimativas das “correções” (§ 2.53 do VIM<sup>1,2</sup>) obtidas das calibrações e oriundas dos “erros sistemáticos” (§ 2.17 do VIM<sup>1,2</sup>) ou “tendências” (§ 2.18 do VIM<sup>1,2</sup>) dos “instrumentos de medição” (§ 3.1 do VIM<sup>1,2</sup>), as “precisões de medição” (§ 2.15 do VIM<sup>1,2</sup>) de “repetibilidade” (§ 2.21 do VIM<sup>1,2</sup>), precisão intermediária (§ 2.22 do VIM<sup>1,2</sup>) ou de “reprodutibilidade” (§ 2.25 do VIM<sup>1,2</sup>), as “resoluções de dispositivos mostradores” (§ 4.15 do VIM<sup>1,2</sup>) dos instrumentos de medição e a “incerteza definicional” (“definitional uncertainty” § 2.10 do VIM<sup>1,2</sup>), resultante da definição incompleta do mensurando ou da falta do completo conhecimento dos fatores que afetam o resultado da medição.

A declaração da estimativa da incerteza de uma medição é uma informação relevante para que os usuários avaliem a “qualidade” do resultado e sua “adequação ao uso pretendido” (“fitness for purpose” § 3.2 no Guia EURACHEM de validação<sup>3</sup>), a qual é verificada se a incerteza de medição estimada não ultrapassa a “incerteza alvo” (§ 2.34 do VIM<sup>1,2</sup>). A § 18.6.1 do Orange book da IUPAC<sup>4</sup> define a adequação ao uso pretendido como “grau com o qual o resultado de um procedimento de medição permite o usuário tomar uma decisão tecnicamente e administrativamente correta para uma dada aplicação”. Portanto a adequação ao uso pretendido de um procedimento analítico deve ser determinada pelo usuário desse resultado em acordo com o laboratório analítico, e bem estabelecida em um contrato de prestação de serviço analítico.

A incerteza de medição é um elemento essencial para estabelecer a “rastreadibilidade metrológica” (§ 2.41 do VIM<sup>1,2</sup>) do resultado

da medição, garantindo sua “compatibilidade” (§ 2.47 do VIM<sup>1,2</sup>) a outros resultados de medição, e subsidia uma tomada de decisão confiável baseada em um parâmetro metrológico que considera as incertezas das “grandezas de entrada” (§ 2.50 do VIM<sup>1,2</sup>) do mensurando. Um benefício adicional do processo de estimação da incerteza de medição é a avaliação crítica dos procedimentos de medição, que poderá induzir à adoção de melhorias no procedimento analítico e de práticas metrológicas determinantes para a obtenção do “valor medido duma grandeza” (§ 2.10 do VIM<sup>1,2</sup>) mais fidedigno.

Segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição – GUM<sup>5</sup> (Guide to the expression of uncertainty in measurement), publicado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM, e outras publicações,<sup>6,7</sup> a estimação da incerteza de uma medição envolve as seguintes etapas básicas:

- I. Especificar o mensurando, escrevendo sua “função de medição” (§ 2.49 do VIM<sup>1,2</sup>) e seu procedimento de medição;
- II. Identificar as fontes de incerteza;
- III. Quantificar as “incertezas padrão” (§ 2.30 do VIM<sup>1,2</sup>) de cada fonte de incerteza identificada;
- IV. Calcular a “incerteza padrão combinada” (§ 2.31 do VIM<sup>1,2</sup>), preferencialmente por meio da elaboração de uma “planilha de incerteza” (§ 2.33 do VIM<sup>1,2</sup>).

Uma quinta etapa costuma ser acrescentada para realizar o cálculo da incerteza expandida (§ 2.35 do VIM<sup>1,2</sup>). Embora essas etapas sejam muito bem exemplificadas no guia Eurachem/Citac Quantificação de Incerteza em Medições Analíticas – QUAM<sup>6</sup> (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement) e sejam corretamente aplicadas em medições químicas,<sup>7-11</sup> alguns equívocos na estimativa de incerteza são cometidos em trabalhos publicados. Na Etapa I, um dos equívocos frequentes é o equacionamento simplificado e incompleto da função de medição e, muitas vezes, a função de medição ou algumas de suas grandezas de entrada não são

devidamente explicitadas.<sup>12-15</sup> O estabelecimento na Etapa I de uma função de medição com todas as grandezas de entrada explicitamente incluídas permite um levantamento mais realístico das fontes de incerteza na Etapa II. Nas Etapas III e IV, equívocos, principalmente de natureza conceitual, são cometidos nos cálculos,<sup>12,16</sup> não apresentando o processo de estimação de forma clara ou a não consistência da combinação das contribuições de incertezas dos diversos componentes, segundo os conceitos estatísticos e do GUM.<sup>15-18</sup> Na § 1 no material suplementar MS1 discutimos mais detalhadamente esses erros.

O presente trabalho tem como principal objetivo realizar uma apresentação detalhada e didática da estimação da incerteza padrão combinada e da incerteza expandida do procedimento analítico para a determinação da concentração de sedimento fluvial em suspensão<sup>19</sup> e da descarga sólida de rio. Nele é utilizada a equação de propagação de variâncias, conhecida na metrologia como lei de propagação de incertezas, conforme preconizado pela organização internacional de metrologia química EURACHEM<sup>6</sup>, pelo BIPM<sup>5</sup> e pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO.<sup>5</sup> Nesse trabalho, também utilizamos, o mais ostensivamente possível, os termos metrológicos definidos no vocabulário internacional de metrologia – VIM, indicando a seção de definição desses termos em sua primeira citação no texto, objetivando a disseminação desses termos em detrimento de termos específicos da química. Esse trabalho não constitui um desenvolvimento ou uma validação de um procedimento analítico, nem tão pouco o resultado de uma pesquisa inédita, uma vez que o procedimento analítico aqui utilizado é normalizado. Assim como a validação de um procedimento analítico, o cálculo da incerteza de medição é um procedimento conceitualmente e matematicamente bem estabelecido além de normalizado internacionalmente, sobre o qual o profissional de química deve minimamente ter conhecimento. No entanto, como será

discutida nesse trabalho, uma pequena alteração no procedimento analítico foi realizada, melhorando sua precisão intermediária, a maior das contribuições para a incerteza do resultado analítico. A estimação da incerteza de medição é um dos parâmetros de desempenho analítico que deve ser avaliado na validação de um procedimento analítico e um requisito obrigatório para sua acreditação pela ABNT NBR ISO/IEC 17025: *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*.<sup>20</sup> Para tornar os cálculos realizados mais compreensíveis e transparentes, esse trabalho é acompanhado de materiais suplementares, apresentando discussões adicionais, cálculos, figuras e tabelas complementares, assim como o desenvolvimento ou a demonstração de algumas equações, certificados de calibrações das balanças usadas, documentação com dados metrológicos dos instrumentos de medição utilizados e uma planilha EXCEL®. Tendo em vista a importância acima discutida da estimação da incerteza de medição, os erros frequentemente encontrados em sua estimação, e, infelizmente, a quase total ausência de seu ensino nos cursos técnicos, de graduação e de pós-graduação em química no Brasil, esse trabalho e seus materiais suplementares, conceitualmente bem fundamentados, podem mitigar essa importante lacuna na formação dos químicos brasileiros.

Na hidrossedimentologia, a determinação de descarga sólida, que representa a quantidade de sedimento transportado nos corpos d'água, é um dos parâmetros determinantes para o estudo de viabilidade e tempo de vida útil de usinas hidrelétricas. No setor energético do Brasil, sua relevância é inquestionável, pois mais de 90 % da geração de energia provém do aporte fluvial. Os diversos modelos hidrossedimentológicos<sup>21,22</sup> disponíveis para sua estimação utilizam simultaneamente grandezas determinadas em laboratório (concentração de sedimento em suspensão e distribuição de tamanho de partículas) e em campo (vazão, largura,

profundidade, gradiente de energia, etc.). Assim, a estimativa de incerteza dessas grandezas fornece informação para que os especialistas em hidrossedimentologia tomem decisões confiáveis para o uso pretendido.

Os dados experimentais utilizados neste artigo foram obtidos no LAMIN-BH do Serviço Geológico do Brasil – CPRM e da Rede Hidrometeorológica Nacional administrada pela Agência Nacional de Águas – ANA e operada em parceria com a CPRM.

## 2. Parte Experimental

Os erros aleatórios de resultados de análise podem originar-se tanto do procedimento de análise quanto do procedimento de amostragem. Neste trabalho, a incerteza de amostragem de sedimento em suspensão não foi considerada devido à complexidade, e provavelmente à impossibilidade, de sua estimação. Entretanto, é de conhecimento geral que os procedimentos praticados de amostragem, envolvendo o número de amostras coletadas por seção transversal, a forma de acondicionamento, a quantidade de amostra e a determinação da descarga líquida (vazão), na grande maioria das vezes, constituem a maior contribuição para a incerteza do resultado da medição da concentração de sedimento em suspensão e da descarga sólida. O que também é verdade para a grande maioria dos resultados de medições em laboratórios de análises químicas.<sup>7</sup>

### 2.1. Amostragem

Na hidrossedimentologia, sedimento em suspensão é o sedimento transportado em suspensão por efeito de turbulência do fluxo ou por movimento Browniano<sup>23</sup> no curso d'água. O comportamento do sedimento em suspensão no curso d'água depende de fatores hidráulicos (velocidade, profundidade, turbulência, distribuição de

tamanho de partículas, viscosidade da água etc.) de forma que a finalidade da amostragem é obter uma amostra mais representativa possível da mistura água-sedimento em movimento no fluxo ao redor do amostrador.<sup>24</sup> É importante ressaltar que a determinação da concentração de sedimento em suspensão não tem o mesmo conceito da série de sólidos dissolvidos, não-dissolvidos, sedimentáveis, apresentado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*,<sup>25</sup> uma referência largamente utilizada em estudos de qualidade das águas.

Neste trabalho, foram considerados os seguintes procedimentos de amostragem de sedimento em suspensão: a) integração por igual incremento de largura – IIL e b) por igual incremento de descarga (vazão) – IID.<sup>21,24</sup> Esses procedimentos consistem em coletar amostras de sedimento-água em uma série de verticais numa seção transversal da calha fluvial, conforme parâmetros hidráulicos da mesma. Uma breve apresentação desses dois procedimentos de amostragem é mostrada na § 2 no material suplementar MS1 e representada na Figura 1S também no MS1.

### 2.2. Etapa I: Especificando o mensurando

#### 2.2.1. Procedimento analítico

A determinação da concentração de sedimento em suspensão pelo procedimento analítico de filtração é realizada pela filtração, à vácuo, das amostras previamente pesadas em cadinho de Gooch com filtro de fibra de vidro tipo 934-AH (porosidade de 1,5 µm). O sedimento retido no cadinho é seco a 105 ± 5°C em estufa, por quatro horas e, após resfriamento de um pernoite em dessecador, é pesado. O ensaio pode ser feito em cada subamostra separadamente ou a partir da reunião das subamostras formando uma única amostra composta, dependendo do objetivo do estudo definido pelo usuário do resultado da medição.

Esse procedimento de medição constitui um “**procedimento empírico**”, definido no QUAM<sup>6</sup> como *um procedimento acordado estabelecido para os propósitos de medição comparativa dentro de um campo específico de aplicação, em que o mensurando depende caracteristicamente do procedimento em uso*. Portanto, o procedimento define o mensurando. No caso da determinação da concentração de sedimento em suspensão pelo procedimento de filtração, a porosidade do filtro determina o mensurando. Ou seja, a utilização de filtro com porosidade diferente resultará na medição de outro mensurando, implicando em resultados diferentes. A membrana filtrante de fibra de vidro 934AH, que tem capacidade de retenção de partícula com tamanho superior a 1,5 µm, é definida em Guy.<sup>19</sup>

Os dados de concentração de sedimento em suspensão são utilizados na determinação

da descarga sólida de rios a partir de diferentes modelos hidrossedimentológicos. Esses modelos consideram a distribuição do tamanho de partículas do sedimento fluvial, tanto em suspensão quanto de fundo e de leito da calha fluvial. Portanto, a definição do mensurando é extremamente importante para sua aplicação.

### 2.2.2. Função ou modelo de medição ou equação do mensurando

O mensurando desse procedimento analítico é a concentração de sedimento em suspensão, determinada a partir da razão entre a massa seca do material sólido filtrado e a massa da amostra. A função de medição para esse mensurando é:<sup>19</sup>

$$C_{SS} = f_c \left[ \frac{m_S}{m_A} \right] \times 1.000.000 \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

$C_{SS}$ : Concentração do sedimento em suspensão – unidade: mg/L

$f_c$ : Fator de conversão de concentração de sedimento em suspensão de mg/kg para mg/L

$m_S$ : Massa do sedimento filtrado e seco – unidade: g

$m_A$ : Massa da amostra (mistura de água e sedimento coletada no rio) – unidade: g

1.000.000: Fator de conversão de g/g para mg/kg.

O fator  $f_c$  é tabelado<sup>19</sup> e seus valores foram estimados considerando a densidade da água de  $1,000 \pm 0,005$ , para intervalo de temperatura entre 0 a 29 °C, a massa específica do sedimento de  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , que se refere à da sílica como referência do

sedimento em suspensão, e a concentração de sólidos dissolvidos menor que 15.900 mg/kg.

É de capital importância para o cálculo de incerteza que a função de medição apresente explicitamente todas as grandezas de entrada, ou variáveis, representando as medições diretas realizadas para a obtenção do mensurando, assim como possíveis grandezas de influência. Portanto, a Equação 1 é uma forma simplificada da função de medição, pois não considera os detalhes experimentais de como são obtidos os valores de  $m_S$  e  $m_A$ . Esse tipo de representação simplificada da função de medição pode levar a uma subestimação da incerteza do resultado da medição, por não contabilizar várias de suas fontes de incerteza. Neste sentido, a função de medição mais completa do procedimento analítico de determinação da concentração de sedimento em suspensão é:



$$C_{SS} = \frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c + C_p \quad \text{Eq. 2}$$

$C_{SS}$ : Concentração de sedimento em suspensão – unidade: mg/L

$m_{SB}$ : Massa bruta do sedimento filtrado e seco – unidade: g

$m_{ST}$ : Massa tara do sedimento filtrado e seco – unidade: g

$m_{AB_i}$ : Massa bruta da i-ésima subamostra – unidade: g

$m_{AT_i}$ : Massa tara da i-ésima subamostra – unidade: g

$10^6$ : Fator de conversão de g/g para mg/kg – unidade: (mg/kg)/(g/g)

$f_c$ : Fator de conversão de concentração de sedimento em suspensão de mg/kg para mg/L – unidade: mg/L/(mg/kg)

$C_p$ : Correção nula de precisão intermediária do procedimento analítico – unidade: mg/L

$n$ : Número de subamostras

A massa bruta da subamostra refere-se à massa da garrafa de amostragem ou do recipiente contendo a amostra (mistura água-sedimento). A massa de tara da subamostra refere-se à massa da garrafa ou do recipiente vazio. Para o exemplo apresentado nesse trabalho o sedimento de todas as  $n$  subamostras é retido em um mesmo cadinho filtrante de Gooch, assim na Equação 2 aparece apenas uma massa bruta e uma massa tara do sedimento filtrado e seco. Da diferença entre as massas bruta e tara obtém-se a massa da amostra ou do sedimento filtrado e seco. Dependendo do objetivo do estudo hidrossedimentológico, cada subamostra poderá ser filtrada separadamente, obtendo resultado de concentração de sedimento em suspensão para cada vertical da seção transversal do curso d'água. Ou todas as  $n$  subamostras poderão ser filtradas no mesmo cadinho de Gooch, representando a concentração média de sedimento em suspensão na seção

transversal do curso d'água. Esse é o caso da amostra coletada na estação Cipó – BA utilizada no exemplo dos cálculos nesse trabalho. O mesmo ocorre para as amostras acondicionadas em um único recipiente. Neste artigo, o cálculo de incerteza apresentado refere-se a uma amostra composta. O valor de  $n$  corresponde ao número das subamostras, se acondicionadas em garrafas de amostragem, ou 1, caso se trate de uma amostra composta constituída das  $n$  subamostras acondicionadas em único recipiente.

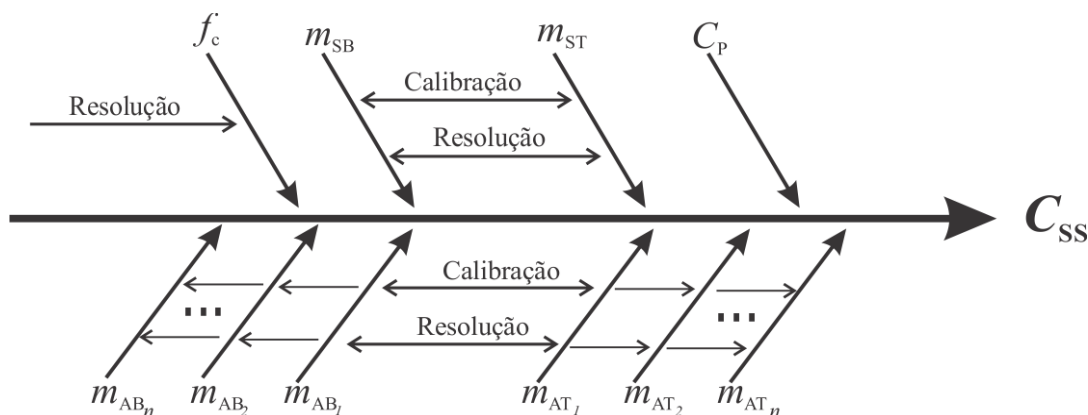
A correção de precisão intermediária do procedimento analítico  $C_p$  refere-se à variabilidade dos resultados devido aos erros ou aos efeitos aleatórios associados à execução replicada de todo o procedimento analítico. Essa correção aditiva é nula, pois ela contempla apenas os efeitos aleatórios do procedimento de medição, e como em modelos de análise de variância ou de regressão, tem valor esperado nulo. No entanto, sua incerteza não é nula, sendo estimada por um desvio padrão de precisão intermediária<sup>1,2</sup> ou reprodutibilidade interna, e incluída no cálculo da incerteza padrão combinada como será mostrado adiante. Em nenhuma das publicações 12 a 17 referenciadas em nossa introdução, essa correção aditiva foi incluída na função de medição, e essa é provavelmente uma das principais causas de alguns dos erros apresentados naquelas publicações. Em outras publicações de cálculo de incerteza em química é comum encontramos, explícita ou implicitamente na função de medição, um fator de correção multiplicativo para contemplar a incerteza de precisão.<sup>17,18,26</sup> Esse procedimento não é consistente com aqueles de modelamento estatístico, como em ANOVA e regressão, quando efeitos sistemáticos e aleatórios se adicionam, e pode levar à incorreta estimação da incerteza de medição. Vale lembrar que nos procedimentos empíricos, não se aplicam correções para erros sistemáticos do

procedimento de medição para o valor medido do mensurando, como declara a § 7.9 do QUAM.<sup>6</sup>

**2.3. Etapa II: Identificando as fontes de incerteza**

As fontes de incerteza relevantes para o cálculo da incerteza na determinação da concentração de sedimento em suspensão pelo método de filtração que foram identificadas e passíveis de serem individualmente estimadas são: a incerteza da resolução do fator de conversão  $f_c$ , as incertezas das resoluções dos dispositivos

mostradores e de calibração, ou melhor, “incerteza instrumental” (§ 4.24 do VIM<sup>1,2</sup>), das balanças utilizadas nas determinações de massas da amostra e do sedimento e a incerteza da correção da precisão do procedimento analítico (Figura 1). No entanto, a grande maioria das fontes de incertezas que contribuem para a incerteza de precisão intermediária é, quando possível, de estimação muito trabalhosa e geralmente não são estimadas individualmente. Elas são estimadas em conjunto, conforme mostrado na Figura 2S na § 3 no material suplementar MS1, resultando na incerteza da correção nula de precisão intermediária do procedimento analítico  $u(C_p)$ .



**Figura 1.** Diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa) dos componentes de incerteza da concentração de sedimento em suspensão determinada pelo método de filtração. As fontes de incerteza para  $C_p$  são detalhadas na Figura 2S na § 3 do material suplementar MS1

**2.4. Etapa III: Quantificando as incertezas padrão das fontes de incertezas identificadas**

*2.4.1. Incertezas padrão nas medições de massa das amostras e do sedimento  $u(m)$*

As equações para estimar as incertezas padrão combinadas nas medições das massas das amostras e dos sedimentos compõem-se de duas fontes de incertezas: a incerteza padrão da resolução do dispositivo mostrador da balança e a incerteza padrão associada à medição de massa devido à calibração da balança (incerteza instrumental). São elas:

$$u^2(m_{AB_i}) = u_{Res}^2(m_{AB_i}) + u_{Cal}^2(m_{AB_i}) \quad \text{Eq. 3}$$

$$u^2(m_{AT_i}) = u_{Res}^2(m_{AT_i}) + u_{Cal}^2(m_{AT_i}) \quad \text{Eq. 4}$$

$$u^2(m_{SB}) = u_{Res}^2(m_{SB}) + u_{Cal}^2(m_{SB}) \quad \text{Eq. 5}$$



$$u^2(m_{ST}) = u_{Res}^2(m_{ST}) + u_{Cal}^2(m_{ST}) \quad \text{Eq. 6}$$

onde:

$u(m_{AB_i})$ : incerteza padrão combinada devido à medição da massa bruta da subamostra  $i$ ;

$u(m_{AT_i})$ : incerteza padrão combinada devido à medição da massa tara da subamostra  $i$ ;

$u(m_{SB})$ : incerteza padrão combinada devido à medição da massa bruta do sedimento;

$u(m_{ST})$ : incerteza padrão combinada devido à medição da massa tara do sedimento;

$u_{Res}(m_{AB_i}), u_{Res}(m_{AT_i}), u_{Res}(m_{SB}), u_{Res}(m_{ST})$ : incertezas padrão das resoluções dos dispositivos mostradores das balanças utilizadas nas respectivas indicações de massa; e

$u_{Cal}(m_{AB_i}), u_{Cal}(m_{AT_i}), u_{Cal}(m_{SB}), u_{Cal}(m_{ST})$ :

$$u_{Res}(m) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 7}$$

sendo a resolução da balança digital igual à sua divisão de escala  $d = a$ . No caso da balança analítica isso corresponde a uma incerteza padrão de resolução igual a  $u_{Res}(m) = 0,0001 \text{ g}/(3)^{1/2} = 5,77 \times 10^{-5} \text{ g}$ . Uma outra estimativa menos conservadora da incerteza de resolução poderia ser feita assumindo  $d = 2a$ , nesse caso sua incerteza de resolução seria metade do valor anterior, logo  $u_{Res}(m) = 0,0001 \text{ g}/[2 \times (3)^{1/2}] = 2,885 \times 10^{-5} \text{ g}$ .

As incertezas padrão de calibração das balanças dependem dos valores das massas pesadas conforme se encontra nos certificados de calibração das mesmas. Como apenas um número limitado do total de possíveis indicações da balança é de fato calibrado, elabora-se um gráfico com os dados das incertezas padrão ou de seus quadrados (variâncias) em função da indicação para cada balança utilizada, usando-se os dados constantes em seus certificados de calibração para as indicações

incertezas padrão instrumental (incerteza de calibração) das balanças utilizadas nas respectivas indicações de massa.

Segundo a § 4.15 do VIM<sup>1,2</sup> a “resolução dum dispositivo mostrador” é a “menor diferença entre indicações mostradas que pode ser significativamente percebida”. No caso de um instrumento digital ou para um dispositivo mostrador digital, a resolução corresponde “à menor variação na indicação quando o dígito menos significativo varia”. Assume-se que a resolução das balanças segue uma função de densidade de probabilidade (*fdp*) retangular de meia largura  $a$ , e, dessa forma, a incerteza de resolução, conforme o GUM,<sup>5</sup> é calculada pela expressão:

calibradas. Para cada um desses gráficos, ajusta-se um modelo matemático (equação) que representa adequadamente as incertezas de calibração de cada balança e, assim, obtêm-se por interpolação ou extrapolação as incertezas de calibração de qualquer pesagem (indicação) efetuada nas balanças calibradas. Evidentemente os dados das incertezas de calibração variam a cada calibração de uma mesma balança e são diferentes para cada balança. Assim esses modelos de interpolação devem ser atualizados após qualquer calibração de cada balança. Esse procedimento permite uma estimativa pontual da incerteza de qualquer indicação de uma balança e é muito mais representativo da real qualidade metrológica da medição que o procedimento adotado nos exemplos do QUAM,<sup>6</sup> o qual usa uma mesma incerteza de calibração para toda uma faixa de indicações, ali denominada de incerteza de linearidade (o uso da incerteza de

linearidade leva a valores maiores de incertezas de calibração).

#### 2.4.2. Incerteza padrão do fator de conversão $u(f_c)$

$$u(f_c) = u_{\text{Res}}(f_c) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 5,77 \times 10^{-3} \text{mg/L}$$

**Eq. 8**

Uma segunda alternativa, menos conservadora, é assumir que a resolução desse fator corresponde à metade da unidade de seu menor algarismo significativo, i.e.,  $2a = 0,01$ , resultando em uma menor incerteza padrão para a resolução:  $u(f_c) = (0,01/2)/\sqrt{3} = 2,885 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ .

#### 2.4.3. Incerteza padrão da correção de precisão intermediária do procedimento analítico $u(C_p)$

A incerteza padrão da correção de precisão intermediária  $u(C_p)$  do procedimento analítico é um componente importante da incerteza padrão combinada do mensurando. Ela deve ser estimada por cada laboratório, pois é uma forma de estimar a variabilidade dos resultados devido aos erros aleatórios derivados das condições experimentais específicas de cada laboratório.

A incerteza padrão de  $C_p$  para cada valor de concentração de sedimento em suspensão pode ser obtida pela interpolação de um gráfico de “desvio padrão amostral *versus* concentração de sedimento em suspensão”. Uma forma de obter esse gráfico é a partir de uma série de determinações replicadas do mensurando com diferentes concentrações preparadas de um material de referência certificado (MRC) (§ 5.14 do VIM<sup>1,2</sup>). Como o mercado não dispõe de MRC com as características exigidas pelo ensaio de concentração de sedimento em suspensão,

Em uma primeira aproximação mais conservadora, podemos considerar que a resolução do fator de conversão  $f_c$  encontrado na literatura<sup>19</sup> é igual a uma unidade de variação do menor algarismo significativo de seu valor, logo 0,01.<sup>6</sup> Assumindo novamente a *fdp* retangular com meia largura  $a$ , escrevemos:

como uma excepcionalidade os laboratórios podem preparar um “material de referência” (§ 5.13 do VIM<sup>1,2</sup>) interno ao laboratório próprio para essa determinação, o qual podemos também designar de material de controle de qualidade. Particularmente, a nota 2 da definição de material de referência do VIM estabelece: “os materiais de referência com ou sem valores atribuídos podem ser usados para controlar a precisão de medição, enquanto que apenas os materiais de referência com valores atribuídos podem ser utilizados para a calibração ou para o controle da veracidade de medição.” Porém, deve-se preferir o uso de MRCs para a estimação da precisão de um procedimento analítico, o que permite simultaneamente a determinação de sua precisão e de sua tendência (ou do erro sistemático ou da correção), avaliando-se assim sua “veracidade” (§ 2.14 do VIM<sup>1,2</sup>), essa última não pertinente para um procedimento analítico empírico como o tratado nesse trabalho.

O material de referência/controle de qualidade foi preparado a partir de uma amostra de sedimento fluvial e, deste, foi preparada uma série de amostras de sedimento em suspensão em oito diferentes concentrações, as quais foram analisadas, conforme descrito na seção “procedimento analítico”, em diversas replicações ao longo de um extenso período de tempo. O desvio padrão amostral histórico dessas replicações de medição em cada concentração corresponde à incerteza padrão de precisão intermediária naquela concentração. Vale

ressaltar que, no caso em que a amostra de ensaio é analisada uma única vez, não se pode usar o desvio padrão da média de muitas replicações do material de referência/controle de qualidade como incerteza de precisão da amostra de ensaio da rotina medida uma única vez. Isso resultaria em uma falsa impressão de alta precisão ao resultado dessa medição única. Esse erro aparece no cálculo da incerteza de reprodutibilidade na página 4 do documento DOC-CGCRE-19\_03 do INMETRO,<sup>27</sup> resultando numa incerteza de reprodutibilidade até menor que a incerteza de repetibilidade calculada na página seguinte daquele documento! No entanto, se a amostra de ensaio é analisada em duplicata, triplicata etc., podemos dividir o desvio padrão amostral histórico, obtido de um grande número de replicações do material de referência/controle de qualidade, pela raiz de dois, ou três etc., respectivamente, conforme for o número de replicações da amostra de ensaio na rotina. Os dados do desvio padrão

amostral *versus* concentração de sedimento em suspensão são apresentados na Tabela 1. O ajuste de uma reta, pelo método dos mínimos quadrados ponderados, a esses dados não foi adequado, pois resultou em um coeficiente de determinação baixo,  $R^2 = 0,7851$ . O ajuste de uma parábola com os três parâmetros livres leva a um melhor ajuste ( $R^2 = 0,8798$ ), mas que apresenta um mínimo para  $C_{SS} = 91,6$  mg/L, o que não é muito conveniente, embora não seja errado, para representar a precisão de um procedimento analítico. Para evitar esse mínimo, refizemos sucessivamente o ajuste da parábola, fixando o seu intercepto com dois algarismos significativos, em um valor 0,1, abaixo daquele encontrado no ajuste precedente, até eliminar o mínimo. Assim, o ajuste que melhor representa a incerteza de  $C_P$  em função da concentração de sedimento em suspensão é dado pela Equação 9 abaixo e mostrado na Figura 3S na § 4 do material suplementar MS1, o coeficiente de determinação desse ajuste é  $R^2 = 0,8646$ .

$$u(C_P) = 5,8 \times 10^{-5} C_{SS}^2 + 2,1 \times 10^{-3} C_{SS} + 1,6 \quad \text{Eq. 9}$$

onde:

sedimento em suspensão – unidade: mg/L

$u(C_P)$ : incerteza da correção de precisão intermediária das concentrações de

$C_{SS}$ : concentração de sedimento em suspensão – unidade: mg/L

**Tabela 1.** Dados de precisão intermediária do ensaio de concentração de sedimento em suspensão do LAMIN-BH, CPRM

Média da $C_{SS}$ /mg/L	9,98	49,48	79,08	99,22	149,32	199,34	299,91	398,05
Desvio padrão amostral da $C_{SS}$ / mg/L	1,62	2,20	3,19	2,77	3,44	4,90	4,90	12,89
Número de replicações $n$	108	108	106	107	21	108	20	106
$CV_s$ / %	6,84	6,84	6,90	6,87	15,81	6,84	16,22	6,90

Nota:  $CV_s$ : desvio padrão relativo do desvio padrão amostral da  $C_{SS}$  obtido conforme a equação aproximada dada na § E.4.3 do GUM<sup>5</sup>:  $CV_s = \sigma[s(q)]/\sigma(q) = [2(n - 1)]^{-1/2}$ .

## 2.5. Etapa IV: Cálculo da incerteza padrão combinada do mensurando, $u(C_{SS})$

2.5.1. Equação para o cálculo de incerteza padrão combinada do mensurando,  $u(C_{SS})$ , usando a lei de propagação de variâncias ou lei de propagação de incertezas

A relação entre a incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  do valor  $y$ , o mensurando ou a “grandeza de saída” (§ 2.51 do VIM<sup>1,2</sup>), e as incertezas das “grandezas de entrada” (§ 2.50 do VIM<sup>1,2</sup>) estatisticamente independentes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , da qual ela é função, é dada pela equação da lei de propagação de incertezas:<sup>5-7,10,28-34</sup>

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum_{i=1,n} u^2(y, x_i)} \quad \text{Eq. 10}$$

onde:

$y(x_1, x_2, \dots)$ : é a grandeza de saída, o mensurando, uma função de várias variáveis  $x_i$ , as chamadas grandezas de entrada,

$c_i$ : é o coeficiente de sensibilidade para cada grandeza de entrada, avaliado como:

$$c_i = \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}, \text{ e}$$

$u(x_i)$ : é a incerteza padrão de cada grandeza de entrada  $x_i$ , cujos quadrados,  $u^2(x_i)$ , são as variâncias dessas grandezas de entrada:

Aplicando a Equação 10 na função de medição (Equação 2), tem-se:

$$u_c^2(C_{SS}) = c_{m_{SB}}^2 u^2(m_{SB}) + c_{m_{ST}}^2 u^2(m_{ST}) + c_{m_{AB_1}}^2 u^2(m_{AB_1}) + \dots + c_{m_{AB_n}}^2 u^2(m_{AB_n}) + c_{m_{AT_1}}^2 u^2(m_{AT_1}) + \dots + c_{m_{AT_n}}^2 u^2(m_{AT_n}) + c_{f_c}^2 u^2(f_c) + c_{C_P}^2 u^2(C_P) \quad \text{Eq. 11}$$

onde, os coeficientes de sensibilidade, lembrando que  $C_P = 0$ , são dados pelas diversas expressões equivalentes nas Equações 1S a 9S na § 5 no material

suplementar MS1. Substituindo esses coeficientes de sensibilidade na Equação 11 e a rearranjando, tem-se:

$$u_c^2(C_{SS}) = \left( \frac{C_{SS}}{m_S} \right)^2 [u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})] + \left( \frac{C_{SS}}{m_A} \right)^2 (\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})) + \left( \frac{C_{SS}}{f_c} \right)^2 u^2(f_c) + u^2(C_P) \quad \text{Eq. 12}$$

2.5.2. Equação para o cálculo de incerteza padrão combinada do mensurando,  $u(C_{SS})$ , usando as equações particulares para incerteza de somas e subtrações (Regra 1) e de multiplicações e divisões (Regra 2)

Em alguns casos específicos, a expressão para a incerteza padrão combinada de grandezas de entrada não correlacionadas pode ser reduzida a formas mais simples.

Para este trabalho, em que a função de medição envolve apenas as quatro operações aritméticas soma, subtração, multiplicação e divisão, a incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  pode ser obtida aplicando em conjunto o seu caso particular para produtos e divisões, a Regra 2 dada pela Equação 13 § 8.2.6 do QUAM<sup>6</sup> (ver também a Equação 12 com  $p_i = \pm 1$  na § 5.1.6 do GUM<sup>5</sup> e a Equação 2 na

Tabela a1-5 na § a1B.4 “Propagação de Incertezas de Medidas” no livro de análise instrumental de Skoog *et al.*<sup>31</sup>), e o seu caso particular para somas e subtrações, Regra 1 dada pela Equação 14 § 8.2.6 do QUAM<sup>6</sup> (ver

também a equação no fim do exemplo na § 5.1.5 do GUM<sup>5</sup> e a Equação 1 na Tabela a1-5 na § a1B.4 “Propagação de Incertezas de Medidas” no livro de análise instrumental de Skoog *et al.*<sup>31</sup>):

$$\text{Regra 2: } \frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \dots} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde  $u(x_1)/x_1$ ,  $u(x_2)/x_2$  etc. são as incertezas padrão relativas das grandezas de entrada expressas como desvios padrão

relativos e  $u_c(y)/y$  é a incerteza padrão combinada relativa da grandeza de saída.

$$\text{Regra 1: } u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots} \quad \text{Eq. 14}$$

Aplicando essas duas últimas equações, de modo matematicamente consistente, nas partes da função de medição dada pela Equação 2, demonstramos na § 6 do material

suplementar MS1 que a incerteza padrão combinada do mensurando também pode ser calculada pela equação:

$$u_c(C_{SS}) = \left\{ \left( \frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c \right)^2 \times \left( \frac{u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})}{(m_{SB} - m_{ST})^2} + \frac{\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})}{\left[ \sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i}) \right]^2} + \left( \frac{u(f_c)}{f_c} \right)^2 \right) + u^2(C_p) \right\}^{1/2} \quad \text{Eq. 15}$$

### 3. Resultados e Discussão

Para exemplificar os cálculos de estimação da incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão, usamos os dados de uma amostra coletada na estação Cipó-BA (código 50540000), em 29/07/2013, pertencente à Rede Hidrometeorológica Nacional, administrada pela Agência Nacional de Águas (ANA) e operada em parceria com o Serviço Geológico do Brasil, CPRM.

A amostra de sedimento em suspensão foi coletada pelo método IIL com dez verticais da seção transversal. As dez subamostras coletadas foram acondicionadas nas próprias garrafas de coleta. As análises foram executadas no LAMIN-BH da Superintendência Regional de Belo Horizonte

da CPRM. O LAMIN-BH é acreditado pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 junto à Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO para a realização desse ensaio.

No ensaio foram utilizadas duas balanças, conforme a ordem de grandeza da massa do objeto pesado: analítica e semi-analítica com diferentes resoluções (Tabela 2). Tais balanças foram calibradas por um laboratório da Rede Brasileira de Calibração (RBC) (ver os certificados de calibração nos materiais suplementares MS3 a MS5). Usando as incertezas de calibração em função da massa, constantes nos certificados de calibração de cada uma dessas balanças, foram ajustadas curvas de interpolação aos dados das incertezas de calibração, correspondentes à faixa de pesagem utilizada na análise, e suas equações estão apresentadas na Tabela 2. A título de exemplo, a Tabela 1S na § 7 no

material suplementar MS1 apresenta os valores das incertezas de calibração da balança analítica, obtidos de seu certificado de calibração. Cada instrumento calibrado apresenta características metrológicas diferentes. Assim, aos dados da incerteza de calibração de cada balança, foram testados os ajustes de um mesmo conjunto de diferentes funções matemáticas, visando

encontrar aquela, entre as testadas, que melhor se ajustava aos dados de calibração de cada balança particular. A Figura 4S na § 7 do material suplementar MS1 mostra esses ajustes para a balança analítica. A escolha final da função ajustada foi aquela que resultou no coeficiente de determinação ou coeficiente de correlação de ajuste mais próximo da unidade.

**Tabela 2.** Propriedades metrológicas das balanças utilizadas no procedimento analítico: resolução, incerteza de resolução e equação para interpolação da incerteza de calibração

<i>i</i> Balança	Resolução / g	$u_{Res}(m)$ / g	$u_{Cal,b_i}(m)$ / g
1 Analítica	0,0001	$5,8 \times 10^{-5}$	$u_{Cal,b_1}(m) = 1,61 \times 10^{-8}m^2 - 1,04 \times 10^{-6}m + 5,76 \times 10^{-5}$ <b>Eq. 16</b>
2 Semi-analítica	0,01	$5,8 \times 10^{-3}$	$u_{Cal,b_2}(m) = 1,43 \times 10^{-4}m^{8,02 \times 10^{-1}}$ <b>Eq. 17</b>
3 Bancada	0,1	$5,8 \times 10^{-2}$	$u_{Cal,b_3}(m) = -2,45 \times 10^{-11}m^2 - 1,67 \times 10^{-8}m + 5,09 \times 10^{-2}$ <b>Eq. 18</b>

Nota: A balança de bancada foi utilizada em outras amostras apresentadas na Tabela 4.

### 3.1. Cálculo da incerteza padrão combinada do mensurando e sua planilha de cálculo de incerteza

Visando facilitar os cálculos da incerteza padrão combinada pela lei de propagação das incertezas, planilhas de cálculos de incerteza são em geral elaboradas de forma a apresentar os valores das variáveis de entrada das incertezas padrão e contribuições de cada componente de incerteza para obtenção da incerteza padrão combinada do mensurando. A planilha de cálculo de incerteza usando a Equação 12 para a amostra coletada na estação Cipó-BA em 29/07/2013 é apresentada na Tabela 3 e na Tabela 2S da § 10 no material suplementar MS1. Essa planilha está disponível no arquivo EXCEL<sup>®</sup> do material suplementar MS2 na página da RVQ. Nela, vários comentários nas suas células indicam as equações usadas ou explicam a origem dos valores ali inseridos, facilitando a compreensão da planilha no contexto conceitual descrito nesse artigo e no material suplementar MS1. Ela pode ser usada para simular os vários efeitos que as incertezas de cada fonte de incerteza, o

número de replicações de amostra etc., têm sobre a incerteza padrão combinada do mensurando.

A § 8 no material suplementar MS1 apresenta os cálculos da incerteza padrão combinada de  $C_{SS}$  mostrado na Tabela 3 usando a Equação 12, nela inserindo os devidos valores das incertezas padrão das grandezas de entrada ou seus próprios valores. Esses cálculos foram feitos em calculadora usando no máximo sete algarismos significativos na digitação dos valores dos cálculos. Isso foi feito para mostrar o efeito dos arredondamentos sucessivos dos cálculos, quando comparado com os cálculos em planilha eletrônica, que utilizam um número muito maior de algarismos nos seus cálculos, reduzindo assim seus efeitos de arredondamentos. Essa concordância de valores serve para “validar” (§ 2.45 do VIM<sup>1,2</sup>) a planilha de cálculo de incerteza da Tabela 3. O material suplementar MS1 apresenta também os cálculos da incerteza padrão combinada de  $C_{SS}$  usando a Equação 15 (ver na § 9 no material suplementar MS1).



Esses cálculos de incerteza utilizando essas duas Equações 12 e 15 levaram à mesma incerteza padrão combinada do mensurando até o quinto algarismo significativo, respectivamente:  $u_c(C_{SS}) = 1,9758 \text{ mg/L}$  e  $u_c(C_{SS}) = 1,9758 \text{ mg/L}$ , exemplificando didaticamente que quando corretamente realizados, os dois procedimentos levam ao mesmo valor de incerteza padrão combinada do mensurando.

A incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão na amostra de ensaio considerada, e suas contribuições de incerteza são mostradas na Figura 2. Verifica-se que a maior fonte de incerteza é aquela da correção de precisão intermediária do ensaio, como costuma ocorrer na grande maioria dos ensaios químicos. A segunda maior fonte é aquela associada à resolução do fator de conversão  $f_c$  de massa para volume. A menor contribuição de incerteza para a incerteza do mensurando é aquela associada à combinação das contribuições de todas as vinte pesagens efetuadas em balança semi-analítica das subamostras de água coletadas na seção transversal do rio. Surpreendentemente, essa contribuição é até menor que a contribuição das pesagens na balança analítica de melhor resolução. Isso mostra didaticamente, que nem sempre o instrumento de melhor resolução promove a menor contribuição para a incerteza do mensurando, pois essa depende também do valor do coeficiente de sensibilidade. Embora as incertezas de pesagem na balança analítica ( $7,3 \times 10^{-5}$ ) sejam três ordens de grandeza menores que as incertezas da balança semi-analítica (0,017 a 0,031) (Tabela 3), os coeficientes de sensibilidade da primeira (288,3) são quatro ordens de grandezas maiores que os da segunda ( $1,8 \times 10^{-2}$ ), explicando assim a maior contribuição de incerteza da balança analítica para a incerteza padrão do mensurando.

A Tabela 3, a seguir, apresenta uma planilha EXCEL<sup>®</sup> típica para o cálculo de incerteza de medições e usada no cálculo da incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão. Planilhas

semelhantes são também apresentadas para um procedimento analítico por absorção atômica, no Manual de Garantia da Qualidade Analítica de Ministério da Agricultura Abastecimento e Agropecuária,<sup>7</sup> e para a determinação de aflatoxina M1 em leite por cromatografia de camada delgada com leitura visual e densitométrica de fluorescência.<sup>9</sup> No arquivo EXCEL<sup>®</sup>, disponível no material suplementar MS2, algumas células têm comentários indicando o número das equações que aparecem nesse trabalho ali programadas ou a origem do valor inserido naquela célula, facilitando a compreensão da planilha.

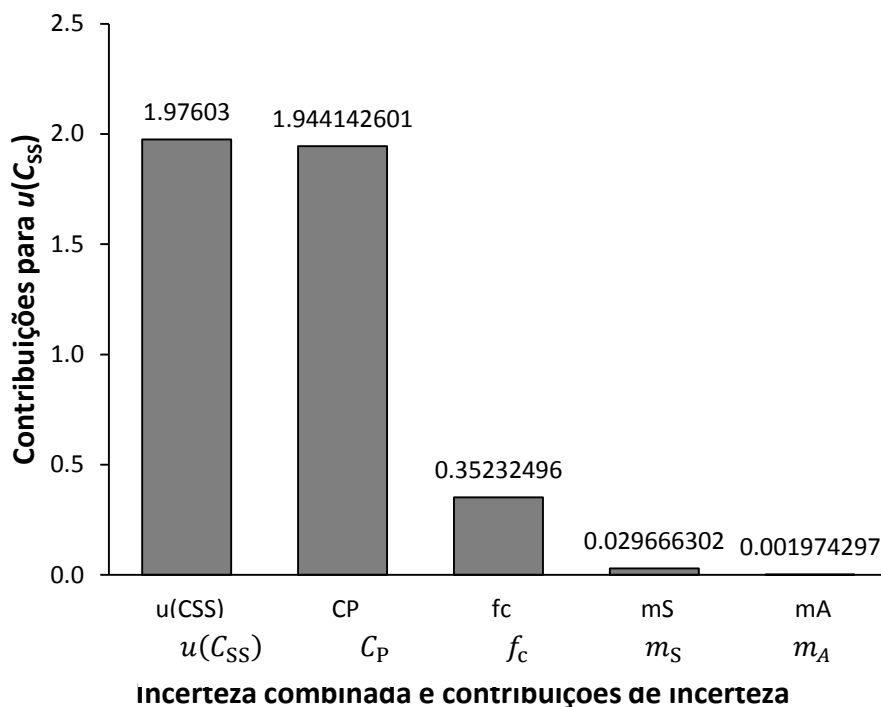
### 3.2. A correta apresentação do resultado de medição da concentração de sedimento em suspensão

Guy<sup>19</sup> recomenda o uso do número adequado de algarismos significativos como uma maneira de padronização da apresentação dos resultados da concentração de sedimento em suspensão. A utilização das regras dos algarismos significativos para apresentação dos resultados costuma ser aplicada somente com base na resolução dos instrumentos de medição e dos cálculos matemáticos. No entanto, segundo os preceitos metrológicos, os resultados de um mensurando devem ser acompanhados de sua incerteza,<sup>5,6</sup> e o número de algarismos significativos do resultado de medição dependerá do valor relatado da estimativa de sua incerteza.

Na Tabela 4 são apresentados alguns exemplos de resultados da concentração de sedimento em suspensão no seguinte formato  $(C_{SS} \pm u_c(C_{SS}))\text{mg/L}$ . O GUM<sup>5</sup> recomenda na § 7.2.6 que o valor da incerteza seja fornecido com no máximo dois algarismos significativos. A mesma recomendação aparece na § 9.5.1 do QUAM.<sup>6</sup> Assim a concentração de sedimentos em suspensão deverá ser informada com o número de algarismos significativos compatível com sua incerteza.

**Tabela 3.** Planilha EXCEL® de cálculo de incerteza para a amostra coletada na estação Cipó-BA (código 50540000) em 29/07/2013.  $C_{SS} = (61,0 \pm 2,0)$  mg/L

Grandezas de entrada ou de influência Fontes de incerteza (uncertainty sources)				Função Densidade de probabilidade (Probability density function)			Contribuição de incerteza: $u(y;x_i)$ (Uncertainty contribution)			$GL\{u(y;x_i)\} = v_i$ ou $GL_{rel} = v_i,ef$	$[u(y)]^4/v_i$
Símbolo	Valor	meio intervalo declarado	unidade	Tipo	Nome	Divisor $k$	incerteza padrão $u(x_i)$	Coef. Sens. $c_i$	$u(y) = u(y;x_i)$ $cl.u(x_i)$		
$m_{A1,bruta}$	710,46		g	B	Normal	1	2,7687E-02	-1,7591E-02	0,000487033	9,00E+99	6,25E-114
$C_{calib}$	0,0	2,7687E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,028282245	-1,7591E-02	0,000497509	9,78E+99	6,26E-114
$m_{A1,tara}$	430,06		g	B	Normal	1	0,018510849	1,7591E-02	0,000325622	9,00E+99	1,25E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8511E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,019390329	1,7591E-02	0,000341093	1,07E+100	1,26E-114
$m_{A2,bruta}$	761,22		g	B	Normal	1	2,9262E-02	-1,7591E-02	0,000514748	9,00E+99	7,80E-114
$C_{calib}$	0,0	2,9262E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,029826341	-1,7591E-02	0,000524671	9,70E+99	7,81E-114
$m_{A2,tara}$	404,08		g	B	Normal	1	0,01760852	1,7591E-02	0,000309749	9,00E+99	1,02E-114
$C_{calib}$	0,0	1,7609E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,018530875	1,7591E-02	0,000325974	1,09E+100	1,03E-114
$m_{A3,bruta}$	719,98		g	B	Normal	1	2,7984E-02	-1,7591E-02	0,00049226	9,00E+99	6,52E-114
$C_{calib}$	0,0	2,7984E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,028573197	-1,7591E-02	0,000502627	9,76E+99	6,54E-114
$m_{A3,tara}$	400,13		g	B	Normal	1	0,017470339	1,7591E-02	0,000307318	9,00E+99	9,91E-115
$C_{calib}$	0,0	1,7470E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,018399622	1,7591E-02	0,000323665	1,09E+100	1,00E-114
$m_{A4,bruta}$	706,88		g	B	Normal	1	2,7575E-02	-1,7591E-02	0,000485063	9,00E+99	6,15E-114
$C_{calib}$	0,0	2,7575E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,028172666	-1,7591E-02	0,000495582	9,79E+99	6,16E-114
$m_{A4,tara}$	369,80		g	B	Normal	1	0,016400062	1,7591E-02	0,000288491	9,00E+99	7,70E-115
$C_{calib}$	0,0	1,6400E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,017386644	1,7591E-02	0,000305846	1,12E+100	7,81E-115
$m_{A5,bruta}$	727,45		g	B	Normal	1	2,8216E-02	-1,7591E-02	0,000496352	9,00E+99	6,74E-114
$C_{calib}$	0,0	2,8216E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,028801052	-1,7591E-02	0,000506635	9,75E+99	6,76E-114
$m_{A5,tara}$	430,52		g	B	Normal	1	0,018526726	1,7591E-02	0,000325901	9,00E+99	1,25E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8527E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,019405487	1,7591E-02	0,000341359	1,07E+100	1,27E-114
$m_{A6,bruta}$	809,53		g	B	Normal	1	3,0742E-02	-1,7591E-02	0,000540787	9,00E+99	9,50E-114
$C_{calib}$	0,0	3,0742E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,031279918	-1,7591E-02	0,000550241	9,63E+99	9,51E-114
$m_{A6,tara}$	428,43		g	B	Normal	1	0,01845456	1,7591E-02	0,000324632	9,00E+99	1,23E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8455E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,019336601	1,7591E-02	0,000340148	1,07E+100	1,26E-114
$m_{A7,bruta}$	797,79		g	B	Normal	1	3,0384E-02	-1,7591E-02	0,000534488	9,00E+99	9,07E-114
$C_{calib}$	0,0	3,0384E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,030928065	-1,7591E-02	0,000544051	9,65E+99	9,08E-114
$m_{A7,tara}$	441,06		g	B	Normal	1	0,01889618	1,7591E-02	0,000332285	9,00E+99	1,35E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8890E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,01975224	1,7591E-02	0,000347459	1,07E+100	1,37E-114
$m_{A8,bruta}$	790,78		g	B	Normal	1	3,0170E-02	-1,7591E-02	0,000530718	9,00E+99	8,81E-114
$C_{calib}$	0,0	3,0170E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,030717552	-1,7591E-02	0,000540348	9,66E+99	8,83E-114
$m_{A8,tara}$	424,19		g	B	Normal	1	0,018307941	1,7591E-02	0,000322053	9,00E+99	1,20E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8308E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,019196719	1,7591E-02	0,000337687	1,08E+100	1,21E-114
$m_{A9,bruta}$	827,48		g	B	Normal	1	3,1288E-02	-1,7591E-02	0,000550383	9,00E+99	1,02E-113
$C_{calib}$	0,0	3,1288E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,031816209	-1,7591E-02	0,000559675	9,61E+99	1,02E-113
$m_{A9,tara}$	414,61		g	B	Normal	1	0,017975589	1,7591E-02	0,000316206	9,00E+99	1,11E-114
$C_{calib}$	0,0	1,7976E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,01888002	1,7591E-02	0,000332116	1,08E+100	1,12E-114
$m_{A10,bruta}$	800,59		g	B	Normal	1	3,0470E-02	-1,7591E-02	0,000535992	9,00E+99	9,17E-114
$C_{calib}$	0,0	3,0470E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,031012062	-1,7591E-02	0,000545529	9,65E+99	9,18E-114
$m_{A10,tara}$	440,18		g	B	Normal	1	0,018859386	1,7591E-02	0,000331753	9,00E+99	1,35E-114
$C_{calib}$	0,0	1,8859E-02	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$C_{resol}$	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,01972333	1,7591E-02	0,00034695	1,07E+100	1,36E-114
$m_{sed,bruta}$	47,1364		g	B	Normal	1	4,43498E-05	288,2592	0,01278423	9,00E+99	2,97E-108
$C_{calib}$	0,0	4,4350E-05	g	B	Retangular	1,732051	5,7735E-05	288,2592	0,016642653	9,00E+99	8,52E-108
$C_{resol}$	0,0	0,0001	g	B	Retangular	1,732051	7,28027E-05	288,2592	0,020986053	1,69E+100	1,15E-107
$m_{sed,tara}$	46,9247		g	B	Normal	1	4,42493E-05	-288,2592	0,012755281	9,00E+99	2,94E-108
$C_{calib}$	0,0	4,4249E-05	g	B	Retangular	1,732051	5,7735E-05	-288,2592	0,016642653	9,00E+99	8,52E-108
$C_{resol}$	0,0	0,0001	g	B	Retangular	1,732051	7,27416E-05	-288,2592	0,020968431	1,69E+100	1,15E-107
$f_c$	1,00		g	B	Normal	1	0,0057735	61,0245	0,35232496	9,00E+99	1,71E-102
$C_{resol}$	1,0000	0,01	mg/L/(mg/kg)	B	Retangular	1,732051	0,0057735	61,0245	0,35232496	9,00E+99	1,71E-102
$C_p$	0,000	1,9441	mg/kg	A	Normal	1	1,944142601	1	1,944142601	6,00E+00	2,38E+00
<b>Soma</b>											2,38E+00
											1,97603
Grandeza	Valor	Incerteza	Graus de liberdade	Probabilidade de	Fator de abrangência	Incerteza	Incerteza	Incerteza	Incerteza	Incerteza	Incerteza
Valor nominal	Estimado	padrão	efetivos	abrangência		expandida	relativa %	relativa %	relativa %	relativa %	relativa %
$Y$	$y$	$u_c(y)$	$v_{ef}$	$P / \%$	$k$	$U(y)$	RSD = CV	RSD = CV	RSD = CV	RSD = CV	RSD = CV
mg/kg	61,0245	1,976033	6,40E+00	95	2,4469	4,8352	3,2381	7,9233	3,2381	7,9233	7,9233



**Figura 2.** Contribuições para a incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão determinada pelo método de filtração para a amostra coletada na estação Cipó-BA em 29/07/2013. A contribuição para a massa da amostra,  $m_A$ , é a contribuição total das vinte pesagens correspondente às dez pesagens de massa bruta e às dez pesagens de massa tara

**Tabela 4.** Forma metrologicamente correta de relatar os valores da concentração de sedimento em suspensão considerando sua incerteza padrão de medição. A incerteza expandida para uma probabilidade de abrangência de 95% pode ser estimada como dobro da incerteza padrão

Código da estação	Nome da estação	Data de coleta	$C_{SS} \pm u_c(C_{SS}) / \text{mg/L}$	CV / %
40710000	Belo Vale	24/07/2013	$17,5 \pm 1,7$	9,7
45298000	Carinhanha	09/06/2013	$32,0 \pm 1,7$	5,3
34060000	Ribeiro Gonçalves	10/06/2013	$55,6 \pm 1,9$	3,4
50540000	Cipó-BA	29/07/2013	$61,0 \pm 2,0$	3,3
66450001	Rondonópolis	02/07/2013	$70,9 \pm 2,1$	3,0
15250000	Guajará-Mirim	26/06/2013	$121,4 \pm 2,8$	2,3
66470000	São José do Boriréu	07/06/2013	$351,8 \pm 9,7$	2,8

Nota: CV – coeficientes de variação ou incertezas relativas. Amostras de sedimento em suspensão provenientes da operação da Rede Hidrometeorológica Nacional administrada pela Agência Nacional das Águas. As análises foram realizadas no LAMIN-BH da CPRM em Belo Horizonte. As subamostras coletadas na estação Cipó-BA foram acondicionadas e encaminhadas ao laboratório nas garrafas de coleta separadamente e as demais amostras as subamostras foram reunidas em um galão. Todos os resultados de incertezas nesta tabela foram obtidos usando os dados das fontes de incerteza, apresentadas neste artigo.

Considerando os cálculos das estimativas das incertezas padrão combinadas para a concentração de sedimento em suspensão, obtidas neste trabalho, verifica-se que a contribuição para a incerteza padrão combinada do mensurando devida à incerteza de precisão intermediária é mais que quatro vezes maior que todas as demais contribuições. Este resultado demonstra que para uma estimação, aproximadamente adequada da incerteza do mensurando, basta considerar esta fonte de incerteza. Em geral, a única fonte de incerteza que contribui mais que a incerteza de precisão intermediária, para a incerteza padrão combinada do resultado analítico, é a incerteza de amostragem.<sup>7</sup> A amostragem, em geral, não é responsabilidade do laboratório químico e sua incerteza é, quando possível, de difícil determinação, sendo na grande maioria das vezes desconhecida. Desta forma, as incertezas das balanças calibradas são desprezíveis para esse ensaio, assim como para a maioria dos ensaios químicos. No entanto, continua necessária a calibração das balanças, para permitir eventuais correções para erros sistemáticos significativos e para garantir a rastreabilidade e comparabilidade do resultado da medição.

Uma vez que a precisão intermediária dada pela Equação 9 é de longe a maior fonte de incerteza, ela sozinha pode ser usada para uma estimação aproximada da incerteza padrão combinada de 1,6 a 11 mg/L para amostras fluviais com concentração de sedimento em suspensão de, respectivamente, 10 a 400 mg/L. Essas incertezas correspondem a  $CV_s$  de 16 e 2,7 %, respectivamente. Esse resultado, juntamente com os exemplos apresentados na Tabela 4, demonstram que não se justifica apresentar o resultado da concentração de sedimento em suspensão até aproximadamente 400 mg/L, determinada pelo procedimento analítico gravimétrico<sup>19</sup> com mais de quatro algarismos significativos. Essa recomendação continua válida se o resultado for apresentado acompanhado de sua incerteza expandida.

Uma importante aplicação da concentração de sedimento em suspensão é o cálculo da descarga sólida do rio, uma vez que é um dos parâmetros determinantes para estimar a vida útil e a viabilidade econômica de uma hidroelétrica. Na § 11 no material suplementar MS1 é apresentado o cálculo da descarga sólida e de sua incerteza de medição. Essa última, por sua vez, determina a incerteza na estimação da vida útil de uma hidroelétrica e assim os riscos na tomada de decisão de sua viabilidade econômica. Essas incertezas por sua vez, não somente contextualizam a aplicabilidade da medição da concentração de sedimento em suspensão, como são determinantes para estabelecer se o seu uso pretendido foi atingido, uma vez que uma análise da viabilidade econômica do empreendimento de uma barragem, certamente determinará a incerteza alvo na estimação de sua vida útil, o que determinará a incerteza alvo da determinação da concentração de sedimento em suspensão.

A Agencia Nacional de Águas – ANA apresenta em seu documento “Orientações para Elaboração do Relatório Anual” um modelo para laudo de análise da concentração de sedimento em suspensão no qual a incerteza padrão combinada é indicada como parâmetro metrológico para relatar a incerteza dessas medições.<sup>35</sup>

### 3.3. A incerteza expandida

A incerteza padrão do mensurando é reconhecida pela “Recomendação INC-1 (1980) do Grupo de Trabalho sobre a Declaração de Incertezas, que foi convocado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM, sob solicitação da Comissão Internacional de Pesos e Medidas – CIPM”<sup>5</sup> como o parâmetro metrológico fundamental para expressar a incerteza de medição. Nessa recomendação lê-se: “A *incerteza combinada deve ser caracterizada pelo valor numérico obtido aplicando-se o método usual para a combinação de variâncias. A incerteza*

combinada e seus componentes devem ser expressos na forma de “desvios padrão” (ver na § 0.7 alínea 4 da introdução do GUM<sup>5</sup>). Na § 6.3 do GUM<sup>5</sup> também se lê: “De fato, na segunda de suas recomendações, o CIPM solicitou que o que agora é designado de incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  fosse usado por todos os participantes no fornecimento de resultados de todas as comparações internacionais ou outros trabalhos feitos sob os auspícios do CIPM e dos seus Comitês Consultivos” (ver também a § A.3 do Anexo A do GUM<sup>5</sup>). No entanto, para a acreditação de um laboratório pela norma ABNTNBR ISO/IEC 17025, os órgãos acreditadores costumam exigir que o resultado da medição seja acompanhado de sua incerteza expandida, embora essa exigência não seja nem mesmo requisito obrigatório dessa norma, a qual nem mesmo especifica como a incerteza de medição deva ser calculada.

Como discutido detalhadamente na § 12 no material suplementar MS1, o cálculo da incerteza expandida não é único, e principalmente não agrega ao resultado da medição nenhuma informação adicional que já não esteja incluída na incerteza padrão do mensurando. Pelo contrário, esse cálculo agrega mais hipótese de trabalho, raramente verificada estatisticamente. Assim, a forma mais comumente encontrada para esse cálculo é aquela da simples multiplicação da incerteza padrão do mensurando pelo “fator de abrangência” (§ 2.38 do VIM<sup>1,2</sup>) 1,96 ou, por aproximação, pela multiplicação por 2,<sup>8,12,14-16</sup> assumindo implicitamente como hipótese de trabalho a obediência do valor medido do mensurando à distribuição normal. A § 12 no material suplementar MS1 também apresenta o cálculo da incerteza expandida recomendado no GUM,<sup>5</sup> fazendo o uso da equação de Welch-Satterthwaite (Equação 38S ou Equação G.2a ou Equação G.2b da § G.4 do GUM<sup>5</sup>) para se calcular o grau de liberdade efetivo, e a partir desse valor obter o fator de abrangência usando-se uma tabela de pontos percentuais de  $t$  de Student.<sup>7,9,10,17,26</sup>

Como também discutido na § 12 no material suplementar MS1, a única forma

para se calcular uma incerteza expandida estatisticamente consistente e independente da distribuição de probabilidade obedecida pelo valor medido do mensurando, e com uma probabilidade de abrangência no mínimo igual àquela declarada, é utilizando a desigualdade de Chebyshev.<sup>33</sup> No entanto esse procedimento leva a altos valores para a incerteza expandida assim estimada.

Finalmente, entendemos que, uma vez que somente o usuário do resultado analítico pode determinar o risco aceitável em uma tomada de decisão com base nesse resultado, envolvendo aqui tanto o risco do produtor (erro do Tipo I) quanto o do comprador (erro Tipo II),<sup>7,9,29,30,33,34</sup> então cabe a ele, e não ao laboratório, decidir qual a probabilidade de abrangência deverá ser usada para cálculo da incerteza expandida. O que, evidentemente, pode contar com o subsídio técnico-científico do corpo técnico do laboratório e deveria ser acordado e explicitamente incluído na contratação do ensaio ao laboratório. Ressalte-se que a única forma de se reduzir simultaneamente os riscos do vendedor e do consumidor é pela redução da incerteza de medição.<sup>9</sup>

#### 4. Conclusão

Considerando os resultados das estimativas das incertezas padrão combinada, para a concentração de sedimento em suspensão obtidas neste trabalho, pode-se verificar que a incerteza da precisão intermediária é a fonte de maior contribuição para a incerteza do mensurando e que a estimação da incerteza do mensurando em questão pode até, em uma estimação simplificada da incerteza do mensurando, considerar somente esta fonte de incerteza, uma vez que as demais contribuem com menos de um terço da fonte de maior contribuição.

Somente de posse de uma estimativa da incerteza de medição, podemos relatar o resultado da medição com o devido número de algarismos significativos, o qual deve ser,

de acordo com as incertezas estimadas nesse trabalho, de no máximo quatro algarismos significativos para concentrações de sedimento em suspensão até 400 mg/L.

O processo de estimação da incerteza para o ensaio de determinação da concentração de sedimento em suspensão, pelo método de filtração, nos permitiu uma análise crítica do procedimento analítico, indicando as ações que podem levar a uma melhoria contínua da qualidade metrológica desse resultado de medição, assim como de uma avaliação da relação custo-benefício dessas ações. Portanto, é de suma importância que os laboratórios que utilizam esse ensaio, promovam o treinamento exaustivo de seus analistas autorizados a realizar essas análises, com vistas a reduzir ao máximo a incerteza de precisão intermediária do laboratório. Nesse sentido, recomenda-se o treinamento na correta utilização das balanças e, principalmente, no preparo do meio filtrante, no procedimento de filtragem e nos procedimentos de secagem e resfriamento dos sedimentos filtrados, obedecendo, o mais estritamente possível, às temperaturas e aos tempos determinados para esses procedimentos. Esse é um importante produto do procedimento de estimação da incerteza para um laboratório engajado em garantir a qualidade de seus serviços e em atender às necessidades dos clientes.

Por fim, tão importante quanto à incerteza de medição para avaliação objetiva do resultado de medição de um mensurando, é o conhecimento dos componentes considerados para a estimação de sua incerteza. A falta de contabilização de fontes de incerteza significativas pode levar a uma subestimação da incerteza padrão combinada e induzir a tomadas de decisão com altos riscos.

As discussões feitas nesse trabalho e em seu material suplementar mostram o quanto é imprescindível um conhecimento mínimo dos conceitos metrológicos e estatísticos para a avaliação da qualidade metrológica de uma medição. Assim como, não obstante o

caráter puramente técnico do procedimento de cálculo de incerteza, ele não é um procedimento trivial, necessitando ainda maior atenção quando da formação do profissional em química.

## Material Suplementar

---

O material suplementar MS1 apresenta algumas discussões, demonstrações de equações matemáticas, figuras e tabelas que complementam esse trabalho, assim como os cálculos da incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão e da descarga sólida. O material suplementar MS2 contém um arquivo de EXCEL<sup>®</sup> com a planilha que calcula a incerteza de medição. Os materiais suplementares MS3, MS4, MS5 e MS6 apresentam os certificados de calibração das balanças usadas nos experimentos considerados no artigo e informações metrológicas do ecobatímetro. Desses documentos foram extraídos dados usados no cálculo de incerteza apresentado nesse trabalho. Esses materiais suplementares estão disponíveis em <http://rvq.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF ou XLSX, com acesso livre.

## Agradecimentos

---

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG, Edital No 006/2005 Programa “Gestão Tecnológica em Recursos Hídricos”, Apoio à Padronização de Metodologias e Técnicas no Tratamento das Informações para a Gestão de Recursos Hídricos.

## Referências Bibliográficas



<sup>1</sup> Instituto Nacional de Metrologia Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados* (VIM 2012). 1ª edição luso-brasileira, INMETRO: Duque de Caxias, RJ, 2012. Traduzido de: International Vocabulary of Metrology: basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012, 3rd. ed., INMETRO: Duque de Caxias, RJ, 2012. [Link]

<sup>2</sup> JCGM (BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML), JCGM 200:2012; *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms* (VIM), 2008 version with minor corrections, 3a. ed., BIPM: Sèvres, 2008. [Link]

<sup>3</sup> Magnusson, B.; Örnemark, U. (eds.); *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2a. ed., EURACHEM: Leoben, 2014. [Link]

<sup>4</sup> Sítio da União Internacional de Química pura e Aplicada - IUPAC. Disponível em: <[http://iupac.org/publications/analytical\\_compilium/](http://iupac.org/publications/analytical_compilium/)>. Acesso em: 15 julho 2015.

<sup>5</sup> a) Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008*, 1ª edição brasileira da 1ª Edição do BIPM de 2008: Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, RJ, 2012. [Link]

b) Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Avaliação de dados de medição – Uma introdução ao “Guia para a expressão de incerteza em medição” e a documentos correlatos*, Primeira edição brasileira do INTROGUM 2009, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, RJ, 2014. [Link]

<sup>6</sup> Ellison, S. L. R.; Rosslein, M.; Williams, A., eds.; *EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3a. ed., EURACHEM: Leoben, 2012. [Link]

<sup>7</sup> Pereira, M. C.; Magalhães, W. F.; *Manual de Garantia da Qualidade Analítica – Resíduos e*

*Contaminantes em Alimentos*, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Defesa Agropecuária, MAPA/ACS: Brasília: 2011. [Link]

Acompanha uma planilha EXCEL<sup>®</sup> de cálculo de incerteza elaborada por WFM para análise de metal por absorção atômica semelhante àquela apresentada nesse trabalho. [Link]

<sup>8</sup> Alves, A. B.; Silva, M. G.; Carvalho, P. R. N.; Vissotto, L. C.; Bragagnolo, N. Validação e estimativa da incerteza de método para análise de licopeno e β-caroteno em polpa de tomate por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova* **2010**, *33*, 1962. [CrossRef]

<sup>9</sup> Carvalho, K. L.; Gonçalves, G. A. A.; Lopes, A. L.; Santos, E. A.; Vargas, E. A.; Magalhães, W. F. Modelling uncertainty estimation for the determination of aflatoxin M1 in milk by visual and densitometric thin-layer chromatography with immunoaffinity column clean-up. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2012**, *29*, 679. [CrossRef] [PubMed]

<sup>10</sup> Moura, L. G. M.; Rolemberg, M. P.; Ramos, A. C. S.; Santos, M. F.; Zilio, E. L. Avaliação das incertezas associadas à determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de petróleo. *Química Nova* **2011**, *34*, 226. [CrossRef] A equação (5) dessa referência está errada após o sinal  $\equiv$ . A equação correta é:  $u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$ .

<sup>11</sup> Oliveira, E. C.; Aguiar, P. F. Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural. *Química Nova* **2009**, *32*, 1655. [CrossRef]

<sup>12</sup> Campino de la Cruz, M. H.; Rodrigues, J. M.; Couto, P. R. G.; Cunha, V. S.; Bremser, W. Estimativa da incerteza de medição em análise cromatográfica: abordagem sobre a quantificação de carbamato de etila em cachaça. *Química Nova* **2010**, *33*, 1578. [CrossRef]

<sup>13</sup> Batista, B. L.; Rodrigues, J. L.; Tormen, L.; Curtius, A. J.; Barbosa Jr., F. Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population based on q-ICP-MS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1406. [CrossRef]

- <sup>14</sup> Franklin, R. L.; Bevilacqua, J. E.; Favaro, D. I. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. *Química Nova* **2012**, *35*, 45. [[Link](#)]
- <sup>15</sup> Maia, P. M. S.; Cunha, A. L. M. C.; Marques, F. F. C.; Aucelio, R. Q. Room-temperature phosphorimetry for the determination of trace contaminations of camptothecin in anticancer drugs. *Microchemical Journal* **2010**, *1*, 108. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Dash, K.; Venkateswarlu, G.; Thangavel, S.; Rao, S. V.; Chaurasia, S. C. Ultraviolet photolysis assisted mineralization and determination of trace levels of Cr, Cd, Cu, Sn, and Pb in isosulfan blue by ICP-MS. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 312. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P. Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de  $\epsilon$ -caprolactama com determinação por CG-DIC. *Química Nova* **2012**, *35*, 1664. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Magalhães, W. F.; Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P. Comentários sobre o trabalho 'Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de  $\epsilon$ -caprolactama com determinação por CG-DIC'. *Química Nova* **2014**, *37*, 1732. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Guy, H. P.; *Laboratory theory and methods for sediment analysis*, Chapter C1, Book 5 Laboratory analysis, United States Geological Survey – USGS, United States Government printing office: Washington, 1969.
- <sup>20</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas; *ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*. Versão corrigida 2:2006, Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, 2005. [[Link](#)]
- <sup>21</sup> Carvalho, N. O.; *Hidrossedimentologia: Prática*, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Eletrobrás: Rio de Janeiro, 1994.
- <sup>22</sup> Yang, C. T.; *Sediment transport: theory and practice*, McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering, McGraw Hill: New York, 1996.
- <sup>23</sup> Knott, J. M.; Glysson, G. D.; Malo, B. A.; Schroder, L. J.; *Quality assurance plan for the collection and processing of sediment data*, USGS/Water Resources Division, Open-File Report 92-499: Denver, 1993.
- <sup>24</sup> Edwards, T. K.; Glysson, G. D.; *Field methods for measurement of fluvial sediment*, Book 3, Chapter C2, USGS: Reston, 1999.
- <sup>25</sup> American Public Health Association– APHA, American Water Works Association Water Environmental Federal; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed, APHA: Washington, 1998.
- <sup>26</sup> Drolc, A.; Pintar, A. Method validation and measurement uncertainty evaluation for measurement of mass concentration of organic acids in fermentation broths by using ion chromatography. *Accreditation and Quality Assurance* **2012**, *17*, 323. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Exemplos de Estimativa de Incerteza de Medição Ensaio Químico*, DOC-CGCRE-019 Revisão 03, agosto 2013, INMETRO, Coordenação Geral de Acreditação - CGCRE: Duque de Caxias, RJ, 2013. [[Link](#)]
- <sup>28</sup> Helene, O.; *Método dos Mínimos Quadrados com Formalismo Matricial*, 2a. ed., Editora Livraria da Física: São Paulo, 2012. [[Link](#)]
- <sup>29</sup> Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics - Part A*, Elsevier: Amsterdam, 1997.
- <sup>30</sup> Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th edition, Pearson Education, Prentice Hall: London, New York, 2005.
- <sup>31</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5a. ed., Bookman Companhia Editora: Porto alegre, 2002.
- <sup>32</sup> Lira, I.; *Evaluating The Measurement Uncertainty, Fundamentals and practical Guidance*, Institute of Physics: Bristol, 2002
- <sup>33</sup> Hines, W. W.; Montgomery, D. C.; Goldsman, D. M.; Borror, C. M.; *Probabilidade e Estatística na engenharia*,

Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2006.

<sup>34</sup> Ellison, S. L. R.; Barwick, V. J.; Farrant, T. J. D.; *Practical Statistics for the Analytical Scientist – A Bench Guide*, RSC Publishing: Cambridge, 2009.

<sup>35</sup> Agência Nacional de Águas (ANA); Superintendência de Gestão da Rede Hidrometeorológica – SGH; *Orientações para Elaboração do Relatório Anual*, ANA, SGH: Brasília 2013.