



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**FRANCISCO GILDEON ROCHA DA SILVA JUNIOR**

**UM ESTUDO APLICADO DA CARTA DE CONTROLE E INCERTEZA DE MEDIÇÃO**

**FORTALEZA**

**2023**

FRANCISCO GILDEON ROCHA DA SILVA JUNIOR

UM ESTUDO APLICADO DA CARTA DE CONTROLE E INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gisele Simone Lopes.  
Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S58e Silva Junior, Francisco Gildeon Rocha da.  
Um estudo aplicado da carta de controle e incerteza de medição / Francisco Gildeon Rocha da Silva Junior. – 2023.  
67 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes.

Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

1. Cartas de controle. 2. Incerteza de medição. 3. ISO 17025. I. Título.

CDD 540

---

FRANCISCO GILDEON ROCHA DA SILVA JUNIOR

UM ESTUDO APLICADO DA CARTA DE CONTROLE E INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gisele Simone Lopes (Orientadora Pedagógica)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alcineia Conceição Oliveira (Examinadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Gildeon e Socorro.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, irmãos e demais familiares pelo apoio durante a minha graduação.

A professora Gisele Simone Lopes e ao doutor Ari Clecius Alves de Lima por aceitarem a me orientar nessa tese de conclusão de curso.

A professora Alcineia Conceição por aceitar a participar da banca examinadora, e pelos ensinamentos na disciplina prática de físico-química.

Ao NUTEC pela disponibilização do laboratório e equipamento que contribuíram na execução desse trabalho.

Aos colegas do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE) que de alguma forma colaboraram e auxiliaram.

Aos colegas que fiz durante a graduação pela companhia e conhecimento compartilhado.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.” (Friedrich Nietzsche).

## RESUMO

O mercado atual exige que as empresas melhorem a qualidade dos serviços prestados ao cliente. Alguns dos requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios incluem a avaliação da incerteza de medição bem como a garantia da conformidade do equipamento de medição. Diante disso, fez-se o uso de cartas de controle do tipo média e amplitude para monitorar a balança analítica, medidor de pH e os ensaios de sulfato e nitrato. Além disso, investigou-se as principais fontes que contribuem para a incerteza de medição. Adotou-se os procedimentos recomendados nos guias da Eurachem, GUM e ISOBudget. De acordo com as cartas de controle, a balança analítica opera corretamente até a faixa de 50 gramas, visto que há evidências de perda do desempenho a partir de 100 gramas. O medidor de pH está fora de controle para as três faixas de pH estudada, necessitando de uma ação corretiva do laboratório. O ensaio de sulfato está inadequado devido ao fato de que os valores obtidos do material de referência interno não seguem uma distribuição normal, comprovado pelo teste de Shapiro-Wilk cujo o valor de  $p < 0,05$ . O ensaio de nitrato apresentou ser apropriado, uma vez que os pontos amostrais obtidos estão dentro dos limites de controle. A repetibilidade e reprodutibilidade foram as principais fontes que contribuem para a incerteza de medição em todos os equipamentos e ensaios estudados.

**Palavras-chave:** cartas de controle; incerteza de medição; ISO 17025.



## ABSTRACT

The current market requires companies to improve the quality of services provided to the customer. Some general requirements for the competence of testing laboratories include the assessment of measurement uncertainty as well as ensuring the conformity of measuring equipment. Therefore, mean and amplitude control charts were used to monitor the analytical balance, pH meter, and sulfate and nitrate tests. Furthermore, the main sources that contribute to measurement uncertainty were investigated. The procedures recommended in the Eurachem, GUM, and ISO Budget guides were adopted. According to the control charts, the analytical balance operates correctly up to the 50-gram range, as there is evidence of loss of performance from 100 grams onward. The pH meter is out of control for the three pH ranges studied, requiring corrective action from the laboratory. The sulfate test is inadequate because the values obtained from the internal reference material do not follow a normal distribution, proven by the Shapiro-Wilk test whose p-value  $< 0.05$ . The nitrate test proved to be appropriate since the sample points obtained were within the control limits. Repeatability and reproducibility were the main sources contributing to measurement uncertainty in all equipment and tests studied.

**Keywords:** control charts; measurement uncertainty; ISO 17025.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura hierárquica de rastreabilidade .....	20
Figura 2	– Tipos de distribuição de probabilidade com seu respectivo divisor .....	23
Figura 3	– Distribuição de probabilidade para um fator de abrangência $k$ igual a 2 .....	25
Figura 4	– Exemplo de cartas de controle (a) sob controle estatístico (b) fora de controle estatístico .....	26
Figura 5	– Regras de Western Electric utilizadas na detecção de padrões não aleatórios..	27
Figura 6	– Reação de nitrato do salicilato de sódio .....	31
Figura 7	– Fluxograma da metodologia utilizada para o cálculo da incerteza de medição	32
Figura 8	– Fluxograma do planejamento para a criação das cartas de controle .....	33
Figura 9	– Balança Analítica medindo o peso padrão de 1,0000 g .....	34
Figura 10	– Diagrama de causa e efeito para as leituras efetuadas na balança analítica .....	35
Figura 11	– Espectrofotômetro UV-VIS utilizado nos ensaios de sulfato e nitrato .....	36
Figura 12	– Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de sulfato .....	37
Figura 13	– Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de nitrato .....	40
Figura 14	– Diagrama de causa e efeito para as leituras efetuadas no medidor de pH .....	41
Figura 15	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 1,0000 g .....	42
Figura 16	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 2,0000 g .....	42
Figura 17	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 5,0000 g .....	43
Figura 18	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 10,0000 g .....	43
Figura 19	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 20,0000 g .....	43
Figura 20	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 50,0000 g .....	44
Figura 21	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 100,0000 g.....	44
Figura 22	– Carta de controle $\bar{X}$ e R para peso padrão de 150,0000 g.....	44
Figura 23	– Contribuição de cada fonte de incerteza para os pesos padrão .....	47

Figura 24 – Carta de controle $\bar{X}$ e R para o padrão de pH 4,01 .....	48
Figura 25 – Carta de controle $\bar{X}$ e R para o padrão de pH 7,00.....	48
Figura 26 – Carta de controle $\bar{X}$ e R para o padrão de pH 10,01 .....	49
Figura 27 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 4,00.....	51
Figura 28 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 7,00.....	51
Figura 29 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 10,01.....	52
Figura 30 – Curva de calibração do ensaio de sulfato .....	52
Figura 31 – Curva de calibração do ensaio de nitrato .....	53
Figura 32 – Carta de controle $\bar{X}$ e R para o ensaio de sulfato .....	53
Figura 33 – Teste de normalidade para o ensaio de sulfato .....	54
Figura 34 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de sulfato.....	57
Figura 35 – Carta de controle $\bar{X}$ e R para o ensaio de nitrato .....	58
Figura 36 – Teste de normalidade para o ensaio de nitrato.....	59
Figura 37 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de nitrato.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valor do fator de abrangência $k$ para um dado intervalo de confiança $p$ , para uma distribuição normal .....	24
Tabela 2 – Dados da incerteza de medição para o peso padrão de 1,0000 g .....	45
Tabela 3 – Valores da incerteza de medição para os pesos padrões .....	46
Tabela 4 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 4,00 .....	50
Tabela 5 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 7,00 .....	50
Tabela 6 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 10,01.....	50
Tabela 7 – Valores de incerteza da massa dos elementos no ensaio de sulfato.....	56
Tabela 8 – Dados da incerteza para o preparo do padrão de sulfato .....	57
Tabela 9 – Dados da incerteza de medição para o ensaio de sulfato .....	57
Tabela 10 – Valores da incerteza da massa dos elementos no ensaio de nitrato .....	60
Tabela 11 – Dados da incerteza para o preparo do padrão de nitrato .....	60
Tabela 12 – Dados da incerteza de medição para o ensaio de nitrato .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CEP	Controle Estatístico de Processo
CIPM	Comitê Internacional de Pesos e Medidas
COEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LARSE	Laboratório de Resíduo Sólido e Efluente
LC	Linha Central
LIC	Linha Inferior de Controle
LSC	Linha Superior de Controle
MRC	Material de Referência Certificado
MRI	Material de Referência Interno
MS	Ministério da Saúde
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon Nitrato
NUTEC	Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará
pH	Potencial Hidrogeniônico
SI	Sistema Internacional de Unidades
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Íon Sulfato
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{x}$	média amostral
$a$	contribuinte de incerteza
$g$	grama
$k$	fator de abrangência
$\text{mg.L}^{-1}$	miligrama por litro
$\text{nm}$	nanômetro
$p$	intervalo de confiança
$R$	carta de controle para amplitude
$u$	desvio padrão (da incerteza)
$U$	incerteza expandida
$u_c$	incerteza combinada
$\bar{X}$	carta de controle para média
$\sigma$	desvio padrão (da distribuição de probabilidade)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	17
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	17
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>Utilização da ABNT ISO/IEC 17025:2017</b> .....	18
<b>3.1.1</b>	<i>Calibração dos equipamentos</i> .....	18
<b>3.1.2</b>	<i>Rastreabilidade metrológica</i> .....	19
<b>3.1.3</b>	<i>Avaliação da incerteza de medição</i> .....	20
<b>3.1.3.1</b>	<i>Especificação do mensurando</i> .....	21
<b>3.1.3.2</b>	<i>Identificação das fontes de incerteza</i> .....	21
<b>3.1.3.3</b>	<i>Quantificação da magnitude dos componentes de incerteza</i> .....	22
<b>3.1.3.4</b>	<i>Caracterização das fontes de incerteza</i> .....	22
<b>3.1.3.5</b>	<i>Conversão das fontes de incerteza em desvio padrão</i> .....	23
<b>3.1.3.6</b>	<i>Cálculo da incerteza combinada</i> .....	24
<b>3.1.3.7</b>	<i>Cálculo da incerteza expandida</i> .....	24
<b>3.2</b>	<b>Cartas de controle</b> .....	25
<b>3.2.1</b>	<i>Interpretação das cartas de controle</i> .....	27
<b>3.3</b>	<b>Balança Analítica</b> .....	28
<b>3.4</b>	<b>Parâmetros analisados</b> .....	28
<b>3.4.1</b>	<i>Potencial hidrogeniônico (pH)</i> .....	28
<b>3.4.2</b>	<i>Íon Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</i> .....	29
<b>3.4.3</b>	<i>Íon Nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</i> .....	30
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	32
<b>4.1</b>	<b>Balança analítica</b> .....	33
<b>4.1.1</b>	<i>Fontes de incerteza na balança analítica</i> .....	34
<b>4.2</b>	<b>Determinação de Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b> .....	35
<b>4.2.1</b>	<i>Preparo da solução estoque 100 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup></i> .....	35
<b>4.2.2</b>	<i>Preparo da solução ácido-sal</i> .....	36
<b>4.2.3</b>	<i>Preparo da curva de calibração</i> .....	36
<b>4.2.4</b>	<i>Procedimento</i> .....	36

4.2.5	<i>Fontes de incerteza no ensaio de <math>SO_4^{2-}</math></i> .....	37
4.3	<b>Determinação de Nitrato (<math>NO_3^-</math>)</b> .....	38
4.3.1	<i>Preparo da solução estoque 100 mg <math>NO_3^- L^{-1}</math></i> .....	38
4.3.2	<i>Preparo da solução de salicilato de sódio 0,5%</i> .....	38
4.3.3	<i>Preparo da solução de hidróxido de sódio com tartarato de sódio e potássio...</i> .....	38
4.3.4	<i>Preparo da curva de calibração</i> .....	39
4.3.5	<i>Procedimento</i> .....	39
4.3.6	<i>Fontes de incerteza no ensaio de <math>NO_3^-</math></i> .....	39
4.4	<b>pH</b> .....	40
4.4.1	<i>Procedimento</i> .....	40
4.4.2	<i>Fontes de incerteza na medida de pH</i> .....	41
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1	<b>Balança analítica</b> .....	42
5.1.1	<i>Cálculo da incerteza de medição</i> .....	45
5.2	<b>Medidor de pH</b> .....	48
5.2.1	<i>Cálculo da incerteza de medição</i> .....	50
5.3	<b>Curva de calibração</b> .....	52
5.4	<b>Ensaio de sulfato</b> .....	53
5.4.1	<i>Cálculo da incerteza de medição</i> .....	54
5.5	<b>Ensaio de nitrato</b> .....	58
5.5.1	<i>Cálculo da incerteza de medição</i> .....	59
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	62
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63
	<b>ANEXO A – ERROS MÁXIMOS PERMITIDOS DOS PESOS PADRÃO</b> .....	67



## 1 INTRODUÇÃO

O mercado atual exige que as empresas melhorem a qualidade dos serviços prestados ao cliente. Para garantir a qualidade e confiança dos resultados emitidos por um laboratório de ensaios químicos é necessário obter a acreditação da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

A acreditação de um laboratório é importante visto que, além da demonstração de competência técnica e resultados confiáveis, garante que o laboratório siga padrões estabelecidos nacional e internacionalmente. Além disso, certifica que o laboratório possua procedimentos adequados para rastrear a calibração dos equipamentos utilizados nos ensaios, bem como a rastreabilidade dos resultados (ABNT, 2017). Alguns dos requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios é a avaliação da incerteza de medição e a garantia da conformidade do equipamento.

É importante que o método para avaliar e expressar a incerteza seja uniforme, de forma que as medições realizadas possam ser comparadas entre países distintos. Em 1977, o Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) propôs a elaboração de um consenso mundial sobre a avaliação e expressão da incerteza de medição que fosse apropriadamente interpretado em praticamente todas as áreas. Isso originou o *guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM).

A incerteza de medição é um valor que expressa a faixa no qual o valor verdadeiro do mensurando está inserido (DÉSENFANT et al., 2006). Muitos fatores contribuem para a incerteza de medição, alguns destes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados de uma série de medições podendo ser caracterizados por desvios-padrão experimentais (GUM, 2008). A avaliação da incerteza não é uma tarefa puramente matemática, sendo necessário conhecimento detalhado da natureza do mensurando e do equipamento de medição. Não basta apenas indicar a incerteza de um resultado, é necessário uma compreensão, análise crítica e integridade de todos os fatores que contribuem para o respectivo valor.

De acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 o laboratório deve ter um procedimento de controle da qualidade para monitorar a validade dos ensaios realizados. Desta forma os dados obtidos devem ser registrados de maneira que as tendências possam ser detectadas e, se possível, corrigidas em tempo hábil. Este monitoramento pode ser realizado pelo uso de materiais de referência certificados (MRC) ou por meio de materiais de referência internos (MRI).

As cartas de controle são uma das ferramentas de gestão da qualidade mais utilizadas para avaliar o controle estatístico de processo (CEP) devido a simples compreensão e operação (MONTGOMERY, 2004). Os gráficos de controle mais comum são os gráficos de Shewhart, cujo princípio é baseado na inspeção visual dos pontos obtidos, a partir de uma série de medições os quais serão limitados por uma linha superior de controle (LSC) e uma linha inferior de controle (LIC), os pontos marcados devem se dispersar em torno a linha central (LC). Os gráficos mencionados podem ser utilizados em diferentes situações em um laboratório, por exemplo, para monitorar os resultados de um equipamento. Segundo Carbone et al (2003) a incerteza nem sempre afetará significativamente o gráfico de controle. Caso a magnitude seja baixa em relação à variabilidade do processo a ser controlado, o efeito pode ser desprezível.

Este trabalho visa realizar um estudo de caso dentre os diferentes tipos de equipamentos do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE) localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), com o intuito de verificar se os resultados dos ensaios realizados pelo laboratório estão em conformidade com a ISO 17025. Nesse sentido, o trabalho visa garantir que os procedimentos adotados sigam os requisitos para uma futura acreditação. Para essa avaliação, realizaram medições com material de referência certificado para o medidor de pH e a balança analítica, bem como os ensaios de nitrato e sulfato. Além disso, verificou-se as principais fontes que contribuem para as incertezas de medição desses equipamentos e ensaios.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Qualificar os resultados de medição dos equipamentos e ensaios do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Construir cartas de controle para uma série de pesos com intuito de avaliar os resultados de medição da balança analítica;
- Preparar cartas de controle para pH 4,01, 7,00 e 10,01 com propósito a se obter os resultados de medição do medidor de pH;
- Criar cartas de controle para qualificar o método de análise de sulfato utilizando um material de referência interno;
- Produzir cartas de controle para analisar o método de análise de nitrato utilizando um material de referência interno;
- Realizar a estimativa da incerteza de medição da balança analítica, medidor de pH, ensaios de sulfato e nitrato.

## **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **3.1 Utilização da ABNT ISO/IEC 17025:2017**

Na era da globalização, as indústrias e empresas almejam melhorar a qualidade de seus produtos para dominar o mercado competitivo. A confiabilidade, consiste na probabilidade de um equipamento ou produto funcionar durante o período especificado, é usada para medir a alta qualidade do produto (ASLAM; KHAN; ALBASSAM, 2018). Realizar o monitoramento de seus produtos e serviços evita que as empresas lidem com falhas imprevistas, as quais geram custos, perda de tempo e produção.

A ISO 17025 foi desenvolvida com o objetivo de promover a confiabilidade nos ensaios de laboratórios. Na referida norma constam informações e requisitos para que os laboratórios demonstrem que executam seus serviços com competência e gerem resultados válidos. A acreditação do laboratório a norma da ISO 17025 indica que existe controle de qualidade dos serviços prestados, seguindo corretamente as legislações e recomendações dos órgãos governamentais especializados. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) é o órgão responsável pela coordenação da acreditação laboratorial.

#### ***3.1.1 Calibração dos equipamentos***

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012, p. 27) a calibração é definida como:

Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação.

A calibração é um procedimento experimental, o qual verifica se os valores indicados pelo instrumento de medição se relacionam com os valores do mensurando (ALBERTAZZI, 2018). A calibração de instrumentos de medição é essencial para manter a confiabilidade metrológica ao longo do tempo. Este processo é crucial para criar testes de aceitação e investigar possíveis falhas no funcionamento do instrumento. Mesmo em

condições normais de uso, a qualidade de um instrumento de medição se degrada inevitavelmente devido ao desgaste. Portanto, as calibrações são rotineiramente realizadas para garantir a confiabilidade contínua das medições. O objetivo é verificar se o instrumento em uso pode fornecer resultados confiáveis, essenciais para decisões seguras e para preservar a qualidade de processos e produtos (INMETRO, 2012).

Em um processo de calibração são considerados diferentes fontes para se alcançar o resultado final. A definição do mensurando é crucial, exigindo conhecimento detalhado da natureza, incluso qualquer constituinte relevante e as entidades químicas envolvidas (VIM, 2012). As condições ambientais, o operador e o instrumento de medição também contribuem para o resultado de medição, e, portanto, não podem ser desconsiderados durante a calibração bem como durante o uso do instrumento em seu procedimento de rotina.

### ***3.1.2 Rastreabilidade metrológica***

A rastreabilidade refere-se à característica do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar vinculado a referências definidas, geralmente padrões nacionais ou internacionais, por meio de uma sequência ininterrupta de comparações, todas com incertezas estabelecidas (ALBERTAZZI, 2018).

De acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2017, p. 8), a rastreabilidade metrológica é definida como:

Propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência por meio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição.

O laboratório que deseja ser acreditado deve assegurar que os resultados de medição sejam rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI) por meio de calibração provida por um laboratório competente ou pelo uso de materiais de referência certificados com declaração de rastreabilidade metrológica ao SI (ABNT, 2017). Para medição de referência de rotina podem ser empregados materiais de referência interno (MRI); contudo, os métodos de preparo devem ser descritos como meio de fornecer resultados de medição adequados ao uso pretendido e assegurados por comparação adequada.

A rastreabilidade pode ser ilustrada por uma pirâmide que inclui uma cadeia de padrões, permitindo o rastreamento dos instrumentos de medição utilizados na indústria.

Figura 1 – Estrutura hierárquica de rastreabilidade



Fonte: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2012)

### 3.1.3 Avaliação da incerteza de medição

O Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012) define incerteza de medição como o parâmetro associado ao resultado da medição, o qual caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando. Para Désenfant e Priel (2006), sempre que as decisões são tomadas com base em medições, a incerteza de medição é a forma mais simples e aceita de expressar confiança no resultado.

No que diz respeito ao monitoramento e controle de processos, a incerteza é quase inseparável de qualquer medição em tempo real, resultando de uma combinação de erros de medição inevitáveis e limites de resolução dos instrumentos utilizados. No nível cognitivo, a incerteza decorre da imprecisão e da ambiguidade inerentes à linguagem humana e à semântica da avaliação (MENDEL, 2001). Devido ao fato da maioria das fontes de incerteza não poderem ser facilmente resolvidas do ponto de vista físico, são propostas na literatura diversas abordagens que permitem lidar com as incertezas através da utilização de estatísticas (BIRLE; HUSSEIN; BECKER, 2016).

O desvio padrão é uma contribuição importante para a incerteza de medição, entretanto, outros fatores podem influenciar o resultado e devem ser estudados, tais como, repetibilidade, reprodutibilidade, incerteza dos materiais de referência e especificações técnicas dos equipamentos. Se todas as fontes de incerteza não forem estudadas e consideradas, existe o risco de subestimar ou mesmo superestimar a incerteza de medição do mensurando (JORNADA; CATEN, 2007).

Para calcular a incerteza de medição nos ensaios realizados pelo laboratório, este trabalho baseou-se nos guias publicados pela GUM (2008), CITAC/EURACHEM (2012) e ISOBudgets (2020).

#### *3.1.3.1 Especificação do mensurando*

A primeira parte do trabalho é identificar o processo ou sistema de medição que deve ser avaliado. Para especificar o processo de medição seguiu-se as instruções abaixo:

- Definição do ensaio/instrumento a ser avaliado;
- Indicação do método ou procedimento de medição a ser utilizado;
- Escolha do equipamento que será utilizado;
- Designação do intervalo desejado do ensaio/instrumento de medição;
- Determinação dos pontos de medição a serem avaliados.

#### *3.1.3.2 Identificação das fontes de incerteza*

A identificação dos fatores que influenciam as incertezas nos resultados de medição consiste no processo mais demorado, requerendo 50% do tempo gasto para estimar a incerteza (ISOBUDGET, 2020). Durante as pesquisas literárias é possível identificar as várias fontes de incerteza para a análise a ser avaliada (repetibilidade, reprodutibilidade, condições ambientais, viés, resolução, material de referência, homogeneidade, dentre outros). Para encontrar as fontes de incerteza seguiu-se as etapas abaixo:

- Avaliação do método do ensaio, procedimento de calibração ou processo de medição;
- Estabelecimento das equações de medição (se disponível);
- Classificação do equipamento, padrões de referência e reagentes;
- Identificação das fontes de incerteza mínimas necessárias;
- Pesquisa na literatura/artigos científicos.

### 3.1.3.3 Quantificação da magnitude dos componentes de incerteza

Esta etapa deve ser executada antes de calcular a incerteza de medição, pois é necessário determinar primeiramente a magnitude de cada contribuinte. A coleta de informações e dados seguiu-se nos seguintes itens:

- Estudo da repetibilidade e reprodutibilidade do ensaio;
- Estudo do método ou procedimento;
- Manuais e especificações técnicas do equipamento disponibilizados pelo fabricante;
- Resultados dos 3 últimos relatórios de calibração do equipamento (se disponível);
- Artigos publicados.

### 3.1.3.4 Caracterização das fontes de incerteza

Esta etapa consiste em caracterizar cada contribuinte por tipo de incerteza e distribuição de probabilidade. Cada erro pode ser modelado como uma variável aleatória que segue uma distribuição estatística com um certo desvio padrão, cuja estimativa é normalmente referida como incerteza (CARBONE *et al.*, 2003). Evidentemente, existe uma contribuição de incerteza associada a cada fonte de erro. A incerteza total de medição resulta da composição de todas estas contribuições elementares e pode ser estimada usando qualquer tipo A ou técnicas do tipo B (GUM, 2008).

De acordo com o (VIM, 2012), a incerteza do tipo A é uma avaliação de um componente da incerteza de medição determinada por uma análise estatística de valores de grandezas medidas sob condições de medição definidas. Também de acordo com o VIM, a incerteza do tipo B é uma avaliação de um componente da incerteza de medição determinada por meios diferentes de uma avaliação do tipo A.

A escolha da distribuição de probabilidade é importante porque determina como a fonte de incerteza é convertida como desvio padrão  $u$  na próxima etapa (Seção 2.1.3.5).



Embora existam muitos tipos diferentes de distribuições de probabilidade, as distribuições normais (ou gaussiana) e retangular (ou uniforme) são as mais comumente usadas (ISOBUDGET, 2020).

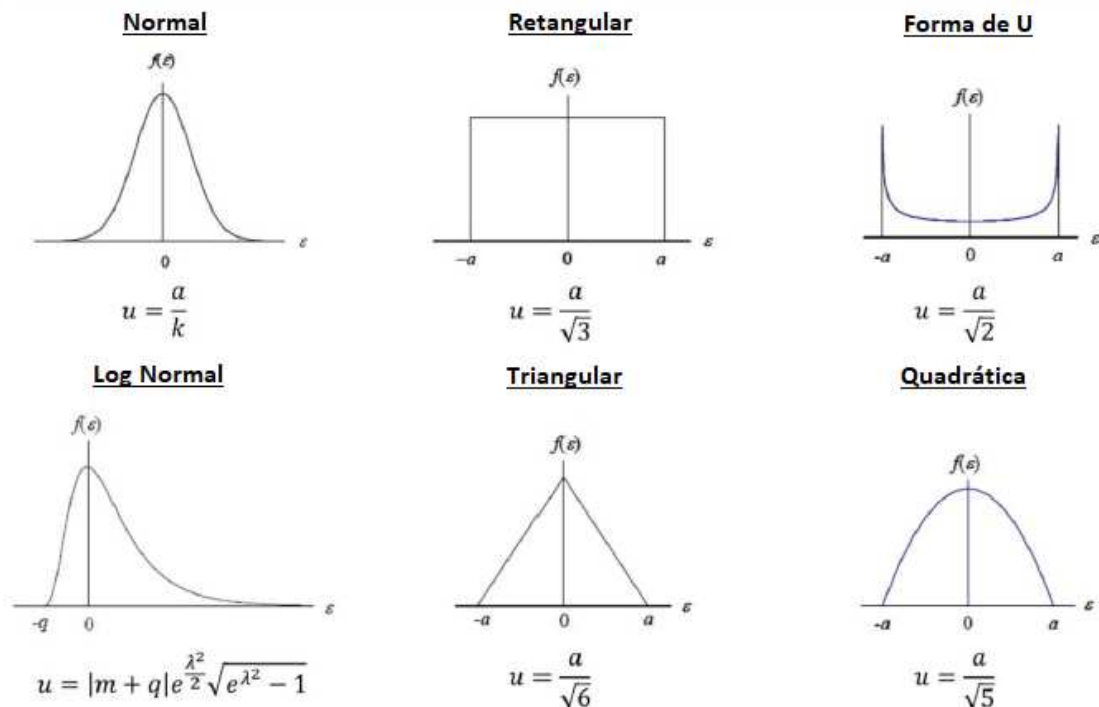
### 3.1.3.5 Conversão das fontes de incerteza em desvio padrão

O equacionamento necessário para a conversão que contribuem para a incerteza a em desvio padrão equivalente. Para converter as fontes de incerteza identificadas (Seção 2.1.3.2) em desvio padrão seguiu-se as instruções abaixo:

- Atribuição da distribuição de probabilidade para cada fonte de incerteza;
- Determinação do divisor para distribuição de probabilidade selecionada;
- Divisão de cada fonte de incerteza pelo seu respectivo divisor.

O valor do divisor de cada distribuição de probabilidade é tabelado, e alguns podem ser consultados na Figura 2.

Figura 2 – Tipos de distribuição de probabilidade com seu respectivo divisor



Fonte: Adaptado do ISOBudgets (2020)

No caso da distribuição normal, o divisor utilizado dependerá do fator de abrangência  $k$ , o qual é determinado através do nível de confiança esperado para o resultado de medição. Alguns exemplos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valor do fator de abrangência  $k$  para um dado intervalo de confiança  $p$ , para uma distribuição normal

<b>Intervalo de confiança <math>p</math> (%)</b>	<b>Fator de abrangência <math>k</math></b>
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Fonte: Adaptado do Guia para a expressão de incerteza de medição (GUM, 2008)

### 3.1.3.6 Cálculo da incerteza combinada

Depois de converter as fontes de incerteza individuais e expressá-los como desvio padrão, a próxima etapa é calcular a incerteza padrão combinada usando o método da raiz da soma dos quadrados recomendado pelo (GUM, 2008) dada pela equação 1.

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 \dots + u_{x_n}^2} \quad (1)$$

De acordo com a equação 1, basta elevar ao quadrado o valor de cada fonte de incerteza. Em seguida, soma-se todos os valores calculados e, por fim, calcula-se a raiz quadrada do valor somado (ou seja, a raiz da soma dos quadrados). O resultado obtido será a incerteza padrão combinada em um nível de 1 sigma (ou seja, 68,27% de confiança) caracterizada por uma distribuição normal de acordo com o Teorema do Limite Central (ISOBUDGET, 2020).

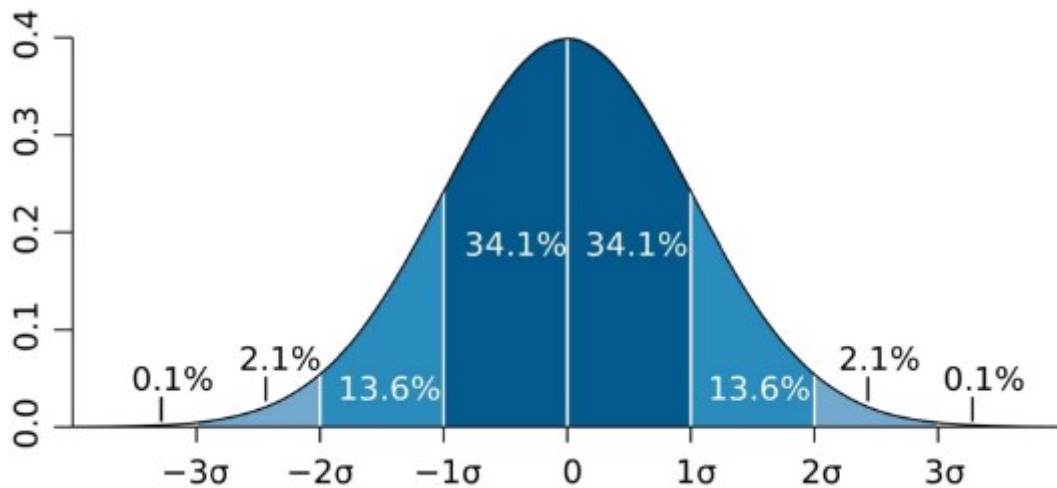
### 3.1.3.7 Cálculo da incerteza expandida

Nesta última etapa será calculado a incerteza expandida. Para isso é necessário selecionar um fator de abrangência  $k$  (valores mostrados na tabela 1 seção 2.1.3.5) e multiplicar pela incerteza combinada calculada na etapa anterior. Isto é mostrado na equação 2 abaixo:

$$U_p = k_p * u_c \quad (2)$$

Para atender aos requisitos da ISO/IEC 17025:2017, é exigido expandir a incerteza para aproximadamente 95%. A maioria dos laboratórios usa um fator de abrangência  $k$  igual a 2 para atingir um intervalo de confiança de 95,45%. No entanto, também pode-se usar um fator de abrangência igual a 1,96 para um intervalo de confiança de exatamente 95,00% (ISOBUDGET, 2020).

Figura 3 – Distribuição de probabilidade para um fator de abrangência  $k$  igual a 2

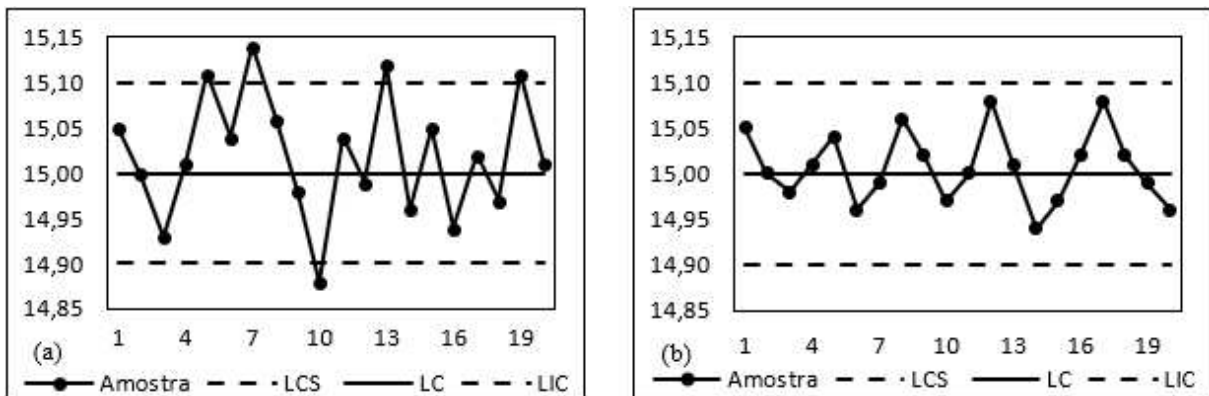


Fonte: ISOBudgets (2020)

### 3.2 Cartas de controle

As cartas (ou gráficos) de controle são ferramentas de controle de qualidade utilizadas para demonstrar que os resultados dos testes são distribuídos de acordo com alguma variabilidade aleatória em torno de um valor esperado, por exemplo, valor de referência ou valor médio. O gráfico de Shewhart é o mais comum e refere-se a uma linha central (LC) para monitorar a média do processo ( $\bar{x}$ ) e os limites de controle superior (LSC) e inferior (LIC), os quais são calculados a partir de dados históricos do processo. Os limites de controle são geralmente definidos em  $\pm 3$  vezes o desvio padrão ( $\sigma$ ) da linha central, que é simplesmente a média aritmética (IAL, 2013). Quando os valores do desvio padrão e médio são desconhecidos, é necessário estimá-los a partir de amostras preliminares, tais estimativas devem se basear entre 20 a 25 observações.

Figura 4 – Exemplo de cartas de controle (a) sob controle estatístico (b) fora de controle estatístico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Caso os pontos amostrais estejam graficados dentro dos limites de controle (Figura 4a), o processo é considerado estar sob controle estatístico não sendo necessário nenhuma ação (MONTGOMERY, 2004). No entanto, quando um ou mais pontos amostrais estão fora dos limites de controle (Figura 4b), o gráfico indica a presença de uma alteração no processo e o usuário deve procurar a causa do sinal (MASOOD; SHYEN, 2016).

Ao utilizar cartas de controle para monitorar variáveis quantitativas (por exemplo, pH, concentração ou massa), é necessário monitorar tanto o valor médio quanto a variabilidade do processo. O controle da média do processo é feito através da carta de controle para médias ( $\bar{X}$ ), enquanto que a variabilidade do processo é monitorada por meio da carta de controle para amplitude (R). Para se manter um maior controle do processo é necessário utilizar as cartas de controle das médias e variabilidade em conjunto (IAL, 2013).

A linha central e os limites de controle superior e inferior para a carta de controle R são

$$LSC = D_4 * \bar{R} \qquad LC = \bar{R} \qquad LIC = D_3 * \bar{R} \qquad (3)$$

em que  $\bar{R}$  é a amplitude média da amostra e as constantes  $D_3$  e  $D_4$  são tabeladas de acordo com o tamanho de amostra.

As cartas de controle podem apresentar dois tipos de erros (CARBONE et al., 2003). Os erros do tipo I estão associados ao risco de um ponto amostral indicar que está além dos limites de controle, quando na realidade isso não é verdade (alarme falso). Os erros do tipo II correspondem à probabilidade de um ponto indicar que está dentro dos limites de controle quando na verdade o processo está realmente fora de controle (MONTGOMERY,

2004). A possibilidade de ocorrer um alarme falso é um dos principais fatores que levam a desistirem do uso das cartas de controle (CHEN, 2010).

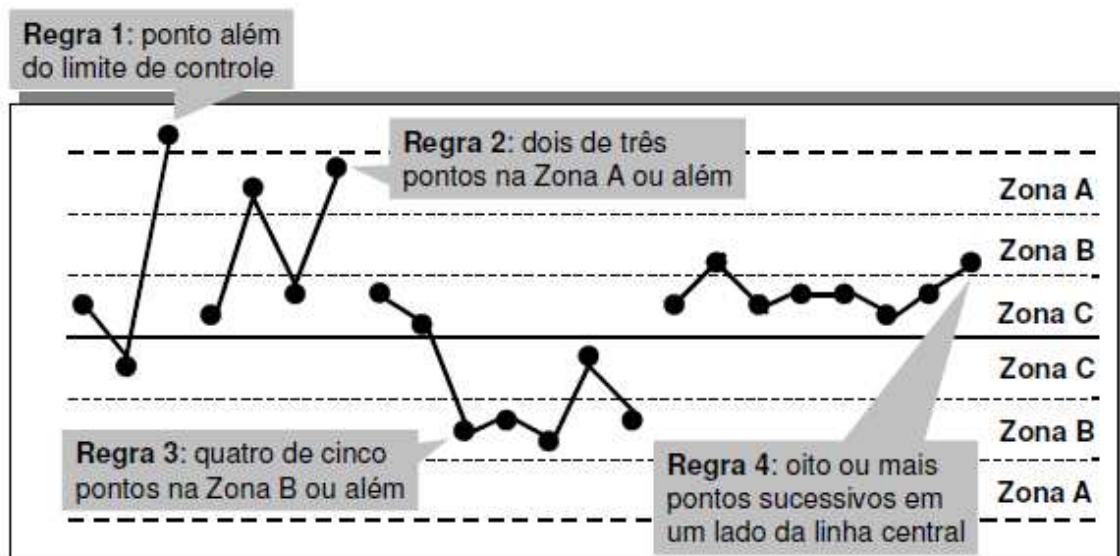
### 3.2.1 Interpretação das cartas de controle

Uma das grandes dificuldades nas cartas de controle é identificar os padrões sistemáticos ou não-aleatórios, bem como a razão para esse tipo de comportamento. A decisão mais simples e comumente utilizada considera que o processo está fora de controle quando um ponto amostral ultrapassa os limites de controle. Entretanto, esta não é a única evidência possível de que o processo está fora de controle. Se a carta de controle segue uma distribuição normal, cerca de 2/3 dos pontos amostrais estarão localizados no centro do gráfico (BRAVO, 1995).

O *Western Electric Handbook* elaborou quatro regras que permite detectar padrões não-aleatórios, os quais melhoram a sensibilidade das cartas de controle para identificar mudanças no processo. As regras concluem que o processo está fora de controle se

1. Um ponto estiver fora dos limites de 3  $\sigma$ ;
2. Dois de três pontos consecutivos superaram o limite de 2  $\sigma$ ;
3. Quatro de cinco pontos consecutivos estiverem a uma distância de 1  $\sigma$  ou além da linha central;
4. Oito pontos consecutivos situarem em um lado da linha média;

Figura 5 – Regras de Western Electric utilizadas na detecção de padrões não aleatórios



Fonte: KONRATH (2008).

Neste trabalho somente as regras 1 e 4 foram empregadas pois não há a necessidade de um controle rigoroso. Isso simplifica a construção das cartas de controle devido ser desnecessários as zonas intermediárias.

### **3.3 Balança Analítica**

A pesagem é uma das atividades mais comuns, críticas e demoradas dentro de um laboratório (METLER TOLEDO, [s.d]). As balanças são uns dos principais equipamentos em um laboratório de ensaio; o uso deste equipamento varia desde o preparo de solução até a pesagem final de um ensaio gravimétrico. Os tipos mais comuns são as balanças de precisão e analíticas que avaliam massas significativamente menores em comparação com a balança tradicional. A balança analítica devido a maior precisão, é mais recomendada para laboratórios de ensaio, sendo capaz de medir valores tão próximos quanto 0,0001 g.

No entanto, para tal precisão, se o laboratório não adotar cuidados suficientes para evitar os efeitos das influências externas na qual atuam sobre a pesagem, os resultados serão imprecisos.

### **3.4 Parâmetros analisados**

#### ***3.4.1 Potencial hidrogeniônico (pH)***

A determinação do pH é possivelmente um dos ensaios químicos mais realizados para se determinar a qualidade de um efluente. O pH determina a quantidade do íon hidrogênio ( $H^+$ ) em uma solução, sendo expresso como o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio (SKOOG, 2006). A escala de pH varia de 0 a 14, em que os valores abaixo de 7 possui propriedades ácidas devido a elevada concentração de  $H^+$ . Para valores de pH acima de 7 e próximos a 14, o meio passa a ser considerado básico, devido a menor concentração de  $H^+$  e maior concentração do íon hidróxido ( $OH^-$ ).

Dentre as causas que afetam os valores de pH pode-se destacar os fatores naturais, como dissolução de rochas, absorção do dióxido de carbono ( $CO_2$ ), oxidação da matéria orgânica e a fatores antrópicos como o despejo de esgotos domésticos e industriais (SPERLING, 2005). Quando o valor de pH estiver muito ácido ou alcalino, as águas residuais são as principais fontes de contaminação. As águas residuais são um subproduto do processamento industrial (RINKESH, 2019). As águas residuais contêm uma série de

poluentes e contaminantes, incluindo nutrientes para plantas, microrganismos patogênicos, metais pesados, poluentes orgânicos e micropoluentes que podem causar problemas de saúde e ambientais (CONNOR, 2015). Para cumprir os regulamentos da resolução COEMA N° 02 / 2017, os despejos industriais devem ser tratados antes de serem lançados para o meio ambiente.

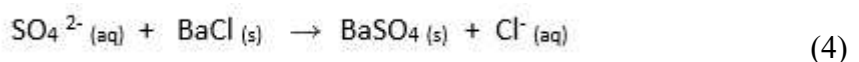
A medição do pH é realizado através de um medidor de pH, o funcionamento deste equipamento consiste em medir a diferença de potencial entre uma solução de referência e a amostra (HARRIS, 2012). A diferença de potencial obtida é convertida em pH através de uma curva de calibração obtida por meio da calibração do equipamento. Durante as leituras de pH, o controle da temperatura é essencial pois esta interfere no resultado. O termocompensador de temperatura é utilizado em conjunto com o eletrodo de pH para corrigir as variações de temperatura (DIGIMED, [s.d]).

### 3.4.2 Íon Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )

Os sulfatos são compostos iônicos totalmente oxidado do enxofre em combinação com íons metálicos ou hidrogênio. O íon sulfato pode estar presente em águas naturais em concentrações variadas, as principais fontes naturais são a decomposição de solos e rochas (VASCONCELOS, 2016). Os despejos industriais lançados por fontes antrópicas contribuem para o aumento da concentração de íons sulfato no meio ambiente. O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) utilizado para realizar a drenagem ácida de rocha durante as atividades de mineração contribui para o aumento do volume de sulfato em efluente (LEÃO et al., 2011).

Segundo o Ministério da Saúde (MS, 2021) o valor máximo permitido de sulfato presente em água para consumo humano e seu padrão de potabilidade é  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Enquanto que a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) determina uma concentração inferior a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  (USEPA, 2009). Os valores máximos permitidos de sulfato pela COEMA é  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  para efluentes lançados diretamente no corpo hídrico e  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  para efluentes lançados em operadores de serviços de esgoto.

Para a determinação a quantidade de sulfato em solução seguiu-se o procedimento 4500- $SO_4^{2-}$  E. *Turbidimetric Method* de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW). Este método consiste na determinação do sulfato através da precipitação como sulfato de bário ( $BaSO_4$ ).



O meio deve ser acidificado para eliminar possíveis interferência de carbonato e fosfato. A absorbância da suspensão do sulfato de bário é medida através de um espectrofotômetro no comprimento de onda de 420 nm, a concentração é determinada através de uma curva de calibração padrão.

### 3.4.3 Íon Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )

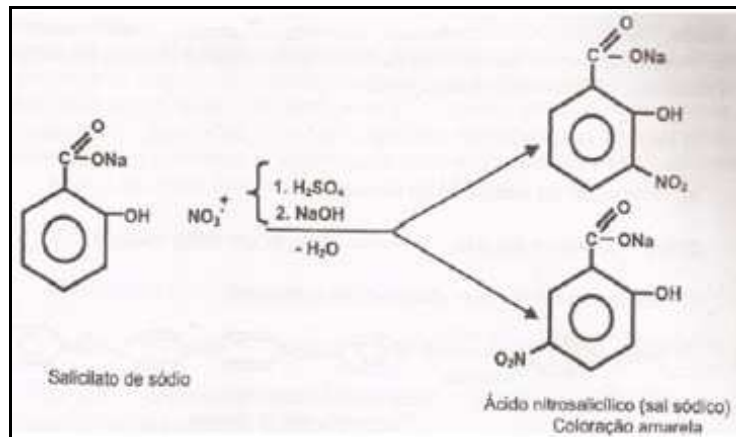
O nitrogênio está presente na água como íons inorgânicos e compostos orgânicos. A principal fonte de nitrogênio no ecossistema através da intervenção humana são os fertilizantes, que aumentaram exponencialmente desde a década de 1920, após a invenção do Processo Haber Bosch (McENANEY et al., 2020). Na última década, foram impostos requisitos ambientais cada vez mais rigorosos à liberação de compostos nitrogenados em corpos hídricos, porque um excesso de nutrientes na água é considerado a principal causa da eutrofização (CHERCHI et al., 2009). A eutrofização ocorre quando a concentração de nitrogênio, principal fator da eutrofização, ultrapassa  $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$  (HUANG et al., 2015).

O íon nitrato é o composto nitrogenado com o estado de oxidação mais alto do nitrogênio. Possuem elevada solubilidade e são pouco reativos, sendo os principais contaminantes de nitrogênio na água. Os fertilizantes por serem solúveis em água, contaminam os corpos hídricos e lençóis freáticos através da lixiviação. Por outro lado, o nitrato também pode ser reduzido a nitrito, o que representa diversas ameaças à saúde humana, como danos ao fígado e até câncer (HOSSEINI et al., 2011). As substâncias nitrogenadas nas águas residuais são removidas por nitrificação e desnitrificação (PATEL et al., 2006). Diante essa problemática a saúde, os valores máximos permitidos pela resolução da COEMA é  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato.

Para determinação quantitativa do nitrato seguiu-se o procedimento do método alemão com salicilato de sódio, pois é reprodutível no intervalo de concentração de 0,2 a  $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , se mostrando adequado a análise de efluentes industriais. O método consiste na reação orgânica de nitração do salicilato de sódio ( $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ) formando como produto o ácido nitroso-salicílico, o qual possui uma coloração amarelada com intensidade proporcional a concentração de nitrato na amostra (POHLING, 2009).



Figura 6 – Reação de nitração do salicilato de sódio



Fonte: POHLING (2009).

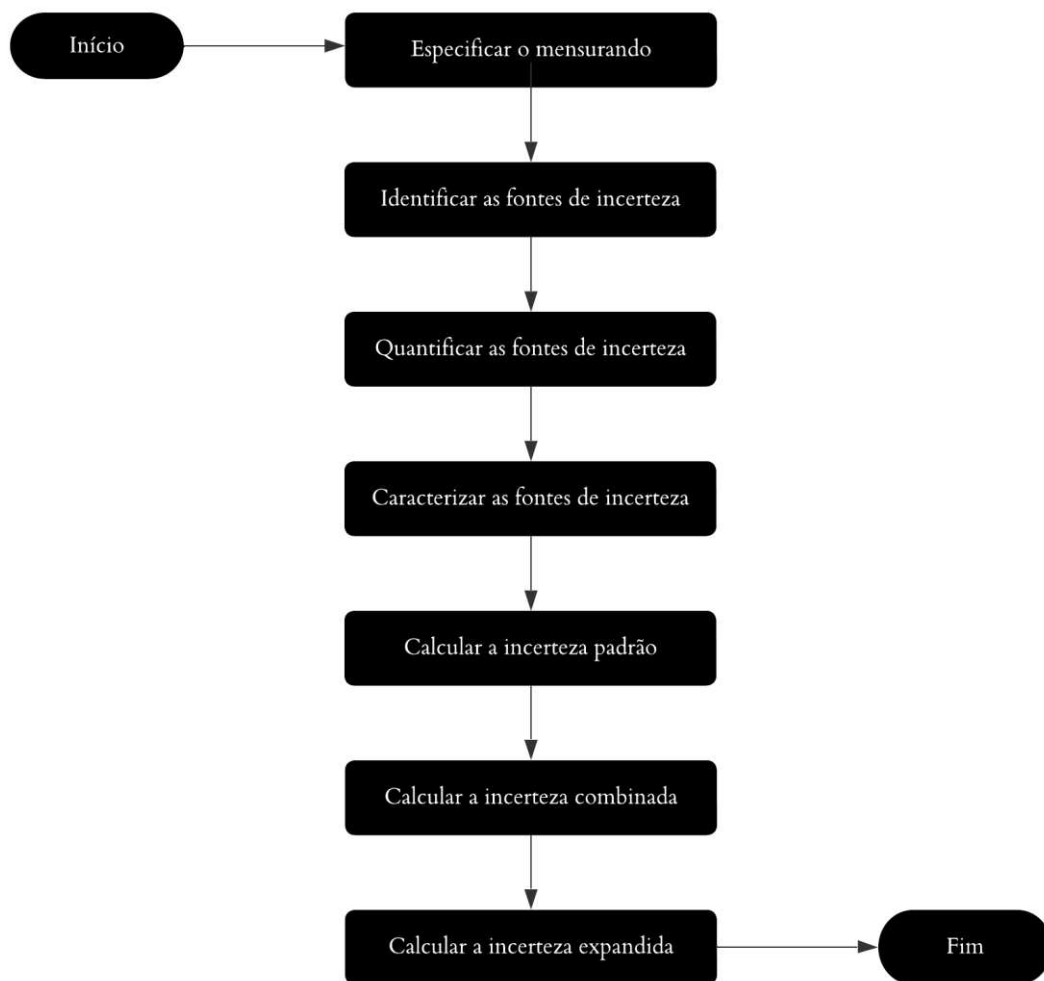
A absorvância do produto formado é medida através de um espectrofotômetro no comprimento de onda de 420 nm, a concentração é determinada através de uma curva de calibração padrão.

## 4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Resíduos sólidos e Efluentes (LARSE) localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). O trabalho foi estruturado através das seguintes etapas: (I) revisão bibliográfica em teses e artigos científicos; (II) investigação do método adequado para considerar a incerteza de medição e criação de cartas de controle; (III) cálculo da incerteza de medição e construção das cartas de controle e; (IV) interpretação dos resultados obtidos.

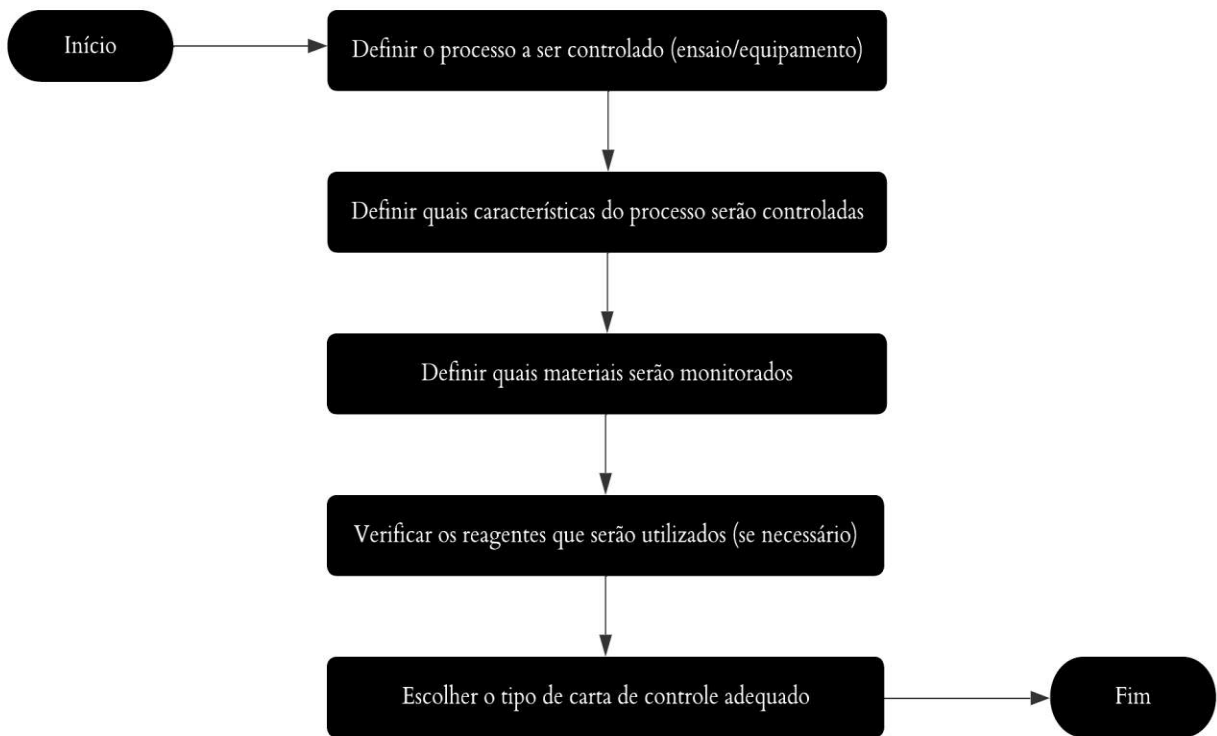
O fluxograma abaixo (Figura 7) ilustra a metodologia adotada para calcular a incerteza dos ensaios e equipamento que foram monitorados pelas cartas de controle. O método se baseou no guia da GUM (2008), CITAC/EURACHEM (2012) e ISOBudgets (2020).

Figura 7 – Fluxograma da metodologia utilizada para o cálculo da incerteza de medição



O fluxograma da Figura 8 ilustra o planejamento utilizado para construção das cartas de controle. O método se baseou no guia da ISO 8258 *Shewhart control chart* (1991) e MONTGOMERY (2004).

Figura 8 – Fluxograma do planejamento para a criação das cartas de controle



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1 Balança Analítica

Primeiramente foi verificado a balança analítica da marca Sartorius modelo Practum 224-10BR (Figura 9) a qual permite detectar possíveis tendências nos ensaios analíticos realizados. Para construção das cartas de controles foram utilizados materiais de referência certificados (pesos padrão) de massa 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 e 150 g, esta faixa abrange grande parte dos procedimentos realizados nos ensaios do laboratório e também no preparo de soluções. Realizou-se a leitura dos pesos em forma crescente e decrescente, esperou-se em torno de 10 segundos antes de efetuar cada leitura para se ter uma boa estabilização. Esse procedimento foi realizado durante 20 dias e após esse tempo, foi realizado 1 vez a cada semana até obter o total de 25 pontos amostrais, a fim de alcançar uma boa variabilidade do processo.

Figura 9 – Balança Analítica medindo o peso padrão de 1,0000 g

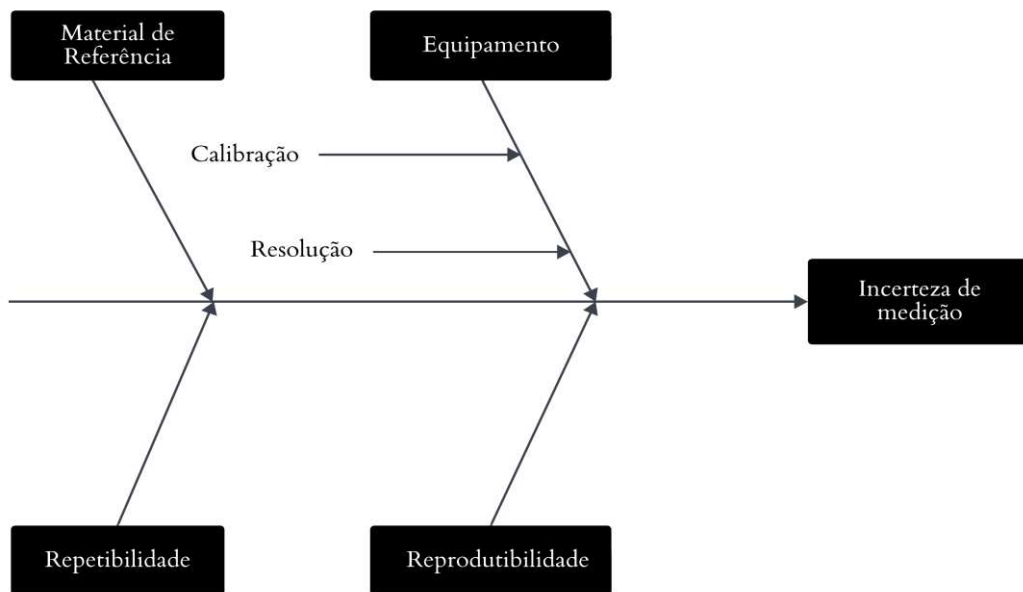


Fonte: Elaborado pelo autor

#### ***4.1.1 Fontes de incerteza na balança analítica***

A balança analítica por ser um equipamento bastante preciso tem seus resultados influenciados por diversos fatores, como por exemplo, fluxo de ar, absorção de umidade, forças eletrostáticas, vibrações do ambiente, dentre outros. Entretanto, quantificar esses fatores de incerteza não é simples, além disso, alguns desses não contribuem significativamente para a incerteza de medição (menor que 5%), sendo possível negligenciá-los (ISOBUDGET, 2020). Para uma avaliação das fontes de incerteza que foram possíveis quantificar, criou-se um diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa) como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de causa e efeito para as leituras efetuadas na balança analítica



Fonte: Elaborado pelo autor

A repetibilidade foi calculada realizando um total de 10 medidas sobre as mesmas condições experimentais (mantendo-se fixos o material de referência, analista, equipamento, intervalos). A reprodutibilidade foi calculada realizando um total de 20 medidas, sendo 2 realizadas pela manhã e 2 pela tarde durante um período de 5 dias, a fim de obter condições experimentais diferentes. Os valores de incerteza oriundos do material de referência e equipamento foram obtidos por meio dos certificados de calibração e ficha técnica do equipamento.

## 4.2 Determinação de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

### 4.2.1 Preparo da solução estoque $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$

Em uma balança analítica da marca Sartorius, pesou-se uma determinada quantidade de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a qual foi secada na estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Em seguida, o reagente foi levado aos dessecados para atingir à temperatura ambiente. Com o auxílio da balança analítica, pesou-se  $0,1479 \text{ g}$  do sulfato de sódio previamente seco em um béquer de  $100 \text{ mL}$ . Utilizando o bastão de vidro, dissolveu-se o sólido em água destilada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de  $1000 \text{ mL}$ .

#### 4.2.2 Preparo da solução ácido-sal

Em uma balança, pesou-se 240 g de cloreto de sódio (NaCl) P.A em um béquer de 1000mL. Com o auxílio de um bastão de vidro, dissolveu-se o sólido em 900 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 20 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Após a solução esfriar, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL e aferiu-se o menisco.

#### 4.2.3 Preparo da curva de calibração

A partir da solução estoque de sulfato foram realizadas diluições para as concentrações 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 e 40,0 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L. A curva de calibração para a análise foi obtida utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-1900i (Figura 11) com o comprimento de onda de 420 nm e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Com os valores da absorbância obtidas para cada concentração, foi criado um gráfico para se determinar a equação da reta e o coeficiente de determinação.

Figura 11 – Espectrofotômetro UV-VIS utilizado nos ensaios de sulfato e nitrato



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.4 Procedimento

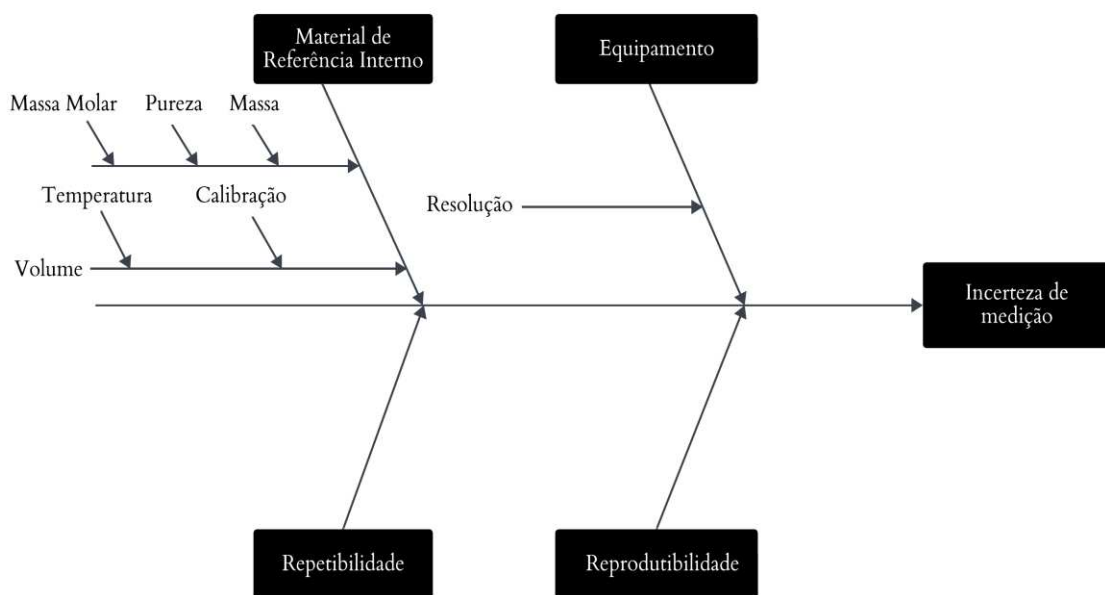
Para monitorar a análise de sulfato pelo uso das cartas de controle, transferiu-se uma alíquota de 50 mL da solução padrão de 20 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> para um erlenmeyer de 125 mL.

Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução ácido-sal para o mesmo erlenmeyer. Após isso, adicionou-se uma espátula rasa de cloreto de bário (BaCl) e agitou-se para dissolver totalmente o sólido. Esperou-se 10 minutos para realizar a leitura no espectrofotômetro, no qual foi lido 4 medidas da absorbância e anotadas para construção da carta de controle. Esse procedimento foi realizado durante 25 dias a fim de obter uma boa variabilidade do ensaio.

#### 4.2.5 Fontes de incerteza no ensaio de $SO_4^{2-}$

Conforme instruído na seção 2.1.3.2 realizou-se o levantamento das principais fontes que contribuem na incerteza no ensaio de sulfato. Para uma melhor interpretação construiu-se um diagrama de causa e efeito (Figura 11).

Figura 12 – Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de sulfato



Fonte: Elaborado pelo autor

A repetibilidade e a reprodutibilidade foram calculadas realizando o mesmo procedimento mencionando na Seção 4.1.1. A resolução do equipamento foi obtida na ficha técnica.

Devido ao laboratório não possuir material de referência certificado para sulfato, foi preparado um material de referência interno para monitorar este ensaio. Por se tratar de um material de referência interno, existem várias fontes de erro durante o preparo da solução. A massa pesada possui uma incerteza associada a balança analítica, seu valor foi estimado a

partir da mesma faixa pesada no certificado de calibração. A pureza do reagente foi encontrada na embalagem, e seu valor de incerteza foi estimado utilizando uma distribuição de probabilidade adequada. A incerteza da massa molar foi obtida a partir da incerteza de cada elemento químico que compõe o reagente utilizado, os valores são disponibilizados pela IUPAC. O volume é afetado pela temperatura e pela calibração do balão volumétrico, o primeiro foi estimado a partir do coeficiente de expansão do líquido, e o segundo é fornecido pelo fabricante.

### **4.3 Determinação de Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )**

#### ***4.3.1 Preparo da solução estoque $100 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$***

Em uma balança analítica, pesou-se uma determinada quantidade de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) o qual foi seco na estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Em seguida, o reagente foi levado ao dessecador para atingir à temperatura ambiente. Com o auxílio da balança analítica, pesou-se 0,1382 g do nitrato de sódio seco em um béquer de 100 mL. Utilizando o bastão de vidro, dissolveu-se o sólido em água destilada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL.

#### ***4.3.2 Preparo da solução de salicilato de sódio 0,5%***

Em uma balança analítica, pesou-se uma determinada quantidade de salicilato de sódio o qual foi seco na estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Em seguida, o reagente foi levado ao dessecador para atingir à temperatura ambiente. Com o auxílio da balança analítica, pesou-se 0,4996 g do salicilato de sódio seco em um béquer de 50 mL. Utilizando o bastão de vidro, dissolveu-se o sólido em água destilada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL.

#### ***4.3.3 Preparo da solução de hidróxido de sódio com tartarato de sódio e potássio***

Em uma balança tradicional pesou-se 400 g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em um béquer de polipropileno de 600 mL. Utilizando o bastão de vidro, dissolveu-se o hidróxido de sódio com água destilada. Na mesma balança, pesou-se 60 g de tartarato de sódio e potássio ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em um béquer de polipropileno de 250 mL. Logo após dissolveu-se o mesmo com água destilada. Por fim, misturou-se as duas soluções e esperou-se esfriá-las para transferi-las quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL onde o menisco foi aferido.



#### ***4.3.4 Preparo da curva de calibração***

A partir da solução estoque de nitrato foram realizadas diluições para as concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>. A curva de calibração para a análise foi obtida utilizando o espectrofotômetro (Seção 4.1.3) com o comprimento de onda de 420 nm e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Com os valores da absorbância obtidas para cada concentração, foi criado um gráfico para se determinar a equação da reta e o coeficiente de determinação.

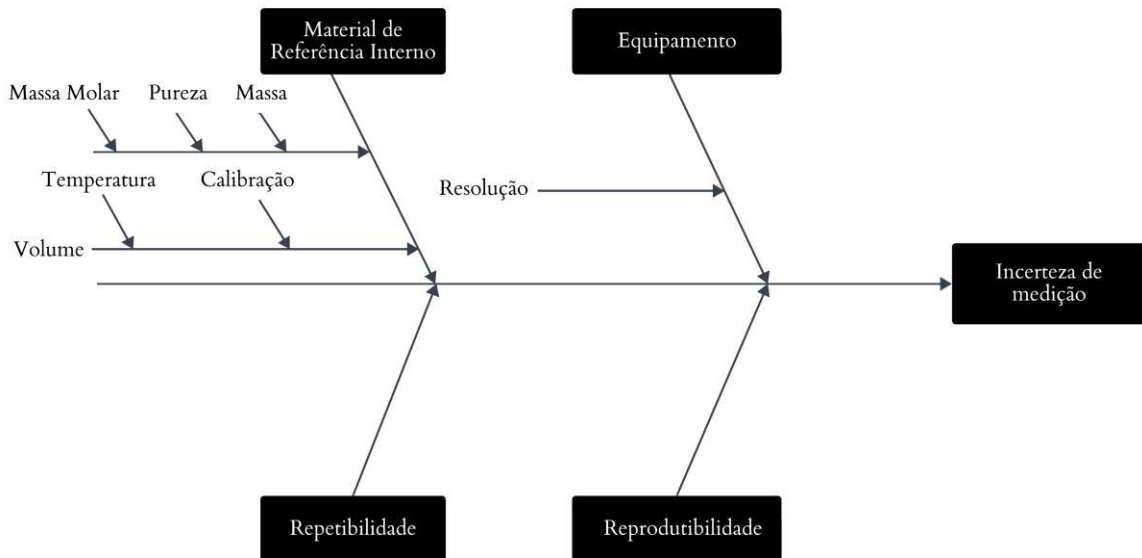
#### ***4.3.5 Procedimento***

Para monitorar a análise de nitrato pelo uso das cartas de controle, transferiu-se uma alíquota de 10 mL da solução padrão de 5,0 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> para um béquer de 100 mL. Em seguida, adicionou-se 1 mL da solução de salicilato de sódio 0,5%. Após isso, ferveu-se a solução até a ebulição completa para aparecimento de um sólido. Em seguida, digeriu-se o sólido com 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após 5 minutos, adicionou-se 15 mL de água destilada e 15 mL da solução de hidróxido de sódio com tartarato de sódio e potássio. Por fim, esperou-se a solução esfriar para realizar a leitura no espectrofotômetro, no qual foi lido 4 medidas da absorbância e anotadas para construção da carta de controle. Esse procedimento foi realizado durante 25 dias a fim de obter uma boa variabilidade do ensaio.

#### ***4.3.6 Fontes de incerteza no ensaio de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>***

As fontes de incerteza quantificadas para o ensaio de nitrato são mostradas no diagrama da Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de nitrato



Fonte: Elaborado pelo autor

Devido ao laboratório não possuir material de referência certificado para nitrato, foi preparado um material de referência interno para monitorar este ensaio. Por serem condições semelhantes ao ensaio de sulfato, os procedimentos adotados para calcular as fontes de incerteza foram os mesmos da Seção 4.2.5.

## 4.4 pH

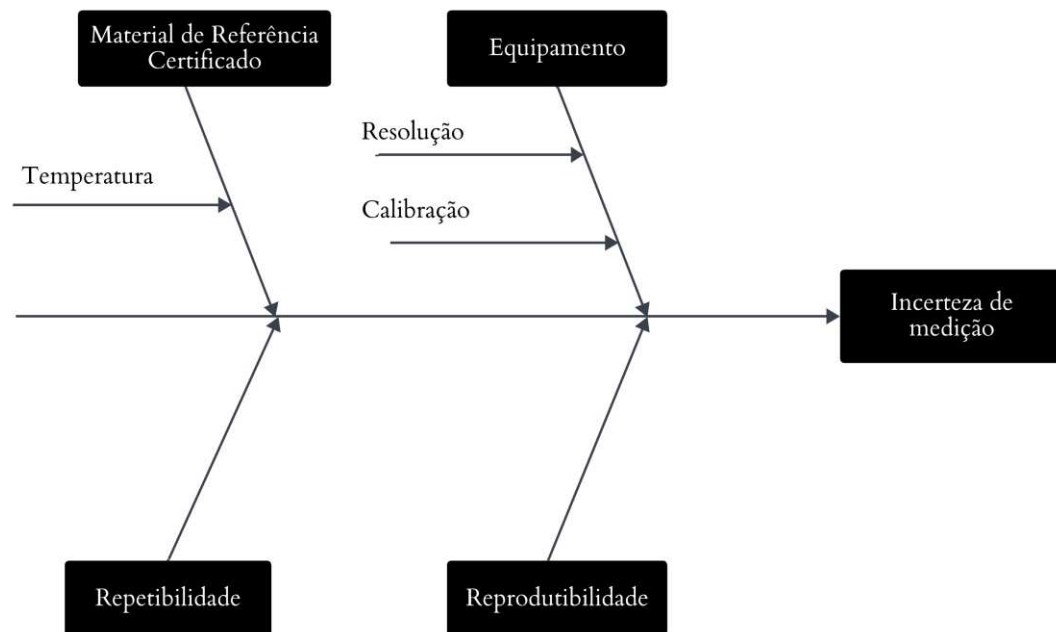
### 4.4.1 Procedimento

Para construção das cartas de controles foram utilizados materiais de referência certificados de pH 4,01, 7,00 e 10,01. Antes de efetuar as leituras, o Medidor de pH da marca DIGIMED modelo DM-22 foi previamente calibrado para os pontos de pH 4,00, 7,00 e 10,00. Realizou-se as leituras de forma decrescente, pois a solução de pH 10,00 é facilmente afetada pela variação de temperatura e presença de CO<sub>2</sub>. O pH dos padrões foram medidos 4 vezes, com intervalo de 30 segundos entre cada leitura. Além disso, esperou-se 5 minutos entre cada padrão de pH para se ter uma boa estabilidade da solução. Esse procedimento foi realizado durante 20 dias e após esse tempo, foi realizado 1 vez a cada semana até obter o total de 25 pontos amostrais a fim de alcançar uma boa variabilidade do processo.

#### 4.4.2 Fontes de incerteza na medida de pH

As fontes de incerteza de medição como erro alcalino, força iônica, viscosidade, potencial de junção e estabilidade elétrica não foram consideradas pois não foi possível quantificá-las neste trabalho. As fontes de incerteza consideradas na medida de pH são mostradas no diagrama da figura 14.

Figura 14 – Diagrama de causa e efeito para as leituras efetuadas no Medidor de pH



Fonte: Elaborado pelo autor

A repetibilidade foi calculada realizando um total de 10 medidas sobre as mesmas condições experimentais. A reprodutibilidade foi calculada realizando um total de 20 medidas, sendo 2 realizadas pela manhã e 2 pela tarde durante um período de 5 dias, a fim de obter condições experimentais diferentes. Os valores de incerteza oriundos do material de referência e equipamento foram obtidos por meio dos certificados de calibração e ficha técnica do equipamento. Os valores de incerteza do efeito da variação de temperatura sobre o material de referência também foram obtidos no certificado do material disponibilizado pelo fabricante.

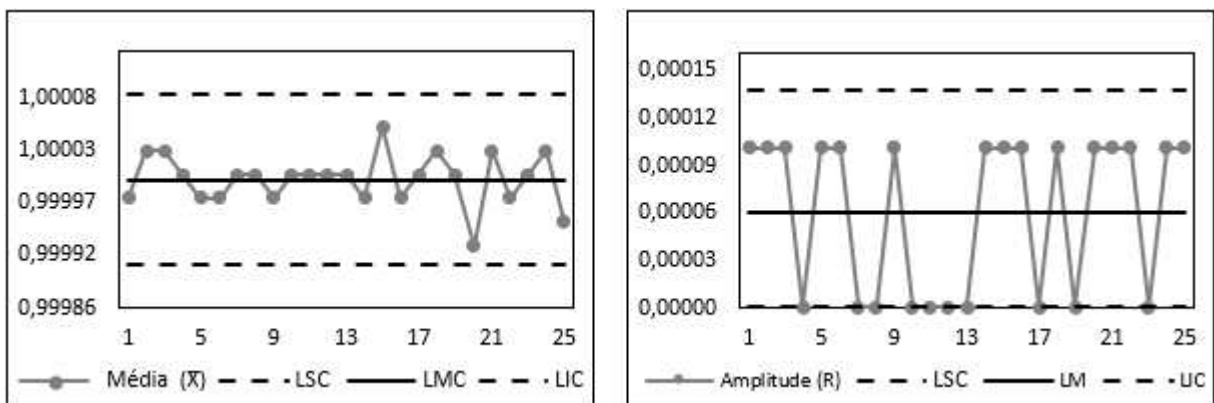
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Balança Analítica

A balança analítica é um dos principais equipamentos utilizados em laboratórios de ensaio. Monitorar o funcionamento desse equipamento é fundamental para garantir a qualidade dos procedimentos realizados no dia a dia. Para controle da balança analítica, utilizou-se de pesos padrão da classe E2 cujo desvio padrão é disponibilizado pelo fabricante (ANEXO A).

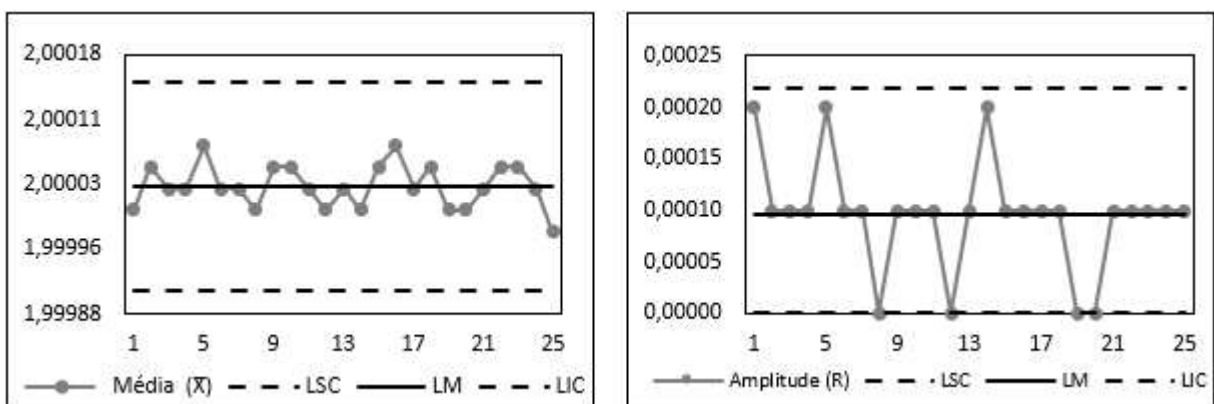
A partir dos 25 pontos amostrais obtidos conforme a metodologia mencionada na seção 4.1, construíram-se as cartas de controle apresentadas a seguir utilizando o programa Microsoft Office Excel.

Figura 15 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 1,0000 g



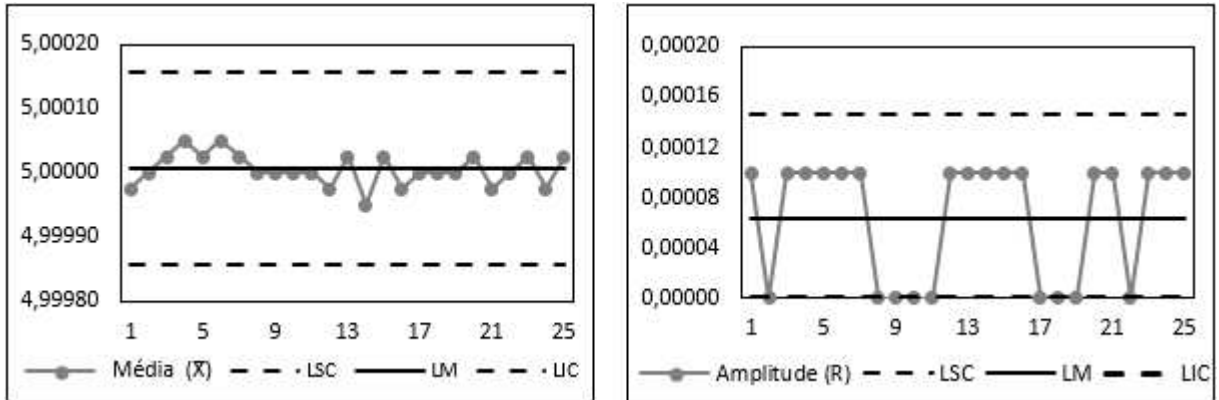
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 2,0000 g



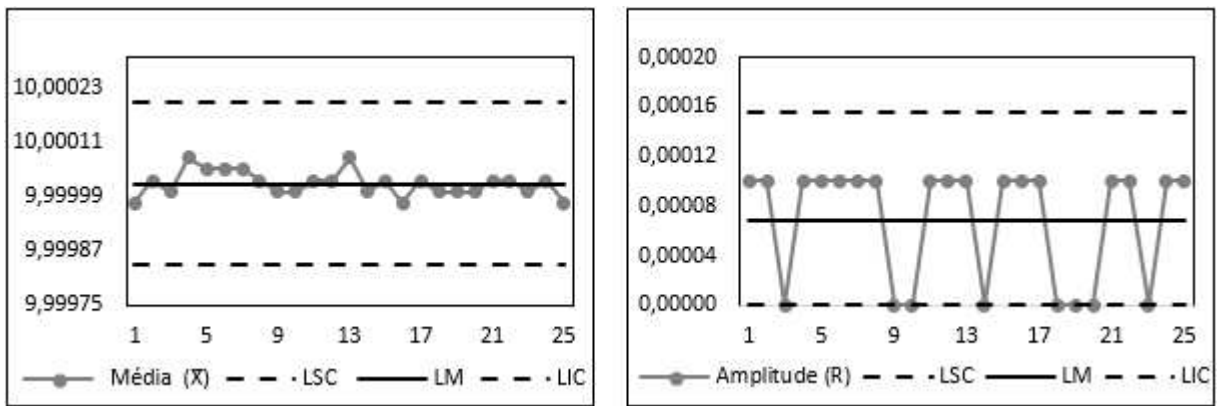
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 5,0000 g



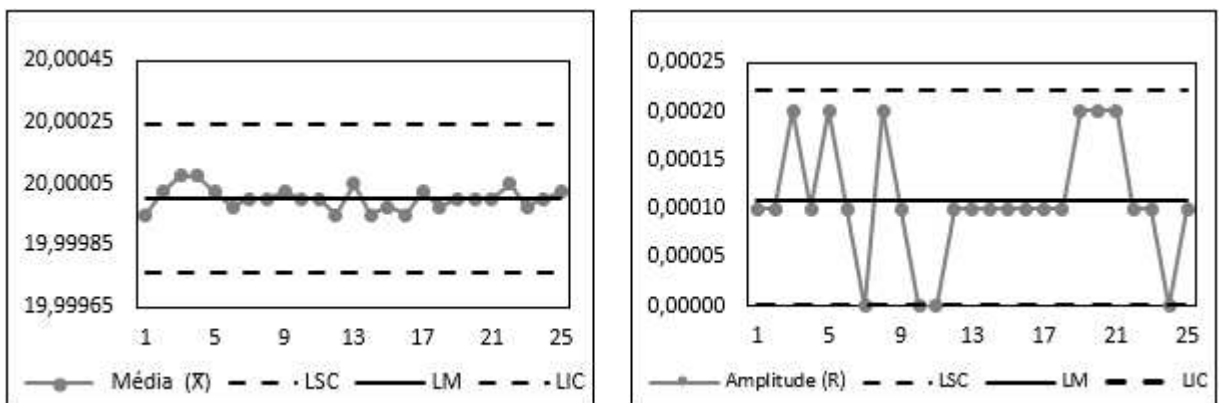
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 10,0000 g



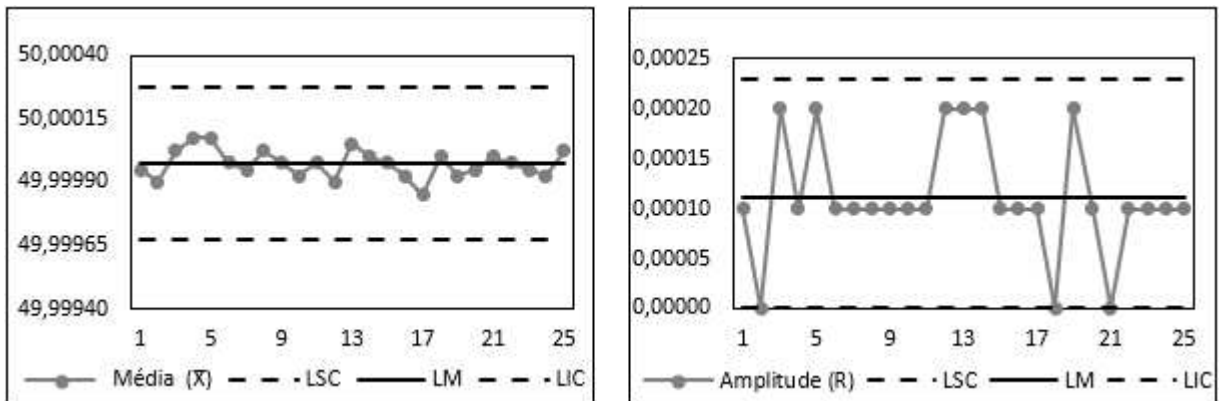
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 20,0000 g



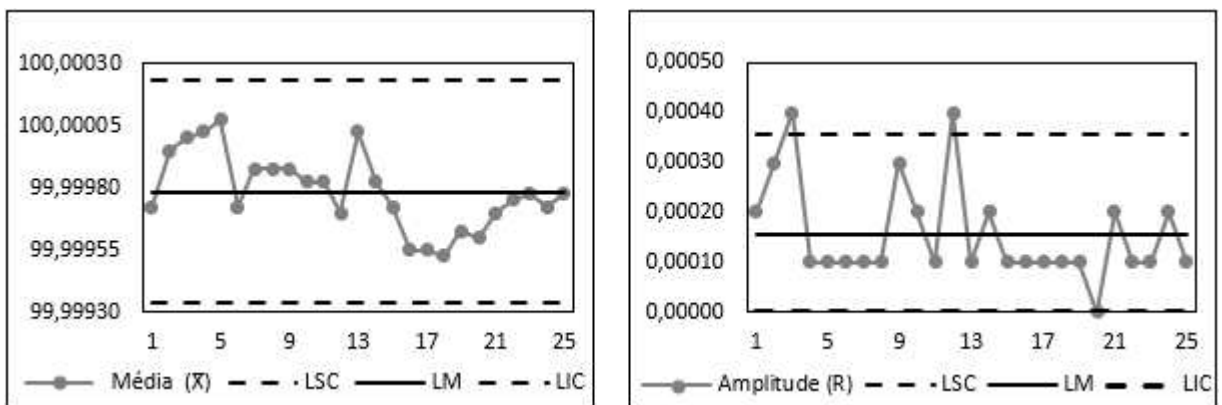
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 20 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 50,0000 g



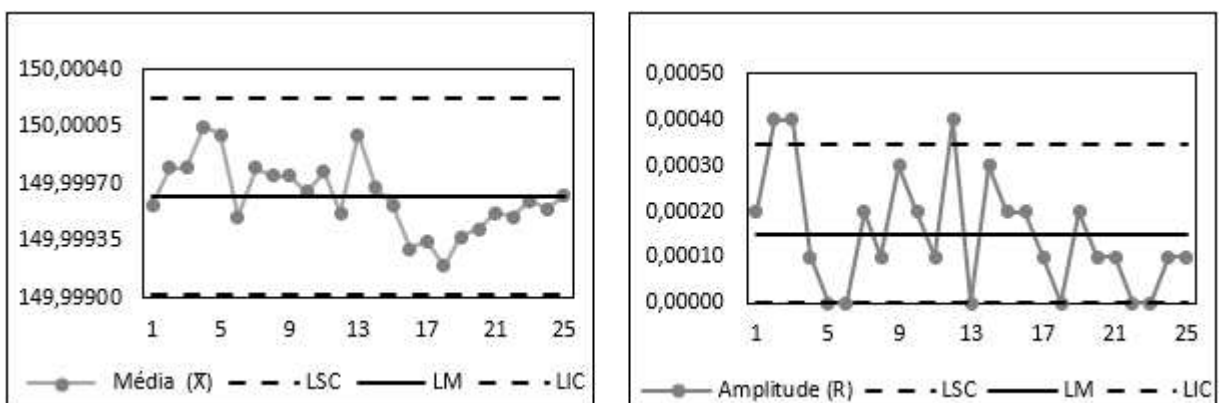
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 100,0000 g



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para peso padrão de 150,0000 g



Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando-se os gráficos de controle da média e amplitude, nota-se que o intervalo de peso padrão de 1 a 50 g apresentou pequenas variações não significativas, evidenciando a presença de erros aleatórios e ausência de erros sistemáticos, portanto, estão

sob controle estatístico. Por outro lado, identifica-se que a partir de 100 g a balança analítica apresenta uma tendência a perda de controle (Figuras 21 e 22). Embora os pontos amostrais estejam dentro dos limites de controle, violam a regra 4 de *Western Electric*, o qual conclui que o processo está fora de controle se apresentar oito pontos consecutivos em um lado da linha média. Isto também pode ser evidenciado pelos pontos fora de controle no gráfico das amplitudes, nos pontos 3 e 12 (Figura 21) e pontos 2, 3 e 12 (Figura 22).

Destaca-se a perda de desempenho da balança a partir de 100 g, portanto, o laboratório responsável necessita de uma tomada de decisão por meio de uma ação corretiva, por exemplo, manutenção ou calibração do equipamento provido por um laboratório competente para garantir a qualidade dos resultados analíticos (ABNT, 2017).

### 5.1.1 Cálculo da incerteza de medição

O diagrama de causa e efeito da seção 4.1.1 mostra as fontes de incerteza de medição possíveis de serem quantificadas neste trabalho. A precisão do equipamento/método é determinada a partir da repetibilidade e reprodutibilidade. Os valores obtidos para estes dois parâmetros são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados da incerteza de medição para o peso padrão de 1,0000 g

Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,000052	A	Normal	1	0,000052
Reprodutibilidade	0,000051	A	Normal	1	0,000051
Padrão de referência	0,000030	B	Normal	1	0,000030
Calibração	0,000060	B	Normal	1,96	0,000030
Resolução	0,000050	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000029

Fonte: Elaborado pelo autor

Em geral, a repetibilidade quantifica a incerteza dos erros aleatórios em termos do desvio padrão (EURACHEM, 2002). A estimativa de incerteza do padrão de referência foi obtida no certificado do peso padrão (ANEXO A) e considerada como distribuição normal. A incerteza da calibração foi obtida no certificado de calibração da balança, contudo, esta foi dada em termos de incerteza expandida com intervalo de confiança de 95%. Para obter em termos de incerteza padrão foi necessário dividir este valor pelo fator de abrangência  $k$  correspondente ao intervalo de confiança utilizado (Tabela 1).

$$u_{cal} = \frac{U}{k} = \frac{0,000060}{1,96} = 0,000030$$

Todas as incertezas padrão para as fontes individuais foram devidamente quantificadas, o próximo passo foi calcular a incerteza padrão combinada usando a raiz da soma dos quadrados dada pela equação 1.

$$u_c = \sqrt{(0,000052)^2 + (0,000051)^2 + (0,00003)^2 + (0,00003)^2 + (0,000029)^2} = 0,000102$$

Por fim, a ISO/IEC 17025:2017 exige que a incerteza expandida (U) seja dada para um intervalo de confiança de 95% e com a mesma quantidade de algarismo significativo da resolução do equipamento. Para isso multiplicou-se o valor obtido anteriormente pelo fator de abrangência  $k$  igual a 2.

$$U = 0,000102 \times 2 = 0,0002$$

Os mesmos procedimentos foram realizados para os demais pesos padrão. A tabelas a seguir mostra os resultados obtidos.

Tabela 3 – Valores da incerteza de medição para os pesos padrões

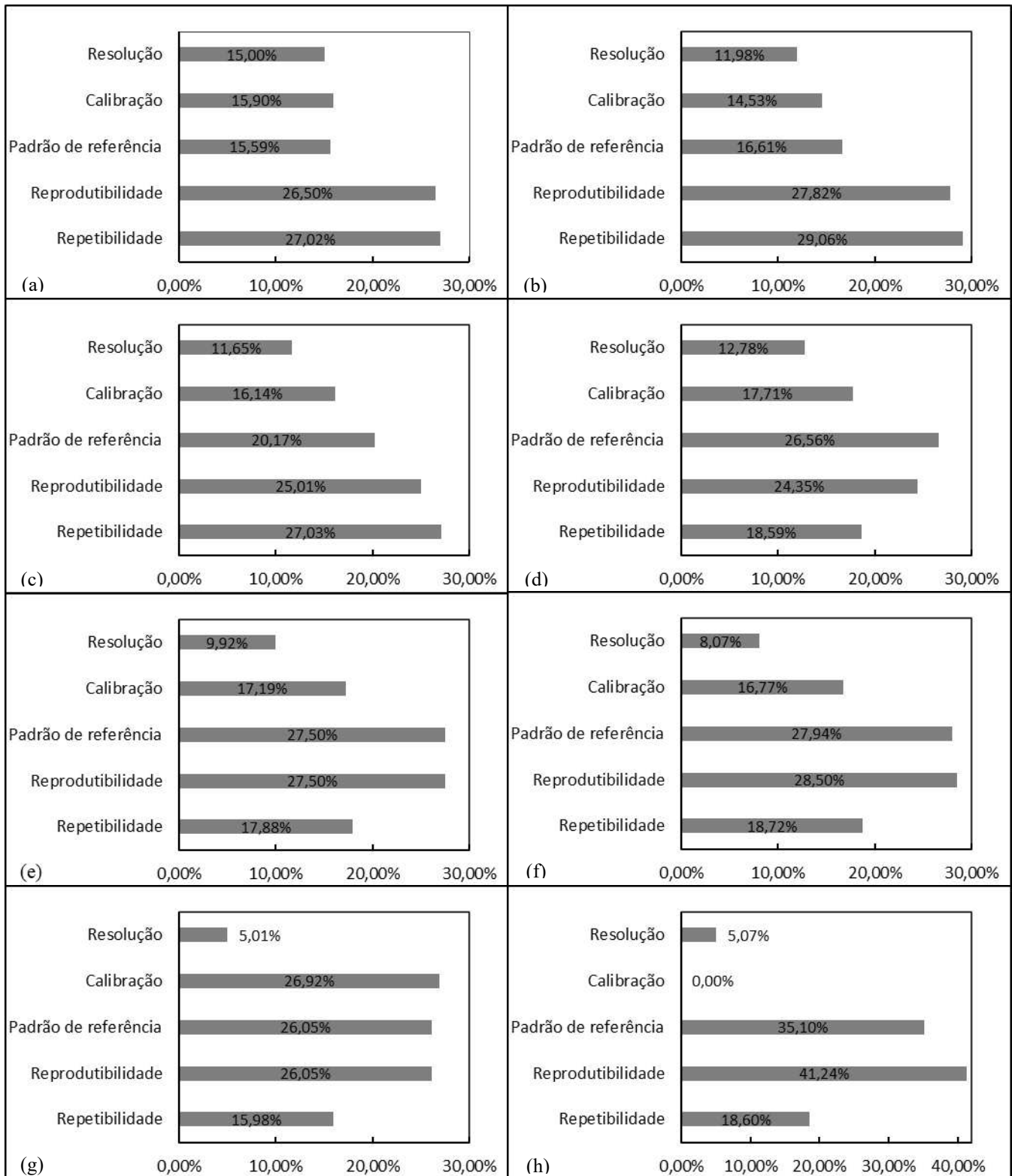
Parâmetros	1,0000 g	2,0000 g	5,0000 g	10,0000 g	20,0000 g	50,0000 g	100,0000 g	150,0000 g
u(Repetibilidade)	0,000052	0,000070	0,000067	0,000042	0,000052	0,000067	0,000092	0,000106
u(Reprodutibilidade)	0,000051	0,000067	0,000062	0,000055	0,000080	0,000102	0,000150	0,000235
u(Padrão de referência)	0,000030	0,000040	0,000050	0,000060	0,000080	0,000100	0,000150	0,000200
u(Calibração)	0,000030	0,000035	0,000040	0,000040	0,000050	0,000060	0,000155	-
u(Resolução)	0,000029	0,000029	0,000029	0,000029	0,000029	0,000029	0,000029	0,000029
Incerteza combinada ( $u_c$ )	0,000102	0,000114	0,000115	0,000104	0,000137	0,000171	0,000280	0,000328
Incerteza expandida (U)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0006

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a Tabela 3, repara-se que a incerteza padrão da calibração aumenta de forma crescente com os pesos padrão, esse comportamento é semelhante ao resultado das cartas de controle. Desta forma, há diminuição de desempenho da balança analítica conforme se aproxima da faixa máxima de trabalho, o qual segundo o fabricante é de 220 g.



Figura 23 – Contribuição de cada fonte de incerteza para os pesos padrão



Legenda: Dados para os pesos padrão de: (a) 1 g (b) 2 g (c) 5 g (d) 10 g (e) 20 g (f) 50 g (g) 100 g (h) 150 g

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com o gráfico o intervalo de 1 a 5 gramas as contém maiores contribuições de incerteza, as quais são oriundas da repetibilidade e reprodutibilidade,

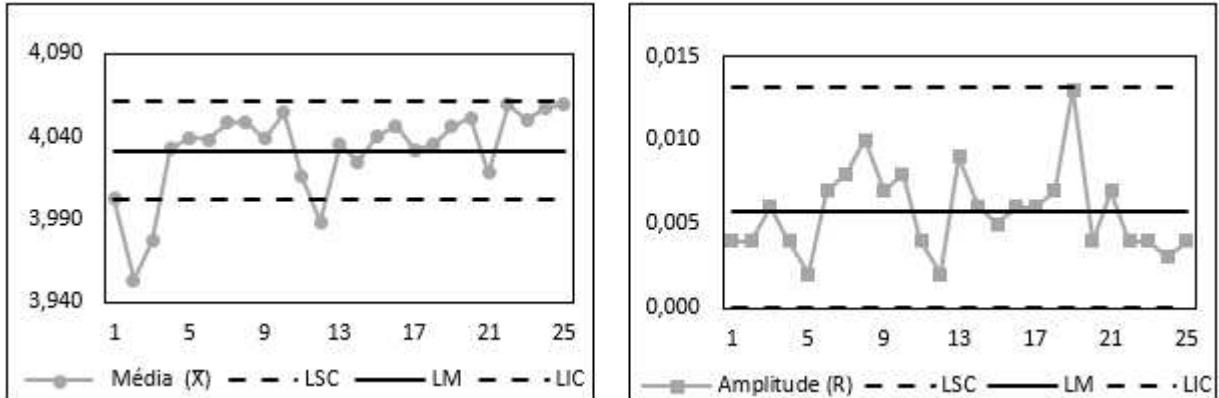
resultado em mais de 50% da incerteza de medição. Destaca-se a importância de sempre manter as mesmas condições ambientais dos laboratórios, visto que a balança analítica é extremamente sensível a umidade, temperatura, empuxo do ar, vibrações, dentre outros.

A incerteza dos padrões tende a aumentar (ANEXO A) concomitantemente, a contribuição para a incerteza de medição também aumenta. Isto pode ser visto graficamente através das cartas de controle das amplitudes no qual a variação chega ser até 4 vezes maior, ao compararmos a variação do padrão de 100 g com o de 1 g, por exemplo. Além disso, a incerteza expandida chega a ser 3 vezes maior, a qual influencia diretamente na precisão das medidas realizadas, se tratando de ensaios gravimétricos a incerteza seria em torno de 0,6 mg.

## 5.2 Medidor de pH

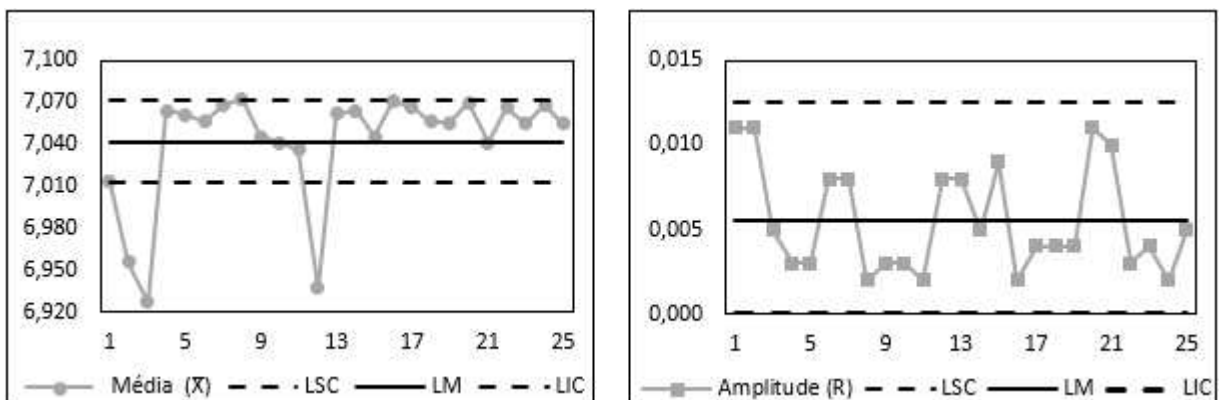
Para controle do medidor de pH utilizaram os materiais de referência certificado de pH 4,01, 7,00 e 10,01 da marca Digimed, cujo desvio padrão segundo o fabricante é de 0,01 a 25 °C. A partir dos 25 pontos amostrais obtidos construíram-se as cartas de controle apresentadas a seguir.

Figura 24 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para o padrão de pH 4,01



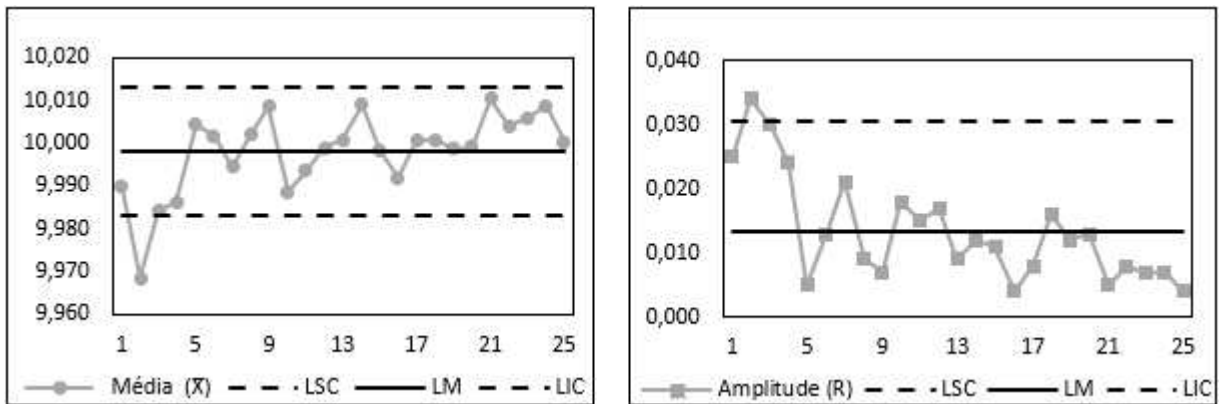
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para o padrão de pH 7,00



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para o padrão de pH 10,01



Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se pela carta de controle para pH 4,00, que o equipamento não está sob controle estatístico já que apresentou 3 pontos além dos limites de controle inferior (pontos 2, 3 e 12). Estes por sua vez, não podem ser considerados *outliers*, visto que se os resultados seguem uma distribuição normal a probabilidade de ser obter um ponto amostral fora dos limites de controle é de apenas 0,3%, ou seja, apenas três vezes em cada mil observações (IAL, 2013).

A carta de controle para pH 7,00 também violou a regra 1 de *Western Electric*, pois os pontos 2, 3 e 12 também ultrapassaram os limites de controle inferior. As condições ambientais do laboratório são controladas, e a temperatura varia em torno de +3°C quando existem outros equipamentos ligados. O coeficiente de temperatura para esta faixa de pH é -0,0028 (BUCK et al., p. 2178, 2002). Portanto, para uma variação de 3 °C seria esperado uma variação de -0,0084 unidades de pH. Este valor mostra que a variação de temperatura não é a causa especial para os resultados das cartas de controle para pH 4,00 e 7,00.

Por outro lado, na carta de controle para pH 10,01 apenas o ponto 2 ultrapassou o limite de controle inferior. Esta faixa de pH é influenciada pela absorção do dióxido de carbono e ao erro alcalino. Como esta solução foi a última a ser calibrada e a primeira a ser lida, o tempo de equilíbrio químico para este padrão foi maior, consequentemente, a média das leituras obtidas foram próximas do valor esperado. Logo, o principal motivo do medidor de pH está apresentando pontos fora de controle é devido ao desgaste do eletrodo de vidro. O fabricante recomenda a substituição entre 6 meses e 1 ano. Como o laboratório trabalha com efluentes de matrizes complexas, esta ação corretiva é necessária para assegurar a qualidade das medições.

### 5.2.1 Cálculo da incerteza de medição

O diagrama de causa e efeito da seção 4.4.2 mostra as fontes de incerteza de medição possíveis de serem quantificadas. Os procedimentos realizados para os cálculos foram baseados nos guias já mencionados anteriormente. As tabelas a seguir mostram os valores de incerteza obtidos para cada material de referência.

Tabela 4 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 4,00

Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,005	A	Normal	1	0,005000
Reprodutibilidade	0,032	A	Normal	1	0,032000
Padrão de referência	0,01	B	Normal	1	0,010000
Temperatura	0,00036	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000208
Calibração	0,01	B	Normal	1,96	0,005102
Resolução	0,005	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,002890
Incerteza combinada		±			0,034401
Incerteza expandida		±			0,067

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 7,00

Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,022	A	Normal	1	0,022000
Reprodutibilidade	0,016	A	Normal	1	0,016000
Padrão de referência	0,01	B	Normal	1	0,010000
Temperatura	0,0084	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,004855
Calibração	0,01	B	Normal	1,96	0,005102
Resolução	0,005	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,002890
Incerteza combinada		±			0,029966
Incerteza expandida		±			0,059

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6 – Valores da incerteza de medição para o padrão de pH 10,01

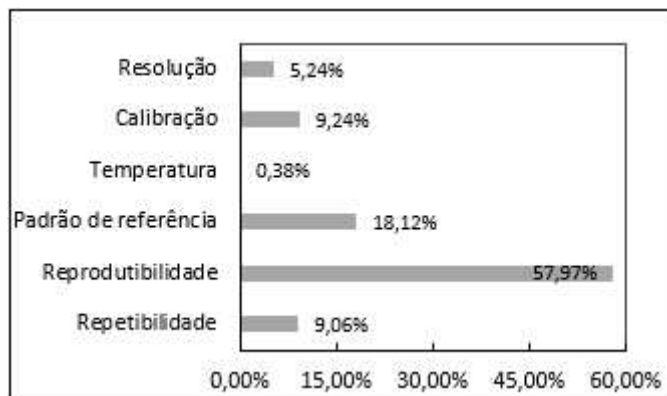
Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,017	A	Normal	1	0,017000
Reprodutibilidade	0,007	A	Normal	1	0,007000
Padrão de referência	0,01	B	Normal	1	0,010000
Calibração	0,01	B	Normal	1,96	0,005102
Temperatura	0,0288	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,016647
Resolução	0,005	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,002890
Incerteza expandida		±			0,027377
Incerteza combinada		±			0,054

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com as tabelas, constata-se novamente que a repetibilidade e reprodutibilidade são as principais contribuições para a incerteza de medição para os padrões de pH 4,00 e 7,00. No entanto, para o padrão de pH 10,01 a variação de temperatura influencia diretamente resultado como mostra na Tabela 6. Isto acontece em razão da temperatura alterar o equilíbrio químico da solução com o bulbo do eletrodo. O aumento da temperatura aumenta a atividade dos íons hidrogênio ( $H^+$ ) e conseqüentemente ocorre a diminuição do pH (CASTELLAN, 2014). Além disso, em torno do pH 10,00 a concentração de  $H^+$  é muito baixa enquanto que a concentração de  $Na^+$  é alta, nesse caso, o eletrodo responde ao íon  $Na^+$  medindo um pH menor que o valor verdadeiro (HARRIS, 2012).

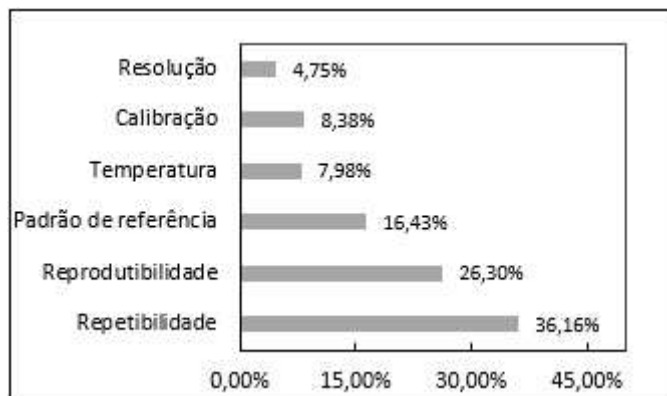
Os gráficos a seguir apresenta os resultados do estudo das contribuições das fontes de incerteza individuais e combinadas. A partir destes evidencia-se quais as principais fontes de contribuição para a incerteza expandida.

Figura 27 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 4,00



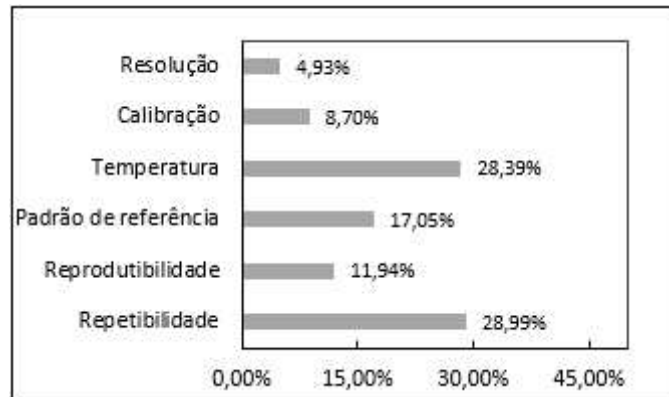
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 7,00



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de pH 10,01



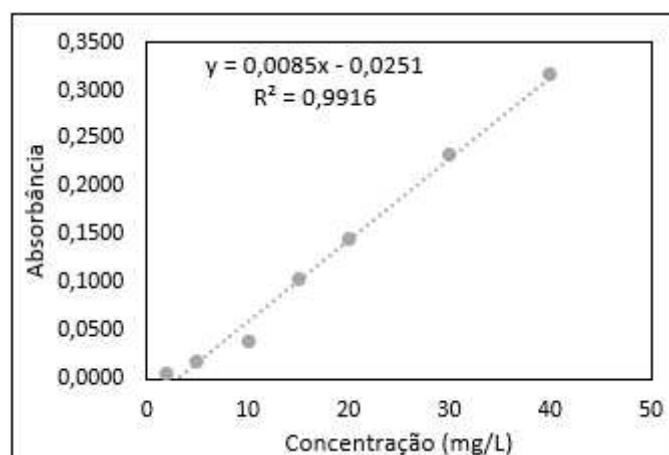
Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar do medidor de pH estar em não conformidade para a ISO 17025:2017, os resultados ainda estão dentro do limite de precisão para trabalho em condições normais que é de 0,1 unidades de pH (SMEWW, 2017).

### 5.3 Curva de calibração

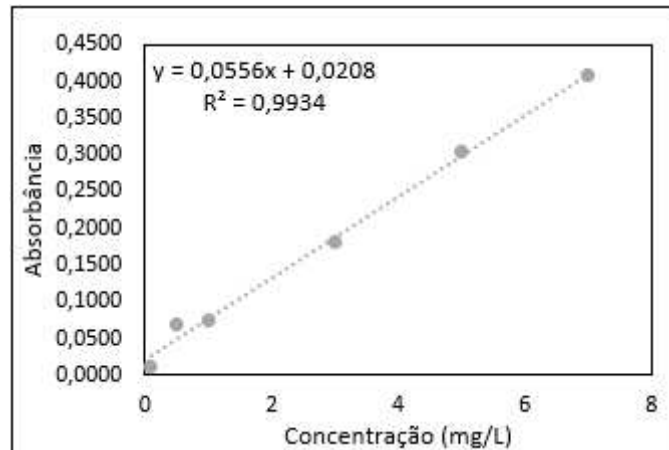
O intervalo de concentração utilizado deve compreender a faixa de aplicação para o qual o ensaio vai ser utilizado, neste caso, o valor máximo permitido pela resolução da COEMA. Através da curva de calibração é possível avaliar a linearidade de um procedimento analítico, a qual verifica se as respostas analíticas são diretamente proporcionais a concentração do analito na amostra (ICH, 2005).

Figura 30 – Curva de calibração do ensaio de sulfato



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 – Curva de calibração do ensaio de nitrato

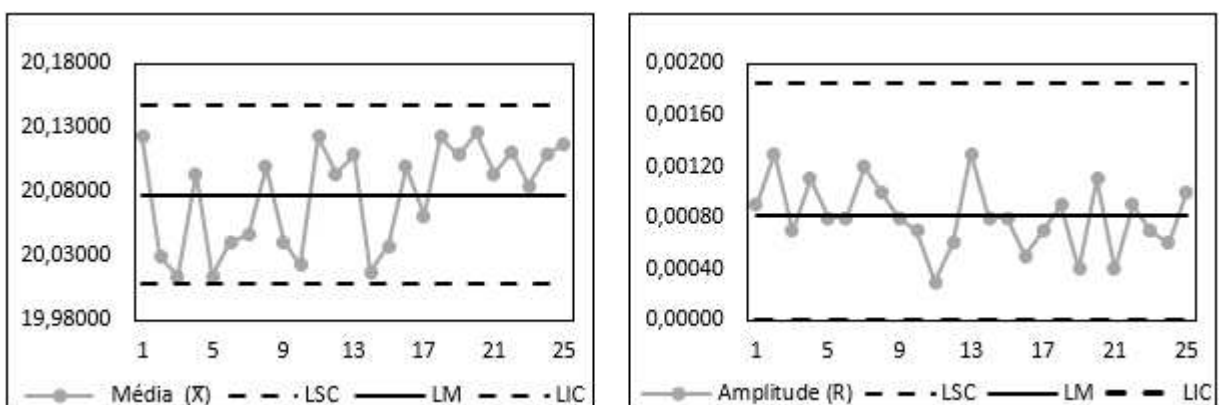


Fonte: Elaborado pelo autor

A avaliação da linearidade é feita pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o ideal é que toda variação apresentada por (y) seja explicada pela variação e (x). Ambas as curvas apresentaram  $R^2$  muito próximo de 1. O INMETRO recomenda um valor maior que 0,90, portanto, os valores obtidos indicam um bom ajuste dos dados.

#### 5.4 Ensaio de Sulfato

Para controle do ensaio de sulfato, preparou-se uma solução padrão de 20 mg  $\text{SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$  utilizando o reagente sulfato de sódio da marca Dinâmica. A partir dos 25 pontos amostrais obtidos construiu-se a carta de controle a seguir.

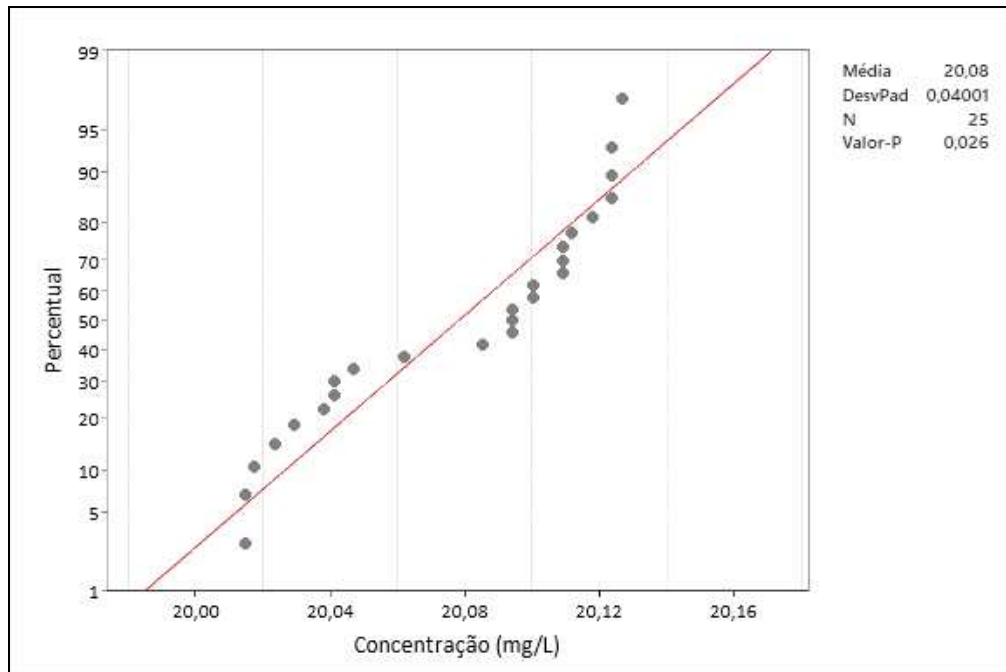
Figura 32 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para o ensaio de sulfato

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a carta de controle, identifica-se que a partir do ponto amostral 17 existem 8 pontos consecutivos acima da linha média, portanto, há uma violação da regra de

*Western Electric*, indicando que o ensaio de sulfato não está sob controle estatístico. Embora não se tenha pontos acima dos limites de controle, os pontos amostrais se dispersam longe da linha média, o que sugere que não seguem uma distribuição normal. Para confirmar foi realizado um teste de normalidade para os 25 pontos amostrais conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 – Teste de normalidade para o ensaio de sulfato



Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto mais próximos os dados estiverem da reta, mais próximos estarão da distribuição normal. De acordo com a teste, os dados não seguem uma distribuição normal, pois o teste de *Shapiro-Wilk* apresentou um valor de  $p < 0,05$ . Quando o valor de  $p$  é menor que 0,05, a hipótese nula não é aceita, neste caso, a hipótese nula era de que os dados seguem uma distribuição normal. Como os dados não seguem uma distribuição normal, pode-se afirmar que o material de referência interno utilizado nos ensaios não foi adequado para a construção da carta de controle.

#### 5.4.1 Cálculo da incerteza de medição

O diagrama de causa e efeito da seção 4.2.5 mostra as fontes de incerteza de medição possíveis de serem quantificadas. Como foi preparado um material de referência interno, deve-se avaliar as incertezas oriundas durante o preparo do mesmo. A equação do mensurando utilizado é dada na equação (5).



$$\text{Concentração (mg/L)} = \frac{m \text{ (mg)} \times P \times MM_1}{MM_2 \times V \text{ (L)}} \quad (5)$$

em que  $m$  é a massa pesada em mg,  $P$  é a pureza do reagente,  $MM_1$  é a massa molar do sulfato,  $MM_2$  é a massa molar do sulfato de sódio e  $V$  é o volume em litro. Substituindo os valores experimentais a concentração do padrão foi

$$\text{Concentração (mg/L)} = \frac{147,9 \text{ mg} \times 0,99 \times 96,04 \text{ g/mol}}{142,04 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}} = 99,00 \text{ mg/L}$$

A incerteza decorrente do volume mensurado no balão volumétrico é afetada pela expansão térmica e pela incerteza da calibração, sendo esta última dada pelo fabricante. Como a expansão do líquido é consideravelmente maior que a do balão, este comportamento pode ser negligenciado nos cálculos. Segundo o *Handbook of Chemistry and Physics* (2014) o valor do coeficiente de expansão térmica da água é de  $2,06 \times 10^{-4}$ , conforme já mencionado anteriormente a temperatura do laboratório varia em torno de  $+ 3^\circ\text{C}$ . Considerando uma distribuição retangular, a incerteza do volume ocasionado pela temperatura obtido foi

$$u_{vt} = \frac{1000 \times 2,06 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0,356802$$

A incerteza da calibração do balão volumétrico segundo o fabricante é de  $\pm 0,40$  mL. Assumindo uma distribuição retangular, a incerteza do volume ocasionado pela calibração foi

$$u_{vc} = \frac{0,40}{\sqrt{3}} = 0,230940$$

A incerteza do volume é, portanto, a raiz da soma dos quadrados dos efeitos da calibração e temperatura

$$u_v = \sqrt{(0,230940)^2 + (0,356802)^2} = 0,425018$$

Além do volume, a massa molar do reagente, a pureza e a massa pesada durante o preparo também são fontes de incerteza possíveis de serem quantificadas. A incerteza da massa molar pode ser obtida através da incerteza individual de cada elemento químico, esses valores são tabelados pela IUPAC.

Tabela 7 – Valores de incerteza da massa dos elementos no ensaio de sulfato

Elemento	Peso	Incerteza expressa	Incerteza Padrão
2Na	45,980	0,002	0,001154701
S	32,060	0,02	0,011547005
4O	63,996	0,004	0,002309401

Fonte: IUPAC (2022).

A incerteza da massa molar é, portanto, a raiz da soma dos quadrados da incerteza padrão individuais de cada elemento constituinte do sulfato de sódio.

$$u_{MM} = \sqrt{(0,001154)^2 + (0,011547)^2 + (0,002309)^2} = 0,011832$$

A pureza do reagente é dada na embalagem como pureza mínima de 99%. Não nenhuma informação sobre o nível de confiança ou o tipo de distribuição. A incerteza expressa é assumida como uma distribuição triangular, então a incerteza padrão obtida foi

$$u_P = \frac{0,01}{\sqrt{6}} = 0,004082$$

O certificado de calibração da balança declara como sendo de  $\pm 0,0001$  g a incerteza do erro de pesagem na faixa utilizada. Este valor representa a diferença máxima entre a massa real no recipiente e a leitura da balança. Assume-se que esta fonte de incerteza segue uma distribuição retangular, sendo convertida para uma incerteza padrão de

$$u_m = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,0000577$$

A incerteza do erro de passagem tem de ser considerada duas vezes, uma vez para a tara e uma vez para a massa bruta, levando a uma incerteza de

$$u_m = \sqrt{2x(0,0000577)^2} = 0,0000816$$

A incerteza combinada, neste caso, é obtida através da incerteza relativa dada na equação abaixo

$$u_c(\text{Sulfato}) = \text{Concentração Sulfato} \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(MM)}{MM}\right)^2} \quad (6)$$

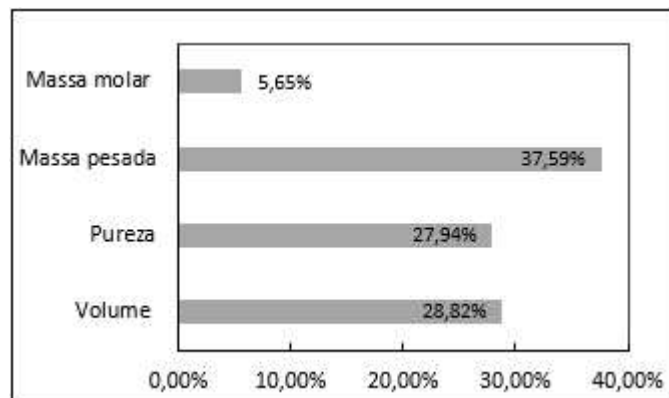
Tabela 8 – Dados da incerteza para o preparo do padrão de sulfato

Fontes de Incerteza	Valor	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão	Incerteza Relativa
Volume	1000	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,425018	0,000425
Pureza	0,99	B	Triangular	$\sqrt{6}$	0,000408	0,000412
Massa pesada	0,1479	A	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000082	0,000554
Massa molar	142,04	B	Normal	1	0,011832	0,000083
Incerteza combinada		$\pm$			0,080721	
Incerteza expandida		$\pm$			0,16	

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com os resultados, a concentração do material de referência interno preparado possui uma concentração de  $99,00 \pm 0,16 \text{ mg.L}^{-1}$  com nível de confiança de 95%.

Figura 34 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de sulfato



Fonte: Elaborado pelo autor

O maior erro na concentração do padrão preparado é devido a diferença na massa pesada. Compreende-se que o erro do volume é menor devido ser utilizado 1000 mL no preparo do padrão, portanto, a incerteza não é tão crucial quando utilizado em 100 mL, por exemplo. A pureza mostrou-se ser bem impactante, portanto, é recomendado utilizar um reagente com pureza maior que 99% na preparação deste padrão.

Tabela 9 – Dados da incerteza de medição para o ensaio de sulfato

Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,0007	A	Normal	1	0,000700
Reprodutibilidade	0,0006	A	Normal	1	0,000600
Material de Referência Interno	0,19	A	Retangular	$\sqrt{3}$	0,109697
Resolução	0,00005	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000029
Incerteza combinada		$\pm$			0,109700
Incerteza expandida		$\pm$			0,22

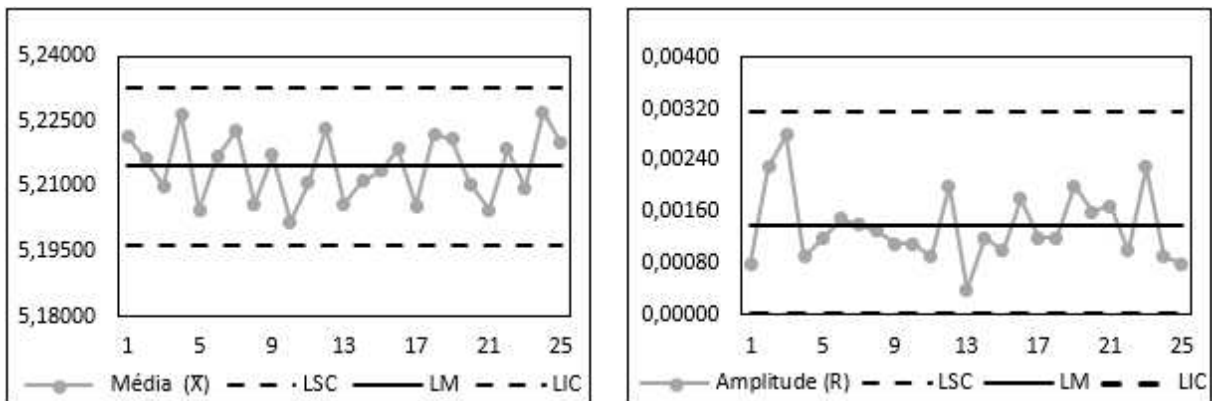
Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados da incerteza indicam o mesmo resultado da carta de controle, que o principal motivo da variabilidade é decorrente do material de referência preparado. Logo, é necessário preparar um novo material de referência interno ou, o mais recomendado seria o adquirir um material de referencia certificado.

### 5.5 Ensaio de Nitrato

Para controle do ensaio de nitrato preparou-se uma solução padrão de  $5 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  utilizando o reagente nitrato de sódio da marca Dinâmica. A partir dos 25 pontos amostrais obtidos construiu-se a carta de controle a seguir.

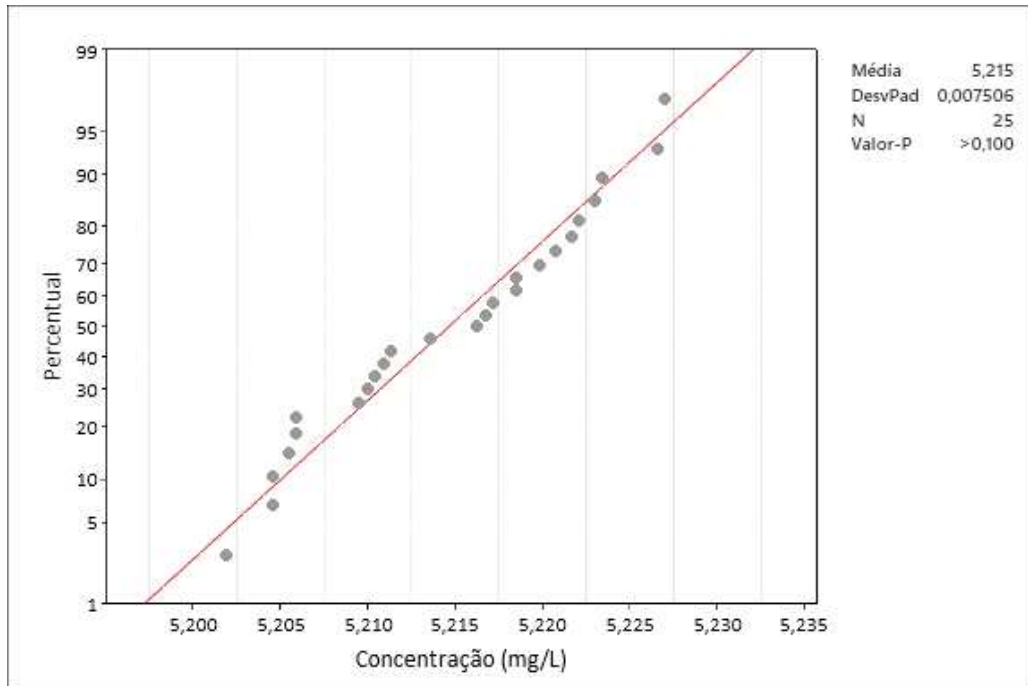
Figura 35 – Carta de controle  $\bar{X}$  e R para o ensaio de nitrato



Fonte: Elaborado pelo autor

Identifica-se na carta de controle que os pontos amostrais se dispersam em torno da linha média, não há nenhuma violação da regra de *Western Electric*, portanto, conclui-se que o processo está sob controle estatístico. Realizou-se um teste de normalidade para verificar se os dados obtidos do material de referência interno seguem uma distribuição normal.

Figura 36 – Teste de normalidade para o ensaio de nitrato



Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a teste, os dados seguem uma distribuição normal, no qual o teste de *Shapiro-Wilk* apresentou um valor de  $p > 0,05$ . Quando o valor de  $p$  é maior que 0,05, a hipótese nula é aceita, neste caso, a hipótese nula era de que os dados seguem uma distribuição normal. Logo, o material de referência interno utilizado nos ensaios foi adequado para a construção da carta de controle.

### 5.5.1 Cálculo da incerteza de medição

O diagrama de causa e efeito da seção 4.3.6 mostra as fontes de incerteza de medição possíveis de serem quantificadas. As fontes de incerteza são semelhantes aos do ensaio de sulfato, a pureza do reagente também é 99%, portanto, a única diferença na incerteza entre os ensaios é na massa molar do reagente. A equação do mensurado é a mesma da equação (4), substituindo os valores para nitrato a concentração obtida foi

$$\text{Concentração (mg/L)} = \frac{138,2 \text{ mg} \times 0,99 \times 62,004 \text{ g/mol}}{84,994 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}} = 99,81 \text{ mg/L}$$

Tabela 10 – Valores da incerteza da massa dos elementos no ensaio de nitrato

Elemento	Peso	Incerteza expressa	Incerteza Padrão
Na	22,99	0,001	0,00057735
N	14,007	0,001	0,00057735
3O	47,997	0,003	0,001732051

Fonte: IUPAC (2022)

A incerteza da massa molar é, portanto, a raiz da soma dos quadrados da incerteza padrão individuais de cada elemento constituinte do nitrato de sódio.

$$u_{MM} = \sqrt{(0,000577)^2 + (0,000577)^2 + (0,001732)^2} = 0,001914$$

Os demais valores obtidos das fontes de incerteza do padrão de nitrato são encontrados na Tabela 11.

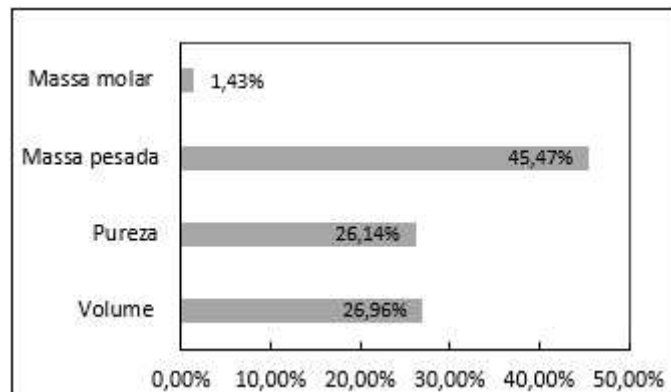
Tabela 11 – Dados da incerteza para o preparo do padrão de nitrato

Fontes de Incerteza	Valor	Tipo Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão	Incerteza Relativa
Volume	1000	B Retangular	$\sqrt{3}$	0,425018	0,000425
Pureza	0,99	B Triangular	$\sqrt{6}$	0,000408	0,000412
Massa pesada	0,1381	A Retangular	$\sqrt{3}$	0,000099	0,000717
Massa molar	84,994	B Normal	1	0,001914	0,000023
Incerteza combinada		$\pm$		0,092070	
Incerteza expandida		$\pm$		0,18	

Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com os resultados, a concentração do material de referência interno preparado possui uma concentração de  $99,81 \pm 0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  com nível de confiança de 95%.

Figura 37 – Contribuição de cada fonte de incerteza para o padrão de nitrato



Fonte: Elaborado pelo autor

Novamente a maior fonte da diferença na concentração do padrão preparado é devido a diferença na massa pesada. Esta etapa mostrou-se ser determinante na preparação dos materiais de referência.

Tabela 12 – Dados da incerteza de medição para o ensaio de nitrato

Fontes de Incerteza	Estimativa	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Repetibilidade	0,0009	A	Normal	1	0,000900
Reprodutibilidade	0,0008	A	Normal	1	0,000800
Material de Referência Interno	0,18	A	Retangular	$\sqrt{3}$	0,103923
Resolução	0,00005	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000029
Incerteza combinada		$\pm$		0,103930	
Incerteza expandida		$\pm$		0,20	

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados da incerteza indicam que o principal motivo da variabilidade é decorrente do material de referência preparado. Como a concentração do mesmo foi próxima ao valor esperado ( $99,81 \pm 0,18 \text{ mg.L}^{-1}$ ), os dados seguiram uma distribuição normal e a carta de controle mostrou-se ser adequada para o monitoramento do ensaio de nitrato.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, o uso das cartas de controle permitiu monitorar os equipamentos e ensaios químicos. Em relação a balança analítica, conclui-se que a faixa de trabalho de 1 a 50 g está mensurando corretamente, e sua variação é decorrente somente de erros aleatórios. No entanto, a partir de 100 g há evidências que a balança analítica diminui o desempenho pois viola a regra 4 de *Western Electric*, necessitando, portanto, de uma ação corretiva por parte do laboratório.

Os resultados das cartas de controle indicam que o medidor de pH está fora de controle estatístico para os três padrões de pH. O principal motivo é devido ao desgaste do eletrodo de vidro, o qual está afetando no estabelecimento do equilíbrio químico entre as soluções e o bulbo do eletrodo. Entretanto, os resultados ainda estão dentro do limite de precisão de 0,1 unidades de pH segundo o SMEWW (2017).

Quanto a carta de controle do ensaio de sulfato, constata-se que este está fora de controle estatístico pois viola da regra 4 de *Western Electric*, além disso, a média dos valores obtidos do material de referência interno não seguem uma distribuição normal, isto foi evidenciado pelo teste de *Shapiro-Wilk* no qual apresentou um valor de  $p < 0,05$ . No tocante ao ensaio de nitrato, a carta de controle indica que o processo está sob controle estatístico, uma vez que os pontos amostrais estão dentro dos limites de controle. Aplicando o teste de normalidade, verifica-se que os dados seguem uma distribuição normal, no qual obteve um valor de  $p > 0,05$ .

Em relação a incerteza de medição, nota-se que a repetibilidade e reprodutibilidade são as principais fontes de incerteza de medição em todos os equipamentos e ensaios estudados. Destaca-se, portanto, a importância de sempre manter as condições ambientais do laboratório.

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere a aplicação das cartas de controle de soma cumulativa (CUSUM) para monitorar outros métodos de ensaios laboratoriais visto que este tipo de carta de controle é mais sensível para detectar pequenos desvios da média de um processo.



## REFERÊNCIAS

- ALBERTAZZI, A. **Fundamentos de Metrologia Científica e industrial**. 2ª edição. Barueri – SP: Editora Manole, 2018.
- ASLAM, M., *et al.* *Control Chart for Failure-Censored Reliability Tests under Uncertainty Environment*. Arabia Saudita, 2018
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017.
- BIRLE, S.; HUSSEIN, M. A.; BECKER, T. Incorporation of negative rules and evolution of a fuzzy controller for yeast fermentation process. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, n. 8, p. 1225–1233, 1 ago. 2016.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução COEMA nº 02/2017 de 02 de fevereiro de 2017. Disponível em: <https://www.semace.ce.gov.br/wpcontent/uploads/sites/46/2019/09/COEMA-02-2017.pdf>. Acesso em: 2 out. 2023
- BRAVO, P. C. Controle estatístico de qualidade, In: 40ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria (RBRAS) e 6º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agrônômica (SEAGRO), Ribeirão Preto – São Paulo, 18-21/07/1995. **Anais da 40ª RBRAS e 6º SEAGRO**, UNESP – Faculdade de Ciências Agrárias, Ribeirão Preto, 1995.
- BUCK, R. P. *et al.* Measurement of pH. Definition, standards, and procedures. (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 11, p. 2169-2200, 2002.
- CARBONE, P., MACII, D., & PETRI, D. Measurement uncertainty and metrological confirmation in quality-oriented organizations, *Measurement*, 34, 263-271, 2003.
- CARVALHO, G. C. **Validação do método analítico de determinação do pH de águas e estimativa da incerteza da medição**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2010.
- CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2014.
- CHEN, T. On reducing false alarms in multivariate statistical process control. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 430–436, 2010.
- CHERCHI, C., ONNIS-HAYDEN, A., EL-SHAWABKEH, I., GU, A.Z. Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments. *Water Environ. Res.* 81, 788e799, 2009.
- CONNOR, R. *The United Nations world water development report 2015: Water for a sustainable world*. UNESCO Publishing, 2015.
- DÉSENFANT, M., PRIEL, M. Road map for measurement uncertainty evaluation.

*Measurement*, 39, 841-848, 2006.

DIGIMED. **Medidor de pH de laboratório – DM 22**. Disponível em: [https://www.digimed.ind.br/br/produto/medidor\\_de\\_ph\\_de\\_laboratorio/dm-22](https://www.digimed.ind.br/br/produto/medidor_de_ph_de_laboratorio/dm-22). Acesso em: 20 ago. 2023.

EURACHEM/CITAC. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 2ª ed, 2002. Disponível em: <https://eurachem.org/index.php/publications/guides>. Acesso em: 2 out. 2023.

EUROPEAN MEDICINES AGENCY (EMA). *Validation of analytical procedures: Text and Methodology*. London, 2005. Disponível em: <https://www.ema.europa.eu/en/ich-q2r2-validation-analytical-procedures-scientific-guideline>. Acesso em: 2 out. 2023.

F. R. LOURENÇO, G. MELLO. **Guia Eurachem/CITAC: Definindo e Utilizando a Incerteza alvo em Medições Químicas**. (Versão em Português), ForMEQ, 2020

FERREIRA, B. C. S.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 361–368, dez. 2011.

GAMA, M. S.; AFONSO, J. C. De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 232-239, 2007.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Editora LTC, 8ª edição, 2012.

HOGAN, R. *7 Steps to Calculate Measurement Uncertainty | ISO Budgets*. Disponível em: <https://www.isobudgets.com/7-steps-to-calculate-measurement-uncertainty/>. Acesso em: 25 ago. 2023.

HOSSEINI, S. M., ASHTIANI, B. A. & KHOLGHI, M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination* 276 (1–3), 214–221, 2011.

HUANG, J. *et al.* Effect of Nitrite and Nitrate Concentrations on the Performance of AFB-MFC Enriched with High-Strength Synthetic Wastewater. *Biotechnology Research International*, v. 2015, p. 1–6, 1 out. 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio**. Governo do Estado de São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/ial/publicacoes/manuais/manual-para-elaboracao-de-cartas-de-controle>. Acesso em: 20 ago. 2023.

INMETRO. **Guia para a Expressão da Incerteza de Medição**. 1ª ed. Rio de Janeiro, 2012.

INMETRO. **Vocabulário internacional de metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. 1ª ed. Rio de Janeiro, 2012.

INMETRO. **Orientação para a elaboração dos escopos de acreditação voltados aos laboratórios de ensaios que atuam na área de atividade: meio ambiente, subáreas de atividade: águas, solos e sedimentos - ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-044. Revisão 4,

março de 2022. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=044](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=044). Acesso em: 4 set. 2023.

INMETRO. **Exemplos de estimativa de incerteza de medição ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-019. Revisão 4, abril de 2019. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=019](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=019). Acesso em: 4 set. 2023.

INMETRO. **Orientações gerais sobre os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**. DOQ-CGCRE-087. Revisão 0, março de 2018. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=087](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=087). Acesso em: 4 set. 2023.

INMETRO. **Expressão da incerteza de medição por laboratórios de medição**. NIT-DICLA-021. Revisão 10, julho de 2020. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=4&cod\\_uo\\_numeracao=00778&num\\_documento=021](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=4&cod_uo_numeracao=00778&num_documento=021). Acesso em: 4 set. 2023.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. ISO Publishing, 2008.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Periodic Table of Elements*. Version 4 may. 2022.

JORNADA, D. Calculation of measurement uncertainty: a comparative study of GUM, Monte Carlo and numerical integration. In **Congresso da Qualidade em Metrologia**, São Paulo, Brasil, 2007.

JORNADA, D.; CATEN, C.S. A review of approaches and methods for calculating uncertainty. In **V Congresso Latino Americano de Metrologia**, Paraná, Brasil, 2007.

KONRATH, A. C. **Influência do processo de medição no controle estatístico de processos**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2008.

MASOOD, I., SHYEN, VBE. Quality control in hard disc drive manufacturing using pattern recognition technique. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 160: 1–7, 2016.

MCENANEY, J.M., BLAIR, S.J., NIELANDER, A.C., SCHWALBE, J.A., KOSHY, D.M., CARGNELLO, M., JARAMILLO, T.F., 2020. *Electrolyte engineering for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia on a titanium electrode*. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (7), 2672–2681. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05983>.

MENDEL, J. M. *Uncertain Rule-Based Fuzzy Logic Systems: Introduction and New Directions*. Prentice-Hall, New Jersey, 2010.

METLER TOLEDO. **Boas Práticas de Medição**. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/home/perm-lp/product-organizations/lab/good-measuring-practices.html>. Acesso em: 20

ago. 2023.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 4ª Edição, 2004.

PATEL, A., *et al.* *Simultaneous carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater in a circulating fluidized bed bioreactor*. *Chemosphere*, vol. 65, no. 7, pp. 1103–1112, 2006.

PENDRILL, L. Optimised measurement uncertainty and decision-making when sampling by variables or bay attribute. *Measurement*, 39, 829-840, 2006.

POHLING, Rolf. **Reações químicas na análise de água**. FORTALEZA, Arte Visual, 2009

RINKESH, K. *The effects of wastewater on the environment*. Conserve Energy Future, 2019.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SMEWW. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23th ed. Washington. 2017.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG/ Departamento de Engenharia Sanitária, 2005. v.1, 452p.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *2009 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, 18p. 2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/dwstandards2009.pdf>. Acesso em: 2 out. 2023.

VASCONCELOS, O. Caracterização preliminar da qualidade da água subterrânea no estado da Bahia quanto aos teores de sulfato. **XIX congresso brasileiro de águas subterrâneas**, 2016.

WAAGEN, K. N. **O que é peso padrão e o que avaliar na hora de comprá-lo**. Disponível em: <https://blog.knwaagen.com.br/o-que-e-peso-padrao-e-o-que-avaliar-na-hora-de-compra-lo/>. Acesso em: 5 out. 2023.

## ANEXO A – ERROS MÁXIMOS PERMITIDOS DOS PESOS PADRÃO

Erros máximos permitidos ( $\pm$ em mg)							
Valor nominal	E1	E2	F1	F2	M1	M2	M3
<b>50 kg</b>	25	75	250	750	2500	7500	25000
<b>20 kg</b>	10	30	100	300	1000	3000	10000
<b>10 kg</b>	5,0	15	50	150	500	1500	5000
<b>5 kg</b>	2,5	7,5	25	75	250	750	2500
<b>2 kg</b>	1,0	3,0	10	30	100	300	1000
<b>1 kg</b>	0,5	1,5	5,0	15	50	150	500
<b>500 g</b>	0,25	0,75	2,5	7,5	25	75	250
<b>200 g</b>	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30	100
<b>100 g</b>	0,05	0,15	0,5	1,5	5,0	15	50
<b>50 g</b>	0,03	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30
<b>20 g</b>	0,025	0,080	0,25	0,8	2,5	8	25
<b>10 g</b>	0,020	0,060	0,2	0,6	2,0	6	20
<b>5 g</b>	0,015	0,050	0,15	0,5	1,5	5	15
<b>2 g</b>	0,012	0,040	0,12	0,4	1,2	4	12
<b>1 g</b>	0,010	0,030	0,1	0,3	1,0	3	10
<b>500 mg</b>	0,008	0,025	0,08	0,25	0,80	2,5	-
<b>200 mg</b>	0,006	0,020	0,06	0,20	0,60	2,0	-
<b>100 mg</b>	0,005	0,015	0,05	0,15	0,50	1,5	-
<b>50 mg</b>	0,004	0,012	0,04	0,12	0,40	-	-
<b>20 mg</b>	0,003	0,010	0,03	0,10	0,30	-	-
<b>10 mg</b>	0,002	0,008	0,025	0,080	0,250	-	-
<b>5 mg</b>	0,002	0,006	0,020	0,060	0,020	-	-
<b>2 mg</b>	0,002	0,006	0,020	0,060	0,020	-	-
<b>1 mg</b>	0,002	0,006	0,020	0,060	0,020	-	-

Fonte: Adaptado do Knwaagen (2019).