



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO COM HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

HELIAS BRUNO DA SILVA LIMA

**ESTUDO E ELABORAÇÃO DE CARTA CONTROLE E INCERTEZA DE MEDIÇÃO
PARA ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)**

FORTALEZA

2024

HELIAS BRUNO DA SILVA LIMA

ESTUDO E ELABORAÇÃO DE CARTA CONTROLE E INCERTEZA DE MEDAÇÃO
PARA ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal.

Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2024

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)

L698e Lima, Helias Bruno da Silva.

Estudo e elaboração de carta controle e incerteza de medição para análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) / Helias Bruno da Silva Lima. – 2024.

53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

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

1. Incerteza de medição. 2. ISO 17025. 3. Carta controle. 4. Demanda química de oxigênio. I. Título.
CDD 540

HELIAS BRUNO DA SILVA LIMA

ESTUDO E ELABORAÇÃO DE CARTA 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.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal (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. Dr. Dieric dos Santos Abreu
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Aos meus amados pais, Hélio e Maria, por
todo amor e apoio durante toda minha jornada,
incentivando a dar sempre o meu melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo e por ter me abençoado durante minha vida e por ter feito eu chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Maria e Hélio, e minha família, por todo o apoio, por todos os momentos de aprendizado e carinho, por sempre me incentivarem a crescer cada vez mais tanto como pessoa como profissionalmente, a vocês devo tudo, vocês são minha inspiração.

A Lays Rodrigues da Silva, por estar ao meu lado todo esse tempo, por todo o apoio e sempre estar comigo me incentivando em momentos de dificuldade, também agradeço a sua família por me receber e todo o carinho enquanto estava sozinho durante uma parte da graduação.

A professora Ruth Maria Bonfim Vidal e ao doutor Ari Clecius Alves de Lima pela excelente orientação e por aceitarem me orientar.

Ao professor Dieric dos Santos Abreu por aceitar a participar da banca examinadora e também por toda a ajuda e conhecimento durante minha jornada com iniciação científica no laboratório Lab MaDe.

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

Aos colegas de trabalho do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE) que tornaram o ambiente mais leve e de alguma forma contribuíram.

Ao PET Química por todo o conhecimento e amizades que desenvolvi ao longo do tempo no projeto.

À Instituição FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Aos meus amigos Mario Sanches, Victor Hugo, Daniel Guedes, Gustavo Soares, Kayanne Kelly, Samuel Mattos, Carlos Eduardo, Letícia Kelly, João Victor e demais, pela companhia, pela ajuda em todos os momentos e por se fazerem presente quando necessário.

“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.” (Max Weber).

RESUMO

Nos dias atuais, cada vez mais o mercado exige que as empresas estejam aptas a prestar serviços de qualidade para seus clientes, sendo de grande importância a acreditação do laboratório na ISO 17025. Um dos requisitos para competência de laboratórios de ensaios incluem a garantia de conformidade do equipamento e a incerteza de medição, garantindo maior confiabilidade à medida. Diante disso, criou-se a partir do site websim.ai, que utiliza inteligência artificial para criação de aplicativos/ferramentas de forma rápida apenas com comandos, um site de elaboração de carta controle para utilizar em processos e análises. Também realizou-se o estudo e investigação das principais fontes de incertezas associadas ao ensaio que contribuem para a incerteza de medição. Utilizou-se os procedimentos recomendados nos guia da Eurachem, GUM e ISOBudget. De acordo com os resultados obtidos, realizou-se os cálculos para repetitibilidade, demonstrando que essa é a fonte de incerteza as que mais contribue para a incerteza de medição no ensaio, obtendo no ensaio uma incerteza de medição de $(320 \pm 19,6)$ $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, $k=2$, normal com confiança de 95,5%.

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

ABSTRACT

Nowadays, the market increasingly demands that companies be able to provide quality services to their customers, making laboratory accreditation under ISO 17025 highly important. One of the key requirements for the competence of testing laboratories includes ensuring equipment conformity and managing measurement uncertainty, thereby enhancing reliability. In this context, a website for control chart development was created using the platform websim.ai, which employs artificial intelligence to rapidly generate applications and tools through simple commands. Additionally, a study was conducted to investigate the main sources of uncertainty associated with the test and their contribution to measurement uncertainty. The procedures recommended in the Eurachem, GUM, and ISOBudget guides were followed. Based on the obtained results, repeatability calculations were performed, demonstrating that it is the primary source of uncertainty contributing to measurement uncertainty in the test. The final measurement uncertainty was determined to be $(320 \pm 19.6) \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$, with $k=2$ under a normal distribution and a 95.5% confidence level.

Keywords: measurement uncertainty; ISO 17025; control charts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem explicativa da diferença de erro, faixa de incerteza e valor medido.....	21
Figura 2 – Ilustração de como os efeitos afetam uma medida em diferentes situações.....	22
Figura 3 – Tipo de distribuição de probabilidade mais comum e suas respectivas equações.....	24
Figura 4 – Quantidade de desvios padrões e sua área respectiva.....	25
Figura 5 – Imagem ilustrativa dos conceitos de carta controle.....	28
Figura 6 – Regras utilizadas na detecção de padrões não-aleatórios de Wernest Eletric...	32
Figura 7 – Branco digerido nas mesmas condições com cores diferentes.....	36
Figura 8 – Fluxograma da metodologia empregada para o cálculo da incerteza de medição.....	37
Figura 9 – Espectrofotômetro UV-VIS 1900i Shimadzu utilizado no ensaio de DQO.....	40
Figura 10 – Botões para a compreensão do site e de carta controle.....	40
Figura 11 – Interface do site para elaboração de carta controle.....	41
Figura 12 – Informações para criação do gráfico de carta controle.....	42
Figura 13 – Botões do site para a elaboração e compreensão de carta controle.....	42
Figura 14 – Gráfico utilizado como exemplo após o usuário clicar no botão de “Gera Gráfico”.....	42
Figura 15 – Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de DQO.....	44

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Carta controle do deslocamento para a faculdade	30
Gráfico 2 – Curva padrão de hidrogenoftalato de potássio para análise de DQO	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do fator de abrangência de k para um dado intervalo de confiança p , para uma distribuição normal	25
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens na análise de DQO	35
Tabela 3 – Pontos da curva de calibração para análise de DQO	39
Tabela 4 – Relação entre as amostras e suas absorbâncias em triplicata	45
Tabela 5 – Valores de incerteza individual dos elementos que compõem o KHP.....	48
Tabela 6 – Dados da incerteza relatinadas ao preparo da solução padrão.....	49
Tabela 7 – Dados da incerteza relatinadas ao ensaio de DQO.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
I.A	Inteligência Artificial
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 Resíduos Sólidos e Efluente
LC	Linha Central
LIC	Limite Inferiores Controle
LSC	Limite Superiores Controle
MRC	Material de Referência Certificado
MRI	Material de Referência Interno
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial
P.A	Padrão Analítico
pH	Potencial hidrogeniônico
SI	Sistema Internacional de Unidades
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{x}	média amostral
a	contribuinte de incerteza
k	fator de abrangência
g	grama
mgL^{-1}	milograma por litro
mg/L	milograma por litro
p	intervalo de confiança
nm	nanômetro
R	carta de controle para amplitude
u	desvio padrão (da incerteza)
U	Incerteza Expandida
$s(x)$	Desvio Padrão
u_c	Incerteza Padrão Combinada
σ	Desvio padrão (da distribuição de probabilidade)
\bar{X}	carta de controle para média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Incerteza de Medição	20
3.1.1	<i>Conceitos</i>	21
3.1.2	<i>Origem da incerteza</i>	22
3.1.3	<i>Tipos de incerteza</i>	23
3.1.4	<i>Alguns exemplos de incerteza associada (Medição de volume em uma pipeta).</i>	24
3.1.5	<i>Parâmetros de estatística mais utilizados para o cálculo de incerteza</i>	24
3.2	Carta Controle	28
3.3	ISO 17025	33
3.4	Demanda Química de Oxigênio	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	<i>Demanda Química de Oxigênio</i>	38
4.1.1	<i>Preparo da Solução Digestora</i>	38
4.1.2	<i>Preparo da Solução Catalítica</i>	39
4.1.3	<i>Preparo da Solução de Biftalato de Potássio usada como amostra de DQO teórico de 320 mg O₂/L</i>	39
4.1.4	<i>Preparo da Solução de Biftalato de Potássio 800 mg O₂/L⁻¹</i>	39

4.1.4.1 <i>Curva de Calibração</i>	39
4.1.5 Utilização do site websim.ia para elaboração de carta controle.....	41
4.1.6 <i>Procedimento Analítico</i>	43
4.2 Fontes de Incerteza de Medição no Ensaio de DQO	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Demanda Química de Oxigênio	45
5.1.2 <i>Curva de Calibração</i>	46
5.1.3 <i>Carta Controle</i>	47
5.1.3.1 <i>Incerteza no Preparo da Solução Padrão Utilizada Para Os Testes</i>	47
5.1.3.2 <i>Incerteza de medição relacionada ao ensaio</i>	50
6 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	52
APÊNDICE A	54

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, cada vez mais o mercado exige que as empresas estejam aptas a prestar serviços de qualidade para seus clientes, por isso, há uma necessidade de se ter uma confiança no trabalho ofertado, principalmente se tratando de laboratórios que prestam serviços, essa confiança está atrelada à acreditação do laboratório à norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

Essa norma surge da necessidade de padronizar as atividades de laboratórios de ensaios, inicialmente ela foi chamada de ISO/IEC Guia 25:1978. Na década de 1980, a ISO (International Organization for Standardization) reconheceu que os requisitos do Guia 25 também eram aplicáveis aos laboratórios de calibração e solicitou que os próprios laboratórios europeus se unissem para propor uma revisão. Este guia passou por edições e melhoramentos, de modo que, em 1982 foi lançada sua segunda edição (HOWTOLAB, 2023).

Sua terceira e última versão foi editada originalmente em inglês em 1990 e publicada no Brasil em 1993, como ABNT NBR ISO IEC Guia 25:1993. A guia sofreu atualizações sendo atualizações, em diversos requisitos em 1999 onde surgiu a ISO/IEC 17025:1999 que foi modificada para 5 seções principais (HOWTOLAB, 2023).

Um laboratório acreditado certifica-o de que têm competência técnica para fornecer resultados confiáveis, seguindo padrões estabelecidos de forma nacional e internacional que promovem uma maior segurança para os clientes por conta da confiabilidade presente na norma. Além do mais, confere ao laboratório que o mesmo tem equipamentos calibrados e procedimentos adequados para serem utilizados para análise, também garante que exista a rastreabilidade dos resultados (ABNT,2017).

A norma define diversas exigências como critérios para a gestão da qualidade, a capacitação da equipe, validação de métodos, a rastreabilidade das medições, a calibração dos equipamentos e a garantia da qualidade dos resultados. Um outro requisito importante é a avaliação da incerteza de medição e a garantia de conformidade do equipamento (HOWTOLAB, 2023).

A incerteza de medição é um parâmetro positivo que define a variabilidade dos valores atribuídos a um mensurando, de acordo com as informações disponíveis (Vocabulário Internacional de Metrologia). Ou seja, pode ser compreendido como um critério quantitativo para verificar a qualidade do resultado de medição.

É necessário que o método utilizado para avaliar a incerteza e expressá-la seja semelhante, ou seja, que os resultados possam ser comparados em laboratórios e países distintos, sem muitos problemas. Muitos fatores podem contribuir para a incerteza de medição, um desses fatores é devido a repetibilidade/reprodutibilidade podendo ser encontrados por desvios padrões experimentais.

O laboratório deve assegurar que os registros técnicos para cada atividade de laboratório contenham os resultados, o relatório e todas as informações detalhadas que podem permitir, quando possível, a identificação dos fatores que podem impactar o resultado de medição e sua respectiva incerteza de medição associada (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017). É possível ter um controle para a validade dos ensaios realizados utilizando materiais de referências, por exemplo, material de referência certificado (MRC) ou material de referência interno (MRI) e a utilização de cartas controle (gráfico de Shewhart) como forma auxiliar para avaliação dos possíveis problemas associados a um processo ao longo do tempo.

Na década de 20, Walter A. Shewhart enquanto trabalhava para a Bell Labs, desenvolveu o gráfico de Shewhart ou carta controle (também chamadas de gráficos de controle). Esses gráficos começaram a ser utilizados em diversas indústrias como parte de uma abordagem para melhorias e otimizações do processo. Shewhart reconheceu que, independentemente de quão bem um processo possa ser pensado e projetado, sempre haverá alguma variação dentro desse processo — e o efeito pode se tornar prejudicial se a variação comprometer que você cumpra prazos ou orçamentos (LucidChart, 2024).

A carta controle é uma ferramenta gráfica normalmente usada na análise de controle de qualidade para explicar como um processo muda ao longo do tempo. Uma carta controle é composta por elementos essenciais, os principais componentes de um gráfico de controle incluem:

- Um gráfico temporal que exibe os pontos de dados coletados em dado intervalos de tempo.
- Uma linha de controle horizontal para que seja mais fácil a detecção visual das variações e tendências.
- Linhas horizontais, que correspondem aos limites superiores de controle (LSC) e inferiores de controle (LIC), onde são localizadas acima e abaixo da linha central (LC) de forma equidistantes. Esses limites podem ser calculados a partir dos dados que são registrados no gráfico durante um período específico.

Esse gráfico controle pode ser utilizado para monitorar os resultados obtidos de um equipamento e demonstrar se este equipamento está dentro da normalidade para a utilização em análises.

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo de caso e elaborar uma carta controle para diferentes técnicas e 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. O trabalho visa garantir que os procedimentos adotados nas análises sigam os requisitos para uma futura acreditação. Para essa avaliação, realizaram medições com material de referência certificado para o espectrofotômetros e avaliação dos procedimentos para análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e sulfetos. Além disso, verificou-se as principais fontes que contribuem para as incertezas de medição desse equipamento e ensaios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar e qualificar os resultados de medições do UV-VIS 1900i Shimadzu e o ensaio de demanda química de oxigênio do laboratório de resíduos sólidos e efluentes (LARSE).

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir uma curva de calibração de demanda química de oxigênio;
- Utilizar o websim.ia para criar uma ferramenta de elaboração de carta controle;
- Realizar a estimativa de incerteza de medição do ensaio de DQO.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia, a incerteza de medição pode ser descrita como um “Parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentadamente atribuídos a um mensurando.”. Basicamente é um critério quantitativo para atestar a qualidade do resultado de medição (VIML, 2016).

Em qualquer que seja a medição realizada, não é possível descobrir com exatidão o verdadeiro valor de uma grandeza física, de certa forma, a única certeza que se pode ter em um processo de medição é a existência da incerteza de medição associada aos resultados obtidos. Nenhum resultado de medição é completamente confiável, pois são vários os fatores de erro. Levando isso em consideração, é de extrema importância o cálculo da incerteza como forma de avaliar a qualidade da medição (UNIVERSITY OF TARTU, 2020).

Em um exemplo em que dois laboratórios façam a medição de algum pesticida e os resultados são diferentes (Ex: 4,2 e 4,7) não temos como afirmar que os resultados estão em discordância, pois há uma margem de erro associada, se levarmos em conta a faixa confiável é bem possível que os valores concordem entre si.

Dessa maneira, a quantidade determinada experimentalmente pode ser validada qualitativamente. Esse parâmetro possibilita verificar se algum instrumento está adequado e dentro dos padrões exigidos para nossa análise e a garantia de que os resultados não serão comprometidos pelo seu uso.

Essa análise é de extrema importância, por exemplo, para garantir que um determinado equipamento atende às normas técnicas, se há algum produto fora das especificações para que eles estejam com as conformidades, na elaboração de gráficos de controle e etc. Isso ocorre pois os resultados de medição são analisados por meio de valores e tolerâncias permitidas, com base em de normas, especificações técnicas e critérios de qualidade (ACC Metrologia, 2024).

O conceito de incerteza em si como algo que pode ser mensurado é um pouco novo se pensarmos na história da medição, embora o erro e análise de erro tenham sido, por muito tempo, uma prática da metrologia (Gallas, 2017).

Atualmente, é sabido que, quando todos os componentes de erro, sendo eles conhecidos ou suspeitos, tenham sido avaliados e as correções necessárias tenham sido implementadas,

ainda permanece uma incerteza sobre quão correto é o resultado que está descrito, ou seja, uma dúvida acerca de quão corretamente o resultado da medição representa o valor da grandeza que está sendo medida (UNIVERSITY OF TARTU, 2020).

Para fazermos uma estimativa de incerteza de medição, deve-se levar em conta alguns pontos, entendermos alguns conceitos e a parte matemática por trás da incerteza.

3.1.1 Conceitos:

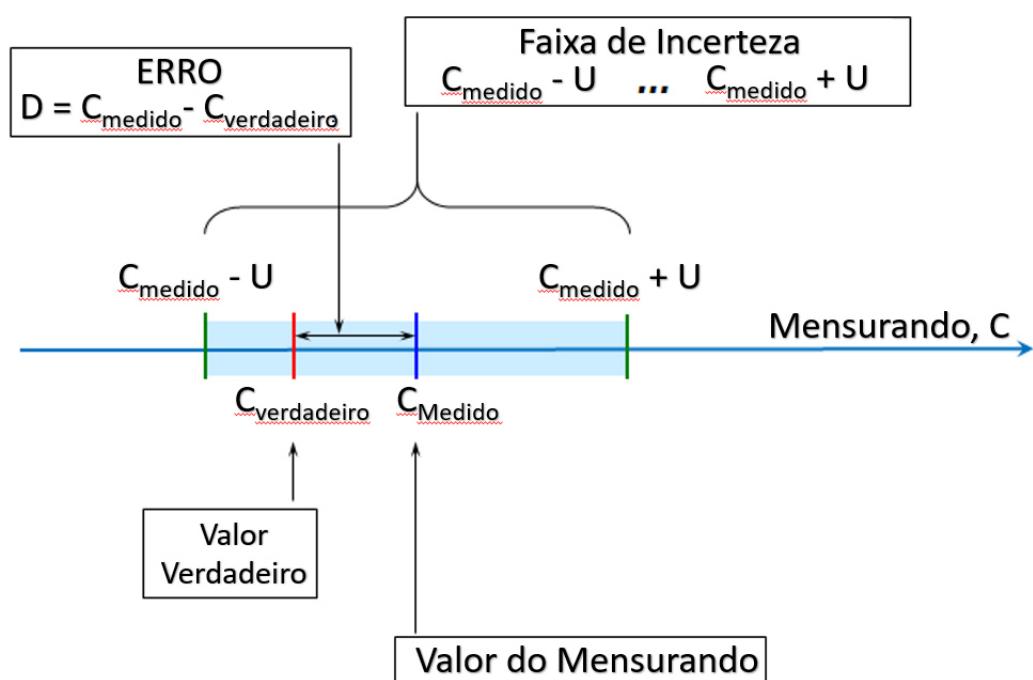
- ◆ **Medição:** Processo de obtenção experimental do valor de uma quantidade
- ◆ **Mensurando:** A quantidade que queremos medir
- ◆ **Analito:** A entidade química que se pretende determinar

$$\text{Erro: } D = C_{\text{medido}} - C_{\text{verdadeiro}} \quad (1)$$

$$\text{Incerteza de Intervalo: } C_{\text{medido}} - U \dots C_{\text{medido}} + U \quad (2)$$

$$\text{Urel (Incerteza relativa): } U_{\text{rel}} = \frac{U_{\text{absoluta}}}{y \text{ (Valor Medido)}} \quad (3)$$

Figura 1: Imagem explicativa da diferença de erro, faixa de incerteza e valor medido.



A incerteza de medição é como nossa estimativa, qual a maior diferença aboluta provável entre o valor medido e o verdadeiro.

3.1.2 Origem da incerteza.

O resultado de medição tem incerteza porque existem fontes de incerteza associadas, se forem conhecidas devem ser eliminadas, se não, devem ser levadas em consideração na estimativa de incerteza.

Se pudermos estimar as magnitudes de todas as fontes, podemos combiná-las e obter a estimativa da incerteza de medição (U_c). Essas fontes de incerteza podem ser divididas em:

- Efeitos aleatórios: Erros imprevisíveis, mas podem diminuir aumentando o número de repetições.
- Efeitos sistemáticos: Erros previsíveis, causam desvios na mesma direção e pela mesma magnitude

Figura 2: Ilustração de como os efeitos afetam uma medida em diferentes situações.

Situação	Efeitos Aleatórios	Efeitos Sistemáticos	Incerteza	
1.		Forte	Forte	Alto
2.		Forte	Fraco (ou ausente)	Médio
3.		Fraco	Forte	Médio
4.		Fraco	Fraco (ou ausente)	Baixo

Fonte: <https://sisu.ut.ee/measurement/>

3.1.3 Tipos de incertezas.

Existem duas abordagens quando se trata de estimativa da incerteza de medição: A abordagem do tipo A e a do tipo B. Na maioria das situações, as duas são importantes e necessárias.

- Incerteza do tipo A – Incerteza estimada a partir de várias medições em uma distribuição estatística. Exemplos: Cálculo de desvio padrão de uma série de medidas independentes, como o desvio padrão de 10 medidas de volume em uma pipeta.
- Incerteza do tipo B – incerteza estimada de uma forma diferente da estatística. Exemplos: Especificações de fabricantes, em informações de publicações científicas, materiais certificados e etc.
- Incerteza Padrão - Todas as fontes de incerteza devem ser expressas uniformemente utilizando a mesma probabilidade de abrangência, como algo que seja padrão pra soma de todas. Para isso, é necessário convertê-las em incertezas-padrão. A incerteza-padrão é o intervalo onde o tamanho pode ser pensado como mais ou menos um desvio-padrão. Usualmente, a incerteza-padrão pode ser representada utilizando a letra “u” ou “u(y)” (incerteza-padrão para y).
- Incerteza Padrão tipo A - Quando coleta-se várias leituras repetidas, calculamos tanto a média aritmética quanto o desvio-padrão do conjunto dado. com isso, conseguimos calcular a incerteza-padrão (u):

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

- Incerteza Padrão tipo B - Quando não há tantas informações (em algumas estimativas do tipo B) e não se tem certeza de onde está o valor medido no intervalo, a única possibilidade é estimar os limites inferior e superior da incerteza. Portanto, pode-se assumir que um determinado valor tem a mesma probabilidade de estar em qualquer lugar entre dois polos, então, dizemos que esse valor pertence a uma distribuição retangular. A incerteza-padrão para uma distribuição retangular é calculada:

$$u_{\text{retangular}} = \frac{a_{\text{intervalo}}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

3.1.4 Alguns exemplos de incerteza associada (Medição de volume em uma pipeta).

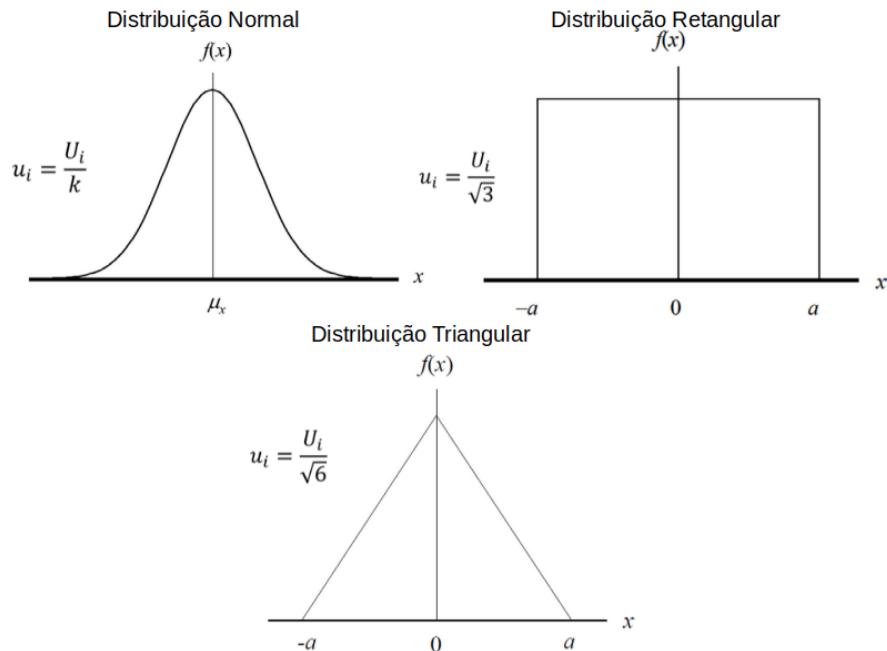
- Repetibilidade: Mesmo tentando manter a mesma quantidade de volume ao preencher, eles serão literalmente diferentes, podemos diminuir repetindo várias vezes, mas não eliminaremos.
- Calibração: Vidraria → Incerteza na posição da marca, Automáticas → Deslocamento muito alto/baixo do pistão.
- Temperatura: Geralmente calibradas em 20°C, podem dilatar e a densidade do líquido pode variar com a temperatura, consequentemente, variando o volume.

3.1.5 Parâmetros de estatística mais utilizados para o cálculo de incerteza.

Para calcular a incerteza, faz-se necessário o uso de alguns parâmetros e conceitos. Tratar de incerteza é trabalharmos com probabilidade e essa probabilidade segue o modelo de tipos de distribuição, entre elas a distribuição normal, triangular, retangular e etc.

- Tipos de Distribuição:

Figura 3: Tipo de distribuição de probabilidade mais comum e suas respectivas equações.



Fonte: Adaptado do ISOBudgets 2024

Em relação à distribuição normal no cálculo de incerteza, o divisor “k” dependerá de qual fator de abrangência irá se trabalhar, onde é determinado pelo nível de confiança que se deseja para o resultado de medição.

Tabela 1 - Valores do fator de abrangência k para um dado intervalo de confiança p , para uma distribuição normal.

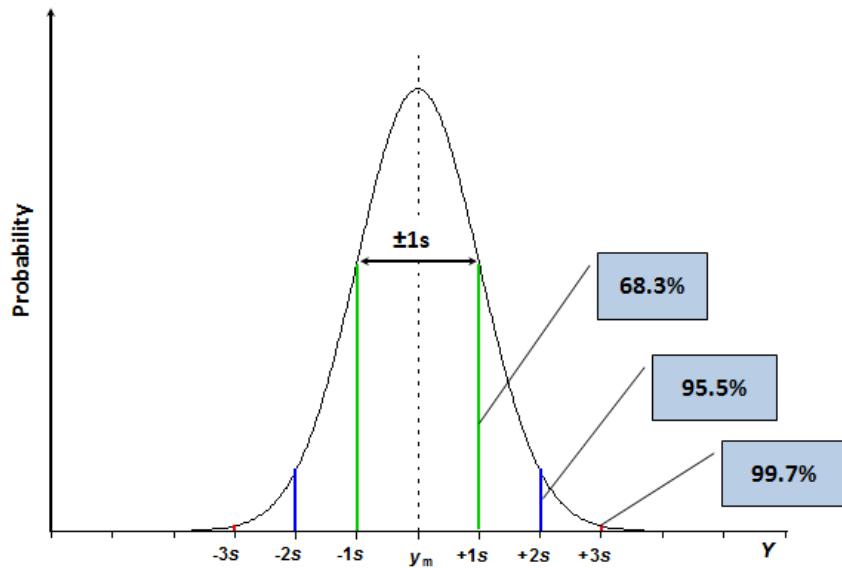
Intervalo de confiança p (%)	Fator de abrangência k
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Fonte: Adaptado do ISOBudgets 2024

- Distribuição Normal + Desvio Padrão = Base da incerteza padrão (u).

Tem 68,3% de cobertura, sendo o desvio padrão o mesmo nível da incerteza padrão. Essa probabilidade de 68,3% é muito baixa pra aplicações práticas, por isso, a incerteza de resultados de medições é normalmente tratada como Incerteza Expandida (U) ($u \times k = U$), sendo k = Fator de cobertura ($k=1,2,3\dots$).

Figura 4: Quantidade de desvios padrões e sua área respectiva.



Fonte: <https://sisu.ut.ee/measurement/>

- Média, Desvio Padrão e Incerteza Padrão

$$\text{Média: } = \frac{\sum_i^n x_i}{n} \quad (6)$$

$$\text{Desvio Padrão: } s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7)$$

Onde X = medições, n = número de amostras

- 1) Se \bar{x} e $s(x)$ forem encontrados a partir de um número grande de medições, então a probabilidade da próxima medição cair dentro do intervalo $\bar{x} \pm s(x)$ é aproximadamente 68,3%.
- 2) Se fizermos várias medições na mesma condição, então o desvio padrão caracteriza a incerteza devida à repetibilidade não ideal $u(x.\text{rel})=s(x)$.

- Combinação de Incerteza-Padrão

Incertezas-padrão, sendo elas do tipo A ou do tipo B, podem ser combinadas por meio da soma quadrática. O resultado dessa soma quadrática é a incerteza-padrão combinada (uc).

- Soma Quadrática (adição subtração)

Devemos utilizar a soma quadrática quando o resultado que buscamos é obtido por meio da adição ou da subtração de uma série de valores medidos. Por exemplo, caso quiséssemos saber o comprimento de alguma cerca constituída por tábuas de madeira de diferentes tamanhos/larguras. Considerando que a incerteza-padrão (em metros) de cada ripa que constitui a cerca seja a, b, c, \dots logo:

$$u(A) = \sqrt{a^2 + b^2 + \dots + n^2} \quad (8)$$

- Soma Quadrática (Multiplicação ou Divisão)

Para esse contexto, é recomendável utilizar incertezas relativas ou fracionárias para simplificar os cálculos. Um exemplo em relação a isso, pode-se citar o cálculo da área A de uma cortina retangular, multiplicando as suas dimensões (largura e comprimento). A incerteza relativa ou fracionária pode ser determinada a partir das incertezas fracionárias dessas dimensões. Para um comprimento L_1 com incerteza sendo $u(L_1)$, a incerteza relativa é $u(L_1)/L_1$. Enquanto para a largura L_2 , a incerteza relativa é expressa como $u(L_2)/L_2$. Dessa maneira, a incerteza relativa $u(A)/A$ da área é dada pela equação.

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\left(\frac{u(L_1)}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{u(L_2)}{L_2}\right)^2} \quad (9)$$

- Correlação

As equações para o cálculo da incerteza-padrão combinada apenas podem ser utilizadas se as incertezas-padrão de entrada não estiverem relacionadas entre si ou correlacionadas. Isso implica que se deve sempre raciocinar se todas as contribuições da incerteza são independentes entre si. Será que um erro grande em uma grandeza de entrada tem a possibilidade de gerar um erro em outra? Ou, talvez, se acontecer alguma influência externa, como a temperatura, ela poderia afetar várias fontes de incerteza ao mesmo tempo? Erros individuais frequentemente são independentes, mas, se eles não forem, cálculos adicionais devem ser levados em consideração.

- Incerteza Expandida (U_c)

Como dito anteriormente, a probabilidade de abrangência para a incerteza-padrão combinada é de um desvio-padrão. No entanto, pode ser desejável declarar a incerteza para uma probabilidade de abrangência diferente.

Essa alteração pode ser realizada utilizando o fator de abrangência “ k ”. Multiplicando a incerteza-padrão combinada (u_c) por um fator de abrangência k , resulta no que chamamos de incerteza expandida U_c .

$$U_c = K \times u_c \quad (10)$$

Geralmente, esse tipo de incerteza expandida é calculada para $k = 2$, o que resulta em uma probabilidade de abrangência de 95,4 % (levando em consideração que a incerteza-padrão combinada siga uma distribuição normal de probabilidade). Agora, quando $k = 3$, a probabilidade de abrangência é de 99,7 %, considerando uma distribuição normal.

A importância de aplicarmos a incerteza de medição em algum trabalho é garantir uma maior confiabilidade, levando em consideração todas as possíveis variações no processo, para que tenhamos conhecimento da faixa de trabalho do método que está sendo utilizado, por exemplo, se estou trabalhando com uma pipeta e eu sei a incerteza associada a ela, terei mais confiança pois eu conheço a faixa e os limites que essa pipeta pode suprir.

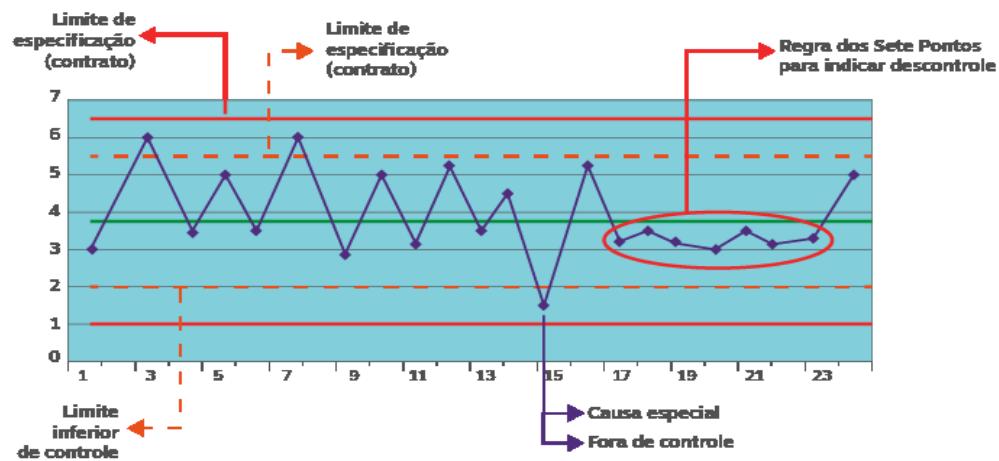
3.2 CARTA CONTROLE

A carta controle foi inventada na década de 1920 por Walter A. Shewhart, ele entendeu que mesmo se o processo for bem projetado, sempre haverá variações dentro dele, e o efeito dessa variação pode se tornar negativo caso não dê para cumprir os prazos ou orçamentos (LucidChart, 2024).

O gráfico de Shewhart posteriormente foi utilizado por diversas indústrias de todos os ramos como uma parte de uma metodologia para melhoria do processo. Carta controle ou (gráfico de Shewhart) é um tipo de ferramenta gráfica bastante utilizada para análise de controle de qualidade como forma de explicar como um processo muda ao longo do tempo (LucidChart, 2024).

Como citado anteriormente, uma carta controle é composta por elementos importantes, como: um gráfico temporal, uma linha de controle horizontal e limites de controle equidistantes da linha central, como mostrado na figura 5.

Figura 5: Imagem ilustrativa dos conceitos de carta controle.



Fonte: <https://docnix.com.br>

Normalmente, utiliza-se carta controle quando queremos observar se um determinado processo está dentro dos padrões pré-estabelecidos e identificar quando há presença de desvios ocasionados por causas comuns ou aleatórias.

Podendo assim, aplicarmos medidas que possam evitar ou de certa forma minimizar essas variações indesejadas que acontecem no processo. Evitando a não conformidade, além de garantir uma implementação de melhorias contínuas no processo, além disso, é possível utilizar esta ferramenta em casos que deseja-se realizar ações de prevenção na produção.

- Compreender as possíveis variações que podem estar contidas nos nossos processos. Se estas variações estão de acordo com o limite de controle estabelecido, o processo está tudo bem. Caso essa variação ultrapasse esse limite, indicam problemas que é necessário corrigir;
- Ver se alguma coisa não está nos conformes. Esses indicadores de problema ajudam a entender qual ação de correção deve ser feita;
- Observar padrões que podem ser percebidos dentro dos pontos plotados. Esses padrões podem indicar causas para o problema, o que pode gerar soluções para o mesmo;
- Prever o desempenho futuro;
- Desenvolver ideias para aprimorar a qualidade com base na sua análise.

Para criarmos uma carta controle precisamos entender as possíveis variações no nosso processo. Podendo ser elas de causas comuns e causas especiais.

➤ Comum

São previsíveis e estão sempre presentes no nosso processo, mesmo que você não saiba exatamente o quanto varia, sabe que é uma faixa aceitável e não irá prejudicar tanto, por exemplo:

Digamos que você vá de casa para a faculdade todos os dias, mesmo pegando a mesma rota todas as manhãs, a viagem não é a mesma. O tempo de viagem, em média, é de 80 minutos, mas sabe-se que tem variações comuns, como: semáforo e congestionamento.

Mesmo tendo essas variações, pode-se entender que chegará em um tempo aceitável, ou seja, que não chegará atrasado. Em outras palavras, enquanto essas variações permanecerem dentro dos seus limites (superiores e inferiores), não há necessidade de mudar o projeto, pois tudo está operando de acordo com os parâmetros esperados.

➤ Especiais

São geralmente esporádicas e imprevisíveis, por exemplo: gasolina acabar, pane no motor ou pneu furado, que podem atrasar seu percurso por 1h ou mais, mas essas causas não acontecem todos os dias.

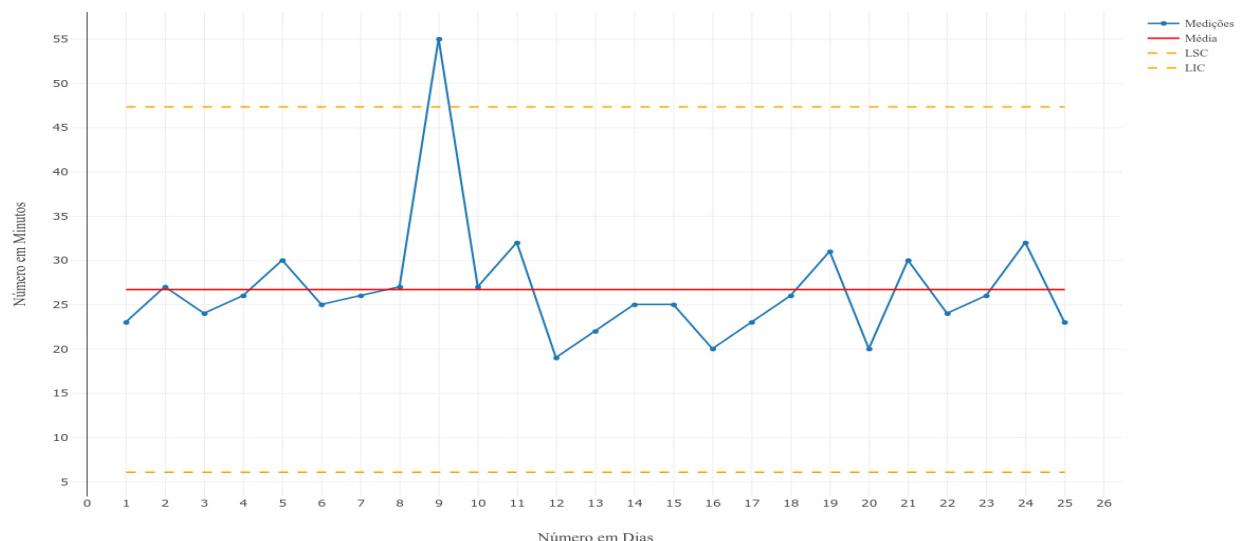
Mesmo quando acontecem essas variações especiais, é importante analisarmos o que houve de errado, no exemplo do trajeto para o trabalho, podemos conferir o nível de gasolina e abastecer em um posto de gasolina, podemos fazer manutenções periódicas no carro para que

funcione de forma adequada.

Para a criação de uma carta controle deve-se seguir os seguintes passos:

- Definir um período (tempo), geralmente indicado no eixo X do gráfico de controle, para coletar os dados necessários e estabelecer seus limites de controle.
- Coletar os dados e plotá-los no gráfico de controle.
- Calcular a média e adicionar uma linha de controle.
- Calcular os limites de controle e adicionar as linhas horizontais em seu gráfico, idealmente em uma cor ou um estilo diferente.
- Visualizar se há quaisquer sinais "fora do controle" ou pontos fora dos limites estabelecidos. Investigue as possíveis causas desse problema e modifique seu processo afim de reduzir os riscos dessas anormalidades e manter na faixa padrão aceitável.
- Com seu limite de controle já bem estabelecido, monitore seu processo ao longo do tempo.

Gráfico 1: Carta controle do deslocamento para a faculdade.



Fonte: Elaborado pelo autor usando websim.ia

Este tipo de carta, permite o cálculo de limites superiores e inferiores, como descrito a seguir. Para calcular os limites superiores e inferiores:

Após calcular a média, você pode calcular o limite de controle.

O limite de controle superior (LCS) indica o tempo máximo previsto para o percurso até a faculdade quando apenas causas comuns de variação estão em ação. O limite de controle inferior (LCI) representa o tempo mínimo esperado sob essas mesmas situações. Para determinar esses limites, execute os passos a seguir: subtraia a média dos tempos do valor anotado diariamente e eleve o resultado ao quadrado.

- Subtraia-se o resultado da média do número que você registrou para cada dia e eleve o resultado ao quadrado. (Por exemplo, Dia 1 seria $23 - 26,720$ (média) = $-1,9 \times -1,9 = 13,8384$.)
- Descobre-se a média de todos os resultados quadrados.
- Encontra-se a raiz quadrada desse resultado. A raiz quadrada é o desvio padrão.
- Determina-se quantos desvios padrão você deseja que estejam dentro de seu processo controlado. Os limites superior e inferior de um processo bem controlado normalmente são de +3 e -3 desvios padrão da média.

Neste exemplo, encontrou-se um desvio padrão de 6,9. Então, o limite de controle superior é de 47,351 minutos ($26,72 + 6,9 + 6,9 + 6,9$), e o limite de controle inferior é de 6,089 minutos ($26,72 - 6,9 - 6,9 - 6,9$), mostrado em vermelho no exemplo do gráfico de controle.

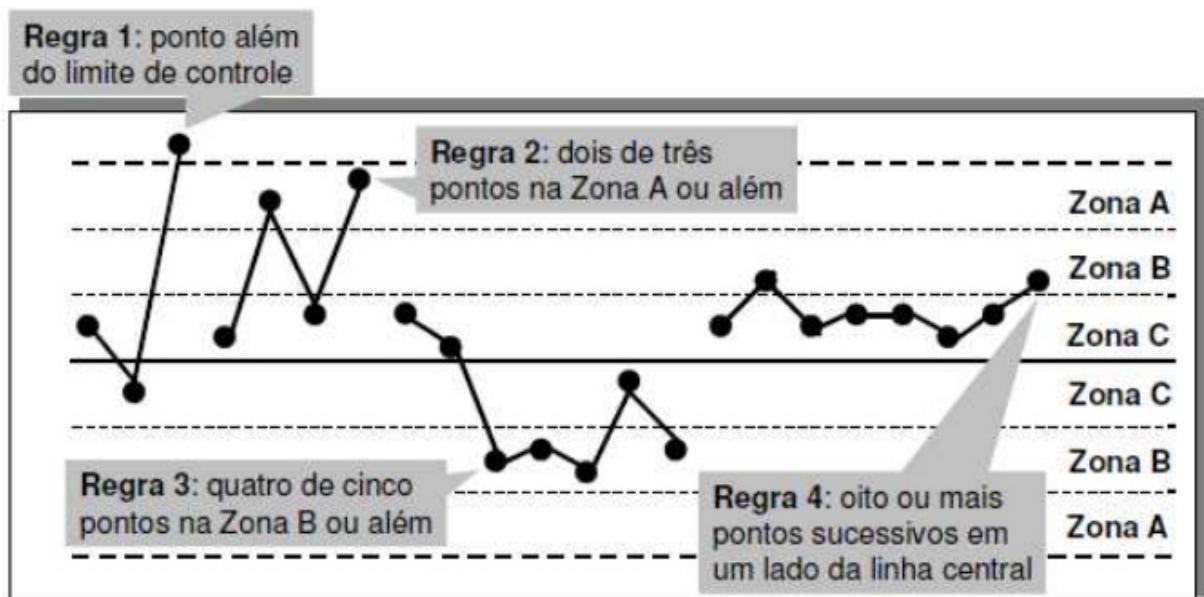
Uma das grandes problemáticas de elaboração das cartas controle é identificar padrões sistemáticos e não aleatórios, pode-se pensar que só pelo fato de algum ponto estar fora dos limites de controle, esse processo está fora de controle, porém, esta não é a única evidência que demonstra que o processo está descontrolado. Se a carta controle segue uma distribuição normal, pelo menos 2/3 dos pontos estarão em torno do centro do gráfico (BRAVO, 1995).

Existem regras que devem ser seguidas para a elaboração de uma carta controle que nos permite detectar esses padrões não-aleatórios. O *Westner Eletric Handbook* elaborou 4 regras para detecção de padrões não-aleatórios, melhorando a sensibilidade da carta controle para identificar possíveis alterações no processo. Estas regras concluem que o processo está descontrolado (fora de controle) se:

- Alum ponto além dos limites de controle estabelecidos (3 desvios padrões);

- Dois de três pontos consecutivos superarem o limite de dois desvios padrões ou além;
- Quatro de cinco pontos consecutivos há um desvio padrão ou além;
- Oito pontos sucessivos em um lado da linha central.

Figura 6: Regras utilizadas na detecção de padrões não-aleatórios de Wernest Eletric.



Fonte: KONRATH (2008).

Neste trabalho, utilizou-se o site websim.ai como forma de elaborar a carta controle para utilização do mesmo em ensaios e processos futuros, este site oferece uma I.A (Inteligencia Artificial) que cria sites e aplicativos web de forma instantânea por meio de comandos do usuário. Quanto mais informações e conhecimento o usuário colocar para a I.A elaborar o site, mais completo ele se torna.

Então, utilizou-se desta plataforma como forma de tornar mais eficiente a elaboração de cartas controle, além de ser uma plataforma gratuita e pela sua facilidade de elaborar aplicativos/sites, ajudando assim, indústrias e pesquisadores interessados em verificar as variações dos seus processos, adicionou-se os conhecimentos do estudo realizado nesse trabalho em relação a cartas controle para o desenvolvimento do site.

Utilizar carta controle é essencial para compreendermos se o equipamento está em uma

faixa aceitável para os parâmetros pré-estabelecidos para a análises, não realizou-se medidas para elaborar uma carta controle por conta do pouco tempo para a pesquisa, uma carta controle tem uma maior confiança, quanto maior for o período.

3.3 ISO 17025

A ISO 17025 é uma regra bem conhecida no mundo todo, é desenvolvida pela **International Organization for Standardization (ISO)** e pela **International Electrotechnical Commission (IEC)** na qual estabelece diversos requisitos gerais para a competência técnica de laboratórios de ensaio e calibração (HOWTOLAB).

Ela define critérios para a gestão da qualidade, a competência dos analistas, a validação de métodos, a rastreabilidade das medições, a calibração dos equipamentos e a garantia da qualidade dos resultados (ABNT NBR).

Quando um laboratório segue os requisitos da **ISO/IEC 17025**, ele demonstra que é capaz de realizar ensaios e calibrações de forma confiável e consistente, garantindo um melhor resultado para o clientes. Isso significa que os resultados produzidos pelo laboratório são considerados confiáveis, precisos e válidos. A ISO 17025 não limita-se apenas a laboratórios de calibração, ensaios e amostragem.

Em meados de 1978 foi criado um guia que tinha como objetivo padronizar as atividades de laboratórios de ensaios, este guia foi chamado de ISO/IEC Guia 25:1978.

Posteriormente, após alguns anos, a **ISO (International Organization for Standardization)** reconheceu que os requisitos do Guia 25 também poderiam ser aplicáveis aos laboratórios de calibração, solicitando assim que os próprios laboratórios europeus se reunissem para analisar e para propor uma revisão. Foi então que, em 1982, surgiu a segunda edição do Guia 25.

Sua terceira e última versão foi editada, originalmente em inglês, em 1993 e foi publicada no Brasil como ABNT NBR ISO IEC Guia 25:1993. Embora já tivesse bastante requisitos na guia, ainda faltava algo pra ela ser considerada completa. Faltavam detalhes importantes para permitir a aplicação e interpretação consistentes de alguns requisitos.

Assim, em dezembro de 1999 surgiu a norma ISO/IEC 17025:1999 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração, substituindo o Guia 25. No Brasil a

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) emitiu a primeira edição desta norma apenas em fevereiro de 2001.

Em outubro de 2005 a norma foi revisada e substituída pela ABNT NBR ISO/IEC 17025 alinhando seus conceitos com a ISO 9001 (que testa a gestão de qualidade de uma empresa, garantindo que esta empresa opere eficientemente), a última revisão da norma aconteceu em dezembro de 2017.

A implementação da ISO 17025 é de grande importância e tem como objetivo promover a confiança nos resultados das análises e calibrações realizados pelos laboratórios. Ao implementar essa norma, um laboratório mostra para todos que tem um sistema de controle de qualidade eficaz e competência técnica para fornecer resultados confiáveis, seguros e precisos, atraindo assim mais clientes.

Seguem-se os passos para a implementação da ISO:

1. Conheça a norma: É importante conhecer todos os requisitos e diretrizes da ISO, para facilitar sua aplicação e compreender uma forma de aplicar os critérios no laboratório;

2. Avalie a situação atual: É importante fazer uma análise interna para identificar o que deve ser alterado nas práticas do laboratório que podem não estar de acordo com a norma. Sendo essa avaliação necessária para montar uma estratégia de implementação;

3. Desenvolva um sistema de gestão de qualidade: Desenvolva e implemente um sistema de gestão de qualidade abrangente, que possa incluir: procedimentos, políticas documentadas, controle de documentos, gerenciamento de registros e gestão de riscos. Garanta que todos os processos e procedimentos do laboratório sigam os requisitos da norma.

4. Competência técnica: Certifique-se de que a equipe técnica do laboratório tenha treinamentos eficazes e capacitação para operar equipamentos para realizar os testes de calibração, sendo necessário treinamentos, capacitações, avaliação contínua de desempenho e qualificação adequada dos profissionais;

5. Controle de equipamentos e calibração: Estabeleça procedimentos para monitorar, calibrar e manter os equipamentos de medição. Certifique-se de que os equipamentos estejam calibrados e que sua rastreabilidade esteja de acordo com os padrões internacionais reconhecidos.

6. Validação de métodos e garantia da qualidade dos resultados: Faça a validação de métodos de teste e calibração, garantindo que estejam nos conformes aos propósitos

pretendidos para as análises. Desenvolva programas de controle de qualidade internos, uso de MRC e ensaios de proficiência para garantir uma melhor qualidade nos resultados;

7. Auditoria interna: Realize auditorias internas de tempos em tempos para avaliar a conformidade do laboratório com os requisitos da ISO 17025. Para identificar não conformidades que podem ser mudadas para continuar com a ISO 17025 no seu laboratório.

3.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de sua equivalência de oxigênio (APHA et al., 2017).

A análise de DQO torna possível mensurar o nível de poluição em uma água, medindo de forma indireta o consumo de matéria orgânica. Este tipo de ensaio independe da presença de micro-organismos, consumindo tanto material orgânico como inorgânico, além de compostos não-biodegradáveis. Todo resultado realizado de DQO é superestimado, já que consome tudo, até mesmo o que não é matéria orgânica, portanto, em relação a resultados, demanda química de oxigênio > demanda biológica de oxigênio (APHA et al., 2017).

O teste pode ser afetado pelo: Tempo de digestão da amostra, concentração do reagente e pela concentração de DQO da amostra. E o princípio se baseia no uso de agente oxidante forte para decompor a matéria orgânica, medir a mudança de cor por espectrofotometria UV-Vis, uso de ácido sulfúrico para acelerar as reações químicas e quebrar as moléculas, uso de sulfato de prata que atuará como catalisador, uso de sulfato de mercúrio para precipitar cloreto que são interferentes no consumo de oxigênio pelo dicromato e utilização de um bloco digestor a 150°C por 2 horas para completa digestão.

Tabela 2 - Vantagens e Desvantagens na análise de DQO.

Vantagens	Desvantagens
Uso de Oxidante Forte ($K_2Cr_2O_7$)	Não reflete a realidade ambiental em alguns casos (Por consumir uma fração não-biodegradável)
Uso de Catalisadores (H_2SO_4 , ↑ Temp, Ag_2SO_4)	Consumo de Oxigênio para Matéria Orgânica é Superestimado Resíduos Perigosos (Hg , Cr^{+6} ,

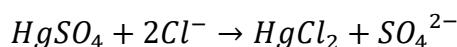
	H ₂ SO ₄ , Ag e Ácidos...)
--	--

Fonte: Elaborado pelo autor

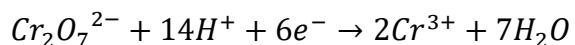
As equações químicas a seguir, ilustram o que ocorre durante o processo de digestão na análise de DQO.

Sulfato de mercúrio:

É utilizado como agente mascarante para precipitar o íon cloreto (Cl⁻), evitando que ele interfira na oxidação da matéria orgânica, formando sulfato de mercúrio II, solúvel em meio ácido. Os íons cloreto (Cl⁻) podem ser oxidados para cloro (Cl₂) durante a análise, exercendo DQO. Podem também reagir com o catalisador e precipitar na forma de cloreto de prata (AgCl), diminuindo a eficácia do catalisador.



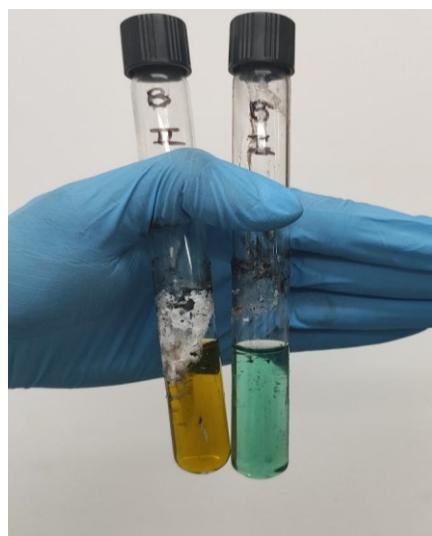
A semi-reação de redução do íon dicromato durante a oxidação da matéria orgânica é



Nessa reação, após a oxidação da matéria orgânica, a solução passa de amarelo para verde claro, devido a redução dos íons Cr⁶⁺ para Cr³⁺.

Pode-se perceber que caso a solução tenha passado de um amarelo para um verde, como mostrado na (Figura 7), isso pode significar que o íon dicromato presente na solução não estava em excesso, podendo gerar erros por conta de que mais matéria orgânica/inorgânica poderia ser consumida, porém, pela quantidade de íon dicromato presente na solução, não foi o suficiente para oxidar toda a matéria orgânica presente, em casos assim, deve-se diluir a amostra e realizar uma nova análise.

Figura 7: Branco digerido nas mesmas condições com cores diferentes.



Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se que, mesmo utilizando as mesmas condições e água deionizada, uma solução apresenta uma DQO muito maior que a outra, é provável que essa diferença se dê por conta de alguma contaminação na vidraria.

Um outro componente importante é o ácido sulfúrico, ele é responsável por fornecer o meio ácido para que ocorra a oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), o sulfato de prata (Ag_2SO_4) atua como catalisador para a reação, juntamente com a ajuda da temperatura para acelerar o processo.

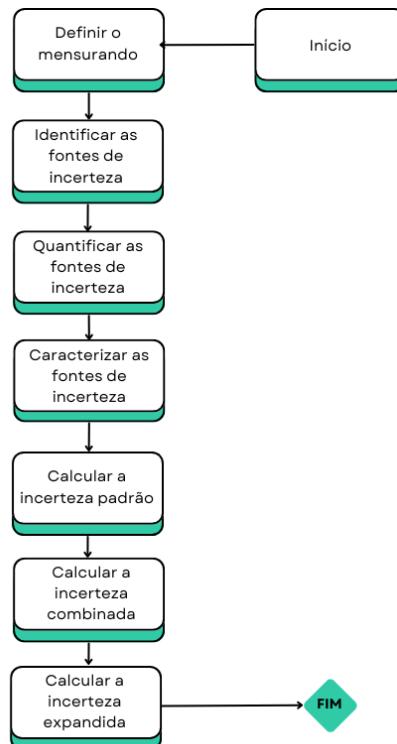
4 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). Utilizou-se o padrão biftalato de potássio de concentração conhecida para elaboração da curva e utilizou-se script em python para obtenção dos valores de DQO.

Os ensaios foram realizados seguindo as metodologias descritas no “Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater 24th Edition” da American Public Health Association (APHA, 2023) e condicionados a uma duplicata, para maior confiabilidade.

O fluxograma abaixo (Figura 5) expõe a metodologia empregada para calcular a incerteza de DQO e do espectrofotômetro que foram monitorados pelas cartas de controle.

Figura 8: Fluxograma da metodologia empregada para o cálculo da incerteza de medição.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para a realização da análise de DQO, é necessário realizar primeiramente o preparo de todas as soluções utilizadas para o teste, a montagem da curva de calibração e posteriormente, a leitura das amostras.

4.1.1 Preparo da Solução Digestora.

Solução responsável pela oxidação química da matéria orgânica e inorgânica presente na amostra.

Inicialmente pesou-se 11,9915 de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ P.A, 99%, NEON) em um bêquer de 100,0 mL. Levou-se a massa pesada para a estufa à 105°C por 2 horas, para a secagem completa. Posteriormente, retirou-se o bêquer e colocou-se o mesmo em um dessecador por 30 minutos para seu resfriamento.

Após o tempo, pesou-se 10,2186 g da massa de $K_2Cr_2O_7$ pesada anteriormente em um bêquer de 100,0 mL. Em outro bêquer de 100,0 mL, pesou-se 33,3045g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ P.A, 99%, DINÂMICA). Diluiu-se o $K_2Cr_2O_7$ e o $HgSO_4$ em 500,0 mL de água deionizada e 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Este volume foi o necessário para a dissolução completa dos dois sólidos, o ácido sulfúrico utilizado é necessário para criar um ambiente altamente ácido, essencial para o processo de oxidação química dos compostos.

Resfriou-se a solução até a temperatura ambiente e posteriormente, transferiu-se o volume para um balão volumétrico de 1 litro e aferiu. Continuamente transferiu-se a solução preparada e aferida para um frasco âmbar, identificando-o com etiqueta.

4.1.2 Preparo da Solução Catalítica.

Em um bêquer de 250 mL, pesou-se 10,1074 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4 , 99%) posteriormente na capela, diluiu-se o sulfato de prata, pesado anteriormente, em adições de alíquotas de 50 mL de ácido sulfúrico até que fosse alcançado o volume de 350,0 mL, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se.

Posteriormente, deixou-se a solução em repouso por 2 dias, devidamente identificada e armazenada e coberta dentro da capela, para que ocorresse a completa dissolução. Após esse período, transferiu-se a solução para um frasco âmbar, identificando-o com etiqueta.

4.1.3 Preparo da Solução de Biftalato de Potássio usada como amostra de DQO teórico de aproximadamente $320\text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$.

Inicialmente, pesou-se aproximadamente 500 mg de biftalato de potássio (KPH P.A, 99%, NEON) e levou-se a massa pesada para uma estufa a 110 °C, para que ocorra a secagem, posteriormente levou-se para um dessecador até que chegue a temperatura ambiente.

Consecutivamente, preparou-se a solução, pesou-se 0,0681 mg de KPH, solubilizou-se com água deionizada e aferiu-se a solução em um balão de 250,0 mL, está solução fornecerá uma DQO teórica de aproximadamente 320,0 mgL⁻¹, o C₈H₅O₄K tem uma DQO teórica de 1,176 mg de O₂/ mg de KHP.

4.1.4 Preparo da Solução de Biftalato de Potássio 800 mg O₂/L⁻¹.

Inicialmente, pesou-se aproximadamente 500 mg de KPH e levou-se a massa pesada para uma estufa a 110 °C, para que ocorra a secagem, posteriormente levou-se para um dessecador até que chegue a temperatura ambiente.

Consecutivamente, preparou-se a solução mãe, pesou-se 0,3411g de KPH, solubilizou-se com água deionizada e aferiu-se a solução em um balão de 500 mL, está solução fornecerá uma DQO teórica de 800 mgL⁻¹, o C₈H₅O₄K tem uma DQO teórica de 1,176 mg de O₂/ mg de KHP.

4.1.4.1 Curva de Calibração.

Preparou-se a partir da solução mãe, seis pontos para a curva de calibração, diluindo a solução para um balão de 50 mL previamente limpo e seco, e adicionando respectivamente a quantidade de biftalato de potássio desejada para um certo valor de DQO, como mostrado na tabela a seguir:

Tabela 3: Pontos da curva de calibração para análise de DQO.

Pontos	Concentração DQO Teórica (mg/L)	Solução Mãe (mL)	Água Deionizada (mL)
0	0	0	50
1	16	1	49
2	160	10	40
3	400	25	25
4	640	40	10
5	800	50	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Utilizou-se apenas 6 números de pontos para elaboração da curva pois a quantidade mínima aceita pela indústria é de 5 pontos, logo, utilizou-se 6 para ter uma maior margem de abrangência, posteriormente, procedeu-se o procedimento como descrito na seção 4.1.5, posteriormente analisou-se as amostras no espectrofômetro UV-VIS.

A curva de calibração para a análise foi obtida utilizando o espectrofômetro da marca Shimadzu modelo UV-1900i (Figura 06), para esta análise, utilizou-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e o comprimento de onda de 600 nm onde a detecção do íon crômico (Cr^{3+}).

Figura 9: Espectrofômetro UV-VIS 1900i Shimadzu utilizado no ensaio de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.5 Utilização do site websim.ia para elaboração de carta controle

Primeiramente, é necessário que se tenha um conhecimento base do que é carta controle e por que ela é utilizada, para isso, o usuário pode clicar em “O que é carta controle” e “Tutorial” para entender como utilizar o site e compreender os conceitos do gráfico de Shewhart.

Figura 10: Botões para a compreensão do site e de carta controle.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a compreensão sobre o gráfico e utilização do site, deve-se ter noção de que

processo será estudado, e então utilizar os dados desse processo para a criação da carta. Na interface do aplicativo, o usuário pode adicionar as informações para a criação do gráfico como: O nome, unidade e os valores de cada eixo.

Os valores do eixo y, são comumente utilizados com os dados da pesquisa/processo. Já os valores do eixo x, são utilizados com o tempo em que o processo será monitorado, podendo utilizar em meses, dias e etc.

Figura 11: Interface do site para elaboração de carta controle

Carta Controle (Gráfico de Shewhart)

Símbolos Úteis (clique para copiar):

μ	σ	\pm	\circ	Ω	π	$\sqrt{}$	\sum	Δ	θ	α	β	γ	λ	ε	∞	\int	\leq	
\geq	\neq	∂	∇	o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$+$	$-$	$=$	$($	$)$
$)$	n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$+$	$-$	$=$	$($	$)$	A	
B	D	E	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	R	a	e	b	i	
j	k	t	m	s	o	p	r	s	t	z	β	y	δ	φ	X	β	y	
q	φ	X																

Nome do Eixo Y:

Nome do Eixo X:

Unidade do Eixo Y:

Unidade do Eixo X:

Valores do Eixo Y (separados por vírgula):

Valores do Eixo X (tempo/sequência, separados por vírgula):

Fonte: Elaborado pelo autor

Voltando ao exemplo anteriormente citado (deslocamento para a faculdade), o nome do eixo y utilizado foi “número em minutos”, pois corresponde aos dados em minutos do que se quer analisar, que no caso, é o deslocamento para a faculdade, já o eixo x é utilizado como o tempo em que aconteceu o estudo desse deslocamento, sendo um tempo definido como 25 dias.

Após a escolha do processo, ao levantamento de dados, e o preenchimento das informações, deve-se alterar as informações do gráfico de acordo com o interesse do usuário, podendo alterar fonte, tamanho da fonte, título do gráfico, cores das linhas horizontais (LSC, LIC, LC e a linha das medições), entre outras informações.

Figura 12: Informações para criação do gráfico de carta controle

Tituto do Gráfico:

Tamanho da Fonte do Título:

Tamanho da Fonte dos Eixos:

Tamanho da Fonte dos Números dos Eixos:

Tamanho da Fonte da Legenda:

Fonte do Título:

Fonte dos Eixos:

Fonte da Legenda:

Cores das Linhas:
 Cor da Linha de Medições Cor da Linha Média
 Cor das Linhas de Controle (LSC/LIC)

Opções de Negrito:
 Título em Negrito Eixos e Números em Negrito Legenda em Negrito

Intervalo entre marcações no Eixo X:

Fonte: Elaborado pelo autor

Altera-se de acordo com o desejo do usuário informações no gráfico, como por exemplo: Nome, título, tamanho da fonte, cores da linha horizontal e etc. Consecutivamente, após as alterações, aperta-se em “Gerar Gráfico” para criar o gráfico a partir dos dados apresentados, para observar as equações que foram utilizadas pela I.A e que podem ser utilizadas pelo usuário, basta clicar em “Mostrar Equações”, onde o site apresenta as equações para carta controle (limite superior/inferior, desvio padrão...).

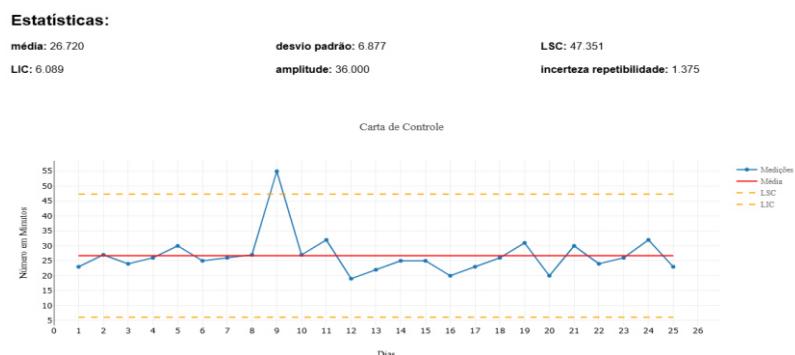
Após isso, o usuário deve clicar em “Gerar gráfico”, onde o programa irá criar o gráfico de carta controle juntamente com o gráfico, os resultados estatísticos de média, desvio padrão, LIC, LSC, incerteza devido a repetibilidade e amplitude.

Figura 13: Botões do site para a elaboração e compreensão de carta controle.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14: Gráfico utilizado como exemplo após o usuário clicar no botão de “Gerar Gráfico”.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após gerar o gráfico e obter os resultados, o usuário pode ver as equações utilizadas em “Mostrar Equações” ou exportar o gráfico obtido em “Exportar o Gráfico”. Também há o botão “Ajude-nos a melhorar”, que encaminha o usuário para um formulário do Google, onde o utilizador pode dar seu feedback para melhorias no desenvolvimento do site. Pode-se acessar ao site clicando em “[site](#)” ou pelo link “<https://websim.ai/@relaxedwillow35120122/controle-estatistico-de-processo/51>”, onde pode-se encontrar todos os comandos utilizados para elaboração da ferramenta, além de poder copiar o site para criar sua própria ferramenta.

4.1.6 Procedimento Analítico.

Inicialmente, escolhem-se as vidrarias adequadas para análise (tubos de digestão, pipetas de 10 mL, suporte para tubos), posteriormente, lava-se todas as vidrarias com uma solução de ácido sulfúrico 20% e deixa-os de molho por no mínimo 2 horas.

Após esse tempo, enxágua-se as vidrarias com água deionizada e identifica-se os tubos para uma maior organização. Então, adiciona-se 2,5 mL da amostra com pipeta graduada de 10 ml para o tubo de digestão, após isso, realiza-se o restante dos procedimentos na capela com todo o EPI adequado.

Pipeta-se 1,5 mL da solução digestora com pipeta graduada, posteriormente adiciona-se 3,5 mL da solução catalítica com pipeta graduada, adicionando lentamente pela parede do tubo, inclinando-o.

Tampa-se os tubos e agitamos cada um deles várias vezes a fim de misturar completamente a solução, agitando bem antes de levar para o bloco digestor para evitar o aquecimento local do fundo do recipiente e consequentemente uma possível reação explosiva.

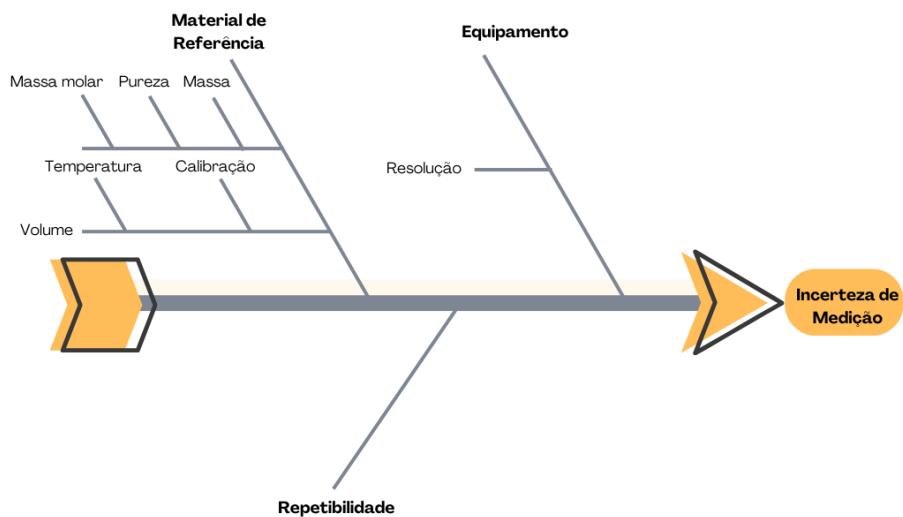
Deixa-se esfriar os tubos e após o resfriamento, leva-se os tubos para o bloco digestor já pré-aquecido a 150 °C durante 2 horas. Após os tubos ficarem 2 horas no bloco digestor, retira-se as amostras e coloca-se elas sobre um suporte para amostras que fica em cima de uma luva térmica (para que não ocorra choques térmicos no recipiente, pois esses recipientes selados podem estar sob pressão de gases gerados durante a digestão).

Após resfriar os tubos até a temperatura ambiente, faz-se a leitura no espectrofotômetro, lendo-se primeiramente o branco digerido em relação a água deionizada, para monitorar se o branco está muito fora da realidade, e posteriormente usa-se o branco digerido como padrão de referência para zerar o espectrofotômetro, lê-se o restante das amostras e anota-se os valores de absorbância, faz-se os cálculos pela curva de calibração para encontrar os valores de DQO em $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$.

4.2 Fontes de Incerteza de Medição no ensaio de DQO.

Primeiramente, é necessário fazer um levantamento das principais fontes de incerteza associadas ao ensaio, para isso, construiu-se um diagrama de causa e efeito para melhor visualização (Figura 7).

Figura 15: Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza no ensaio de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para calcular a repetibilidade, utilizou-se de um script em python (Apêndice A), para obtenção de 10 valores próximos de 320 mg O₂/L. Os valores da incerteza associada ao equipamento e ao material de referência foi obtido por meio do certificado de calibração e a ficha técnica do equipamento.

Na análise de DQO, o material de referência é o biftalato de potássio, portanto, foi-se utilizado o biftalato de potássio P.A como material de referência interno do laboratório, existem diversas fontes de erro associadas durante o preparo da solução de um MRI. Para os cálculos de incerteza referentes a solução, apenas realizou-se os cálculos de incerteza de medição para a solução padrão de KPH, não sendo realizado para a solução digestora e catalítica (que devem ser consideradas para uma análise ainda mais precisa), por questões de tempo para realização de todos experimentos e estudo teórico.

A massa pesada possui uma incerteza que esta atrelada a balança analítica. A incerteza associada a massa molar foi obtida a partir da incerteza de cada elemento químico, os valores são tabelados pela IUPAC. O volume é afetado tanto pela temperatura como pela

calibração do balão volumétrico, para o cálculo de incerteza utilizou-se o coeficiente de expansão do líquido e os valores fornecidos pelo fabricante, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Demanda Química de Oxigênio

A análise de DQO é uma análise bastante importante na análise de qualidade da água e efluentes, pois mede a quantidade de matéria orgânica (biodegradável e não-biodegradável) presente na amostra. E monitorar o comportamento do equipamento voltado para essa análise é essencial para garantir qualidade nos resultados do ensaio. Para o controle da análise de DQO utilizando o espectrofotômetro, preparou-se o padrão de biftalato de potássio de valor de 320 mg O₂/L.

Porém, os resultados obtidos durante a utilização do padrão não foram satisfatórios, logo, utilizou-se do script em python (Apêndice A), para obter-se os valores de DQO. Criou-se um site para a elaboração de carta controle para futuros ensaios, o número de testes realizados foram pequeno (cerca de 10 dias realizando triplicata da amostra) e não foram satisfatórios, por conta do tempo de análise, não pôde-se repetir as análises, pois teria que refazer o preparo e ter tempo disponível para realizar o trabalho.

5.1.2 Curva de Calibração

Para o preparo da curva de calibração, tratou-se os padrões com os procedimentos da análise, para cada amostra foi realizada uma triplicata, e então, realizou-se a medida de absorbância, obtendo-se os valores a seguir:

Tabela 4: Relação entre as amostras e suas absorbâncias em triplicata.

DQO mgO ₂ /L	Absorbância (600 nm)			Média
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	
Branco	0,0588	0,0585	0,0593	0,0588
0	0,0049	0,1192	0,1888	0,0049
16,04	0,0957	0,0634	0,0291	0,0291
160,45	0,1405	0,1093	0,0723	0,0908
401,13	0,1673	0,2058	0,1481	0,1577
641,81	0,2444	0,2699	0,2086	0,2265
802,27	0,3212	0,4830	0,2714	0,2714

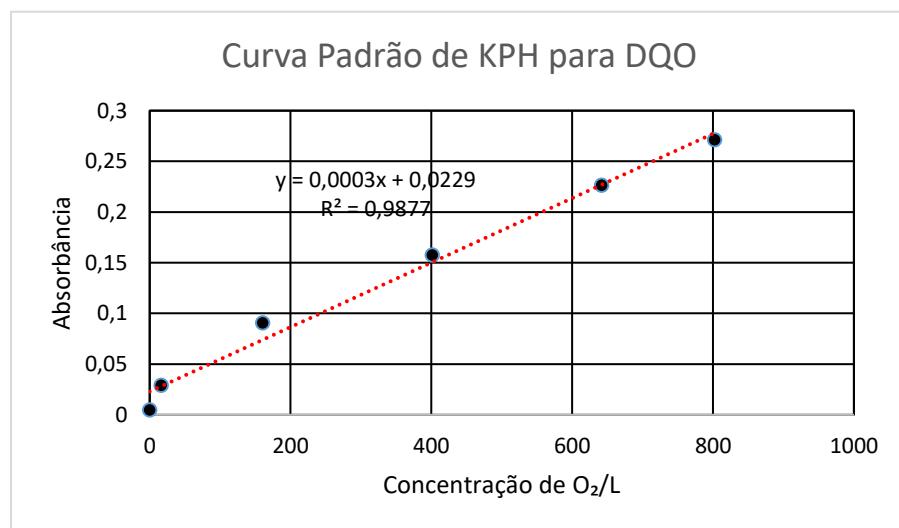
Padrão 320	0,1576	0,1198	0,0961	0,1198
------------	--------	--------	--------	--------

Fonte: Elaborado pelo autor

Para elaborar a curva de calibração, escolheu-se os pontos em azul de cada amostra, pois além de proporcionarem um melhor coeficiente de determinação dos pontos, os pontos em vermelho foram descartados pois foram comparados com valores de absorbância de curvas anteriores já disponíveis pelo laboratório, logo, os valores obtidos e escolhidos foram os mais próximos aos esperados com base em curvas obtidas anteriormente do laboratório, vale ressaltar que para uma análise mais confiável, deve-se utilizar o Teste T para remoção dos pontos.

Obteve-se a curva de calibração com $R^2 = 0,9877$ sendo um bom coeficiente de determinação dos pontos, obtendo-se assim, uma equação da reta $A = 0,0003[\] \frac{L}{mg} + 0,0229$.

Gráfico 2: Curva padrão de hidrogenoftalato de potássio para análise de DQO.



Fonte: Elaborado pela autor

5.1.3 Cálculos da Incerteza de Medição

5.1.3.1 Incerteza no Preparo da Solução Padrão Utilizada Para Os Testes

Para realizar os cálculos de incerteza de medição, o diagrama de causa e efeito da seção 4.2 mostra as possíveis fontes de incerteza associadas ao ensaio de DQO e que podem ser quantificadas. Como realizou-se o preparo de um MRI (bifitalato de potássio p.a), deve-se avaliar as incertezas deste preparo. A equação para cálculo da concentração de KPH é dada na equação (11):

$$C \text{ mgL}^{-1} = \frac{m(g)}{V(L)} \times \text{Pureza} \quad (11)$$

$$C \text{ mg/L} = \frac{68,1 \text{ mg}}{0,250 \text{ L}} \times 0,997 = 217,530 \text{ mg/L}$$

Onde: C= concentração, m= massa, V= volume. Para o cálculo da quantidade de DQO presente no padrão, levando em conta a pureza do reagente:

$$\begin{aligned} 1,176 \text{ mgO}_2 &= 1 \text{ mg KPH} \\ x \text{ mgO}_2 &= 67,880 \text{ mg KPH} \\ x &= 79,830 \text{ mgO}_2 \end{aligned}$$

Transformando para mg O₂/L referente a DQO:

$$C = \frac{79,830 \text{ mgO}_2}{0,250 \text{ L}} = 319,320 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ de DQO} \quad (12)$$

As incertezas associadas ao balão volumétrico são afetadas pela expansão térmica e a incerteza devido a calibração, a incerteza da calibração é dada pelo fabricante. A expansão do balão volumétrico é inferior a expansão do líquido, logo, pode ser desconsiderado dos cálculos, utilizando apenas o coeficiente de expansão do líquido, que no caso é a água. De acordo com o *Handbook of Chemistry and Physics* (2014) o valor do coeficiente de expansão da água é de $2,06 \times 10^{-4}$, a temperatura do laboratório onde foi realizado o preparo da solução varia em torno de +3 °C. Para a realização dos cálculos, considerou-se uma distribuição retangular, então calculou-se a incerteza do volume ocasionado pela ação da temperatura.

$$u_{(V,temp)} = \frac{250 \times 2,06 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0,089200$$

A incerteza do balão devido a calibração segundo o fabricante é de $\pm 0,12 \text{ mL}$. Adotando uma distribuição retangular, temos que a incerteza do volume relacionado a calibração do balão volumétrico foi:

$$u_{(V,cal)} = \frac{0,12}{\sqrt{3}} = 0,069282$$

Logo, a incerteza do volume é, então, a raiz da soma quadrática das incertezas de calibração e temperatura do balão volumétrico:

$$u_V = \sqrt{(0,089200)^2 + (0,069282)^2} = 0,112945$$

Também deve-se levar em conta as incertezas associadas a massa pesada do reagente, massa molar e a pureza dele. A incerteza devida a massa pesada foi obtida a partir do certificado de calibração da balança que declara como sendo de $\pm 0,0001 \text{ g}$, referente a incerteza da pesagem na faixa utilizada. Representando o valor da diferença máxima da massa real no recipiente e a leitura realizada na balança. Assumindo-se que esta fonte de incerteza segue uma distribuição retangular, temos que:

$$u_{(m,B)} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,0000577$$

A incerteza da massa pesada, deve ser considerada duas vezes por conta da tara do recipiente que será pesado e uma vez para a massa bruta pesada, tornando a incerteza:

$$u_{(m,B)} = \sqrt{2 \times (0,0000577)^2} = 0,0000816$$

Para o cálculo de incerteza relacionada a pureza do reagente, utiliza-se a pureza descrita na embalagem do KHP. A pureza obtida é de 99,63%, como não há informações sobre o tipo de distribuição e nem o nível de confiança, assume-se uma distribuição retangular para os cálculos.

$$u_{(m,P)} = \frac{0,0037}{\sqrt{6}} = 0,001510$$

Em relação a incerteza associada a massa molar do KHP, foi-se obtida através da incerteza individual de cada elemento químico, valores esses encontrados tabelados pela IUPAC, esta tabela oferece a incerteza expressa. Assumindo uma distribuição retangular, obtemos a incerteza padrão associada a cada elemento.

Tabela 5: Valores de incerteza individual dos elementos que compõem o KHP.

Elemento	Peso	Incerteza Expressa	Incerteza Padrão
5H	5,039	0,001	0,000577350
K	39,098	0,001	0,000577350
4O	63,996	0,004	0,002309401
8C	96,088	0,016	0,009237604

Fonte: IUPAC 2022.

Portanto, a incerteza molar é obtida a partir da raiz da soma dos quadrados da incerteza padrão individual de cada elemento que compõe o KHP (biftalato de potássio, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

$$u_{MM} = \sqrt{2(0,000577)^2 + (0,002309)^2 + (0,009237)^2} = 0,009556$$

Logo, a incerteza combinada para o preparo da solução padrão de biftalato de potássio utilizada no ensaio é calculada por:

$$u_c(\text{KHP}) = \text{Concentração KHP} \times \sqrt{\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m,B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(m,P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(MM)}{MM}\right)^2}$$

$$u_c(KHP) = 271,53 \times 0,0019877$$

$$u_c(KHP) = 0,539720$$

Tabela 6: Dados da incerteza relacionadas ao preparo da solução padrão.

Fontes de Incerteza	Valor	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão	Incerteza Relativa
Volume	250	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,112945	0,000452
Pureza	0,9968	B	Triangular	$\sqrt{6}$	0,001510	0,001515
Massa pesada	0,0681	A	Retangular	$\sqrt{3}$	0,000082	0,001204
Massa molar	204,22	B	Normal	1	0,009556	0,000047
Incerteza Combinada			\pm		0,539720	
Incerteza expandida			\pm		1,08	

Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio dos resultados obtidos, a concentração para o preparo da solução padrão de biftalato de potássio $271,53 \pm 1,08 \text{ mgL}^{-1}$, como utilizou-se o fator de abrangência ($k=2$), o nível de confiança é de 95,5%.

5.1.3.2 Incerteza de medição relacionada ao ensaio

Para o cálculo da incerteza oriunda da resolução do equipamento, utilizou-se o valor por meio do certificado de calibração do UV-VIS 1900i Shimadzu, assume-se uma distribuição retangular para o cálculo.

$$u_{(Res)} = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,057735$$

No cálculo de repetibilidade, deve-se utilizar os valores dos resultados obtidos de DQO por meio da absorbância e curva de calibração, porém, todos os testes realizados na análise, tiveram seus valores muito distintos entre si, possivelmente por conta de um erro grosso que não foi identificado por conta do pouco tempo para realização do trabalho, logo, para fins de cálculo da incerteza de medição, utilizou-se 10 valores simulados por meio de script em python sendo estes: (332.585126, 316.637031, 315.671560, 338.138222, 307.199513, 318.446314, 316.411604, 320.096538, 311.601375, 312.588387) $\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$.

Supondo que a realização das medidas de DQO foram realizadas nas mesmas condições, podemos considerar que o desvio padrão caracteriza a incerteza devido à repetibilidade, logo, para realizar o cálculo de repetibilidade, basta calcular o desvio padrão amostral dos resultados, o desvio é calculado por meio da equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$u_{(rep)} = \sigma = 9,826250$$

Logo, a incerteza combinada para o preparo da solução padrão de biftalato de potássio utilizada no ensaio é calculada por:

$$u_c(Ensaio) = \sqrt{\frac{u_{c(KHP)}^2}{\sqrt{3}} + u_{(Res)}^2 + u_{(rep)}^2}$$

$$u_c(Ensaio) = \sqrt{0,311607^2 + 0,057735^2 + 9,826250^2}$$

$$u_c(Ensaio) = 9,831600$$

Tabela 7: Dados da incerteza relacionadas ao ensaio de DQO

Fontes de Incerteza	Tipo	Distribuição	Divisor	Incerteza Padrão
Resolução	B	Retangular	$\sqrt{3}$	0,057735
Repetibilidade	A	Normal	1	9,826250
Material de Referência Interno	A	Retangular	$\sqrt{3}$	0,009556
Incerteza Combinada		\pm		9,831600
Incerteza expandida		\pm		19,6632

Fonte: Elaborado pelo autor

Portanto, para a análise de DQO levando em conta apenas estas variáveis na incerteza de medição, a concentração de DQO para a solução padrão de biftalato de potássio é de $320 \pm 19,6632 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$, como utilizou-se o fator de abrangência ($k=2$), o nível de confiança é de 95,5%.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que para a incerteza de medição, nota-se que a repetibilidade é a principal fonte que contribui para a incerteza do ensaio,

destacando-se a importância de sempre manter o máximo possível as mesmas condições de experimento em ambientes labororiais.

Para o tempo de pesquisa, não foi possível a realização do estudo de carta controle, porém, o site desenvolvido a partir do websim.ia mostra-se bem eficaz para a elaboração rápida e prática da mesma, podendo ser amplamente usado para diversos outros ensaios e processos como forma de facilitar o desenvolvimento em pesquisas correlatas.

É importante salientar que, embora não tenha sido realizada a pesquisa de incerteza levando em consideração todas as fontes de incerteza para análise, pode-se tomar como base este trabalho para acrescentar mais fontes de incerteza e assim, melhorando mais ainda a incerteza de medição voltada para análise de DQO.

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se que se realize o monitoramento do equipamento (tanto UV-VIS, como Bloco Digestor), para verificar suas flutuações e possíveis desvios, levar em consideração as fontes de incerteza do preparo das soluções digestora e catalítica, bem como a incerteza atrelada a curva de calibração e por fim, acrescentar a incerteza de medição relacionada a pipetagem, pois é, se não uma das mais influentes fontes de incerteza para o ensaio, já que os volumes devem ser o mais semelhantes possível para uma replicata favorável.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 24. ed. Washington, D.C.: APHA, 2017.

AGENCIAPLIM_ADFG. Por que a Incerteza de Medição é importante? Disponível em: <<https://accmetrologia.com.br/por-que-a-incerteza-de-medicao-e-importante/>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

ANDRADE, M. A HISTÓRIA DA ISO/IEC 17025. Disponível em: <<https://pt.linkedin.com/pulse/hist%C3%B3ria-da-isoiec-17025-marcela-andrade>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

Bureau International des Poids et Measures (BIPM). Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1 ed. JCGM: Geneva Switzerland, 2008.

Blog da How to Lab. Disponível em: <<https://howtolab.com.br/blog/iso-iec-17025-conceitos-e-como-implementar>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

Carta de Controle. Disponível em: <<https://labdge.uff.br/carta-de-controle>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

Carta Controle. Disponível em: <<https://websim.ai/@relaxedwillow35120122/controle-estatistico-de-processo/51>>. Acesso em: 16 fev. 2025.

Carta de controle: uma ferramenta essencial para garantir a qualidade e minimizar a variação. Disponível em: <<https://www.lucidchart.com/blog/pt/como-fazer-uma-carta-de-controle>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

CECT METROLOGIA E QUALIDADE - O CANAL QUE ENSINA. Os Principais Requisitos da NBR ISO/IEC 17025:17. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=_uCUT-ps5EY>. Acesso em: 16 dec. 2024.

Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis. Disponível em: <<https://sisu.ut.ee/measurement>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

EURACHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3 ed. UK: National Measurement System, 2012.

GALLAS, A. M. R. Incerteza de Medição. Disponível em: <<https://www.if.ufrgs.br/~marcia/medidas.pdf>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

GRÁTIS, U. P. C. Cursos Grátis Online - UP Cursos Grátis. Disponível em: <<https://upcursosgratis.com.br/aluno/estudar/controle-de-qualidade-norma-tecnica-iso-iec-17025-2017>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

HOGAN, R. 7 Steps to Calculate Measurement Uncertainty | ISOBudgets. Disponível em: <<https://www.isobudgets.com/7-steps-to-calculate-measurement-uncertainty/>>. Acesso em: 31 jan. 2025.

INMETRO. Guia para a expressão de incerteza de medição. Rio de Janeiro: BIPM, 2012.

INMETRO. Vocabulário Internacional de Termos de Metrologia Legal (VIML, 2016). Portaria Inmetro nº 150, de 29 de março de 2016. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 31 de mar. 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 16269-6:2014: ISO 16269-6: Statistical interpretation of data — Part 6: Determination of statistical tolerance intervals. 2 ed. Geneva: ISO, 2014.

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

PROHASKA, T. et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). Pure and applied chemistry, v. 94, n. 5, p. 573–600, 2022.

UNIVERSITY OF TARTU. Measurement Science in Chemistry. Disponível em: <<https://sisu.ut.ee/measurement/>>. Acesso em: 13 dez. 2024.

WAAGEN, K. N. O que é incerteza de medição e como calculá-la? Disponível em: <<https://www.knwaagen.com.br/blog/o-que-e-incerteza-de-medicao-e-como-calculara/>>. Acesso em: 16 dec. 2024.

APÊNDICE A:

Script em python para valores de DQO
import numpy as np

```
# Definições
media_dqo = 320 # Média dos valores medidos
desvio_padrao = 10 # Desvio padrão
num_valores = 100 # Número de valores a serem gerados

# Gerando valores simulados
valores_dqo = np.random.normal(loc=media_dqo, scale=desvio_padrao, size=num_valores)

# Exibindo os primeiros 10 valores simulados
valores_dqo[:10]
```