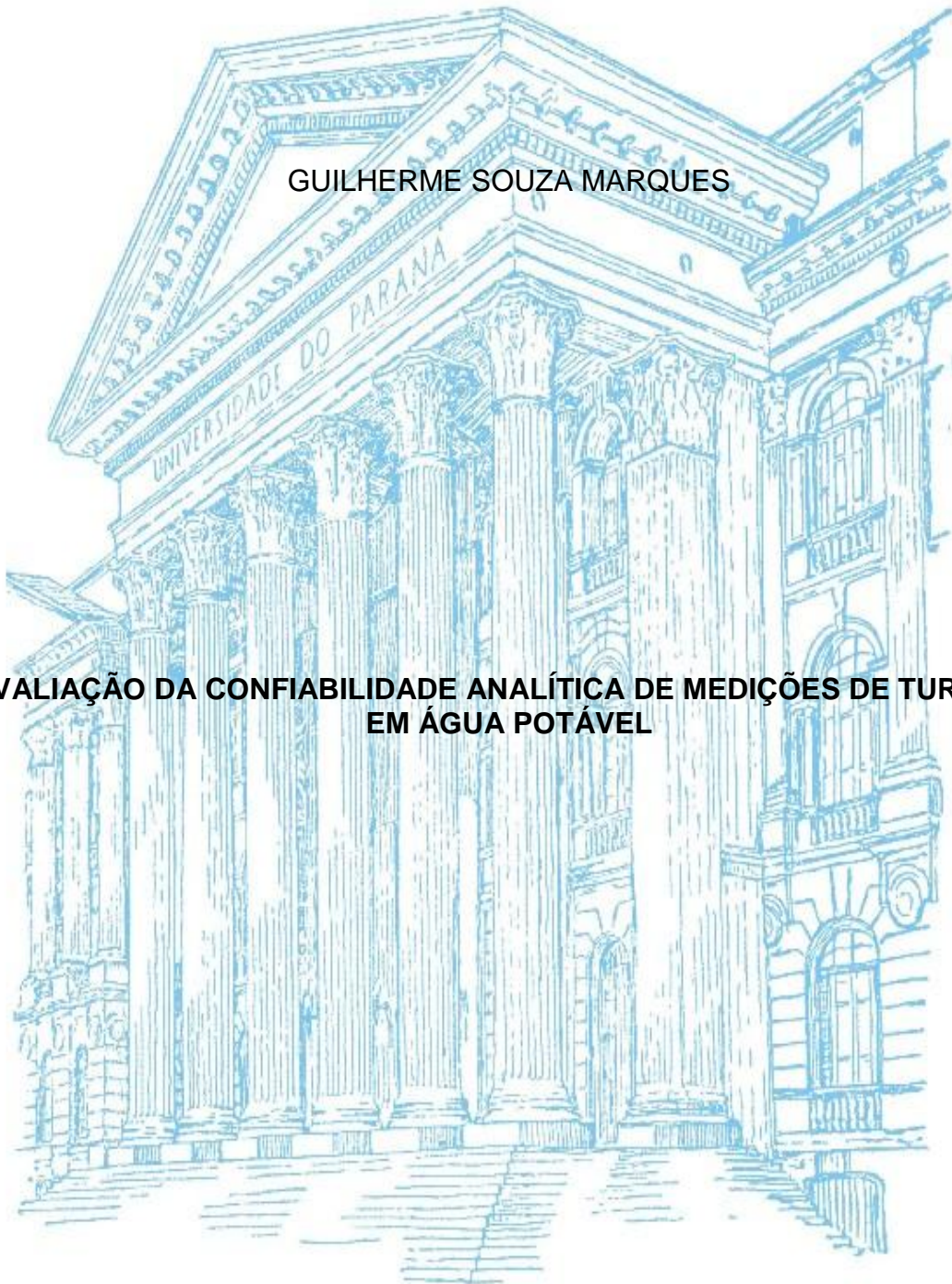


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA INTERNACIONAL DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MEIO  
AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL

GUILHERME SOUZA MARQUES

**AVALIAÇÃO DA CONFIABILIDADE ANALÍTICA DE MEDIÇÕES DE TURBIDEZ  
EM ÁGUA POTÁVEL**



CURITIBA

2016

GUILHERME SOUZA MARQUES

**AVALIAÇÃO DA CONFIABILIDADE ANALÍTICA DE MEDIÇÕES DE TURBIDEZ  
EM ÁGUA POTÁVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e com a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Jörg Wolfgang Metzger  
Coorientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr. Karen Juliana do Amaral  
Prof.<sup>o</sup> Dr. Gustavo Rafael Collere  
Possetti

CURITIBA

2016

---

M357a

Marques, Guilherme Souza

Avaliação da confiabilidade analítica de medições de turbidez em água potável / Guilherme Souza Marques. - Curitiba, 2016.

120 f ; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2016.

Orientador: Jörg Wolfgang Metzger - Co-orientador: Karen Juliana do Amaral; Gustavo Rafael Collere Possetti.

Bibliografia: p. 101-105.

1. Água potável. 2. Água - Análise. 3. Água - Qualidade. 4. Água - Medição da turbidez. I. Universidade Federal do Paraná. II. Metzger, Jörg Wolfgang. III. Amaral, Karen Juliana do . IV. Possetti, Gustavo Rafael Collere. V. Título.

CDD: 628.162

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL  
Código CAPES: 40001016057P5

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUILHERME SOUZA MARQUES**, intitulada: "**AVALIAÇÃO DA CONFIABILIDADE ANALÍTICA DE MEDIÇÕES DE TURBIDEZ EM ÁGUA POTÁVEL**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

Curitiba, 04 de Novembro de 2016.

JORG WOLFGANG METZGER  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ANDREAS FRIEDRICH GRAUER  
Avaliador Interno (UFPR)

JOSÉ LUIS FABRIS  
Avaliador Externo (UTFPR)

*Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, pois creio realmente que tudo que somos, tudo que podemos realizar e toda sabedoria Dele emana, a todas as pessoas que realmente me apoiaram e, especialmente, a Elisa e o Augusto, minha família, que muito abriram mão para que pudesse concretizar um anseio de muitos anos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr. Jörg Wolfgang Metzger, pelo conhecimento repassado em suas aulas e a as discussões sobre o tema abordado.

A Prof.<sup>a</sup> Dr. Karen Juliana do Amaral, pelo tempo despendido a essa dissertação, o auxílio na estruturação do projeto e organização de seu conteúdo, além das anotações valiosas realizadas durante a qualificação e defesa, pois muito facilitaram a sua correção.

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr. Gustavo Rafael Collere Possetti, por todo tempo dedicado ao trabalho, as reuniões realizadas após o trabalho e todo o auxílio na área metrológica. Sem essa ajuda esse documento não teria metade da sua contribuição para o meio científico.

A Sanepar, que forneceu todos os meios necessários para a realização dos experimentos dessa dissertação.

A Eloize Motter Rodrigues, Lina Amely Jagher Lopes e Cynthia Castro Corrêa Malaghini, pelo apoio, incentivo e reconhecimento.

*Quem mediu as águas na concha da mão, ou com o palmo definiu os limites dos céus? Quem jamais calculou o peso da terra, ou pesou os montes na balança e as colinas nos seus pratos?*  
*Isaías 40:12, NVI*

## RESUMO

A qualidade da água distribuída à população apresenta impactos diretos na área da saúde. Ciente disso o Ministério da Saúde (MS), mediante a Portaria 2914/11, exige que os parâmetros de controle da água potável sejam determinados dentro de um sistema de qualidade nos moldes da NBR ISO/IEC 17025. Um dos itens de maior relevância nessa norma é a determinação da incerteza de medição, pois apresenta uma informação quantitativa sobre a confiabilidade de um resultado de medição. Um dos parâmetros de controle exigidos pela portaria do MS é a turbidez, que está diretamente ligada a garantia de um processo efetivo de desinfecção da água, tanto que o MS reduziu o valor máximo permissível (VMP) de 1,0 NTU para 0,5 NTU, e em determinados casos é exigido um VMP de 0,3 NTU. Nesse contexto, este trabalho se propõe a avaliar a confiabilidade analítica da medição da turbidez a partir da determinação da incerteza de medição de 11 padrões de formazina e 5 amostras de água para consumo humano, todos analisados em 6 turbidímetros diferentes provenientes de 3 fabricantes distintos: D, C e P. Para tanto desenvolveu-se o cálculo da incerteza de medição da turbidez com base no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição e avaliou-se a capacidade analítica e a compatibilidade metrológica de cada turbidímetro. Dessa forma, identificaram-se as principais fontes de incerteza do processo de medição da turbidez e todas as equações necessárias para a sua determinação. Adicionalmente, desenvolveu-se uma ferramenta para auxiliar no cálculo da incerteza desse parâmetro, a qual fornece um certificado de calibração para o turbidímetro avaliado e define uma faixa de operação para o sistema de tratamento de água garantindo a conformidade da água produzida por ele em relação às exigências da Portaria 2914/11 do MS. A partir do cálculo de incerteza de medição verificou-se que a fonte que mais contribui para a incerteza de medição da turbidez é a curva de calibração. As maiores incertezas expandidas entre os padrões analisados, considerando um nível de 99,73%, apresentaram um valor médio de 0,05 NTU para os equipamentos de marca C, 0,11 NTU para os equipamentos da marca D e 0,44 NTU para o equipamento da marca P. Foi possível afirmar a compatibilidade metrológica entre os equipamentos da marca D e C em praticamente todos os resultados, ressalvando somente determinações abaixo de 0,1 NTU para o equipamento D1, onde essa afirmativa se torna duvidosa. Os resultados obtidos permitem afirmar que somente os equipamentos da marca C e D apresentam resultados com a confiabilidade analítica necessária para afirmar a conformidade da água potável em relação à turbidez.

Palavras-chave: Turbidez. Cálculo de incerteza de medição. Confiabilidade analítica. GUM. Compatibilidade metrológica. Nefelometria.

## ABSTRACT

The quality of water distributed to the population has direct impacts on health. Aware of this, the Ministry of Health (MS), through Ordinance 2914/11, requires that the drinking water control parameters must be determined within a quality system along the lines of ISO / IEC 17025. One of the most relevant items in this standard is the determination of measurement uncertainty, because it presents quantitative information about the reliability of a measurement result. One of the control parameters required by MS is the turbidity, which is directly linked to ensure an effective process of disinfection of the water, so that the MS reduced the maximum permissible value (VMP) of 1.0 to 0.5 NTU, and in certain cases it required a VMP of 0.3 NTU. In this context, this study aims to evaluate the analytical reliability of the measurement of turbidity from the determination of the uncertainty of measurement of 11 formazin standards and 5 samples of water for human consumption, all analyzed in 6 different turbidimeters from 3 different manufacturers: D, C and P. Therefore was developed the calculation of the turbidity measurement uncertainty based on the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement and evaluated the analytical capacity and metrological compatibility of each turbidimeter. Thus, it were identified the main sources of uncertainty of the measurement process for turbidity and all the necessary equations for their determination. In addition, it was developed a tool to assist in the calculation of the uncertainty of this parameter, which provides a calibration certificate for the assessed turbidimeter and defines an operating range for the water treatment system to ensure compliance of the produced water regarding the requirements of MS Ordinance 2914/11. From the measurement uncertainty calculation it was found that the source that most contributes to the turbidity measurement uncertainty is the calibration curve. The greatest expanded uncertainty between the standards analyzed, considering a level of 99,73%, had an average of 0.05 NTU equipment for manufacturer C, 0,11 NTU for the equipment D brand and 0.44 NTU the equipment P. It was possible to affirm metrological compatibility of the brand D equipment and C in almost all results, excepting only determinations below 0.1 NTU for D1 equipment where this statement becomes doubtful. The results allow us to affirm that only the C and D brand equipment present results with the analytical reliability required to assert the conformity of drinking water regarding turbidity.

Keywords: Turbidity. Measurement uncertainty calculation. Analytical reliability. GUM. Metrological compatibility. Nephelometry.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CONFORMIDADE DE UMA AMOSTRA CONSIDERANDO O VMP .....	23
FIGURA 2 - CONFORMIDADE DE UMA AMOSTRA CONSIDERANDO A INCERTEZA DE MEDIÇÃO .....	24
FIGURA 3 - PROCEDIMENTO PARA EXPRESSAR UMA MEDIÇÃO BASEADO NO GUM .....	33
FIGURA 4 - TAMANHO DE PARTÍCULAS E SEU COMPORTAMENTO NA ÁGUA. ....	40
FIGURA 5 - SISTEMA DE MEDIÇÃO DE UM NEFELÔMETRO.....	42
FIGURA 6 - SÍNTESE DA FORMAZINA .....	47
FIGURA 7 - ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO .....	51
FIGURA 8 - ETAPAS PARA DETERMINAR O RESULTADO DE MEDIÇÃO DE TURBIDEZ DOS PADRÕES E AMOSTRAS DE ÁGUA .....	56
FIGURA 9 - EXEMPLO PARA DETERMINAR A INCERTEZA DA REPRODUTIBILIDADE, LEITURA DO PADRÃO E DILUIÇÃO DO PADRÃO .....	60
FIGURA 10 - EXEMPLO DOS FRASCOS UTILIZADOS NA COLETA DAS AMOSTRAS DE TURBIDEZ .....	63
FIGURA 11 - NÚMERO DE MEDIÇÕES REALIZADAS DURANTE O EXPERIMENTO.....	63
FIGURA 12 - EXEMPLO DA VIABILIDADE DE UMA FAIXA DE OPERAÇÃO CONSIDERANDO A INCERTEZA DE MEDIÇÃO .....	64
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE CAUSA E EFEITO PARA AS MEDIÇÕES DE TURBIDEZ .....	69
FIGURA 14 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "COMENTÁRIOS" .....	74
FIGURA 15 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "ENTRADA DE DADOS" .....	75
FIGURA 16 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "VALOR E INCERTEZA" .....	76
FIGURA 17 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "CERTIFICADO" .....	77

FIGURA 18 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO D1...	78
FIGURA	
- GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO D2 .....	79
FIGURA 20 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C1...	79
FIGURA 21 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C2...	79
FIGURA 22 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C3...	80
FIGURA 23 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO P1 ...	80
FIGURA 24 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES DE FORMAZINA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA D E P .....	84
FIGURA 25 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA D E P .....	84
FIGURA 26 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA C.....	85
FIGURA 27 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA C.....	85
FIGURA 28 – SIMULAÇÃO DA FAIXA DE SEGURANÇA DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONSIDERANDO OS EQUIPAMENTOS DO ESTUDO E O VMP MAIS RESTRITIVO IMPOSTO PELA PORTARIA VIGENTE .....	87
FIGURA 29 - VALOR DAS AMOSTRAS DE ÁGUA POR EQUIPAMENTO E SUA RESPECTIVA FAIXA DE SEGURANÇA .....	90
FIGURA 30 - ALTERAÇÕES NO VALOR E INCERTEZA DA AMOSTRA 1500 E PADRÃO DE 0,2 NTU DETERMINADOS NO EQUIPAMENTO D1 CONSIDERANDO MUDANÇAS NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (DEMAIS RESULTADOS NÃO SOFRERAM ALTERAÇÃO) .....	94

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - COMPORTAMENTO DO ESPALHAMENTO DA RADIAÇÃO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DAS PARTÍCULAS .....	43
QUADRO 2 - POSSÍVEIS INFERÊNCIAS E SEU EFEITO SOBRE A MEDIÇÃO DE TURBIDEZ .....	44
QUADRO 3 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO ESTUDO E SUAS CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS .....	57
QUADRO 4 - ICM'S CALCULADOS PARA AFIRMAR A COMPATIBILIDADE METROLÓGICA ENTRE OS RESULTADOS DOS EQUIPAMENTOS AVALIADOS PARA UM DETERMINADO MENSURANDO .....	67
QUADRO 5 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	70
QUADRO 6 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DA DILUIÇÃO DO PADRÃO .....	71
QUADRO 7 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE DAS INCERTEZAS TIPO A ...	71
QUADRO 8 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA DILUIÇÃO DO PADRÃO .....	73
QUADRO 9 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	72
QUADRO 10 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA EXPANDIDA DA TURBIDEZ .....	73

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PADRÕES DE AJUSTE DO EQUIPAMENTO CONFORME RECOMENDAÇÃO DO FABRICANTE.....	58
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES DA FAIXA DE INTERESSE E INFORMAÇÕES PARA A SUA ELABORAÇÃO .....	60
TABELA 3 - DADOS METROLÓGICOS DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA DILUIÇÃO DOS PADRÕES DA FAIXA DE INTERESSE .....	61
TABELA 4 - DATA, TEMPERATURA AMBIENTE E UMIDADE RELATIVA DURANTE A ANÁLISE DOS PADRÕES .....	77
TABELA 5 - VALORES DE REFERÊNCIA DOS PADRÕES DE FORMAZINA .....	78
TABELA 6 - EQUAÇÕES DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO, INCERTEZAS ASSOCIADAS E NÍVEL DE CORRELAÇÃO.....	78
TABELA 7 – VALORES DE INCERTEZA FIXOS PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA DA TURBIDEZ.....	81
TABELA 8 - ANÁLISE DO IMPACTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO NO VALOR DOS PADRÕES DE FORMAZINA.....	82
TABELA 9 - INFORMAÇÕES SOBRE DATA DE ANÁLISE E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DAS AMOSTRAS DE TURBIDEZ .....	83
TABELA 10 - MAIOR INCERTEZA EXPANDIDA ENTRE OS PADRÕES ANALISADOS .....	87
TABELA 11 - CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS DOS EQUIPAMENTOS.....	88
TABELA 12 - ÍNDICE DE COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS PADRÕES E AMOSTRAS QUE APRESENTARAM ALGUM VALOR NEGATIVO .....	92
TABELA 13 - ÍNDICE DE COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS PADRÕES E AMOSTRAS QUE APRESENTARAM ALGUM VALOR NEGATIVO (CURVA DE CALIBRAÇÃO DE 0,1 A 1,0 NTU PARA O EQUIPAMENTO D1) .....	95

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	- <i>American Public Health Association</i>
AWWA	- <i>American Water Works Association</i>
BIPM	- <i>Bureau International des Poids et Mesures</i>
EPA	- <i>US Environmental Protection Agency</i>
ETA	- Estação de Tratamento de Água
GUM	- <i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
iCm	- Índice de compatibilidade metrológica
IEC	- <i>International Electrotechnical Commission</i>
INMETRO	- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	- <i>International Standardization Organization</i>
JCGM	- <i>Joint Committee for Guides in Metrology</i>
MS	- Ministério da Saúde
NTU	- Unidade Nefelométrica de Turbidez
OECD	- <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OIML	- <i>Organisation Internationale de Métrologie Légale</i>
RBC	- Rede Brasileira de Calibração
SMWW	- <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
VIM	- Vocabulário Internacional de Metrologia
VMP	- Valor máximo permissível
WEF	- <i>Water Environment Federation</i>
WHO	- <i>World Health Organization</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>21</b>
3.1	CONFIABILIDADE DA MEDIÇÃO	21
3.2	GUIA PARA A EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO (GUM)	25
3.2.1	Definição do mensurando	27
3.2.2	Vantagens do modelo matemático	29
3.2.3	Incerteza	30
3.2.4	Erro	31
3.2.5	Processo de medição com base no GUM	32
3.3	O CÁLCULO DE INCERTEZA E SUAS APLICAÇÕES NA ATUALIDADE	35
3.4	TURBIDEZ	39
3.4.1	O papel sanitário da turbidez	41
3.4.2	Nefelometria	42
3.4.3	Padrão de referência - formazina	46
3.4.4	Aplicações da turbidez	48
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>51</b>
4.1	DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA TURBIDEZ	51
4.2	DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO	55
4.2.1	Definições preliminares	55
4.2.2	Análise do modelo matemático	58
4.2.3	Análise dos padrões de formazina e das amostras de água	62
4.3	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	64
4.3.1	Contribuição das fontes de incerteza	64
4.3.2	Capacidade analítica dos equipamentos	64
4.3.3	Compatibilidade metrológica dos equipamentos	66
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>68</b>
5.1	DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO	68
5.1.1	Incerteza da curva de calibração	70
5.1.2	Incerteza da diluição do padrão	70
5.1.3	Demais fontes de incerteza	71

5.1.4	Síntese das equações utilizadas para a determinação da incerteza de medição .....	72
5.2	FERRAMENTA PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DA TURBIDEZ.....	74
5.3	APLICAÇÃO DO CÁLCULO DE INCERTEZA NA ANÁLISE DE TURBIDEZ ..	77
5.3.1	Curva de calibração e incertezas associadas.....	77
5.3.2	Valores adotados para a incerteza da resolução, reprodutibilidade e da diluição e leitura do padrão.....	81
5.3.3	Valor dos padrões de formazina .....	82
5.3.4	Análise das amostras de água para consumo humano .....	82
5.3.5	Síntese do valor dos padrões de formazina e amostra de água e suas incertezas associadas.....	83
5.4	ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA INERENTES A MEDIÇÃO DE TURBIDEZ.....	83
5.5	CAPACIDADE ANALÍTICA DOS TURBIDÍMETROS.....	86
5.6	COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS TURBIDÍMETROS .....	91
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>
6.1	CONCLUSÕES.....	97
6.2	TRABALHOS FUTUROS.....	100
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>GLOSSÁRIO .....</b>	<b>106</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais valiosos e fundamentais para a manutenção e o desenvolvimento da vida humana. Em praticamente todas as atividades que são exercidas pela sociedade ela está presente de forma direta ou indireta. Por isso a preocupação com a sua disponibilidade e qualidade será sempre um assunto de suma importância, pois a dependência dela é patente e irrefutável.

Os impactos gerados pela poluição da água no meio ambiente têm estreita relação com a saúde humana. O corpo humano é composto por aproximadamente 70% de água, nos processos bioquímicos que ocorrem no organismo humano a água está sempre presente. É interessante pensar que o ser humano pode sobreviver vários dias sem alimento sólido, mas sem a água, seu corpo desfalece em poucos dias.

Segundo a WHO (2011, p. 1) a água é essencial para sustentar a vida, e um abastecimento satisfatório (adequado, seguro e acessível) deve estar disponível a todos. Melhorar o acesso à água potável pode resultar em benefícios significativos para a saúde.

Entretanto, a necessidade que se tem de consumir água gera uma possibilidade, a de que, caso ela não esteja apta para consumo, torne-se uma via expressiva para que microrganismos patogênicos, que também tem com a água uma íntima relação, a utilizem como veículo de entrada no corpo humano. O que pode ocasionar potenciais surtos epidemiológicos com rápida disseminação e abrangência.

Doenças relacionadas com a água potável tem grande impacto na saúde humana. Em termos gerais, há um risco microbiológico causado pela ingestão de água contaminada com excretas humanos e de animais, pois esses são fonte de organismos patogênicos como bactérias, vírus, protozoários e helmintos (WHO, 2011, p. 2).

O processo de tratamento para fornecer água dentro dos padrões de qualidade necessários para o consumo humano envolve diversas etapas, sendo que uma das principais é a desinfecção. Sua função é garantir que a água esteja livre de

possíveis micro-organismos patogênicos. É um processo eficaz, e que diminui significativamente a incidência de doenças de veiculação hídrica. A desinfecção é uma barreira efetiva para muitos patógenos, podendo ser usada tanto no tratamento de águas superficiais como subterrâneas (WHO, 2011, p. 5).

A cloração é uma das opções mais difundidas para esse fim, porém, para alguns casos, somente a adição de cloro não é suficiente para garantir sua desinfecção. Existem alguns protozoários que podem apresentar cistos que são resistentes a esse processo. Com isso é preciso tomar providências suplementares para a garantia de uma água adequada para o consumo humano.

A desinfecção química (dentre elas a cloração) em um sistema de abastecimento de água reduz expressivamente o risco de doenças oriundas de contaminação fecal, porém, pode não necessariamente tornar o abastecimento seguro. Por exemplo, a cloração possui uma limitação contra alguns protozoários — em particular *Cryptosporidium* — e alguns vírus. A eficácia da desinfecção pode também ser insatisfatória contra patógenos que se localizam dentro de flocos ou partículas, que os protegem da ação dos desinfetantes. Níveis elevados de turbidez podem proteger alguns micro-organismos contra os efeitos desse processo (WHO, 2011, p. 6).

O *Cryptosporidium* consegue com facilidade sobreviver aos processos de tratamentos convencionais devido a sua resistência ao cloro e o seu tamanho. De acordo com Lima e Stamford (2003, p. 794) o seu tamanho varia de 3 a 6  $\mu\text{m}$ . Por isso há a necessidade de se manter níveis extremamente baixos de turbidez na água tratada. Segundo Heller et al. (2004, p. 81) sistemas de filtração rápida (ciclo completo ou filtração direta), bem operados e produzindo água com valor menor ou igual a 0,3 NTU, podem alcançar um resultado de remoção de 99% de oocistos de *Cryptosporidium*.

Devido à influência que partículas podem exercer no processo de desinfecção da água para o consumo humano, o Ministério da Saúde (MS), a partir da Portaria 2914/11, que versa sobre os padrões de potabilidade de água para consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), reduziu os limites máximos permissíveis para o

parâmetro de turbidez de 1,0 Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) para 0,5 NTU, e em determinadas situações para 0,3 NTU.

Por isso a análise de turbidez tem grande relevância dentro de um sistema de tratamento de água. A redução da turbidez é um dos principais objetivos de um tratamento convencional, pois além de ser uma característica que regula a aceitabilidade do produto, já que, caso esteja fora dos valores especificados, a reclamação por parte dos usuários é frequente, ainda tem uma estreita relação com a garantia do processo de desinfecção, já que certos micro-organismos podem utilizar os sólidos em suspensão na água como meio de transporte e proteção contra a ação do cloro.

A partir das questões descritas sobre o impacto da turbidez na qualidade da água para consumo humano é possível perceber a necessidade de que os parâmetros de controle de qualidade apresentem resultados fidedignos e confiáveis. Observando essa importância, o MS mediante a Portaria 2914/2011 art. 21º exige que as empresas de saneamento possuam um sistema de garantia da qualidade baseado nos requisitos da NBR ISO/IEC 17025, que é uma norma internacional dedicada a qualidade em laboratórios de ensaio em calibração. Entre os vários requisitos dessa norma vale ressaltar o item 5.10.3.1 o qual exige que o resultado de medição deve ser declarado com a sua respectiva incerteza (ABNT, 2005, p. 16).

De acordo como o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) a incerteza é definida como um “parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas” (INMETRO, 2012, p. 24).

A importância da incerteza é devido ao fato de que ela fornece uma informação relativa à qualidade do resultado. Segundo Jerônimo (2012, p. 39) a incerteza é um indicador chave da confiabilidade dos resultados analíticos obtidos em um laboratório, pois tal parâmetro cobre todas as fontes de erros do processo analítico.

Portanto, devido à importância da turbidez no processo de desinfecção da água para o consumo humano, à redução de seus limites pela Portaria 2914/11 MS e

à exigência legal para a expressão da incerteza associada ao resultado de medição dos parâmetros de controle da qualidade da água, justifica-se a realização de um estudo que comprove a confiabilidade da análise da turbidez da água a partir do conhecimento da sua incerteza de medição.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo com base metrológica e científica para avaliação da confiabilidade analítica da determinação da turbidez da água potável por meio do cálculo de incerteza de medição.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Elaborar o cálculo de incerteza de medição da turbidez com base no Guia para Expressão de Incerteza de Medição - GUM (JCGM, 2008), por meio do levantamento das componentes de incerteza envolvidas no processo e da determinação da maneira de como quantificá-las e combiná-las.
- II. Disponibilizar uma ferramenta (planilha de cálculo) que auxilie na determinação da incerteza de medição da turbidez, além de apresentar um certificado de calibração para o equipamento utilizado na sua determinação, e também definir uma faixa de turbidez para um sistema de tratamento de água operar visando garantir o atendimento às normas legais aplicáveis em relação à esse parâmetro.
- III. Analisar a contribuição de cada fonte de incerteza na composição da incerteza combinada inerentes às medições de turbidez.
- IV. Avaliar a capacidade de 6 turbidímetros distintos, provenientes de 3 diferentes fornecedores, em apresentar resultados com a confiabilidade analítica necessária para afirmar a conformidade desse parâmetro em relação à Portaria 2914/11 MS com base nas análises de padrões rastreáveis de formazina, de amostras de água e do conhecimento das suas incertezas de medição.
- V. Analisar a compatibilidade metrológica entre esses equipamentos, comparando seus resultados.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Esse item se propõe a apresentar uma base científica que auxilie na reflexão sobre a importância da confiabilidade analítica, a forma para comparação de resultados a partir do conhecimento de sua incerteza, conceitos básicos para o entendimento do cálculo de incerteza baseado no GUM, a amplitude do cálculo de incerteza em várias áreas da ciência, e uma discussão sobre a análise da turbidez e sua diversidade de aplicações.

#### 3.1 CONFIABILIDADE DA MEDIÇÃO

Atualmente, a crescente consciência da cidadania e o reconhecimento dos direitos do consumidor requerem, cada vez mais, medições com maior confiabilidade em novas e complexas áreas. Todo aparato legal e regulamentar vigente, principalmente nas áreas da saúde, segurança e meio ambiente, que assegura o acesso a informações mais fidedignas e transparentes a todo o cidadão, fez com que a importância da metrologia e da avaliação da conformidade crescesse muito no país (BERNARDES et al., 2011).

Normas como a NBR ISO/IEC 17025 definem uma série de ações voltadas à garantia da qualidade de resultados gerados por laboratórios de ensaio e calibração. Portarias governamentais como a 2914/11 do MS já exigem que determinados laboratórios possuam um sistema de gestão da qualidade, devido à importância dos dados gerados (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011, p. 10).

No ramo da analítica várias providências devem ser tomadas para fornecer um resultado confiável. Tais medidas normalmente incluem, por exemplo, pessoal adequadamente qualificado, manutenção e calibração de equipamentos, reagentes apropriados, uso de padrões de referência, procedimentos de medição documentados, uso de padrões de verificação e cartas de controle (ELLISON; WILLIAMS, 2012, p. 10).

Medidas como as citadas acima visam o controle do processo de medição nas suas mais diversas influências, garantindo a qualidade do serviço que está em execução. Elas são de suma importância, e qualquer laboratório que se propõe a atuar

no ramo da analítica deve exercer um controle de qualidade mínimo sobre sua atividade.

Procedimentos como o ajuste e a calibração dos equipamentos são de ampla aplicação na área instrumental.

Segundo o VIM ajuste é um “conjunto de operações efetuadas num sistema de medição, de modo que ele forneça indicações prescritas correspondentes a determinados valores duma grandeza a ser medida” (INMETRO, 2012, p. 36).

O ajuste consiste numa ação realizada no equipamento de medição para que ele apresente um resultado condizente com o valor de um mensurando. A partir de um ajuste é possível corrigir eventuais efeitos sistemáticos apresentados pelo equipamento.

Já a calibração está ligada a uma relação entre padrões de referência e suas incertezas e a indicação fornecida por um determinado equipamento e as incertezas atreladas a ele. A partir dessa relação é possível estabelecer uma forma para determinar o valor de um mensurando, como uma curva de calibração.

[Definição de calibração] 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. (INMETRO, 2012, p. 27)

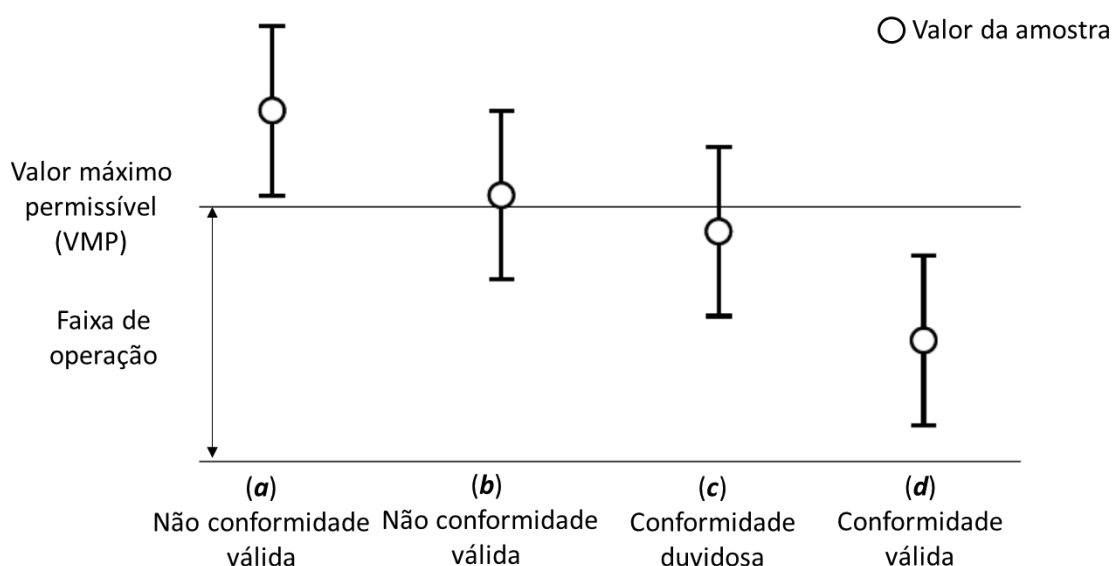
A seriedade de um resultado de medição reside no seu uso e função. Um resultado é tão importante quanto a questão que ele está avaliando, verificando ou as ações que são embasadas por ele. Assim, dependendo do impacto que esse dado pode gerar, é de suma importância haver uma indicação quantitativa da sua confiabilidade, e para tanto deve-se conhecer a incerteza desse resultado. Segundo Possetti (2013, p. 47) um resultado de medição exato e preciso é obtido somente quando as fontes de incerteza são identificadas, quantificadas e consideradas.

Sempre que decisões forem baseadas em resultados analíticos, é relevante apresentar alguma indicação sobre a sua qualidade, isto é, o quanto se pode confiar nele considerando o uso pretendido (ELLISON; WILLIAMS, 2012, p. 1).

A incerteza de medição é uma informação fundamental para uma adequada tomada de decisão e caso não seja levada em consideração, a probabilidade de tomar uma decisão equivocada aumenta juntamente com o valor da incerteza, como por exemplo, aprovar uma amostra quando na verdade deveria reprová-la, ou vice-versa (JORNADA, 2009, p. 17–19).

Segundo Ellison; Rosslein e Williams (2002, p. 41), considerando o valor e a incerteza de uma medição, é possível estabelecer 4 situações (**a**; **b**; **c** e **d**) em relação à aceitabilidade de uma medição dentro de um determinado processo (Figura 1).

FIGURA 1 - CONFORMIDADE DE UMA AMOSTRA CONSIDERANDO O VMP



FONTE: ADAPTADO DE ELLISON; ROSSLEIN E WILLIAMS (2002, P. 42)

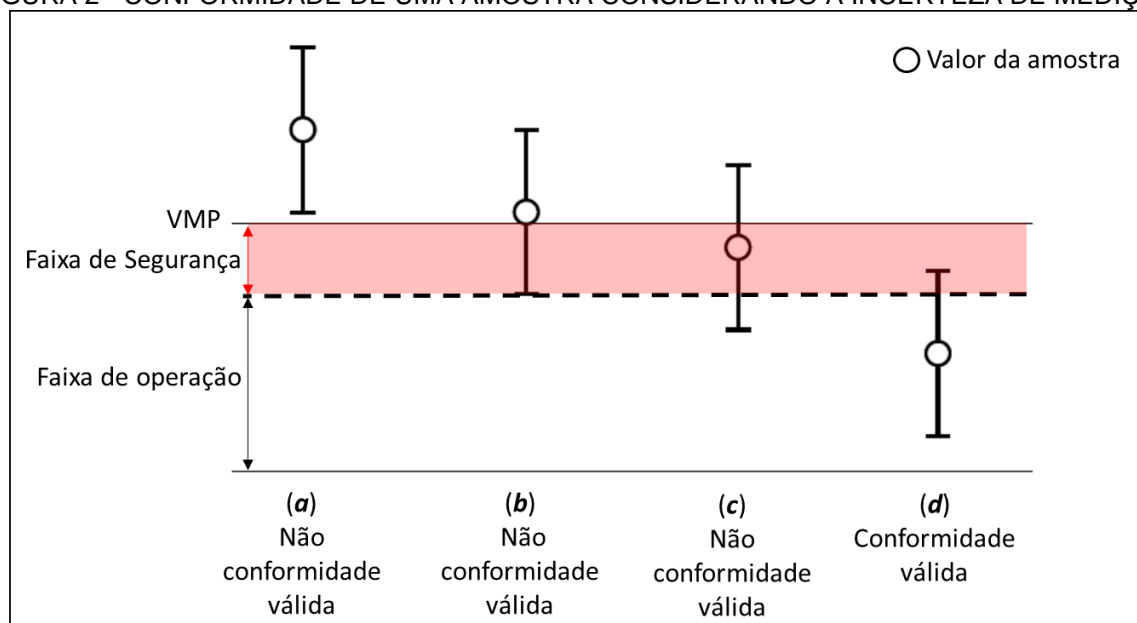
A situações **a** e **d** possuem clara interpretação pois tanto o valor da medição quanto a sua incerteza encontram-se acima ou abaixo do valor máximo permissível (VMP), logo afirmar ou não a sua conformidade é uma questão que não gera discussões

No caso **b**, apesar da incerteza de medição considerar a possibilidade do resultado estar dentro da faixa de operação, não é possível afirmar a sua conformidade já que existe a possibilidade do resultado estar acima do VMP.

O caso **c**, apesar do valor da amostra estar abaixo do VMP, gera uma afirmação duvidosa sobre a sua conformidade já que a faixa estabelecida pela incerteza abrange tanto a aceitação quanto a reprovação da amostra.

Quando a incerteza da medição é considerada para definir a faixa de operação de um processo (Figura 2) ocorre um estreitamento dessa faixa. No entanto, é possível afirmar a conformidade de uma amostra pelo simples conhecimento do seu valor, com isso não há dúvidas sobre a validade de uma afirmação, como ocorreu no caso **c**, pois a conformidade de um resultado fica condicionada ao fato do seu valor e incerteza estarem abaixo do VMP.

FIGURA 2 - CONFORMIDADE DE UMA AMOSTRA CONSIDERANDO A INCERTEZA DE MEDIÇÃO



FONTE: ADAPTADO DE ELLISON; ROSSLEIN E WILLIAMS (2002, P. 42)

É relevante salientar que a incerteza da medição não implica em dúvida quanto a validade de um resultado, ao contrário, o conhecimento da incerteza fornece uma maior confiança na sua legitimidade (ELLISON; WILLIAMS, 2012, p. 4).

Quando se relata o resultado de medição de uma grandeza física deve-se sempre dar alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma. (INMETRO, 2008)

Sendo assim, o conhecimento da incerteza de medição provê um dado quantitativo sobre a qualidade do resultado. Conhecendo esse valor é possível afirmar

se o resultado obtido é compatível com o uso pretendido, fornecendo a confiança necessária para embasar as declarações resultantes dele, além de viabilizar a sua comparação.

### 3.2 GUIA PARA A EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO (GUM)

Antes de comentar o GUM é importante ressaltar que esse trabalho não visa uma discussão sobre esse guia em si. Devido a sua generalidade, a aplicação de seus princípios já é uma contribuição para o meio científico. Os apontamentos colocados nesse tópico visam introduzir o leitor no conceito de incerteza de medição e embasar algumas particularidades aplicadas no cálculo de incerteza de turbidez. Demais dúvidas devem ser sanadas consultando o próprio GUM ou outros guias de aplicação, como o EURACHEM/CITAC Guide CG 4 (ELLISON; WILLIAMS, 2012) e o RM-68 (REDE METROLOGICA, 2013).

O método para calcular a incerteza das medições realizadas nesse estudo está baseado na lei da propagação das incertezas conforme explicado no GUM (JCGM, 2008). Esse guia é reconhecido pelos metrologistas como uma referência internacional para a avaliação da incerteza de medição (JORNADA, 2009, p. 1; MARTINS et al., 2010, p. 57; IMAI, 2013, p. 2942). Ele foi elaborado por um grupo de trabalho formado por especialistas nomeados pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), pela Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC), pela Organização Internacional para a Normalização (ISO), e pela Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), sendo publicado em 1993 e frequentemente revisado, sua última atualização é datada de 2008.

Segundo Barp (2000, p. 6) a necessidade de um procedimento prontamente implementado, facilmente compreendido e de aceitação geral para caracterizar a incerteza de medição culminou na criação do GUM. Seu intuito é prover informações para a declaração da incerteza de medição e padronizar sua expressão em nível mundial, viabilizando a possibilidade de uma comparação universal de resultados (JCGM, 2008, p. viii). Sua publicação auxiliou a dirimir divergências históricas relacionadas às definições e aos procedimentos na determinação de erro e incerteza (LIMA JUNIOR et al., 2011).

Em linhas gerais o GUM consiste em definir um modelo matemático, com o melhor rigor científico possível e viável, que expressa a grandeza que se pretende medir (grandeza de saída). Com base nessa equação, deve ser quantificado o impacto e o valor da incerteza de cada grandeza que influencia na medição (grandeza de entrada), possibilitando a combinação desses valores para expressar a incerteza da grandeza de saída.

O método consiste em propagar as estimativas das grandezas de entrada e suas incertezas padrão por meio de uma aproximação linear da função de medição de modo a avaliar a incerteza padrão e a incerteza expandida da grandeza de saída. (MARTINS et al., 2010, p. 58)

A avaliação da incerteza é baseada na identificação e quantificação dos efeitos dos parâmetros de influência sobre a incerteza global. Requerendo a compreensão do procedimento de medição e das incertezas associadas a cada um dos fatores que influenciam o resultado. (BUCHMANN; SARKIS, 2002, p. 12)

Com base em Martins (2010, p. 73), Jornada (2009, p. 71) e Kacker; Sommer e Kessel (2007, p. 521) é possível pontuar algumas características principais do GUM que o tornam um documento chave na determinação da incerteza de medição:

- Um método aplicável a qualquer tipo de medição;
- Não requer *softwares* específicos para sua aplicação;
- Para determinar o valor do mensurando e sua respectiva incerteza requer apenas algumas informações relativas às grandezas de entrada como suas estimativas, incertezas e os coeficientes de correlação da distribuição de probabilidade;
- Não requer o conhecimento completo da distribuição de probabilidade das grandezas de entrada;
- Requer cálculos simples e de fácil aplicação.

Devido a essas características o GUM “apresenta uma avaliação robusta para a incerteza de medição, principalmente quando as funções de medição são lineares ou fracamente não lineares”.(MARTINS et al., 2010, p. 573)

É importante salientar que a metodologia apresentada por esse guia depende do raciocínio crítico e habilidade profissional das pessoas envolvidas em sua elaboração. A determinação da incerteza de medição não é uma atividade puramente

matemática, ela depende de um conhecimento aprofundado sobre a natureza do mensurando e do processo de medição. Consequentemente a qualidade, validade e utilidade da incerteza determinada para um mensurando está diretamente ligada a compreensão, análise crítica e integridade de todos aqueles que contribuem para o estabelecimento de seu valor (JCGM, 2008, p. 8).

### 3.2.1 Definição do mensurando

Conforme o VIM, uma grandeza que se pretende medir é definida como mensurando. O mensurando carece de uma especificação que requer o conhecimento da sua natureza e da descrição do estado do fenômeno, do corpo ou da substância da qual essa grandeza faz parte (INMETRO, 2012, p. 16).

Segundo o GUM o mensurando não é especificado por um valor, mais sim por uma descrição de sua grandeza. Para obter o valor verdadeiro de um mensurando, à princípio, sua descrição deveria ser composta de um número infinito de informações, o que na prática é impossível ou inviável. Sendo assim, devido à definição incompleta do mensurando tem-se uma dúvida em relação à veracidade desse resultado, o que acaba resultando na incerteza (JCGM, 2008, p. 49,19).

A definição de mensurando fornecida pelo VIM é um dos pilares para a construção do cálculo de incerteza proposto pelo GUM. O resultado esperado do mensurando não é o valor verdadeiro da grandeza em questão, mas sim uma melhor estimativa, com base no que se conhece no mundo físico sobre ele. O valor verdadeiro entendido como informação quantitativa inquestionável sobre a verdade no mundo físico de uma determinada grandeza é uma afirmação que não se pode fazer com base nos conceitos metrológicos atuais, tanto que a definição de valor verdadeiro no VIM condiciona esse termo a sua descrição (INMETRO, 2012, p. 19).

Dessa forma, é possível constatar que o valor verdadeiro de uma grandeza não é passível de ser medido. Quando se realiza uma medição o que se encontra é uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos. (JCGM, 2008, p. 5).

O valor de uma grandeza é tão verdadeiro quanto se consegue defini-la. O que define a complexidade da definição é a exatidão requerida pelo uso que se dará ao resultado da medição.

A definição da grandeza se materializa por um modelo matemático, pois na maioria dos casos um mensurando  $Y$  não é medido diretamente, mas sim a partir de uma relação funcional  $f$  de outras  $N$  grandezas  $X_1, X_2, \dots, X_n$  (JCGM, 2008, p. 8).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1)$$

Essa função  $f$  deve ser vista de maneira ampla, como um modelo matemático que contempla as grandezas que influenciam na determinação do mensurando além de possíveis correções que apresentam uma incerteza relevante ao resultado de medição (JCGM, 2008, p. 9).

Ainda é possível agregar a essa função fatores que não alteram o valor da grandeza de saída mas exercem influência na sua incerteza de medição conforme descrito no exemplo H.6 do GUM (JCGM, 2008, p. 105) e recomendações da RM-68 da rede metrológica do Rio Grande do Sul (REDE METROLOGICA, 2013, p. 18).

A complexidade do modelo matemático está diretamente ligado com o conhecimento que se tem sobre o mensurando e a exatidão necessária para a medição, conseqüentemente, caso a função não modele o mensurando com a exatidão requerida pelo uso pretendido, deve ser acrescentado outras grandezas de entrada para atingir a necessidade (JCGM, 2008, p. 8).

Para exemplificar a questão da definição de um mensurando e sua relação com a exatidão requerida é possível apresentar duas equações utilizadas para a determinação do volume de um líquido.

Uma equação bem difundida para a determinação do volume é uma relação funcional entre a massa de um líquido  $m$  e sua massa específica  $\rho_a$  expressa pela Equação 2 .

$$Volume = \frac{m}{\rho_a} \quad (2)$$

Caso essa definição não atenda a exatidão necessária para seu uso é possível agregar outras grandezas de entrada que influenciam no resultado. A Equação 3, que é utilizada para a calibração de materiais volumétricos de laboratórios, serve como exemplo (INMETRO, 2011, p. 15).

$$Volume = m \left( \frac{1}{\rho_a - \rho_{ar}} \right) \left( 1 - \frac{\rho_{ar}}{\rho_p} \right) (1 - \gamma(t - 20)) \quad (3)$$

Em que:

$m$  = massa do líquido

$\rho_a$  = massa específica do líquido

$\rho_{ar}$  = massa específica do ar

$\rho_p$  = massa específica do peso padrão usado na calibração da balança

$\gamma$  = coeficiente de dilatação volumétrica do vidro

$t$  = temperatura da água

Tanto a Equação 2 como a Equação 3 podem ser utilizadas para expressar um valor para esse mensurando com rigor metrológico, porém o que define a escolha é a exatidão requerida para a medida.

Equações mais simples são de aplicação mais célere, porém é fato que seu resultado não leva em consideração alguns fatores conhecidos que podem influenciar no processo de medição, e isso deixa margem para dúvida, existindo a possibilidade que alguma grandeza de entrada de alto impacto não tenha sido considerada, como por exemplo a temperatura no caso da Equação 2, que gera significativas alterações na massa específica da água. Todavia, a questão do alto impacto da temperatura depende do que se está medindo, se é o volume de uma caixa da água de 1 m<sup>3</sup> ou 1 ml para aplicação de um fármaco, por exemplo.

### 3.2.2 Vantagens do modelo matemático

O GUM que introduziu o conceito de uma equação de medição para quantificar o resultado e sua incerteza. Ele deixa claro que a quantificação da incerteza associada a um resultado de medição é determinada a partir das grandezas de entrada de uma equação de medição. Antes de sua publicação, este conceito não existia na metrologia ou em métodos estatísticos (KACKER; SOMMER; KESSEL, 2007, p. 519,524).

Sua validade está no fato de poder compor uma equação que abarca as grandezas conhecidas que influenciam na medição, além de possíveis correções e fatores que impactam somente na incerteza do resultado e não alteram o valor da medição. A partir dessa construção é possível, partindo de uma única equação, calcular o valor do mensurando e a sua incerteza, pois cada variável possui uma incerteza atrelada a ela, inclusive as possíveis correções dos efeitos sistemáticos conhecidos.

Outra vantagem da elaboração de um modelo matemático é a possibilidade de calcular o impacto da incerteza de cada grandeza de entrada na incerteza do mensurando e também de converter a sua unidade para a unidade da grandeza de saída (JORNADA, 2009, p. 32; INMETRO, 2013, p. 9), já que a partir da equação é possível derivar cada componente de incerteza em razão do mensurando e definir o que o GUM chama de coeficiente de sensibilidade.

### 3.2.3 Incerteza

A partir da definição do modelo matemático conhecem-se as grandezas de entrada que compõem o valor e a incerteza do mensurando. A incerteza de cada uma dessas grandezas é que irá compor a incerteza do mensurando.

A incerteza de medição caracteriza uma faixa de valores, uma estimativa quantitativa dos limites dentro da qual o valor do mensurando é previsto se situar, com um nível de confiança especificado (EURACHEM, 2000, p. 37). Ela pode ser entendida como um grau de dúvida remanescente associada ao resultado de uma medição, não sendo possível a aplicação de qualquer fator de correção para a sua eliminação (JORNADA, 2009, p. 16,25).

A incerteza de uma medida advém da impossibilidade de considerar todos os fatores que podem influenciar na medição de uma grandeza, por isso não é possível afirmar que um valor pontual expressa com confiabilidade o mensurando. Sendo assim, o que se deve considerar é um intervalo de valores aceitáveis, que é calculado com base na confiança de cada componente de influência da medição.

Para um dado mensurando e um dado resultado de sua medição, não há um valor único, mas sim um infinito número de valores, dispersos em torno do resultado, todos eles consistentes com todas as observações e dados e com

o conhecimento disponível sobre o mundo físico, e que podem ser atribuídos ao mensurando com diferentes graus de credibilidade. (JCGM, 2008, p. 51)

Um conceito que não deve ser confundido com a incerteza é a precisão. De acordo com o VIM, a precisão é o grau de concordância entre uma série de medições repetidas sobre uma determinada condição. Analisando os conceitos de repetibilidade e reprodutibilidade, também definidos pelo VIM, tem-se que eles representam a precisão de uma medição sob uma condição de repetibilidade ou reprodutibilidade, respectivamente. Logo a precisão pode fazer parte da incerteza da medição mas não representa toda a amplitude do conceito de incerteza, e no que tange ao cálculo da incerteza, é preferível quantificar a repetibilidade e a reprodutibilidade de uma medição em detrimento da sua precisão, já que naquelas a sua condição é determinada.

#### 3.2.4 Erro

É perceptível que o GUM evita usar o conceito de erro devido ao fato de ele estar ligado intrinsecamente ao conhecimento completo de uma grandeza. O guia cita que, devido à impossibilidade de definir o mensurando de forma completa, mesmo que se corrija os “erros”, nada impede que alguma fonte de erro não tenha sido considerada, o que acarretaria numa correção imperfeita do resultado.

Por isso, quando o GUM comenta sobre o erro afirma seu desdobramento em erro aleatório e sistemático, mas logo em seguida define esses dois conceitos como sendo um efeito aleatório e um efeito sistemático. Além disso, o GUM reporta, por exemplo, que o desvio padrão da média de uma série de observações não representa o erro aleatório da média, mas sim uma incerteza da média devido aos efeitos aleatórios.

O GUM deixa muito claro que erro e incerteza são conceitos completamente diferentes e deve se tomar o devido cuidado para não confundi-los. O cerne da questão reside no fato de que o erro é um conceito idealizado e não pode ser conhecido, por isso o foco desse guia está na incerteza e não no erro, pois diferente desse, as incertezas devido os efeitos aleatórios e sistemáticos podem ser avaliadas.

O valor exato do erro de um resultado de uma medição é, em geral, desconhecido e impossível de se conhecer. Tudo o que se pode fazer é

estimar os valores das grandezas de entrada, incluindo correções para efeitos sistemáticos reconhecíveis, juntamente com suas incertezas-padrão (...) e, então, calcular o resultado da medição a partir dos valores estimados das grandezas de entrada, e a incerteza-padrão combinada deste resultado a partir das incertezas-padrão daqueles valores estimados. Somente se há uma base sólida para se acreditar que tudo isto foi feito de maneira adequada, sem que se tenha passado por cima de nenhum efeito sistemático relevante, pode-se supor que o resultado da medição é uma estimativa confiável do valor do mensurando e que sua incerteza padrão combinada é uma medida confiável de seu *possível* erro. (JCGM, 2008, p. 51)

### 3.2.5 Processo de medição com base no GUM

Quando se realiza uma medição é preciso caracterizar a grandeza de forma que atenda a exatidão pretendida, tomar todas as providências para a correção dos efeitos sistemáticos conhecidos e calcular a incerteza levando em consideração todas as componentes que influenciam no processo de medição.

Assim é possível avaliar, dentro da definição dada para o mensurando, se um resultado atende à necessidade de seu uso pretendido, compará-lo com outros resultados e expressá-lo com o rigor metrológico recomendado.

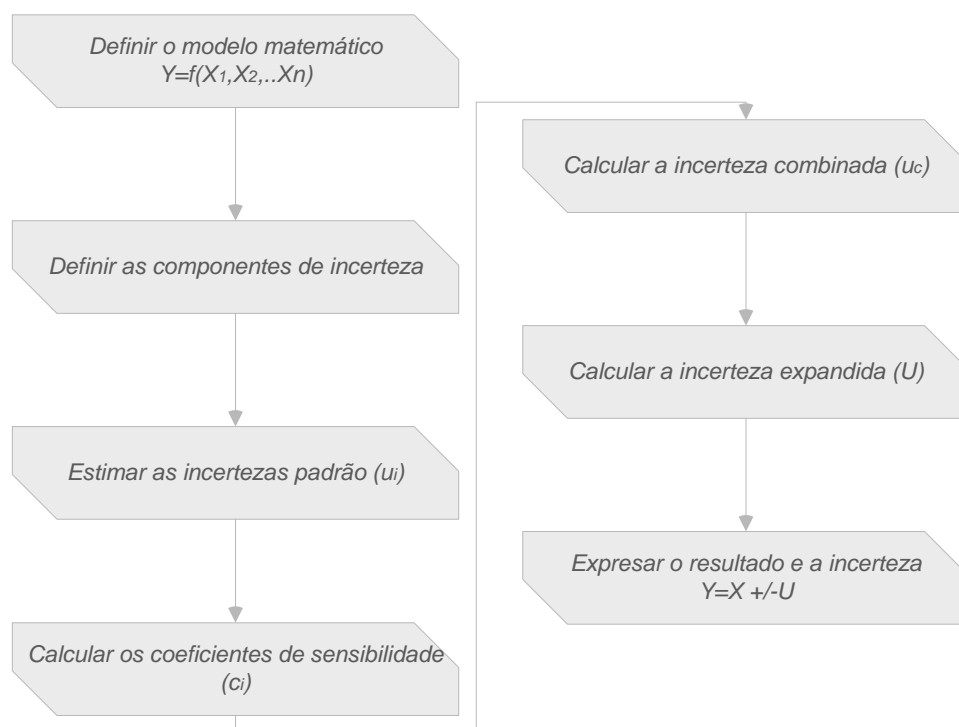
O GUM sugere uma sistemática para sua aplicação que envolve a determinação da incerteza padrão de cada grandeza de entrada, o cálculo do impacto dessa incerteza, a combinação das incertezas envolvidas e a sua expansão para um maior nível de confiança. A Figura 3 apresenta um fluxograma que exemplifica os passos para a realização de uma medição conforme o GUM.

É uma recomendação do GUM que a incerteza de cada grandeza de entrada esteja expressa em um primeiro momento como incerteza-padrão que representa um desvio padrão da dispersão dos valores da grandeza de entrada. Segundo Kacker; Sommer e Kessel (2007, p. 520) a incerteza padrão é a expressão fundamental do GUM, pois carrega duas características apontadas por ele sobre o que um método para expressar a incerteza deve possuir, ser transferível e internamente consistente.

Em princípio, a incerteza padrão é obtida a partir de uma série de observações. Porém é plausível e provável que ocorram grandezas de entrada que não possam ser variadas. Logo não é possível calcular uma dispersão com base na estatística frequencista. Devido a esse fato o GUM optou por calcular a dispersão dessas grandezas a partir do julgamento científico baseado nas informações

disponíveis sobre a sua variabilidade, como especificações do fabricante, certificados de calibração, informações de manuais, entre outros (JCGM, 2008, p. 11).

FIGURA 3 - PROCEDIMENTO PARA EXPRESSAR UMA MEDIÇÃO BASEADO NO GUM



FONTE: ADAPTADO DE RM-68 (REDE METROLOGICA, 2013, P. 6)

Por causa dessa diferenciação na obtenção da distribuição de valores possíveis o GUM classifica a incerteza em dois tipos: A e B. A incerteza tipo A é obtida a partir de uma série de observações e a incerteza tipo B é calculada a partir de outras fontes sendo embasada e validada pelo conhecimento que *a priori* se tem sobre a distribuição de probabilidade da grandeza (JCGM, 2008, p. 10).

Segundo Kacker; Sommer e Kessel (2007, p. 519) já que o GUM considera as duas abordagens como sendo modelos para representar o estágio do conhecimento sobre a distribuição da probabilidade das grandezas, não há problemas em combiná-las. Por isso que a separação entre as incertezas tipo A e tipo B só informa a origem da dispersão, mas não altera em nada a forma com que elas são aplicadas nos cálculos de incertezas.

O impacto de cada componente de incerteza, frequentemente denominado coeficiente de sensibilidade, é obtido por meio das derivadas parciais de cada grandeza de entrada  $X$  em relação à grandeza de saída  $Y$ . Essas derivadas descrevem

como a estimativa de saída  $y$  varia com alterações nos valores das estimativas de entrada  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . O coeficiente de sensibilidade, além de ser calculado a partir do modelo matemático, pode ser também determinado empiricamente. Para tanto deve-se medir a variação de  $Y$  causada pela variação em  $X_1$ , quando se mantém as demais grandezas de entrada constantes (JCGM, 2008, p. 19).

Determinado a incerteza padrão de cada grandeza de entrada e seu respectivo coeficiente de sensibilidade é possível combinar esses valores a partir de uma aproximação de primeira ordem da série de Taylor o que, no GUM, é chamado de lei de propagação de incertezas. A partir dessa combinação obtém-se a incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) que representa a estimativa de um desvio-padrão e caracteriza a dispersão dos valores que poderiam, razoavelmente, ser atribuídos ao mensurando (JCGM, 2008, p. 19)

Para uma distribuição gaussiana a  $u_c$  define um intervalo de aproximadamente 68,3% de confiança (VUOLO, 1999, p. 356), isso quer dizer que no momento que se informa um resultado com a  $u_c$  é possível afirmar com 68,3% de chance que o resultado esteja presente dentro do intervalo definido.

Embora o GUM recomende que a  $u_c$  seja o parâmetro para expressar quantitativamente a incerteza de um resultado de medição ele reconhece que há casos, como algumas aplicações comerciais, industriais e regulamentadoras, ou quando os resultados estão relacionados com saúde e segurança, a necessidade de fornecer uma medida de incerteza que defina um intervalo em torno do resultado que contemple uma extensa fração da distribuição de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (JCGM, 2008, p. 23).

Via de regra, medições obtidas em condições bem controladas como, por exemplo, em laboratórios pode ser assumido um nível de confiança de 95,45% ou 99,73% (MARTINS et al., 2010, p. 565)

Sendo assim, caso seja necessário, é preciso expandir a  $u_c$  para que se obtenha uma maior certeza de que o resultado da medição está presente no intervalo declarado. Para tanto multiplica-se a  $u_c$  por um fator de abrangência ( $k$ ) obtendo-se assim a incerteza expandida ( $U$ ).

A definição do  $k$  está intrinsicamente ligada ao nível de confiança requerido, Ele é obtido por meio de cálculos realizados a partir dos graus de liberdade de cada grandeza de entrada. O GUM descreve com detalhes no seu Anexo G a obtenção desse fator (JCGM, 2012, p. 70–78). Mas quando a distribuição de probabilidade é próxima da normal e seu número de graus de liberdade possui um tamanho significativo (maior que 10) é possível assumir um valor de  $k=2$  ou 3 para um nível de confiança de 95% e 99% respectivamente, como uma aproximação simplificada é viável.(JCGM, 2008, p. 24)

A partir do momento que se expande a  $u_c$  obtendo a  $U$  é possível expressar a incerteza da grandeza  $Y$  com um resultado de medição  $y$  como  $Y=y \pm U$ , significando que a melhor estimativa do valor atribuível ao mensurando é um intervalo com o qual se espera abranger uma extensa fração da distribuição de valores que podem ser razoavelmente atribuídos a  $Y$ . Tal intervalo é também expresso como  $y - U \leq Y \leq y + U$  (JCGM, 2008, p. 23).

A partir da aplicação dessa sistemática de medição obtém-se o valor do mensurando e sua incerteza, e esse valor carrega toda a confiabilidade outorgada pelo método aplicado, porém é necessário enfatizar que, mesmo após a aplicação dos princípios metrológicos propostos pelo GUM, o valor obtido é somente uma melhor estimativa do mensurando com base no que se conhece sobre ele.

### 3.3 O CÁLCULO DE INCERTEZA E SUAS APLICAÇÕES NA ATUALIDADE

O cálculo de incerteza, como ferramenta que gera confiabilidade em resultados de medição, é de ampla aplicação nas ciências. Se determinado fenômeno pode ser medido e seu valor tem significância em determinada aplicação, é viável apresentar uma indicação sobre a credibilidade desse valor. Esse item se propõe a expor alguns trabalhos desenvolvidos para a obtenção da confiabilidade analítica a partir do cálculo de incerteza de medição proposto pelo GUM.

A cromatografia é muito utilizada na determinação de uma ampla gama de parâmetros devido à sua abrangência de aplicação e os baixos níveis de concentração quantificados por esse método. A avaliação de incerteza nesse tipo de medição é ainda mais interessante devido à complexidade dos equipamentos envolvidos e a

concentração dos analitos que se encontram na ordem de grandeza de  $\mu\text{g/L}$  ou até  $\text{ng/L}$ . Logo, um valor que indique a qualidade desse resultado auxilia representativamente a sua aplicação.

A partir da aplicação do GUM é possível obter esse valor, além de, a partir da quantificação das componentes de incerteza envolvidas, verificar quais são as maiores contribuições para a incerteza do resultado permitindo, caso necessário, atuar nas componentes de maior relevância para diminuir a incerteza da medição. Os trabalhos de Arantes et al. (2014), de la Cruz et al.(2010) e Bazilio et al.(2012) são exemplos desse caso.

Arantes et al. (2014) estimaram a incerteza de medição na análise de interferentes endócrinos a partir de cromatografia gasosa com detector de massa – CG/MS em águas superficiais. A partir desse estudo foi possível afirmar que a CG/MS é uma metodologia viável para realizar o estudo desses compostos no nível necessário e na matriz pretendida, com a incerteza dos padrões da curva de calibração inferiores a 18%, um nível de correlação da curva de calibração ( $r^2$ ) acima de 0,99, e uma recuperação entre 70 e 120%.

Já de la Cruz et al. (2010) propuseram o cálculo de incerteza para a determinação do carbamato de etila em cachaça utilizando um CG-MS. A partir da análise de uma cachaça comercial foi encontrado um valor de aproximadamente 100  $\text{ng/g}$  do analito em estudo com uma incerteza relativa de 10% para um nível de confiança de 95%. Devido à baixa contribuição de incerteza da curva de calibração e da razão de área foi possível afirmar a boa repetitividade do método, e ainda foi verificado que a sua recuperação é a componente que mais impactou na incerteza de medição.

Bazilio et al. (2012) elaboraram o cálculo de incerteza com base no GUM e guias orientativos embasados nele para a determinação da  $\epsilon$ -caprolactama por cromatografia gasosa - CG com detecção por ionização em chama – DIC.

A poliamida 6, utilizada como embalagem para alimentos resfriados, é obtida a partir de uma reação de polimerização na qual o monômero  $\epsilon$ -caprolactama está presente. Após a polimerização, parte do monômero pode permanecer na embalagem

e migrar para os alimentos durante o tempo de acondicionamento. Considerando esse fato a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA estabelece limites dessa migração fazendo com que uma determinada amostra possa ser reprovada ou aprovada de acordo com o resultado analítico.

Os autores concluíram que, a partir do GUM, foi possível desenvolver uma metodologia para estimar a incerteza da medição da  $\epsilon$ -caprolactama, aplicá-la na amostra ensaiada e verificar que seus resultados foram satisfatórios. A incerteza encontrada foi de 1,3 mg/L representando cerca de 23% do valor da amostra analisada, que é um limite aceitável pelas normas aplicáveis.

Possetti et al. (2012) realizaram uma discussão sobre sensores em fibra ótica e apresentaram um conjunto de ferramentas para sua avaliação metrológica incluindo procedimentos para indentificar, quantificar e expressar a sua incerteza de medição com base no GUM. A partir de seu trabalho foi possível definir algumas características metrológicas essenciais para o seu uso confiável como a curva de calibração e de resposta, a reprodutibilidade e repetibilidade, a sensibilidade, a resolução, a conformidade, e a incerteza combinada e expandida. Seu intuito foi de aumentar a aceitação global do uso desses sensores e o cálculo de incerteza foi o procedimento que gerou a confiabilidade necessária para a sua aplicação.

Rodrigues et al. (2010) revisaram as principais componentes de incerteza do processo de calibração de acelerômetros piezoelétricos. Esses acelerômetros são sensores usados para medir a aceleração de um corpo, eles são de extrema importância tanto em aplicações militares, como no guiamento de mísseis e sistemas de navegação inercial para veículos aeroespaciais, quanto para aplicações civis, onde esses dispositivos têm sido empregados largamente como parte de rotinas de manutenção no monitoramento de vibrações de máquinas e equipamentos industriais, por exemplo.

Em sua conclusão é possível verificar os principais fatores que contribuem na incerteza de medição, ainda reafirma a importância de uma identificação adequada das fontes de incerteza envolvidas direta ou indiretamente para a obtenção de um bom resultado de calibração. Os autores encerram o trabalho afirmando que os avanços tecnológicos têm reduzido à influência de alguns componentes possibilitando

uma menor incerteza de medição. No entanto, isso não exige a necessidade de uma correta caracterização e quantificação de cada fonte de incerteza, para então decidir se elas devem ou não ser levadas em consideração no momento da calibração.

A umidade é um parâmetro de relevância no que tange o processamento, armazenamento e transporte do gás natural conseqüentemente, a quantidade de água se torna uma questão mandatória no mercado de petróleo e gás. Dos Santos et al.(2015) realizaram a avaliação de incerteza de medição da umidade em um analisador de gás natural com base em duas metodologias propostas pelo JCGM, o GUM e a Simulação de Monte Carlo<sup>1</sup>.

Nesse trabalho é comentado que mesmo com a relevância desse parâmetro, há dificuldades em encontrar trabalhos que abordem essa análise na matriz estudada. Os autores concluem que a avaliação da incerteza forneceu resultados com maior confiabilidade o que proporciona dados mais seguros para uma tomada de decisão e também promoveu o enriquecimento da cultura metrológica no laboratório de aplicação. Em relação à comparação entre os métodos para a determinação da incerteza de medição não foram detectadas diferenças significativas, cabendo então ao usuário decidir qual a metodologia mais conveniente para ser aplicada.

Chen e Chen (2016) afirmam a importância de se estabelecer a incerteza dos sistemas de medição biomédicos, e em seu trabalho também realizaram a comparação entre o GUM e a simulação de Monte Carlo, calculando a incerteza de um sistema de medição para a transpiração humana. A partir do estudo determinaram que a incerteza do sistema é de  $6.81 \times 10^{-6}$  kg/s e que a diferença entre os métodos para o cálculo da incerteza de medição não foi significativa. Contudo os coeficientes de sensibilidades calculados no GUM fornecem uma informação valiosa para determinar o desempenho da medição, valor esse que não é calculado na simulação de Monte Carlo.

---

<sup>1</sup> A simulação de Monte Carlo é um método estatístico que foi sugerido como alternativa para o GUM. A aplicação da simulação de Monte Carlo está descrita no JCGM 101:2008.

A generalidade do GUM demanda a pesquisa específica para cada grandeza que se pretende medir. Logo há um amplo caminho a ser percorrido em busca da confiabilidade metrológica dentro dos processos de medição.

Devido a esse fato, normalmente não está disponível uma ampla literatura de aplicação dedicada à incerteza de medição de uma determinada grandeza, como é o caso de turbidez. Sendo assim, o desenvolvimento do seu cálculo deve ser realizado a partir de artigos relacionados à incerteza de medição em outras grandezas, guias orientativos para o GUM e o próprio GUM.

A incerteza de medição fornece uma informação útil para comparar resultados, no VIM essa comparação de medições visando afirmar a sua similaridade é definida como compatibilidade metrológica. Segundo esse documento compatibilidade metrológica é uma propriedade de um conjunto de resultados especificado, tal que o valor absoluto da diferença entre os valores medidos de todos os pares de resultados é menor que um certo múltiplo escolhido da incerteza padrão desta diferença (INMETRO, 2012, p. 30,31).

Esse conceito foi aplicado por exemplo no estudo realizado por Pereira de Oliveira et al. (2010) para avaliar a compatibilidade metrológica entre 3 matérias de referência que fazem parte do processo de medição de isótopos de urânio, que é uma determinação realizada em diversos laboratórios de análises nucleares. A partir do uso desses materiais e a determinação de 4 amostras em 3 técnicas diferentes, foi possível demonstrar com sucesso a compatibilidade metrológica entre os materiais de referência, avaliar equivalência entre as técnicas aplicadas, além de afirmar a importância dos fornecedores de materiais de referência em apresentar todos os dados relevantes sobre esses itens devido ao impacto que eles exercem durante a comparação de resultados.

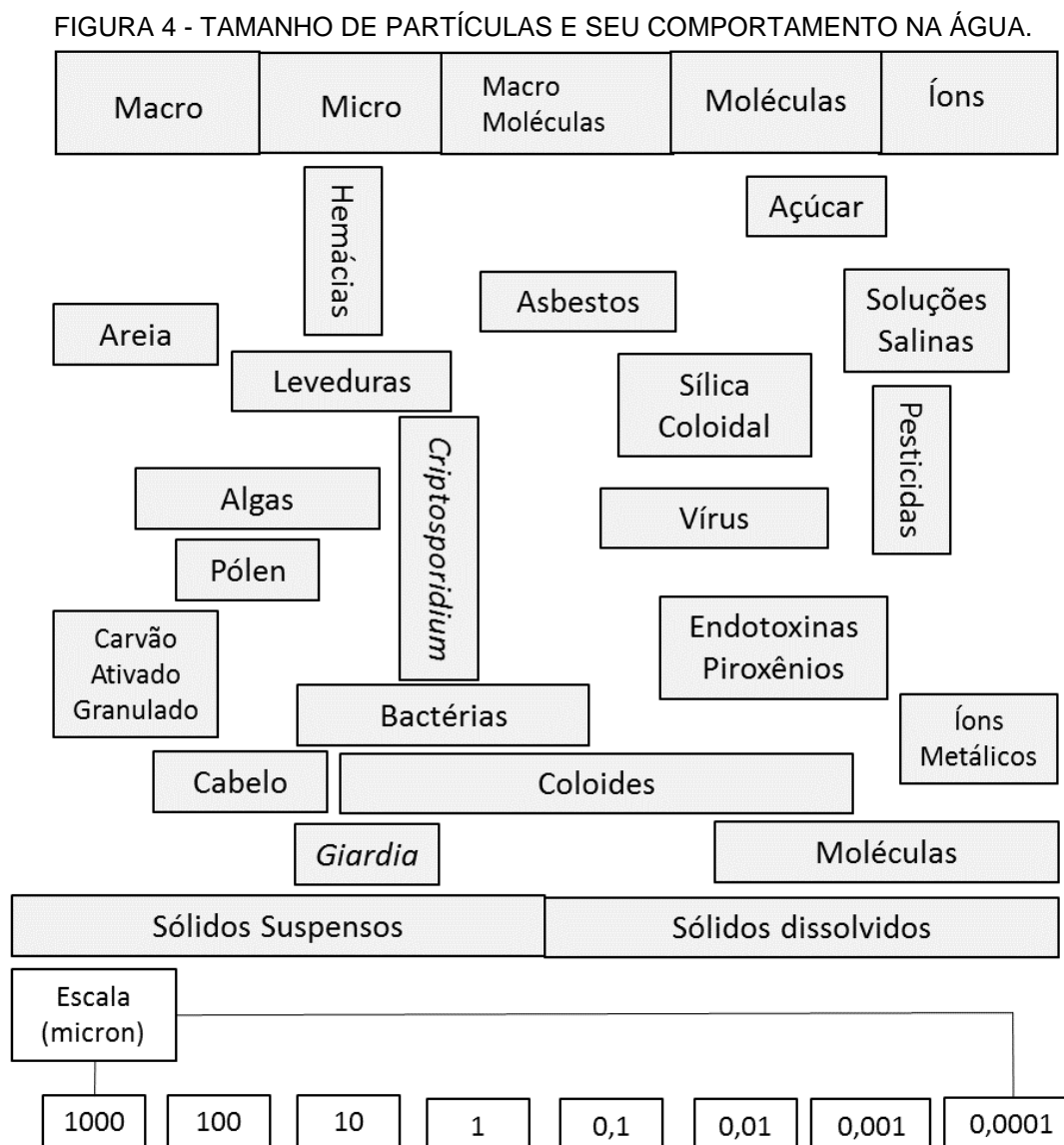
### 3.4 TURBIDEZ

A turbidez é uma expressão da propriedade ótica que faz com que um feixe de radiação seja espalhado em vez de transmitido sem nenhuma mudança na sua direção e intensidade através da amostra. Ela é causada por materiais suspensos e coloides presentes na água como siltes, argilas, algas (APHA; AWWA; WEF, 2012).

De acordo com a ISO 7027 turbidez é uma redução da transparência de um líquido causada pela presença de materiais não dissolvidos (ISO, 1999, p. 1).

Conclui-se então que a turbidez é uma característica da água correlacionada aos sólidos suspensos nela. Devido às partículas em suspensão, no momento que um feixe de radiação passa pela água, ele é espalhado gerando uma falta de transparência, uma turvação, a isso é dado o nome de turbidez.

Qualquer material que apresente características físicas suficientes para apresentar um comportamento suspenso na água pode causar influência na turbidez. Alguns exemplos de partículas suspensas bem com seus respectivos diâmetros podem ser observados na Figura 4.



FONTE: ADAPTADO DE EPA (2004, P. 118)

### 3.4.1 O papel sanitário da turbidez

Para a água de consumo humano a turbidez é, provavelmente, a análise não microbiana mais significativa, fornecendo dados valiosos para o processo de tratamento. Apesar de não estar associada especificamente com material fecal, a elevação da turbidez é muitas vezes acompanhada do aumento no número de organismos patogênicos, incluindo cistos e oocistos (OECD; WHO, 2002, p. 67).

Os problemas relacionados à turbidez são de ordem estética e de saúde. Além da possibilidade dos sólidos suspensos presentes na água causarem odor, sabor e uma aparência reprovável no momento em que é distribuída ao consumidor, ainda é possível interferir no processo de desinfecção, pois determinados micro-organismos tem a capacidade de se instalar nessas partículas e não serem eliminados durante a desinfecção, como é o caso do *Cryptosporidium* (EPA, 2004).

É notório o papel de água potável na transmissão do *Cryptosporidium*, inclusive em grandes surtos da doença, como o ocorrido em março de 1993 na cidade de Milwaukee no estado de Wisconsin nos Estados Unidos da América, onde 403 mil pessoas desenvolveram sintomas de gastroenterite devido a esse protozoário (FRANCO, 2007, p. 39). Devido ao seu tamanho relativamente pequeno [e sua resistência à cloração], os oocistos representam um desafio para a remoção por processos de filtração convencionais. Por isso é necessário que sistemas de tratamento sejam bem desenhados e operados (WHO, 2011, p. 274).

Ciente disso, o MS, conforme o anexo II da Portaria 2914 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011, p. 20) exige que o VMP da turbidez para o processo de filtração rápida seja de 0,5 NTU em 95% das amostras analisadas. No seu artigo 30º é comentado que para complementar o controle realizado pelos indicadores microbiológicos é preciso que a turbidez esteja dentro dos limites exigidos por esse anexo, demonstrando novamente a estreita relação entre o processo de desinfecção e o valor da turbidez da água tratada.

Não obstante, no seu artigo 31º, a Portaria solicita que seja monitorado mensalmente a *Escherichia coli* nos pontos de captação de água superficial. Quando

a média aritmética anual for superior a 1.000 *Escherichia coli*/100mL deve ser realizado o monitoramento dos cistos de *Giárdia* e oocistos de *Cryptosporidium*.

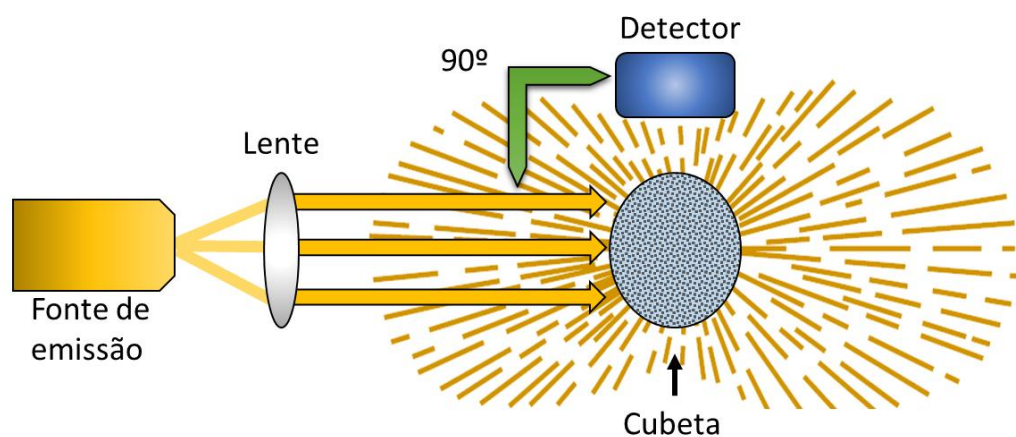
Caso a média aritmética dos últimos 24 resultados para a análise de *Cryptosporidium* for maior ou igual a 3,0 oocistos/L o VMP da turbidez para o processo de filtração rápida deve ser reduzido para 0,3 NTU em 95% das amostras analisadas

### 3.4.2 Nefelometria

Atualmente, as normas de maior relevância que versam sobre a análise de turbidez para o controle da água de consumo humano estão descritas na norma SMWW 2130 do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012) e na ISO 7027 da *International Standardization Organization* (ISO, 1999). Elas definem como deve ser realizada essa análise, desde a calibração do equipamento até a expressão do resultado, comentando ainda sobre alguns interferentes e cuidados necessários.

O método descrito por essas normas para determinar de turbidez é a nefelometria. Conforme ilustra a Figura 5, essa técnica se baseia em quantificar a radiação que é espalhada por uma determinada amostra quando é atingida por um feixe dessa radiação. Para tanto o equipamento possui uma fonte ótica e um detector localizado normalmente a 90° para realizar essa medida. Já que a turbidez se baseia na radiação espalhada por sólidos em suspensão o espalhamento que é medido é do tipo Mie.

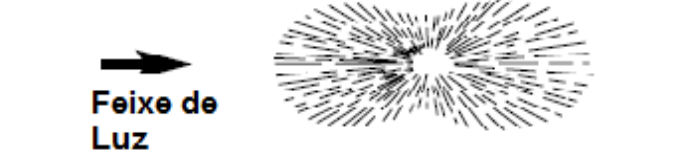

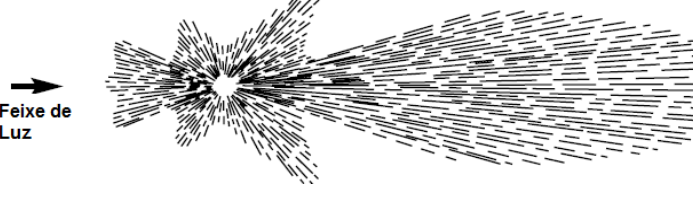
FIGURA 5 - SISTEMA DE MEDIÇÃO DE UM NEFELÔMETRO



FONTE: ADAPTADO DE SADAR (2003, p. 5)

A recomendação desse método reside na forma em que a radiação incidente se espalha quando ocorre uma variação no tamanho das partículas presentes numa amostra. Conforme apresentado no Quadro 1, esse comportamento apresenta a menor variação a 90°. O espalhamento demonstrado Quadro 1 é do tipo Mie para um comprimento de onda de aproximadamente 600 nm emitido por uma fonte de luz branca.

QUADRO 1 - COMPORTAMENTO DO ESPALHAMENTO DA RADIAÇÃO (600 NM) EM RELAÇÃO AO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Tipo de Partícula	Comportamento do espalhamento da radiação	
Partículas pequenas (<60 nm)		Partículas de tamanho dez vezes menores que o comprimento de onda incidente apresentam um espalhamento simétrico
Partículas grandes (aprox. 150 nm)		Partículas com tamanhos próximos a ¼ do comprimento de onda incidente apresentam um espalhamento concentrado na direção frontal
Partículas muito grandes (aprox. 600 nm)		Partículas com tamanhos maiores do que o comprimento de onda incidente apresentam um espalhamento concentrado na direção frontal, e em outros ângulos também

FONTE: ADAPTADO DE SADAR (1998, P. 4)

Em amostras com baixa turbidez, o espalhamento da radiação é muito pequeno tornando difícil sua detecção, pois o sinal pode ser confundido com o ruído do equipamento. Já em amostras com elevada turbidez, a ocorrência de espalhamentos múltiplos interfere no espalhamento direto da radiação. O método recomendado para melhorar a relação sinal-ruído é a nefelometria (OMAR; JAFRI, 2013, p. 25).

Outra vantagem é a relação altamente linear entre a turbidez e a radiação espalhada até 40 NTU (HACH COMPANY, 2013, p. 1). A linearidade auxilia no momento do ajuste dos equipamentos possibilitando realizar essa operação com padrões de concentrações acima da faixa de trabalho e mesmo assim garantir a sua efetividade.

A medida de turbidez é bastante simples em teoria, mas existem problemas práticos encontrados nos instrumentos de medição, principalmente em leitura de baixa turbidez (abaixo de 1 NTU). Essas questões envolvem problemas advindos da radiação difusa, depósitos no sistema óptico, bolhas de ar e a presença de partículas dissolvidas na amostra (LIPTÁK; BRODGESELL, 2003, p. 1686; HACH COMPANY, 2013). O Quadro 2 traz uma síntese sobre o impacto desses fatores.

QUADRO 2 - POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS E SEU EFEITO SOBRE A MEDIÇÃO DE TURBIDEZ

Interferência	Efeito na medição	Tendência da medição
Radiação difusa	Aumenta aparentemente o espalhamento da radiação	Positiva
Bolhas		
Contaminação dos padrões		
Riscos e imperfeições na cubeta		
Cor (partículas dissolvidas)	Absorve a radiação emitida pela fonte de emissão	Negativa

Fonte: Adaptado de ANDERSON (2005).

Partículas dissolvidas não compõem a turbidez, mas sua presença pode influenciar a medição devido a limitações instrumentais que podem ser contornadas conforme explanação a seguir. A presença dessas partículas podem gerar cor em uma amostra e absorver a radiação incidente durante a sua medição, causando então uma interferência negativa no resultado (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Esse fato deve ser ponderado no momento da escolha do equipamento considerando seu uso e aplicação. A norma ISO 7027 sugere a utilização de um LED infravermelho como fonte de emissão (860 nm), com isso a medida não seria influenciada pela cor da amostra já que o equipamento não opera no espectro do visível.

O SMWW 2130 recomenda o uso de uma lâmpada de tungstênio onde a vantagem seria de que a fonte de radiação emite em comprimentos de ondas menores (400-600 nm) o que torna o equipamento mais sensível. Para essa norma o efeito da cor, quando se analisa água tratada, não é significativo. Porém há fabricantes que seguem as orientações construtivas recomendadas pelo SMWW e que ainda adicionam um sensor para compensar possíveis efeitos gerados pela cor ou por

materiais, como carvão ativado, que absorvem a radiação. (HACH COMPANY, 1998, p. 14; ANDERSON, 2005, p. 6).

A radiação difusa é definida como qualquer radiação que atinge o detector, mas não é espalhada pela amostra, ela sempre gera uma interferência positiva. Suas fontes de maior representatividade incluem a contaminação de poeira na ótica do aparelho e cubetas de amostras de baixa qualidade ou danificadas. A melhor maneira de reduzir a radiação difusa é por meio da concepção de instrumentos robustos com sistemas ópticos de alta qualidade combinados com uma boa técnica de medição (HACH COMPANY, 2013, p. 1).

Para minimizar a radiação difusa devido as cubetas é preciso implementar um procedimento de limpeza frequente e, no momento de sua inserção no equipamento, manter a mesma orientação empregada no ajuste. Quando utilizado mais de uma cubeta elas devem ser pareadas, encontrando assim recipientes que apresentam o mesmo comportamento óptico. Para compensar possíveis imperfeições no vidro ainda é possível aplicar uma fina camada de óleo de silicone que apresente as mesmas características de reflexão do vidro (EPA, 2004, p. 31–32; APHA; AWWA; WEF, 2012).

As amostras de água apresentam com frequência quantidades substanciais de bolhas de ar. As bolhas podem ser geradas durante o enchimento do recipiente de amostra e o oxigênio dissolvido pode ser liberado devido ao aumento da temperatura da água, ou gerado devido a processos químicos ou biológicos que estão ocorrendo na amostra. Bolhas dentro de uma amostra agem como partículas e podem espalhar a radiação causando uma medição incorreta (EPA, 2004, p. 33).

Existem algumas opções para eliminar as bolhas na amostra como a aplicação de surfactantes, vácuo parcial, banho ultrassônico e repouso da amostra.

O vácuo reduz a pressão atmosférica e permite que as bolhas escapem da amostra, para sua aplicação é necessário cuidado com a possível contaminação da amostra pelo dispositivo de aplicação de vácuo (SADAR, 1998, p. 13).

Os banhos ultrassônicos possuem a desvantagem de gerar um possível aumento na turbidez nas amostras pois pode fraturar as partículas mudando o seu tamanho e romper as paredes celulares, caso estejam presentes, aumentando o

número de partículas. Ele é recomendado quando há uma grande quantidade de bolhas em amostras de alta viscosidade (SADAR, 1998, p. 13; EPA, 2004, p. 34).

A aplicação de surfactantes reduz a tensão superficial da água possibilitando que as bolhas escapem da amostra. Seu uso é recomendado para águas com altos valores de turbidez (HACH COMPANY, 1998, p. 30; EPA, 2004, p. 34).

A maioria das amostras eliminam as bolhas se ficarem em repouso entre 2 e 5 minutos antes da leitura. Após o repouso a amostra deve ser invertida lenta e gentilmente para não gerar novas bolhas. Em baixos níveis de turbidez (abaixo de 1 NTU), o tempo de espera não permite a decantação das partículas (SADAR, 1998, p. 13; HACH COMPANY, 2013, p. 1).

### 3.4.3 Padrão de referência - formazina

Turbidez não é uma grandeza física bem definida como a massa ou comprimento, a turvação é um fenômeno que surge da interação da radiação com partículas em suspensão e apresenta um comportamento que é sentido pelo observador. Devido a esse fato é necessário definir um padrão e uma unidade que serviram como referência para a construção de um sistema de medição.

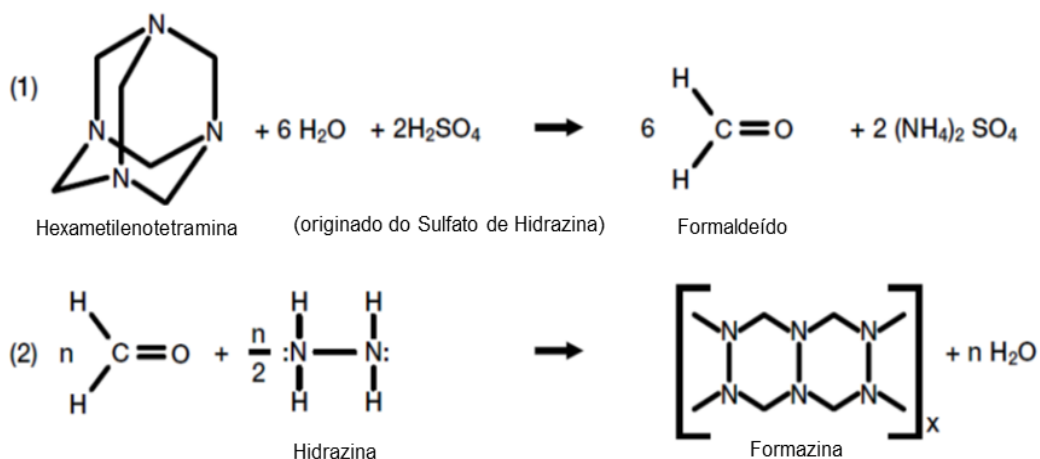
A unidade de medida assumida é a Unidade Nefelométrica de Turbidez - NTU, que é baseada em padrões de suspensão polimérica estáveis (formazina) e que se correlacionam bem com equipamentos nefelométricos. (LIPTÁK; BRODGESELL, 2003, p. 1681)

Por definição, a mistura de uma solução de 10 g/L de sulfato de hidrazina com uma solução de 100 g/L de hexametenotetramina gera uma solução de 4000 NTU, a sua síntese está exemplificada na Figura 6 (ISO, 1999, p. 4; APHA; AWWA; WEF, 2012, p. 3).

Esse padrão foi proposto em 1960 e aceito em 1971 pela APHA e a AWWA, publicando na 13ª edição do SMWW a recomendação de que o padrão de formazina fosse utilizado como padrão primário para a análise de turbidez. Essa mistura de sais gera uma suspensão de partículas esbranquiçadas que apresentam tamanhos de 10 µm até menores que 0,1 µm. Essa gama de particulado acaba por representar o que

é encontrado em amostras reais, além de apresentar uma boa reprodutibilidade estatística. Essas características, em conjunto com a possibilidade de se utilizar sais rastreáveis a tornaram uma ótima opção como padrão primário (SADAR, 2003, p. 6).

FIGURA 6 - SÍNTESE DA FORMAZINA



FONTE: ADAPTADO DE SADAR (2003, P. 7)

Essas características possibilitam que a formazina seja um material de referência segundo as definições do VIM (INMETRO, 2012, p. 50). O uso de um material de referência é fortemente recomendado por fornecer a rastreabilidade necessária para afirmar a veracidade dos resultados, e a partir dele que se inicia a garantia de uma medição.

O uso de materiais de referência apropriados pode propiciar rastreabilidade essencial e permitir que os analistas demonstrem a precisão dos resultados, calibrem equipamentos e métodos, monitorem o desempenho do laboratório e validem métodos, permitindo, ainda, a comparação de métodos através do uso como padrões de transferência (de medida). O seu uso é fortemente encorajado, sempre que apropriado. (EURACHEM, 2000, p. 49–50)

Segundo Sadar (2003) apesar de todas as qualidades do uso da formazina como padrão primário ela apresenta algumas desvantagens.

- O potencial cancerígeno e mutagênico dos sais utilizados em sua preparação. A princípio, após a síntese desses sais as suas concentrações são relativamente baixas, logo o risco é maior durante a elaboração do padrão estoque de formazina (4000 NTU) sendo diminuto durante as diluições originadas deste.
- A estabilidade do padrão. A formazina possui boa estabilidade em altas concentrações, acima de 400 NTU ela é estável por mais de um ano,

já entre 20 e 400 NTU aproximadamente um mês e entre 2 e 20 NTU de doze a vinte e quatro horas, padrões menores de 2 NTU são estáveis por uma hora ou menos.

A elaboração de padrões abaixo de 1 NTU demanda um maior cuidado analítico devido ao impacto de possíveis contaminações no resultado final. O uso de água de diluição de alta qualidade é altamente recomendável tanto na diluição quanto da limpeza de todo material envolvido na preparação e mesmo com todos esses cuidados um padrão de 0,30 NTU normalmente apresenta um erro de aproximadamente 10% (HACH COMPANY, 2013).

#### 3.4.4 Aplicações da turbidez

A turbidez é uma característica da água, ela pode ser alterada por diversos fatores e sua análise é rápida e de relativa simplicidade. Essas características tornam a turbidez um parâmetro indicativo muito atrativo para diversos processos.

Castaño e Higuera (2016) comentam que a turbidez é uma propriedade que representa a soma de alguns contaminantes, além disso sua determinação é menos custosa e direta do que a análise de demanda química de oxigênio, sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio, entre outras. Devido a esse fato a turbidez pode ser utilizada para controlar a qualidade de um sistema de água dentro de um processo industrial, possibilitando então projetar esse sistema com base na turbidez esperada dentro dele. Para afirmar a validade da turbidez como parâmetro de projeto, os autores realizaram uma comparação entre os valores de turbidez calculados e os valores medidos no processo onde obtiveram um erro máximo de 3,3% com um desvio padrão de 0,1% para o valor de 3 NTU.

Na área de saúde Ueno et al. (2013) pesquisaram uma possível relação entre a turbidez da água de bochecho com a presença do mau hálito. A partir de um estudo realizado com 165 pacientes realizando análises cromatográficas, testes organolépticos, análises de turbidez e aplicando alguns testes de hipóteses afirmam que há uma significativa relação entre o aumento de turbidez e a halitose. Com isso, segundo os autores, a análise da turbidez da água utilizada em um bochecho poderia servir como um método efetivo de triagem na detecção do mau odor bucal.

Barter e Deas (2003) comentam sobre o uso da turbidez como indicador para o controle de sólidos suspensos e da transparência em água doce e marinha e enfatizam que uma grande vantagem dos turbidímetros são o seu baixo custo e a facilidade na operação. A partir do cálculo do coeficiente de variação e um teste de força estatística para avaliar o número de replicatas necessárias para afirmar uma mudança de resultado, esse trabalho se propõe a analisar a diferença entre as medições de cinco turbidímetros portáteis que operam a partir do princípio da nefelometria. Os autores concluem afirmando que a variabilidade do método, expressa pelo coeficiente de variação, é de 1,5 a 6,8% quando se analisa os padrões de formazina e de 6,6 a 44,4% para análise de efluentes. Os autores ainda afirmam que a análise de uma única replicata é capaz de detectar a mudança na transparência da água.

Devido à relevância ambiental da turbidez Petus et al (2010) propuseram um algoritmo para determinar a turbidez e a quantidade de sólidos suspensos na foz do Rio *Adour*, localizado no sudoeste da França, a partir de imagem de satélite. Para tanto, os autores realizaram análises sistemáticas em campo no momento do imageamento e comparando os resultados, detectaram uma alta correlação ( $r^2 \geq 0,95$ ) entre os dados obtidos pelas imagens de satélite e as análises de campo, podendo assim propor um algoritmo empírico para determinar os parâmetros em estudo.

Conforme já comentado, a turbidez é um parâmetro determinado nas ETA's devido à necessidade do controle da qualidade da água que é disponibilizada para o consumo humano. Contudo em um sistema de tratamento é possível utilizar essa análise para outros fins. Cheng et al. (2011) se valeram da turbidez para determinar a capacidade dos flocos formados durante o processo de tratamento de permanecerem íntegros. Para um tratamento efetivo, é importante que os flocos tenham força suficiente para manter a sua coesão durante todo o processo, possibilitando assim uma decantação eficiente.

Normalmente, a determinação dessa força é feita a partir de cálculos que demandam o conhecimento do diâmetro dos flocos, e para obter essa informação se vale de uma análise da sua imagem. Os autores realizaram uma análise da variação da turbidez durante o processo de coagulação para inferir essa força e comparando os resultados com o método tradicional, obtiveram uma boa correlação ( $r^2 = 0,95$ ),

afirmando então que a variação da turbidez pode ser utilizada para esse fim. Nesse estudo foi utilizada uma sonda baseada no princípio da nefelometria para realizar as medições de turbidez.

A partir dos artigos expostos é demonstrado a viabilidade e a diversidade das aplicações que a turbidez pode ter em diversos campos da ciência, como o industrial, ambiental e o da saúde. Porém, apesar da relevância que esse parâmetro possui nos estudos apreciados, verificou-se que nenhum deles apresentou a incerteza de medição desse parâmetro. Existe a aplicação de algumas ferramentas estatísticas como o cálculo do coeficiente de variação, do desvio padrão, do coeficiente de correlação ou a aplicação de alguns testes de hipótese, mas nenhum deles informou que levou em consideração a incerteza da medição com base nos princípios do GUM.

Bernardes et al. (2011) afirmam que há uma evidente carência na disseminação dos princípios metrológicos em diversas áreas de formação profissional, e isso gera a falta de compreensão adequada dos processos de medição e da expressão dos seus resultados e suas incertezas associadas.

Claro que, em princípio, a falta de um aprofundamento metrológico sobre a variabilidade de uma medição não invalida os resultados obtidos de um estudo, mas a aplicação dos princípios metrológicos apresentados pelo GUM fornece um representativo acréscimo na confiabilidade dos dados e conseqüentemente, nas conclusões apresentadas.

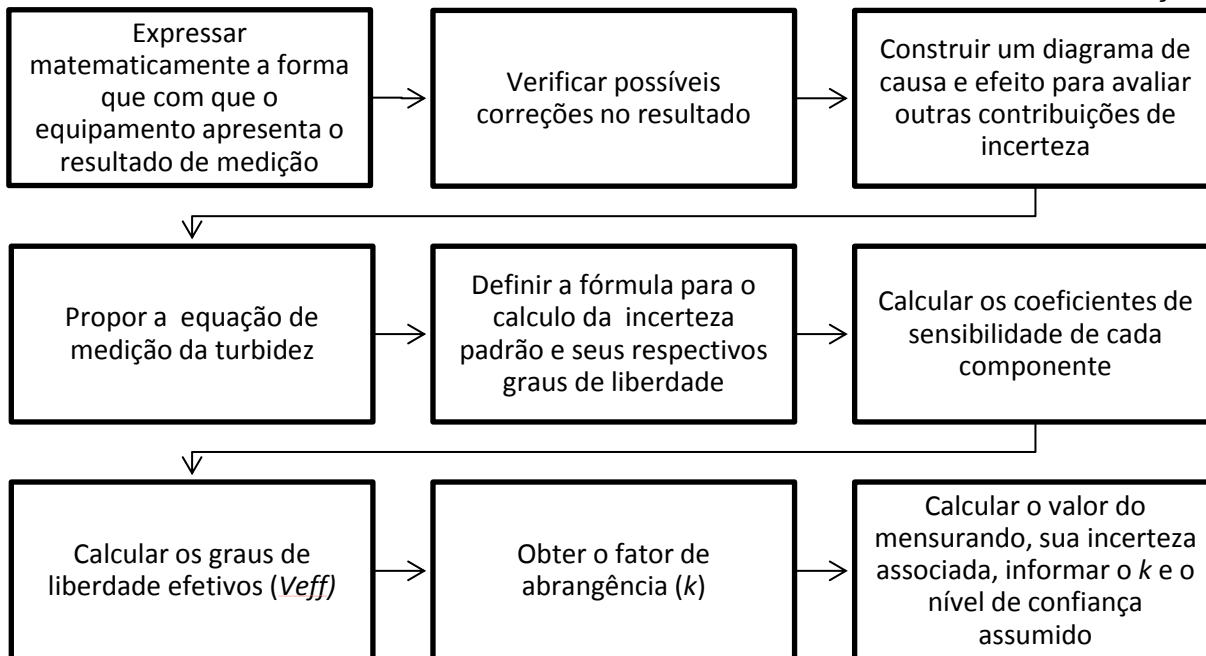
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico foram descritos primeiramente os passos e as fórmulas utilizadas para elaborar o cálculo de incerteza da turbidez. Posteriormente se expôs a forma como foi desenvolvida a fração experimental do estudo e por último foi descrito o tratamento que se deu aos dados levantados para gerar resultados que permitiram atingir os objetivos propostos e embasar as conclusões desse estudo.

### 4.1 DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA TURBIDEZ

Para o desenvolvimento do cálculo de incerteza de medição da turbidez seguiram-se os passos descritos na Figura 7 que é uma síntese do procedimento proposto para a determinação do valor de um mensurando e sua incerteza associada conforme o GUM. As equações apresentadas nesse item também formam baseadas no GUM e no RM-68 (REDE METROLOGICA, 2013).

FIGURA 7 - ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO



FONTE: ADAPTADO DE JCGM (2008)

Para iniciar a proposição do modelo matemático, verificou-se primeiramente a forma que o equipamento utiliza para expressar o resultado de medição, avaliando possíveis informações suplementares disponíveis ao usuário sobre o valor da medição.

Devido ao comportamento linear da turbidez em relação ao espalhamento da radiação, para realizar a correção dos efeitos sistemáticos conhecidos, elaborou-se uma curva de calibração para cada equipamento testado, agregando assim os fatores de uma curva linear ao modelo matemático.

Para expressar o conhecimento científico sobre os demais fatores que exercem influência sobre a medição, concebeu-se um diagrama de causa e efeito agregando todas as componentes de incerteza que se tem conhecimento que influenciam na medição da turbidez. Posteriormente as componentes que não constavam no modelo matemático foram agregadas a ele<sup>2</sup>.

Para cada componente de incerteza determinou-se sua incerteza padrão ( $u_{ix}$ ). No caso de uma incerteza tipo A os cálculos foram realizados a partir da Equação 4.

$$u_{ix} = s_x / \sqrt{n} \quad (4)$$

Em que:

$s_x$  = Desvio padrão amostral

$n$  = número de observações independentes

Os graus de liberdade ( $v_y$ ) das incertezas do Tipo A foram obtidos a partir da Equação 5.

$$v_y = n - 1 \quad (5)$$

Para determinar essa incerteza ainda foi preciso calcular o desvio padrão amostral (Equação 6).

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (6)$$

Em que:

$s_x$  = desvio padrão amostral

---

<sup>2</sup> Uma das componentes de incerteza que podem influenciar no resultado de medição é a incerteza da amostragem. Porém, essa fonte de incerteza não foi considerada no estudo, pois demandaria um número muito maior de análises para a sua determinação. Além disso, a matriz analisada apresenta uma representativa homogeneidade pela forma como ocorre o processo de tratamento da água.

n= número de observações independentes  
 $q_j$ =valor medido da grandeza  
 $\bar{q}$  = média dos valores medidos

E também a média aritmética a partir da Equação 7.

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad (7)$$

Em que:

n= número de observações independentes  
 $q_j$ =valor medido da grandeza  
 $\bar{q}$  = média dos valores medidos

Já a incerteza tipo B foi calculada a partir da Equação 8, onde o seu valor não é definido com base no desvio padrão de uma série de medições, mas sim pela sua variedade presumida ( $t_x$ ) a partir do conhecimento a priori que se tem sobre a grandeza em questão. Nesse tipo de incerteza os seus graus de liberdade ( $\nu_y$ ) tendem ao infinito.

$$u_{ix} = t_x/p \quad (8)$$

Em que:

$t_x$  = variabilidade presumida da grandeza  
 $p$  = distribuição de probabilidade assumida

Os coeficientes de sensibilidade ( $c_i$ ) foram calculados a partir da determinação das derivadas parciais em função da grandeza em medição com base na equação de medição.

Após os cálculos da incerteza padrão e dos coeficientes de sensibilidade determinou-se a contribuição de incerteza ( $u_{iy}$ ) de cada componente (Equação 9).

$$u_{iy} = u_{i(x)} c_i \quad (9)$$

Para determinar a incerteza padrão combinada foi aplicada a Equação 10.

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{iy}^2} \quad (10)$$

Os graus de liberdade efetivos foram calculados a partir da equação de *Welch-Satterthwaite* (Equação 11).

$$V_{eff} = \frac{(u_c)^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_{iy}^4}{v_y}} \quad (11)$$

Em que:

$u_c$  = Incerteza padrão combinada

$v_y$  = graus de liberdade

O fator de abrangência ( $k$ ) foi obtido na tabela do teste-t com base no  $V_{eff}$ . Nesse trabalho ele foi obtido, conforme descrito da Equação 12, a partir de uma função disponível no software *Excel* para realizar essa consulta, onde o valor de 0,0455 está relacionado ao grau de confiabilidade assumido, que nesse caso foi de 95,45%.

$$k = INVTT(V_{eff}; 0,0445) \quad (12)$$

A incerteza expandida ( $U$ ) foi calculada a partir da multiplicação do fator de abrangência pela incerteza padrão combinada conforme descrito na Equação 13.

$$U = u_c k \quad (13)$$

A incerteza padrão combinada da curva de calibração, devido à influência que os fatores exercem um sobre o outro, foi obtida pela Equação 14.

$$u_c = \sqrt{c_{i(a)}^2 u_{ix(a)}^2 + c_{i(b)}^2 u_{ix(b)}^2 + 2c_{i(a)}c_{i(b)}u_{ix(a)}u_{ix(b)}r_{(a,b)}} \quad (14)$$

Em que:

$a$  = coeficiente angular da reta

$b$  = coeficiente linear da reta

$c_{i(a)}$  = Coeficiente de sensibilidade de  $a$

$u_{ix(a)}$  = Incerteza padrão de  $a$

$c_{i(b)}$  = Coeficiente de sensibilidade de  $b$

$u_{ix(b)}$  = Incerteza padrão de  $b$

$r_{(a,b)}$  = coeficiente de correlação

Para determinar a incerteza padrão do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta utilizaram-se as Equações 15 e 16, respectivamente.

$$u_{i(a)} = \sqrt{n \frac{s^2}{n \sum y_{ref}^2 - (\sum y_{ref})^2}} \quad (15)$$

Em que:

s=Desvio padrão dos resíduos

y<sub>ref</sub>=valor do padrão de referência

n=quantidade de padrões da curva de calibração

$$u_{i(b)} = \sqrt{\frac{s^2 \sum y_{ref}^2}{n \sum y_{ref}^2 - (\sum y_{ref})^2}} \quad (16)$$

O coeficiente de correlação foi calculado a partir da Equação 17.

$$r_{(a,b)} = - \sum y_{ref} / \sqrt{\sum y_{ref}^2} \quad (17)$$

Já o desvio padrão dos resíduos foi determinado pela Equação 18.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y - y_{ref})^2}{n - 2}} \quad (18)$$

Em que:

y=valor calculado do padrão pela curva de calibração

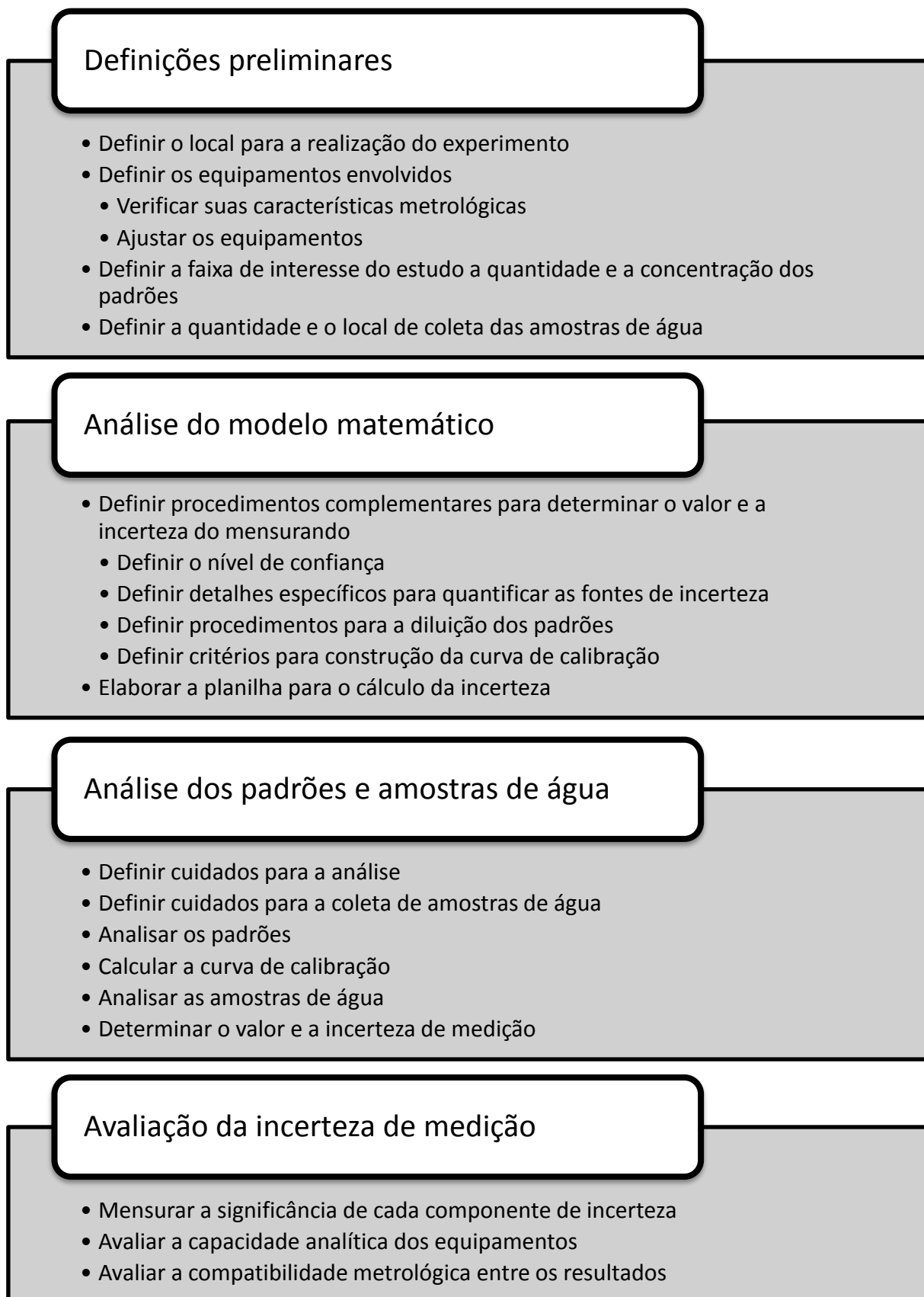
## 4.2 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

Para determinar a incerteza dos padrões e das amostras de água analisadas nesse estudo seguiram-se os passos descritos na Figura 8.

### 4.2.1 Definições preliminares

Todas as etapas descritas para o desenvolvimento do experimento foram conduzidas no laboratório de calibração de equipamentos da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Para o registro da umidade relativa e temperatura durante a leitura dos padrões utilizou-se o registrador marca Marathon Products modelo C2\TEMP-RH. Para a leitura das amostras empregou-se o termo- higrômetro marca Lufft modelo C200. Todos eles calibrados na RBC. Os dados coletados foram descritos nos resultados do estudo.

FIGURA 8 - ETAPAS PARA DETERMINAR O RESULTADO DE MEDIÇÃO DE TURBIDEZ DOS PADRÕES E AMOSTRAS DE ÁGUA



FONTE: O AUTOR (2016)

Os equipamentos avaliados foram seis turbidímetros de bancada de uso corrente no mercado, principalmente na área de saneamento, que foram construídos por três fabricantes diferentes. São aparelhos que realizam análise pelo princípio da nefelometria e atendem as normas ISO 7027 ou SMWW 2130.

O Quadro 3 traz uma síntese sobre algumas características construtivas dos equipamentos utilizados e também a nomenclatura adotada para cada um nesse estudo. Essas características, inclusive as características metrológicas como exatidão, precisão, incerteza, reprodutibilidade e repetibilidade, foram retiradas dos manuais dos equipamentos dos respectivos fabricantes.

QUADRO 3 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO ESTUDO E SUAS CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS

Identificação do equipamento	D1	D2	C1	C2	C3	P1
<b>Marca</b>	D	D	C	C	C	P
<b>Modelo</b>	1	2	1	2	3	1
<b>Ano de Fabricação</b>	2002	2009	2008	2012	1998	2015
<b>Princípio analítico</b>	ISO 7027	ISO 7027	SMWW 2130	SMWW 2130	SMWW 2130	SMWW 2130
<b>Resolução (NTU)</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001
<b>Radiação espalhada (NTU)</b>	n.c.	n.c.	<0,02	<0,02	n.c.	n.c.
<b>Reprodutibilidade</b>	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	+/-1% ou 0,01 NTU (o que for maior)
<b>Repetibilidade</b>	n.c.	n.c.	+/-1% ou 0,01 NTU (o que for maior)	+/-1% ou 0,01 NTU (o que for maior)	+/-1% ou 0,01 NTU (o que for maior)	1%
<b>Exatidão</b>	n.c.	n.c.	+/-2% + luz dispersa	+/-2% + luz dispersa	+/-2%	n.c.
<b>Precisão (%)</b>	0,01	0,01	n.c.	n.c.	n.c.	+/-2
<b>Incerteza Máxima (%)</b>	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	2
<b>n.c.: não consta no manual</b>						

FONTE: ADAPTADO DE EMPRESA D(2002, 2009); EMPRESA C(1998A, 1998B, 2012); EMPRESA P(2014)

Conforme as orientações dos fabricantes, todos os equipamentos foram ajustados antes de iniciar as medições.

Cada turbidímetro requereu diferentes padrões para o ajuste, a partir do manual de operação de cada equipamento foi verificado o procedimento de ajuste e os valores dos padrões. Os padrões necessários para realizar esse procedimento e suas concentrações estão descritas na Tabela 1.

TABELA 1 - PADRÕES DE AJUSTE DO EQUIPAMENTO CONFORME RECOMENDAÇÃO DO FABRICANTE.

Equipamento	Padrões de ajuste conforme recomendação do fabricante
D1	0,12 / 10 / 100 / 500 NTU
D2	0,12 / 10 / 100 / 500 NTU
C1	>0,1 / 20 / 100 / 800 NTU
C2	>0,1 / 20 / 100 / 800 NTU
C3	>0,1 / 20 / 200 / 1000 / 4000 / 7500 NTU
P1	>0,1 / 20 / 100 / 800 NTU

FONTE: ADAPTADO DE EMPRESA D(2002, 2009); EMPRESA C(1998A, 1998B, 2012); EMPRESA P(2014)

Os padrões de ajuste foram adquiridos junto aos fabricantes. Eles são de formazina estabilizada e já entregues em cubetas seladas prontas para a leitura. Esses padrões e cubetas só foram utilizados para realizar o procedimento de ajuste requerido pelos fabricantes, os demais procedimentos de medição realizados no estudo não se valeram desses itens.

Com base nos VMP's exigidos pela portaria para o parâmetro de turbidez, a resolução dos equipamentos avaliados e a estabilidade do padrão de formazina, foi definido a faixa de 0 a 1 NTU como de interesse do estudo. Os padrões elaborados para essa faixa totalizaram um número de 11 apresentando as seguintes concentrações: 0,00; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90 e 1,00 NTU.

Adicionalmente, coletaram-se amostras de água na saída dos filtros de cinco ETA's da cidade de Curitiba e proximidades (ETA Iguaçu, ETA Iraí, ETA Passaúna, ETA Miringuava e ETA Rio Pequeno). Com isso foi possível avaliar o valor e a incerteza de medição em amostras reais o que auxiliou a embasar as conclusões relativas à capacidade dos equipamentos envolvidos no estudo de fornecer resultados confiáveis.

#### 4.2.2 Análise do modelo matemático

Durante o desenvolvimento do cálculo de incerteza foram apresentadas as fórmulas aplicáveis para cada componente de contribuição, mas ainda foi necessário definir informações suplementares para sua quantificação.

O nível de confiança adotado para a determinação do  $k$ , foi de 95,45%, que é um valor normalmente utilizado em medições analíticas.

A incerteza da leitura do mensurando foi definida como a incerteza padrão ( $u_{ix}$ ) obtida a partir de 10 repetições em condições de repetibilidade (decaplicata) para uma determinada medição.

Para quantificar a incerteza da reprodutibilidade foram realizadas leituras dos padrões em decuplicata em condições de repetibilidade durante três dias subsequentes.

Já que a validade dos padrões é curta, eles foram descartados no final de cada dia e diluídos novamente para a próxima leitura. Os materiais utilizados para a sua elaboração foram os mesmos todos os dias, variando assim somente o dia da leitura e o padrão.

Para definir o valor da incerteza da reprodutibilidade foi calculado a  $u_{ix}$  de cada padrão com base nas 30 repetições obtidas durante os 3 dias, a incerteza da reprodutibilidade foi representada pela maior  $u_{ix}$  encontrada entre os 11 valores calculados.

Devido às condições estabelecidas para a determinação da incerteza da reprodutibilidade foi possível calcular a  $u_{ix}$  de cada decuplicata. Esses valores representam a  $u_{ix}$  da leitura de cada padrão em 3 momentos distintos. Com isso foi definido que a incerteza da leitura do padrão seria representada pela maior  $u_i$  encontrada entre os 33 valores calculados.

A incerteza da diluição do padrão, para o cálculo de incerteza da turbidez, foi atrelada a incerteza da leitura do padrão já que elas possuem a mesma origem. A partir do momento que se determinou essa componente foi verificado a qual padrão ela pertencia e aplicado a sua incerteza de diluição.

A Figura 9 se propõe auxiliar no entendimento da forma como foi definida a incerteza padrão da reprodutibilidade, da leitura e da diluição do padrão.

A elaboração dos padrões de formazina na faixa de interesse do estudo é uma etapa crítica do trabalho. Esses padrões são a referência para todo sistema de medição, além do resultado da sua medição ser um dos pilares para a obtenção dos

objetivos pretendidos. Por isso tomaram-se as providências descritas a seguir para garantir a confiabilidade das medições.

FIGURA 9 - EXEMPLO PARA DETERMINAR A INCERTEZA DA REPRODUTIBILIDADE, LEITURA DO PADRÃO E DILUIÇÃO DO PADRÃO

Dia	Padrão	Replicata					$u_{ix}$
		1	2	3	...	10	
1	0,0	0,07	0,06	0,04	...	0,07	0,01
	0,1	0,17	0,16	0,14	...	0,17	0,02
	0,2	0,27	0,26	0,24	...	0,27	0,03
	...	...	...	...	...	...	...
2	1,0	1,07	1,06	1,04	...	1,07	0,01
	0,0	0,07	0,08	0,09	...	0,03	0,02
	0,1	0,17	0,18	0,19	...	0,13	0,04
	0,2	0,27	0,28	0,29	...	0,23	0,05
3	...	...	...	...	...	...	...
	1,0	1,07	1,08	1,09	...	1,03	0,02
	0,0	0,03	0,09	0,07	...	0,09	0,03
	0,1	0,13	0,19	0,17	...	0,19	0,06
3	0,2	0,23	0,29	0,27	...	0,29	0,01
	...	...	...	...	...	...	...
	1,0	1,03	1,09	1,07	...	1,09	0,01

Incerteza padrão referente à 30 medições	
Padrão	$u_{ix}$
0,0	0,02
0,1	0,04
0,2	0,03
...	...
1,0	0,01

$u_{ix}$  da reprodutibilidade

$u_{ix}$  da leitura do padrão

Padrão que fornece a  $u_{ix}$  da diluição do padrão

FONTE: O AUTOR (2016)

A diluição dos padrões foi realizada conforme Tabela 2. Esses padrões são primordialmente originados de um padrão de 5 NTU com rastreabilidade conforme a NBR ISO/IEC 17025 e ISO guia 34 e diluídos com água ultra purificada de boa qualidade (com condutividade de  $0,02\mu\text{S}/\text{cm}^2$  e filtrada numa membrana de  $0,22\mu\text{m}$ ) utilizando um balão de 100 mL e duas pipetas de volume variável marca Brand com um volume nominal de 5 e 10 mL. O padrão de 0 NTU foi obtido pela leitura da água ultra purificada. Os dados metrológicos dos materiais utilizados constam na Tabela 3.

TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES DA FAIXA DE INTERESSE E INFORMAÇÕES PARA A SUA ELABORAÇÃO

Concentração do Padrão - $C_p$ (NTU)	Volume do Padrão - $V_p$ (mL)	Concentração do Padrão Mãe - $C_m$ (NTU)	Alíquota retirada do padrão mãe - $V_m$ (mL)
0,1	100	5	2
0,2			4
0,3			6
0,4			8
0,5			10
0,6			12
0,7			14
0,8			16
0,9			18
1			20

FONTE: O AUTOR (2016)

TABELA 3 - DADOS METROLÓGICOS DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA DILUIÇÃO DOS PADRÕES DA FAIXA DE INTERESSE

Material	Valor Nominal	Valor Corrigido	Incerteza Expandida (U)	K	Certificado/Lote	Marca
Padrão de Formazina	5 NTU	5 NTU	0,0765 NTU	2,00	LRAA8279	Fluka
Balão Volumétrico	100 mL	99,8484 mL	0,014 mL	2,17	B1730.09032016	Pirex
Pipeta monocal de volume variável	5 mL	4,9869 mL	0,0055 mL	2,52	F0111.09032016	Brand
Pipeta monocal de volume variável	10 mL	9,9815 mL	0,0073 mL	2,52	F0015.09032016	Brand

FONTE: O AUTOR (2016)

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água ultra purificada antes do uso.

Os cálculos de diluição foram realizados de forma a se ter somente um padrão mãe, assim os efeitos sistemáticos devido à solução de origem são carregados igualmente para os padrões derivados dela. A vantagem da sistematização de possíveis efeitos de influência na medição auxilia na redução da incerteza, já que efeitos sistemáticos podem ser corrigidos.

Para esse trabalho foram utilizadas somente alíquotas de volumes igual ou superior a dois mililitros. Já que o padrão de formazina é composto de sólidos em suspensão é viável pressupor que, a partir do momento que se retira uma alíquota maior da solução mãe ela possui uma maior representatividade dessa solução logo, auxilia na qualidade do padrão elaborado.

A curva de calibração se valeu de todos padrões elaborados na faixa de 0 a 1,0 NTU. Os seus valores de referência foram calculados considerando os valores corrigidos dos materiais volumétricos envolvidos no seu preparo. O valor lido pelo equipamento foi definido pela média das leituras obtidas durante o primeiro dia de medições, já que o ajuste dos equipamentos foi realizado nesse momento.

Devido ao comportamento linear do princípio metodológico e por se tratar de um processo analítico, o nível de correlação ( $r^2$ ) mínimo esperado é de 0,99 para afirmar esse comportamento em cada equipamento.

Elaborou-se uma planilha em *software* Excel (versão 2016) para realizar os cálculos do experimento. Ela contém todos os dados para determinar os valores do mensurando e suas respectivas incertezas, tanto para os padrões quanto para

amostras. As abas da planilha serviram para organizar cada passo do cálculo: a entrada dos dados, os cálculos em si e os resultados.

Devido à grande quantidade dos cálculos, essa estrutura auxiliou em obter uma planilha de rápido preenchimento, facilitou a consulta às informações, e evitou a possibilidade do não preenchimento de algum campo.

Como um dos objetivos desse estudo foi fornecer uma ferramenta que auxiliasse no cálculo de incerteza da turbidez, ainda elaborou-se uma aba que apresenta um certificado de calibração para o equipamento, outra aba com comentários sobre o seu propósito, componentes de incerteza consideradas e recomendações para o seu uso, além de inserir comentários em células chaves para orientar o seu preenchimento. Essas ações visam a aplicação dessa planilha em uma rotina de laboratório.

#### 4.2.3 Análise dos padrões de formazina e das amostras de água

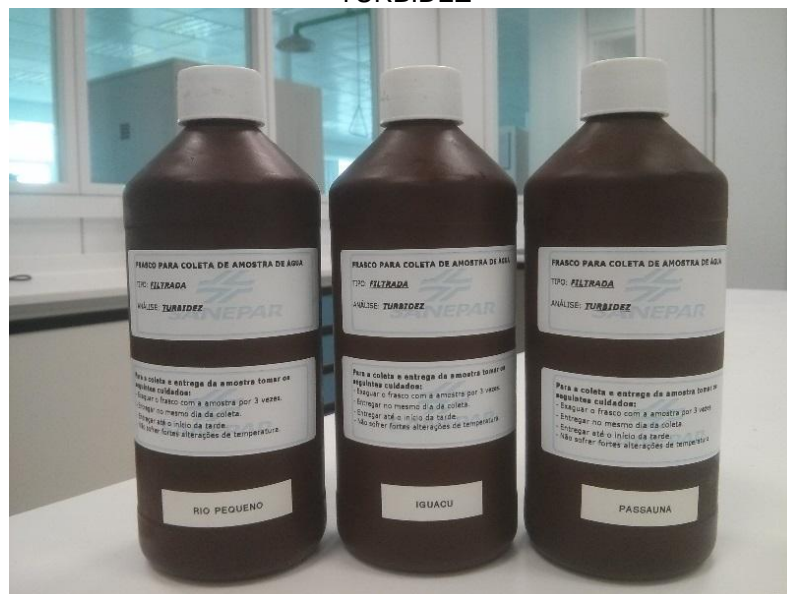
Levando em consideração os cuidados elencados no item 3.4.4, a homogeneização do padrão e das amostras foi realizada de forma suave para evitar a formação de bolhas de ar. Utilizou-se somente uma cubeta para cada equipamento e colocada sempre na mesma posição no compartimento de leitura. Além disso, aplicou-se uma fina camada de óleo de silicone no vidro para eliminar possíveis imperfeições.

Para a coleta das amostras de água foram utilizados frascos plásticos escuros de 500 mL (Figura 10) e numerados de 1500 a 1504 para auxiliar na sua identificação. Eles foram lavados com água ultra purificada e etiquetados com informações relevantes para a coleta, como a importância de lavar o frasco com a própria amostra antes da coleta, a necessidade de que amostra fosse entregue no mesmo dia da coleta e a importância de que ela não devia sofrer grandes alterações de temperatura.

Os frascos foram retirados no laboratório pelos funcionários das respectivas estações e reencaminhados de carro.

A leitura dos padrões da faixa de interesse foi feita por 3 dias consecutivos e a medição das amostras de água foi realizada após a análise dos padrões.

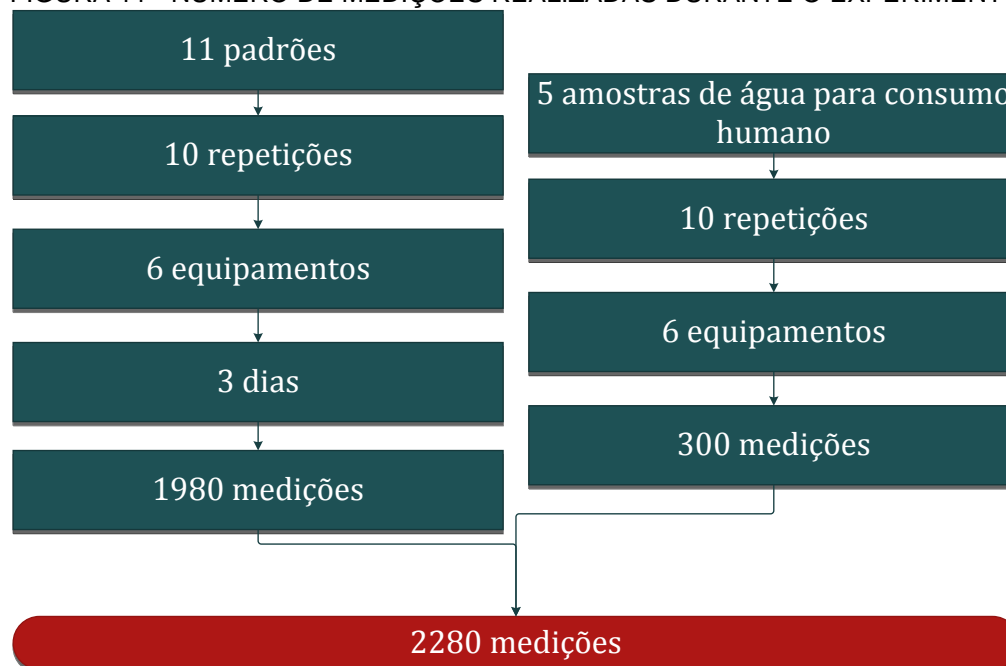
FIGURA 10 - EXEMPLO DOS FRASCOS UTILIZADOS NA COLETA DAS AMOSTRAS DE TURBIDEZ



FONTE: O AUTOR (2016)

Já que o experimento envolveu seis equipamentos, os procedimentos relacionados à leitura dos padrões e amostras de água foram repetidos em cada um deles. O experimento envolveu um total de 2280 medições distribuídas conforme descrito na Figura 11.

FIGURA 11 - NÚMERO DE MEDIÇÕES REALIZADAS DURANTE O EXPERIMENTO



FONTE: O AUTOR (2016)

### 4.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Para atingir os demais objetivos propostos no estudo foi preciso definir a forma de tratamento dos dados obtidos.

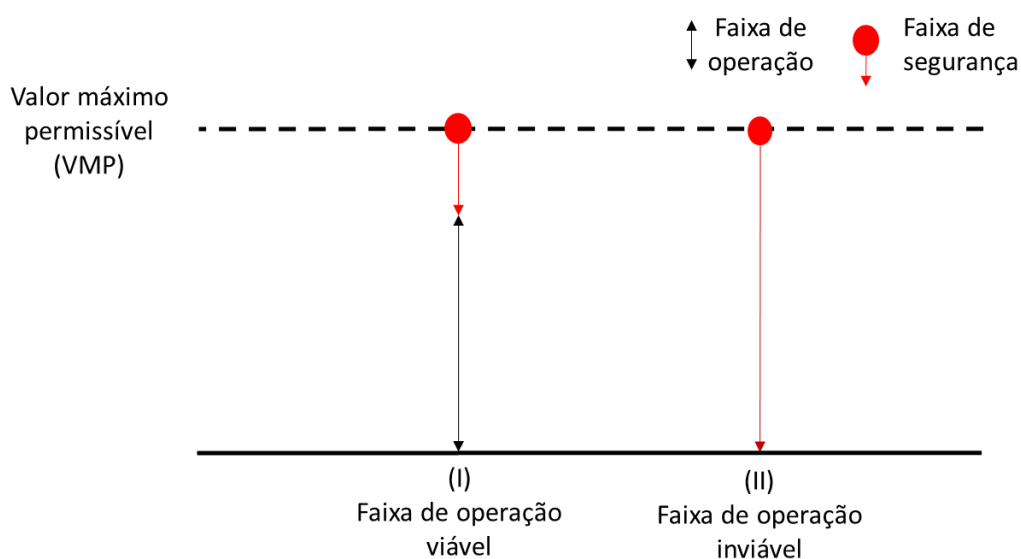
#### 4.3.1 Contribuição das fontes de incerteza

A partir da contribuição da fonte de incerteza ( $u_{iy}$ ) mensurou-se a impacto de cada componente de incerteza na composição da  $u_c$ . Para tanto, elaboraram-se gráficos com a média e o desvio padrão da contribuição de incerteza de cada equipamento. Eles foram separados por grupos de equipamentos e também pela origem do resultado (padrão ou amostra). O desvio padrão, expresso pela barra de erros, apresenta a variabilidade encontrada dessas contribuições entre os mensurandos analisados.

#### 4.3.2 Capacidade analítica dos equipamentos

Para afirmar a capacidade dos turbidímetros estudados em atender os limites impostos pela portaria vigente avaliou-se a possibilidade de estabelecer uma faixa de segurança considerando a incerteza de medição que forneça uma faixa de operação viável para os sistemas de tratamento de água em relação à turbidez (Figura 12).

FIGURA 12 - EXEMPLO DA VIABILIDADE DE UMA FAIXA DE OPERAÇÃO CONSIDERANDO A INCERTEZA DE MEDIÇÃO



FONTE: O AUTOR (2016)

Para tanto verificou-se a maior incerteza de medição encontrada entre os padrões da faixa de interesse e assumido que, caso o valor mais restritivo da portaria 2914/11 do MS (0,3 NTU) diminuído da maior incerteza expandida, apresentar uma faixa de operação viável, é possível afirmar a capacidade do equipamento em atender o uso pretendido.

Devido a relevância da análise da turbidez na garantia do processo de desinfecção da água, especificamente para esse objetivo, a incerteza expandida ( $U$ ) foi determinada para um nível de confiança de 99,73%, que é um nível de confiança mais elevado do que o utilizado na maioria do estudo que foi de 95,45%. Com isso a incerteza define uma faixa de segurança maior para garantir a conformidade do resultado.

Nesse ponto também foram apresentadas algumas características metrológicas dos equipamentos avaliados.

A resolução, o nível de correlação e a incerteza de medição com um nível de confiança de 99,73% são características que já foram comentadas no trabalho e constam novamente pois foram fatores que possibilitaram afirmar a confiabilidade analítica dos resultados gerados pelos equipamentos avaliados.

A repetibilidade, a reprodutibilidade, a tendência instrumental e a incerteza de medição no zero, são características metrológicas que constam no VIM e são possíveis de se determinar com base nos dados levantados no estudo.

A repetibilidade foi determinada expandindo a incerteza padrão da leitura do padrão utilizada no cálculo da incerteza da turbidez para um nível de confiança de 95,45%. A reprodutibilidade foi calculada da mesma forma só que expandindo a incerteza padrão da reprodutibilidade.

A tendência instrumental foi definida pela maior diferença absoluta entre o valor do padrão e o valor corrigido pela equação proposta para a determinação da turbidez.

A incerteza de medição no zero foi definida pela incerteza expandida do padrão de 0 NTU para um nível de confiança de 95,45%

### 4.3.3 Compatibilidade metrológica dos equipamentos

Entendendo que o resultado de uma medição não é representado somente por um valor pontual, mas sim por um intervalo de valores possíveis de ser atribuídos a ele é admissível afirmar que: equipamentos diferentes, mesmo apresentando valores diferentes para um mesmo mensurando, podem ser considerados compatíveis metrologicamente.

Conforme definido pelo VIM (INMETRO, 2012, p. 30,31) e pelas equações apresentadas por Heydorn (2010, p. 644), para afirmar a compatibilidade analítica entre dois mensurandos  $z$  determinados pelos equipamentos  $i$  e  $j$  é preciso que a diferença absoluta entre eles seja menor que a incerteza padrão da sua diferença multiplicada pelo fator de abrangência determinado (Equação 19),

A incerteza padrão da diferença ( $u_{z_i-z_j}$ ) de grandezas não correlacionadas é determinada pela Equação 20.

$$|z_i - z_j| \leq k \times u_{z_i-z_j} \quad (19)$$

Em que:

$z_i$  = Valor do mensurando determinado pelo equipamento  $i$

$z_j$  = Valor do mensurando determinado pelo equipamento  $j$

$k$  = Fator de abrangência determinado

$u_{z_i-z_j}$  = incerteza padrão da diferença entre  $z_i$  e  $z_j$

$$u_{z_i-z_j} = \sqrt{u_{c_{z_i}}^2 + u_{c_{z_j}}^2} \quad (20)$$

Em que:

$u_{c_{z_i}}^2$  = incerteza padrão combinada do mensurando  $z$  no equipamento  $i$

$u_{c_{z_j}}^2$  = incerteza padrão combinada do mensurando  $z$  no equipamento  $j$

Assim, para verificar a compatibilidade de um mensurando determinado nos 6 equipamentos do estudo foi preciso avaliar a condição imposta pela Equação 19 para todos os pares de resultados possíveis (Y), conforme apresentado no Quadro 4.

QUADRO 4 – PAR DE RESULTADOS POSSÍVEIS PARA UM MENSURANDO CONSIDERANDO OS EQUIPAMENTOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO

Equipamentos	D1	D2	C1	C2	C3
D2	$Y_{D1} - Y_{D2}$	-	-	-	-
C1	$Y_{D1} - Y_{C1}$	$Y_{D2} - Y_{C1}$	-	-	-
C2	$Y_{D1} - Y_{C2}$	$Y_{D2} - Y_{C2}$	$Y_{C1} - Y_{C2}$	-	-
C3	$Y_{D1} - Y_{C3}$	$Y_{D2} - Y_{C3}$	$Y_{C1} - Y_{C3}$	$Y_{C2} - Y_{C3}$	-
P1	$Y_{D1} - Y_{P1}$	$Y_{D2} - Y_{P1}$	$Y_{C1} - Y_{P1}$	$Y_{C2} - Y_{P1}$	$Y_{C3} - Y_{P1}$

FONTE: O AUTOR (2016)

Neste estudo calculou-se um índice (Equação 21) para avaliar a condição imposta pela Equação 19, o índice de compatibilidade metrológica ( $iC_m$ ). Ele possui uma função unicamente qualitativa. Caso todos os  $iC_m$ 's apresentem um valor positivo, então é possível afirmar a compatibilidade metrológica entre todos os resultados comparados. Caso algum desses índices apresente um valor negativo, então é preciso analisar e verificar até que ponto essa compatibilidade pode ser afirmada.

$$iC_m = k \times u_{z_i - z_j} - |(z_i - z_j)| \quad (21)$$

O  $k$  assumido foi o maior de cada par sendo determinado com base em um nível de confiança de 95,45%.

O  $iC_m$  foi calculado para os 11 padrões de formazina e as 5 amostras de água, possibilitando a avaliação da compatibilidade metrológica entre os turbidímetros investigados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse item foi exposto, no primeiro momento, a proposição da equação para a determinação da turbidez e o desenvolvimento das equações para a determinação da incerteza associada, atingindo assim o primeiro objetivo do estudo.

Posteriormente essas equações foram programadas numa planilha de cálculo para possibilitar o tratamento dos dados obtidos durante a análise dos padrões e amostras de água nos equipamentos em estudo, atingindo assim o segundo objetivo. Aqui foram apresentadas algumas telas da planilha para explicitar a sua lógica e funcionamento.

Com base nos resultados calculados pela planilha de cálculo foi possível obter as informações necessárias para discutir os demais objetivos propostos. Devido à grande quantidade de resultados eles foram dispostos nos apêndices do trabalho, nesse item constam as informações de maior relevância obtidas durante o estudo e uma síntese dos resultados que possibilitaram atingir esses objetivos.

### 5.1 DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO

O turbidímetro apresenta o valor do mensurando de forma direta, sem a necessidade de conversões. O equipamento também não fornece informações suplementares sobre a medição. Logo uma expressão que pode ser proposta para a análise de turbidez é apresentada na Equação 22.

$$y = x \quad (22)$$

Em que:

y = valor do mensurando

x = leitura do mensurando

A partir da calibração do equipamento surgem novas variáveis para determinar o valor do mensurando, e com isso é possível definir uma curva de calibração para corrigir o seu valor. Com base no comportamento da medição adotou-se uma curva de calibração linear (Equação 23).

$$y = ax + b \quad (23)$$

Em que:

y=valor do mensurando

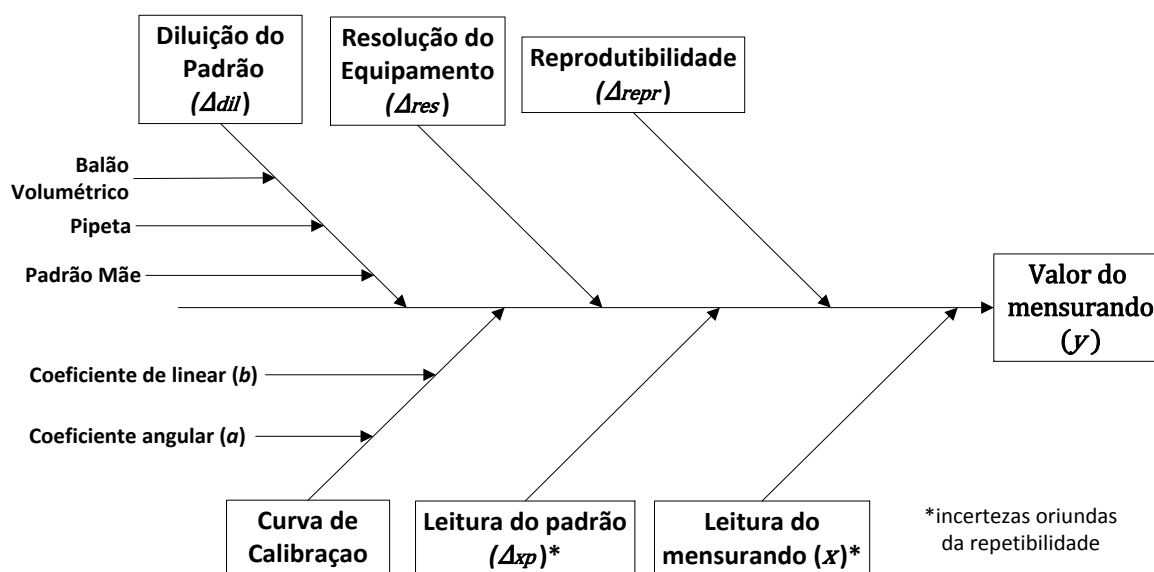
x= leitura do mensurando

a = coeficiente angular da reta

b = coeficiente linear da reta

A partir da montagem do diagrama de causa e efeito (Figura 13), onde se propõem apresentar as grandezas de influência na análise de turbidez que se tem conhecimento, surgem novos fatores que não constam na Equação 23. Eles não influenciam no valor do mensurando, mas apresentam uma incerteza associada, logo pela proposição do GUM eles devem constar na expressão da determinação da turbidez. Esses fatores são a resolução do instrumento, a reprodutibilidade, a incerteza da diluição e da leitura dos padrões utilizados na curva de calibração.

FIGURA 13 - DIAGRAMA DE CAUSA E EFEITO PARA AS MEDIÇÕES DE TURBIDEZ



FONTE: O AUTOR (2016)

Com isso é possível propor a Equação 24 que engloba a Equação 23 e as componentes de incertezas levantadas no diagrama de causa e efeito, definindo assim a equação para determinação da turbidez.

$$y = ax + b + \Delta_{dil} + \Delta_{repr} + \Delta_{xp} + \Delta_{res} \quad (24)$$

Em que:

y= valor do mensurando

a= coeficiente angular da reta

x= leitura do mensurando

b= coeficiente linear da reta

$\Delta_{dil}$ = incerteza da diluição do padrão

$\Delta_{repr}$  = incerteza da reprodutibilidade  
 $\Delta_{xp}$  = incerteza da leitura do padrão  
 $\Delta_{res}$  = incerteza da resolução do equipamento

### 5.1.1 Incerteza da curva de calibração

A determinação da incerteza da curva de calibração é calculada pela combinação da incerteza do coeficiente angular e o linear, e devido à correlação entre os fatores ela é determinada pela Equação 14. Como essa relação é linear foi utilizado a Equação 23 para expressá-la matematicamente, podendo assim determinar os coeficientes de sensibilidade descritos no Quadro 5 a partir das derivadas parciais dessa equação em relação ao valor do mensurando ( $y$ ).

QUADRO 5 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Componente de Incerteza	Coefficiente de Sensibilidade
Coefficiente angular da reta	x
Coefficiente linear da reta	1

FONTE: O AUTOR (2016)

### 5.1.2 Incerteza da diluição do padrão

A incerteza da diluição do padrão é uma combinação das incertezas padrão dos materiais volumétricos envolvidos no seu preparo, sendo que seu valor é calculado pela Equação 10.

Já que todas as variáveis envolvidas possuem um certificado que expressa a sua incerteza expandida e o fator de abrangência é possível determinar a incerteza padrão a partir da Equação 25.

$$u_{ix(\Delta_{dil})} = U/k \quad (25)$$

Em que:  
 $u_{ix(\Delta_{dil})}$  = incerteza padrão  
 U = incerteza expandida  
 k = fator de abrangência

A Equação 26 apresenta a fórmula empregada para calcular a diluição de cada padrão. Assim é possível utilizá-la para determinar também os coeficientes de sensibilidade que estão descritos no Quadro 6.

$$C_p = \frac{C_m \times V_m}{V_p} \quad (26)$$

Em que:

$C_p$ = Concentração do padrão

$C_m$ =Concentração do padrão mãe

$V_p$ = Volume do padrão

$V_m$ =Alíquota retirada do padrão mãe

QUADRO 6 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DA DILUIÇÃO DO PADRÃO

Componente de incerteza	Coefficiente de Sensibilidade
Padrão mãe	$V_m/V_p$
Volume do padrão (Balão volumétrico)	$-C_m \times V_m/V_p^2$
Alíquota retirada do padrão mãe (Pipeta)	$C_m/V_p$

FONTE: O AUTOR (2016)

### 5.1.3 Demais fontes de incerteza

A incerteza da leitura do mensurando, da leitura do padrão e da reprodutibilidade são incertezas do tipo A, sendo determinadas então pela Equação 4 e os seus graus de liberdade pela Equação 5. Derivando a Equação 24 em relação a  $y$  tem-se que os coeficientes de sensibilidade descritos no Quadro 7.

QUADRO 7 - COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE DAS INCERTEZAS TIPO A

Componente de incerteza	Coefficiente de Sensibilidade (ci)
Leitura do mensurando ( $x$ )	a
Reprodutibilidade ( $\Delta_{repr}$ )	1
Leitura do padrão ( $\Delta_{xp}$ )	1

FONTE: O AUTOR (2016)

A incerteza da resolução finita do equipamento é do tipo B. Com isso os seus graus de liberdade tendem ao infinito e sua expressão está apresentada na Equação 27. Esta equação se baseia na Equação 8 onde o  $t_x$  é igual a metade da resolução e o  $p$  é igual a  $\sqrt{3}$  já que a distribuição de probabilidade é retangular. O coeficiente de sensibilidade é igual a 1 e também foi determinado pela derivada parcial dessa componente em relação a  $y$  a partir da Equação 24.

$$u_{i(\Delta res)} = \frac{\text{resolução}/2}{\sqrt{3}} \quad (27)$$

#### 5.1.4 Síntese das equações utilizadas para a determinação da incerteza de medição

Tem-se então seis componentes contribuindo para a incerteza da medição da turbidez, sendo que a incerteza da curva de calibração e a incerteza da diluição do padrão foram calculadas antecipadamente pois são combinações de outros fatores.

A aplicação da expressão para determinação da incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) para a incerteza da curva de calibração na Equação 28 e da diluição do padrão está expressa na Equações 29. O Quadro 8 e Quadro 9 sintetizam a aplicação das equações envolvidas para a obtenção da incerteza dessas fontes.

$$u_{c(a,b)} = \sqrt{x^2 u_{ix(a)}^2 + u_{ix(b)}^2 + 2x u_{ix(a)} u_{ix(b)} r_{(a,b)}} \quad (28)$$

Em que:

- $u_{c(a,b)}$  = Incerteza padrão combinada da curva de calibração.
- $x$  = Valor indicado pelo equipamento.
- $u_{ix(a)}$  = Incerteza padrão do coeficiente angular da reta.
- $u_{ix(b)}$  = Incerteza padrão do coeficiente linear da reta.
- $r_{(a,b)}$  = Coeficiente de correlação entre a e b.

QUADRO 8 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Componente	Incerteza padrão ( $u_{ix}$ )	Coefficiente de sensibilidade ( $c_i$ )
Coefficiente angular da reta	$\sqrt{\frac{s^2}{n \sum y_{ref}^2 - (\sum y_{ref})^2}}$	x
Coefficiente linear da reta	$\sqrt{\frac{s^2 \sum y_{ref}^2}{n \sum y_{ref}^2 - (\sum y_{ref})^2}}$	1
Coefficiente de correlação $r_{(a,b)}$	$-\frac{\sum y_{ref}}{\sqrt{\sum y_{ref}^2}}$	
Incerteza combinada ( $u_c$ )	$\sqrt{c_{i(a)}^2 u_{ix(a)}^2 + c_{i(b)}^2 u_{ix(b)}^2 + 2c_{i(a)} c_{i(b)} u_{ix(a)} u_{ix(b)} r_{(a,b)}}$	

FONTE: ADAPTADO DE REDE METROLÓGICA(2013)

$$u_{c(\Delta_{dil})} = \sqrt{u_{iy(C_m)}^2 + u_{iy(V_p)}^2 + u_{iy(V_m)}^2} \quad (29)$$

Em que:

- $u_{c(\Delta_{dil})}$  = incerteza padrão combinada da diluição do padrão
- $u_{iy(C_m)}$  = contribuição de incerteza do padrão mãe
- $u_{iy(V_p)}$  = contribuição de incerteza do balão volumétrico
- $u_{iy(V_m)}$  = contribuição de incerteza da pipeta

QUADRO 9 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA DILUIÇÃO DO PADRÃO

Componente	Incerteza padrão ( $u_{ix}$ )	Coefficiente de sensibilidade ( $c_i$ )	Contribuição de incerteza ( $u_{iy}$ )
Padrão mãe	$U_{(C_m)}/k$	$V_m/V_p$	$u_{ix} \times c_i$
Balão volumétrico	$U_{(V_p)}/k$	$-C_m \times V_m/V_p^2$	
Pipeta	$U_{(V_m)}/k$	$C_m/V_p$	
Incerteza combinada ( $u_c$ )			$\sqrt{\sum_{i=1}^n u_{iy}^2}$

FONTE: ADAPTADO DE JCGM (2008)

A Equação 30 contempla todas as variáveis para determinar a incerteza expandida da turbidez e o Quadro 10 demonstra as equações envolvidas para a sua determinação.

$$U_y = k \times \sqrt{u_{iy(x)}^2 + u_{c(a,b)}^2 + u_{c(\Delta_{dil})}^2 + u_{iy(xp)}^2 + u_{iy(repr)}^2 + u_{iy(\Delta_{res})}^2} \quad (30)$$

Em que:

$u_{iy(x)}$  = contribuição de incerteza da leitura do mensurando

$u_{c(a,b)}$  = incerteza combinada da curva de calibração

$u_{c(\Delta_{dil})}$  = incerteza combinada da diluição do padrão

$u_{iy(xp)}$  = contribuição de incerteza da leitura do padrão

$u_{iy(repr)}$  = contribuição de incerteza da reprodutibilidade

$u_{iy(\Delta_{res})}$  = contribuição de incerteza da resolução

QUADRO 10 - SÍNTESE DAS EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA EXPANDIDA DA TURBIDEZ

Componente	Incerteza padrão ( $u_{ix}$ )	Coefficiente de sensibilidade ( $c_i$ )	Contribuição de incerteza ( $u_{iy}$ )	Graus de liberdade ( $v$ )
Leitura do mensurando	$s_x/\sqrt{n}$	a	$u_{ix} \times c_i$	n-1
Curva de calibração	$u_{c(a,b)}$	1		$\infty$
Diluição do padrão	$u_{c(\Delta_{dil})}$	1		$\infty$
Leitura do padrão	$s_x/\sqrt{n}$	1		n-1
Reprodutibilidade	$s_x/\sqrt{n}$	1		n-1
Resolução	$res/2/\sqrt{3}$	1		$\infty$
Graus de Liberdade efetivos ( $V_{eff}$ )				$(u_c)^4 / \sum_{i=1}^n \frac{u_{iy}^4}{v_y}$
Fator de abrangência (k)				= invtt( $V_{eff}$ ;0,0455)
Incerteza combinada ( $u_c$ )				$\sqrt{\sum_{i=1}^n u_{iy}^2}$
Incerteza expandida (U)				$u_c \times k$

FONTE: ADAPTADO DE JCGM (2008)

## 5.2 FERRAMENTA PARA CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO DA TURBIDEZ

Um dos objetivos desse estudo foi fornecer uma ferramenta que auxiliasse no processo de determinação do valor e da incerteza da turbidez para água potável. Esta ferramenta está disponível em, <https://goo.gl/YBn5zk>.

Para tanto elaborou-se uma planilha de cálculo, onde cada aba agregou uma função específica com o intuito de auxiliar o seu entendimento e facilitar o seu preenchimento.

Na aba comentários (Figura 14), inseriram-se informações gerais sobre a função dessa planilha, a fórmula para determinar o valor do mensurando, as fontes de incertezas consideradas e cuidados para o seu preenchimento.

FIGURA 14 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "COMENTÁRIOS"

Essa ferramenta é um produto elaborado durante a dissertação de mestrado para auxiliar nos cálculos desse documento.

Sua função reside em:

- Expressar o valor e a incerteza de medição da turbidez de amostras de água para o consumo humano.
- Analisar a representatividade de cada componente de incerteza envolvida.
- Fornecer um certificado de calibração do turbidímetro nos moldes da NBR ISO/IEC 17025.
- Fornecer uma equação para a correção dos efeitos sistemáticos conhecidos a partir da calibração do equipamento.
- Apresentar uma faixa de operação para o sistema de tratamento de água que garanta a conformidade do resultado considerando a sua incerteza de medição.

As fórmulas utilizadas foram baseadas no GUM e no RM-68.

A equação para determinação da turbidez e o diagrama de causa e efeito apresentam forma para determinar o valor e as incertezas consideradas na medição da turbidez.

$$y = ax + b + \Delta_{dil} + \Delta_{res} + \Delta_{rep} + \Delta_{xp}$$

em que:

- $y$  = Valor do mensurando
- $a$  = Coeficiente de inclinação
- $x$  = Leitura do mensurando
- $b$  = coeficiente de interceptação
- $\Delta_{dil}$  = Incerteza da diluição do padrão
- $\Delta_{res}$  = Incerteza da resolução do equipamento
- $\Delta_{rep}$  = incerteza da reprodutibilidade
- $\Delta_{xp}$  = Incerteza da leitura do padrão

Equação 1. Equação para determinação do valor e incerteza de medição conforme o GUM

Para seu uso:

- Informar os dados relativos ao material volumétrico utilizado na diluição dos padrões nas abas "Dados material vol." e "Dados padrão ref."
- Informar os dados relativos ao equipamento e as medições dos padrões e amostras na aba "Entrada de dados".
- A aba "Certificado" permite alterações no campo "Material utilizado" e em alguns textos explicativos.
- As demais abas não precisam ser preenchidas.
- Informações específicas sobre o preenchimento encontram-se nos comentários das células.
- A planilha está protegida, mas sem senha, para que não incorra em erros durante o seu preenchimento.
- As células em cinza podem receber dados, elas estão preenchidas para auxiliar no seu entendimento. Antes de usar a planilha é preciso retirar os dados dessas células.

Figura 1: Diagrama de causa e efeito da incerteza de medição de turbidez

FONTE: O AUTOR (2016)

A aba “Entrada de dados” (Figura 15) foi construída de forma que todas as informações diretamente ligadas a definição da curva de calibração, ao equipamento, e as medições realizadas no turbidímetro constassem em um mesmo local. As células que devem ser preenchidas foram identificadas com uma cor específica, algumas células possuem um comentário explicando a sua função, para evitar o preenchimento equivocado as demais células foram protegidas.

FIGURA 15 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA “ENTRADA DE DADOS”

Calculo de incerteza de turbidez - Excel

Arquivo Página Inicial Inserir Layout da Página Fórmulas Dados Revisão Exibir

A46

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1										
2	Dados da elaboração dos padrões	Padrão (NTU)	Pipeta	Volume Pipetado (mL)	Balão	Padrão Mãe (NTU)		Valor dos padrões da faixa de calibração e resolução do equipamento	Padrão (NTU)	resolução
3		0,1	F0111	2	B1730	5	0		0,01	
4		0,2	F0111	4	B1730	5	0,1		0,01	
5		0,3	F0015	6	B1730	5	0,2		0,01	
6		0,4	F0015	8	B1730	5	0,3		0,01	
7		0,5	F0015	10	B1730	5	0,4		0,01	
8		0,6	F0015	12	B1730	5	0,5		0,01	
9		0,7	F0015	14	B1730	5	0,6		0,01	
10		0,8	F0015	16	B1730	5	0,7		0,01	
11		0,9	F0015	18	B1730	5	0,8		0,01	
12		1	F0015	20	B1730	5	0,9		0,01	
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20										
21										
22										
23										
24										
25										
26										
27	Padrões de referência	Padrão (NTU)	Lote	Marca						
28		5	LRAA8279	Fluka						
29										
30										
31										
32										
33										
34										
35										
36	Dados da calibração	Técnico Executante: Guilherme Marques								
37		Responsável Técnico: Guilherme Marques								
38		Data de calibração: 16/05/2016								
39		Nível de confiança: 95,45%								
40		Data de Recebimento do Instrumento: 16/05/2016								
41		Número do certificado: 160516.01								
42		Procedimento: IT-005 v.001								
43		Empresa: Companhia de Saneamento do Paraná								
44	Laboratório de calibração: Área de Calibração de Equipamentos									
45	Endereço do Laboratório de Calibração: Rua Eng. Antônio Batista Ribas, 151, Curitiba - PR									
46										

- As linhas devem ser preenchidas da menor para a maior, caso alguma delas não seja utilizada não colocar nenhuma informação.

- As células em cinza podem receber informação, demais células não dever ser alteradas.

- Informações detalhadas sobre o material utilizado na elaboração dos padrões dever ser colocados nas abas subsequentes.

Comentários **Entrada de Dados** Dados material vol Dados padrão de ref.

Pronto

Os resultados obtidos constam em duas abas, “Valor e incerteza” (Figura 16) e “Certificado” (Figura 17).

Na aba “Valor e incerteza” é possível consultar o valor, a incerteza expandida e a contribuição das fontes de incerteza dos padrões de formazina utilizados na construção da curva de calibração bem como das amostras analisadas pelo equipamento.

Já a aba “Certificado” apresenta um certificado de calibração para o equipamento nos moldes da NBR ISO/IEC 17025. Nesse certificado são apresentadas as informações de rastreabilidade exigidas, observações sobre o processo de medição e também, como informação suplementar, uma faixa de operação para o sistema de tratamento de água que considera as duas situações definidas pela Portaria 2914/MS.

O cálculo em si consta em outras duas abas “Cálculos” e “Cálculos amostras”. Não é recomendável realizar alterações nas células dessas abas, ressalvando somente a célula P151 da aba “Cálculos” onde consta o nível de confiança para determinar a faixa de segurança.

FIGURA 16 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "VALOR E INCERTEZA"

Essa aba apresenta os dados de valor e incerteza dos padrões e amostras além da análise da contribuição das fontes de incerteza											
Valor do mensurando conforme o GUM					Análise da contribuição das fontes de incerteza						
Padrão	Leitura do mensurando (x)	Valor do mensurando (y)	Incerteza Expandida (U)	Fator de abrangência (k)	Diluição do padrão	Resolução	Curva	Leitura do padrão	Reprodutibilidade	Leitura do mensurando	
0	0,11	0,08	0,07	2,00	9,0%	4,3%	46,4%	18,4%	17,0%	4,8%	
0,1	0,12	0,10	0,07	2,00	8,6%	4,1%	44,2%	17,6%	16,3%	9,1%	
0,2	0,17	0,16	0,07	2,01	9,2%	4,4%	45,5%	18,8%	17,4%	4,6%	
0,3	0,27	0,28	0,07	2,01	9,4%	4,4%	43,8%	19,1%	17,7%	5,6%	
0,4	0,36	0,39	0,07	2,01	9,3%	4,4%	41,6%	19,0%	17,6%	8,0%	
0,5	0,45	0,50	0,06	2,01	9,7%	4,6%	41,2%	19,7%	18,2%	6,6%	
0,6	0,52	0,58	0,06	2,01	9,9%	4,7%	40,4%	20,2%	18,7%	6,1%	
0,7	0,60	0,68	0,06	2,01	9,9%	4,7%	38,3%	20,3%	18,8%	8,1%	
0,8	0,69	0,80	0,07	2,02	8,7%	4,1%	31,6%	17,7%	16,4%	21,6%	
0,9	0,78	0,91	0,06	2,01	10,5%	5,0%	36,9%	21,4%	19,8%	6,3%	
1	0,88	1,03	0,06	2,01	10,7%	5,0%	35,7%	21,7%	20,1%	6,7%	
Valor do mensurando conforme o GUM					Análise da contribuição das fontes de incerteza						
Amostra	Leitura do mensurando (x)	Valor do mensurando (y)	Incerteza Expandida (U)	Fator de abrangência (k)	Diluição do padrão	Resolução	Curva	Leitura do padrão	Reprodutibilidade	Leitura do mensurando	
1500	0,16	0,15	0,08	2,00	16,8%	3,9%	41,3%	16,8%	15,6%	5,5%	
1501	0,27	0,28	0,07	2,01	17,2%	4,0%	39,8%	17,2%	15,9%	6,0%	
1502	0,12	0,10	0,08	2,00	17,0%	3,9%	42,6%	17,0%	15,7%	3,9%	
1503	0,11	0,09	0,08	2,00	17,2%	4,0%	43,3%	17,2%	15,9%	2,6%	
1504	0,13	0,10	0,08	2,00	16,7%	3,9%	41,8%	16,7%	15,4%	5,6%	

FONTE: O AUTOR (2016)

## FIGURA 17 - PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE TURBIDEZ - ABA "CERTIFICADO"

### Certificado de Calibração N.º 160516.01

Companhia de Saneamento do Paraná  
Área de Calibração de Equipamentos  
Rua Eng. Antônio Batista Ribas, 151, Curitiba - PR

#### Identificação

Instrumento: Turbidímetro  
Local de uso: Área de Calibração de Equipamentos  
Endereço: Rua Eng. Antônio Batista Ribas, 151, Curitiba - PR  
Marca: D  
Modelo: 1  
Código: TURB001  
Resolução: 0,01  
Data de Entrada: 16/05/2016  
Data de Calibração: 16/05/2016

#### Procedimento:

Calibração por comparação direta em 30 ciclos de medição conforme procedimento IT-005 v.001

#### Condições Ambientais

Pressão Atmosférica: 907 hPa Umidade Relativa: 71 % Temperatura: 20 °C

#### Materiais utilizados:

Material	Identificação	Nº do certificado	Validade
Micropipeta 5 ml	F0111	F0111.09032016	09/03/2017
Micropipeta 10 ml	F0015	F0015.09032016	09/03/2017
Balão Volumétrico 100 ml	B1730	B1730.09032016	09/03/2021
Padrão	Formazina 5 NTU	LRAA8279	31/12/2017

#### Observações:

- Utilizado somente uma cubeta
- Utilizado óleo de silicone na cubeta
- A faixa de operação considera a maior incerteza expandida encontrada entre os padrões para um nível de confiança de 99,73%

Guilherme Marques  
Técnico Executante

Guilherme Marques  
Responsável Técnico

Este resultados referem-se exclusivamente ao item descrito acima, sob as condições especificadas, não sendo extensivo a quaisquer lotes. Não é permitida a reprodução parcial desse certificado.

### continuação do certificado N.º 160516.01

#### Resultados:

Valor do padrão	Valor de Referência	Leitura do mensurando	Valor do mensurando	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida (U)
0	0,00	0,11	0,08	2,00	0,07
0,1	0,10	0,12	0,10	2,00	0,07
0,2	0,20	0,17	0,16	2,01	0,07
0,3	0,30	0,27	0,28	2,01	0,07
0,4	0,40	0,36	0,39	2,01	0,07
0,5	0,50	0,45	0,50	2,01	0,06
0,6	0,60	0,52	0,58	2,01	0,06
0,7	0,70	0,60	0,68	2,01	0,06
0,8	0,80	0,69	0,80	2,02	0,07
0,9	0,90	0,78	0,91	2,01	0,06
1	1,00	0,88	1,03	2,01	0,06

A incerteza expandida de medição relatada é declarada com a incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência k, que para uma distribuição normal corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95,45%. A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação JCGM 100:2008.

#### Equação de medição:

$$y = 1,222x + (-0,05) \quad r^2 = 0,9950$$

Em que:  
y = Valor do mensurando  
x = Valor indicado pelo equipamento

#### Faixa de operação do sistema de tratamento:



Este resultados referem-se exclusivamente ao item descrito acima, sob as condições especificadas, não sendo extensivo a quaisquer lotes. Não é permitida a reprodução parcial desse certificado.

FONTE: O AUTOR (2016)

## 5.3 APLICAÇÃO DO CÁLCULO DE INCERTEZA NA ANÁLISE DE TURBIDEZ

As condições ambientais durante a leitura dos padrões estão descritas na Tabela 4. A média das decaplicatas e suas respectivas  $u_{ix}$  estão descritas no Apêndice 1. Nesse apêndice também consta a  $u_{ix}$  com base nas 30 repetições.

TABELA 4 - DATA, TEMPERATURA AMBIENTE E UMIDADE RELATIVA DURANTE A ANÁLISE DOS PADRÕES

Data	27/04/2016		28/04/2016		29/04/2016	
Parâmetro	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
Máxima	22	31	21	30	20	42
Mínima	21	26	18	23	19	30
Média	21	28	19	27	19	40

FONTE: O AUTOR (2016)

### 5.3.1 Curva de calibração e incertezas associadas

Relacionando os valores de referência que constam na Tabela 5 com a média das leituras do primeiro dia que constam no Apêndice 1, determinou-se a curva de

calibração para cada equipamento, as respectivas incertezas associadas a curva e o nível de correlação de cada uma delas (Tabela 6).

TABELA 5 - VALORES DE REFERÊNCIA DOS PADRÕES DE FORMAZINA

Valor Nominal (NTU)	Valor de Referência (NTU)
0,10	0,0999
0,20	0,1998
0,30	0,2999
0,40	0,3999
0,50	0,4998
0,60	0,5998
0,70	0,6998
0,80	0,7997
0,90	0,8997
1,00	0,9997

FONTE: O AUTOR (2016)

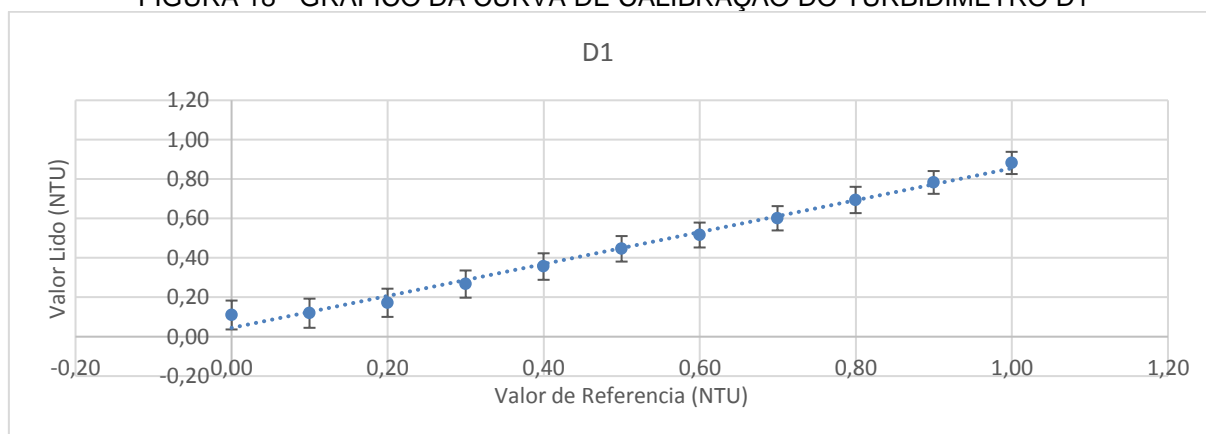
TABELA 6 - EQUAÇÕES DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO, INCERTEZAS ASSOCIADAS E NÍVEL DE CORRELAÇÃO.

Equipamento	Equação	$u_{ix(a)}$ (NTU)	$u_{ix(a)}$ (NTU)	$r_{(a,b)}$	Nível de correlação ( $r^2$ )
D1	$y=1,222x-0,05$	0,020	0,033	-0,845	0,995
D2	$y=1,061x-0,072$	0,016	0,027	-0,845	0,997
C1	$y=1,054x-0,061$	0,0080	0,0135	-0,845	0,999
C2	$y=1,044x-0,05$	0,0058	0,0098	-0,845	1,000
C3	$y=1,098x-0,059$	0,0057	0,0096	-0,845	1,000
P1	$y=0,481x-0,049$	0,083	0,141	-0,845	0,906

FONTE: O AUTOR (2016)

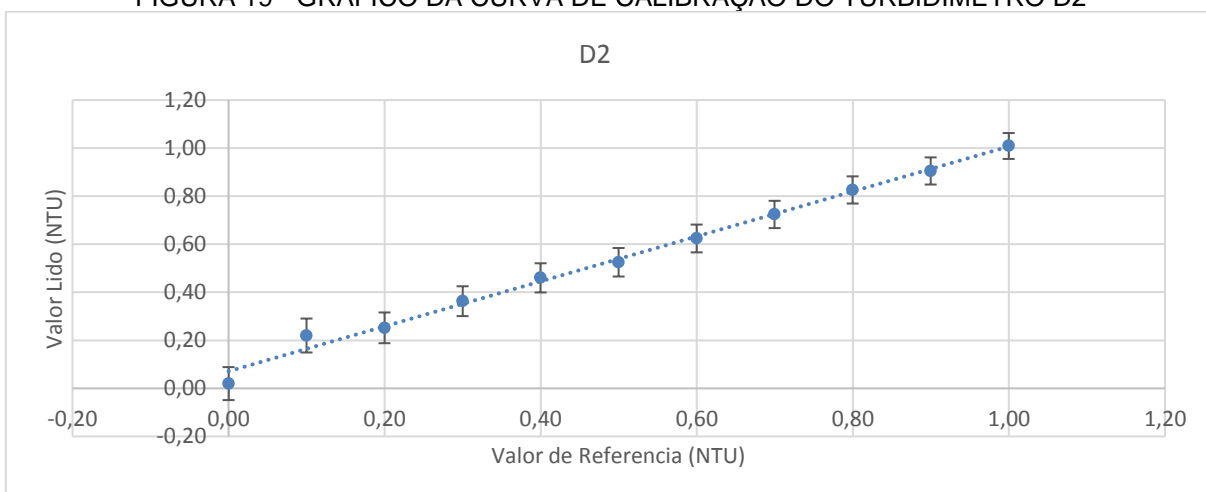
Os gráficos de cada equação estão dispostos nas Figuras de 18 a 22. Neles constam a incerteza expandida de cada padrão representada pela barra de erros. Essa incerteza não considera as contribuições relacionadas à curva, já que essas componentes são agregadas após a sua construção.

FIGURA 18 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO D1



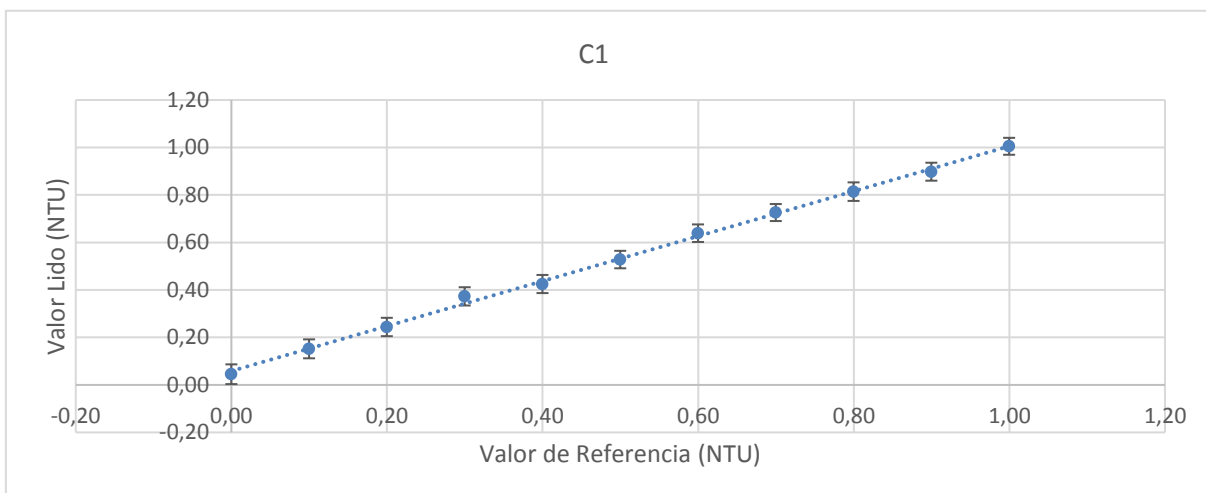
FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 19 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO D2



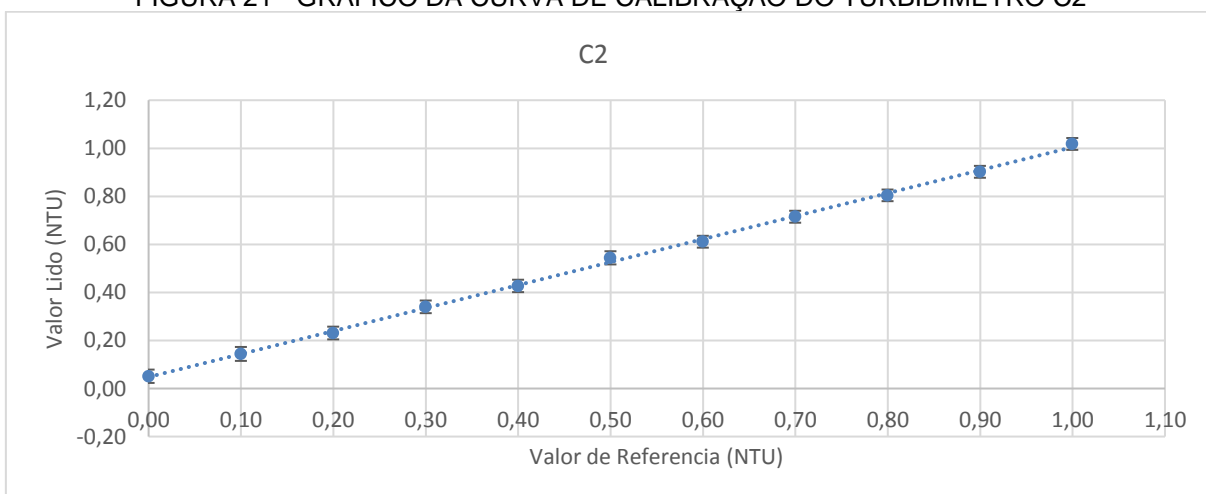
FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 20 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C1



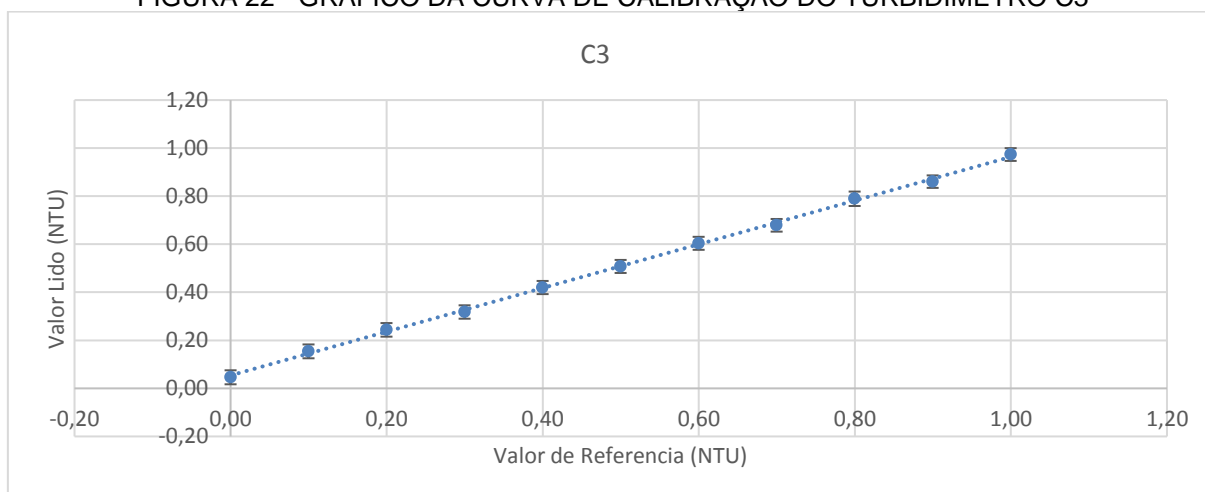
FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 21 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C2

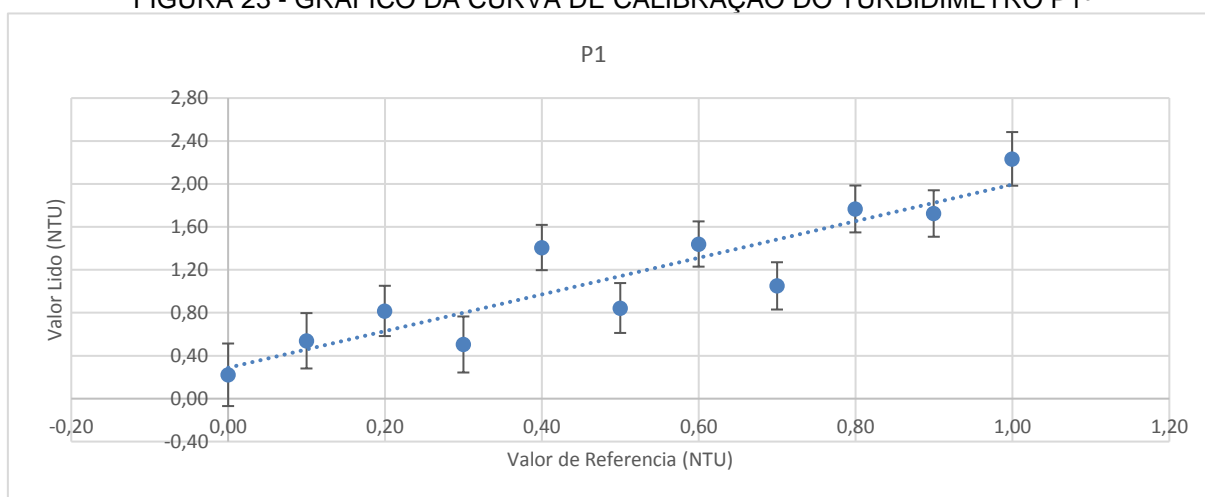


FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 22 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO C3



FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 23 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TURBIDÍMETRO P1<sup>3</sup>

FONTE: O AUTOR (2016)

Com exceção de P1, todos os equipamentos apresentaram o nível de correlação esperado ( $r^2 \geq 0,99$ ). Isso demonstra experimentalmente, que o método possui uma forte linearidade, reforçando a viabilidade da aplicação de uma curva de calibração para corrigir os efeitos sistemáticos conhecidos.

O nível de correlação da curva de calibração demonstra que o equipamento está condizente com o comportamento teórico esperado no que tange a relação entre a turbidez e a radiação espalhada conforme comentado no item 3.4.2.

<sup>3</sup> Escala alterada devido ao nível de correlação reduzido

É perceptível que o equipamento D1, apesar do nível de correlação estar em conformidade, apresentou uma leitura praticamente idêntica entre o primeiro e o segundo padrão, 0,11 e 0,12 NTU para os padrões de 0 e 0,1 NTU respectivamente.

Essa característica dificulta a expressão de resultados abaixo de 0,1 NTU para esse equipamento, já que não consegue diferenciar esses dois pontos. A partir de 0,1 NTU é perceptível pela sua curva de calibração (Figura 18) que esse comportamento se corrige e possibilita a expressão dos resultados da forma acurada.

A baixa de linearidade do equipamento P1 ( $r^2=0,906$ ) demonstra a importância de avaliar os equipamentos na faixa de interesse. Apesar do equipamento estar em conformidade com o princípio analítico recomendado (a nefelometria) e ajustado conforme as recomendações do fabricante ele não apresentou o nível de correlação esperado para a faixa de interesse desse estudo.

Essa característica de P1 gerou um impacto direto na sua incerteza de medição e também na sua aplicabilidade para determinar a turbidez na faixa de interesse do estudo.

### 5.3.2 Valores adotados para a incerteza da resolução, reprodutibilidade e da diluição e leitura do padrão

Devido à forma adotada para determinar a incerteza da diluição e leitura do padrão, da reprodutibilidade e da resolução (conforme descrito no item 4.2.2) fixou-se um valor para a aplicação no cálculo de incerteza dos padrões e amostras de água analisados. Esses valores foram calculados conforme descrito no item 5.1 a partir dos dados do Apêndice 1 e Apêndice 2. Os valores estão descritos na Tabela 7.

TABELA 7 – VALORES DE INCERTEZA FIXOS PARA O CÁLCULO DA INCERTEZA DA TURBIDEZ

Componente de incerteza	Equipamento					
	D1	D2	C1	C2	C3	P1
Diluição do padrão (NTU)	0,00077	0,0015	0,0023	0,0031	0,0038	0,0046
Leitura do padrão (NTU)	0,0125	0,0134	0,0084	0,0061	0,0068	0,0091
Reprodutibilidade (NTU)	0,0115	0,0157	0,0100	0,0053	0,0061	0,0732
Resolução (NTU)	0,0029	0,0029	0,0029	0,0029	0,00029	0,00029

FONTE: O AUTOR (2016)

### 5.3.3 Valor dos padrões de formazina

A determinação do valor dos padrões de formazina com base no GUM foi expressa no Apêndice 4.

Para demonstrar o impacto da curva de calibração na correção dos efeitos sistemáticos considerados foi construída a Tabela 8. Nela consta um padrão que apresentou uma das correções mais significativas para cada equipamento, a sua leitura apresentada, o valor calculado com base na curva de calibração, o valor da correção e quanto essa correção representa no valor do padrão.

TABELA 8 - ANÁLISE DO IMPACTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO NO VALOR DOS PADRÕES DE FORMAZINA

Equipamento	Padrão - NTU	Leitura do mensurando (valor apresentado pelo equipamento) - NTU	Valor do mensurando (calculado pela curva de calibração) - NTU	Valor da correção aplicada - NTU	Representatividade da correção em relação ao valor do padrão - %
D1	1,00	0,88	1,03	0,15	15%
D2	0,20	0,25	0,20	-0,05	25%
C1	0,10	0,15	0,10	-0,05	53%
C2	0,10	0,14	0,10	-0,04	43%
C3	0,10	0,15	0,11	-0,04	44%
P1	1,00	2,23	1,03	-1,21	121%

FONTE: O AUTOR (2016)

É perceptível a contribuição positiva da curva de calibração em todos os padrões, fornecendo valores mais exatos quando se compara com a leitura apresentada pelo equipamento.

Avaliando a representatividade da correção percebe-se uma alteração no valor do padrão em média de 51% quando se considera todos os equipamentos. Devido aos baixos limites exigidos pelo MS é possível reafirmar a importância da correção dos efeitos sistemáticos para fornecer resultados confiáveis.

### 5.3.4 Análise das amostras de água para consumo humano

As amostras de água potável foram analisadas à medida que foram encaminhadas ao laboratório. A codificação, o local, a data e condições de temperatura e umidade constam na Tabela 9.

TABELA 9 - INFORMAÇÕES SOBRE DATA DE ANÁLISE E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DAS AMOSTRAS DE TURBIDEZ

Amostra	Local	Data	Hora	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)
1500	Iguaçu	29/04/2016	16h00	19,9	45,9
1501	Rio Pequeno	29/04/2016	16h00	19,9	45,9
1502	Passaúna	29/04/2016	14h00	20,0	55,0
1503	Miringuava	06/05/2016	17h00	23	60,0
1504	Iraí	10/05/2016	14h30	23,1	59,8

FONTE: O AUTOR (2016)

A média das decaplicatas, bem como a incerteza da leitura do mensurando constam no Apêndice 3. Já o valor das amostras e sua incerteza expandida constam no Apêndice 5.

A partir das análises foi verificado que todos os sistemas de tratamento apresentaram valores condizentes com as recomendações do MS.

### 5.3.5 Síntese do valor dos padrões de formazina e amostra de água e suas incertezas associadas

A partir dos dados levantados foram elaborados três gráficos que sintetizam o valor dos padrões e das amostras determinados durante o estudo. Os gráficos do Apêndice 9 e Apêndice 10 apresentam os dados relativos aos padrões de formazina, eles foram divididos em dois gráficos para facilitar a visualização. Já o gráfico do Apêndice 11 apresenta os resultados relativos as amostras de água para consumo humano coletada nas ETA's.

Eles foram compostos de três informações, a leitura do mensurando, o valor do mensurando e a incerteza expandida ( $U$ ) representada pela barra de erros.

Esses gráficos foram construídos para facilitar a consulta e a visualização dos dados apresentados nos Apêndice 4 e Apêndice 5, neles constam o valor e a incerteza dos padrões de formazina e das amostras de água, que são a base dos dados utilizados para atender os objetivos IV e V do trabalho.

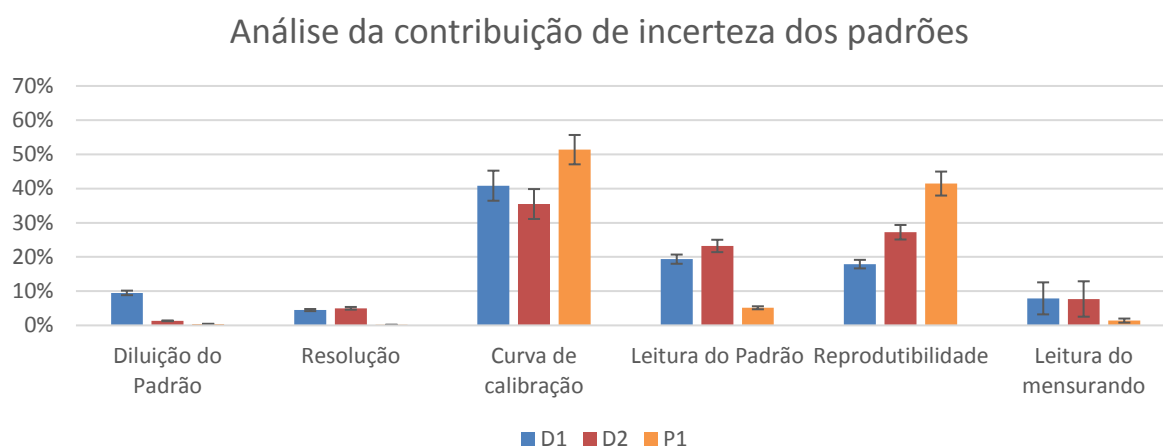
## 5.4 ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA INERENTES A MEDIÇÃO DE TURBIDEZ

A partir da contribuição da fonte de incerteza ( $u_{ij}$ ), é possível avaliar a colaboração de cada uma das componentes na incerteza do mensurando. Para

auxiliar na sua comparação esses dados foram convertidos em percentual e colocados nos gráficos que constam nas Figuras de 24 até 27 (os seus valores estão dispostos no Apêndice 6 e Apêndice 7).

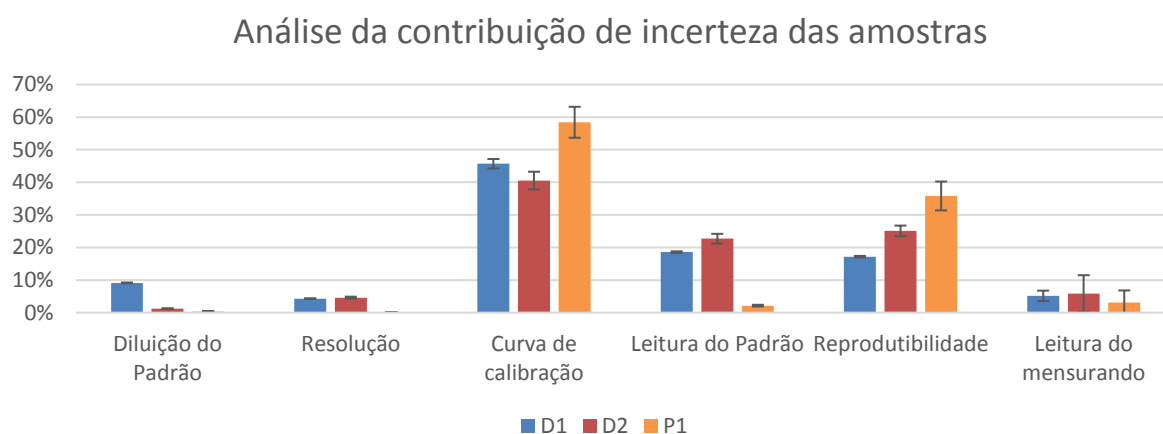
A Figuras 24 e 25 apresentam as contribuições da marca D e P. Já os gráficos das Figuras 26 e 27 da marca C.

FIGURA 24 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES DE FORMAZINA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA D E P



FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 25 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA D E P



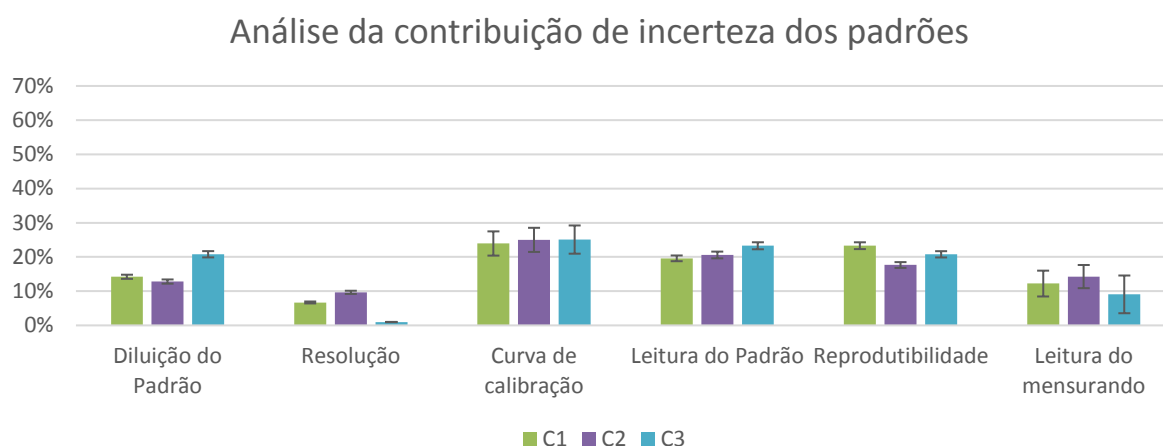
FONTE: O AUTOR (2016)

É perceptível que, tanto nos padrões de formazina quanto nas amostras de água, a representatividade de cada fonte mantém uma tendência.

Nos equipamentos da marca D, a componente de maior significância é a incerteza inerente à curva de calibração. A diluição do padrão, a resolução e a leitura do mensurando contribuem com menos de 10 % na composição da incerteza final.

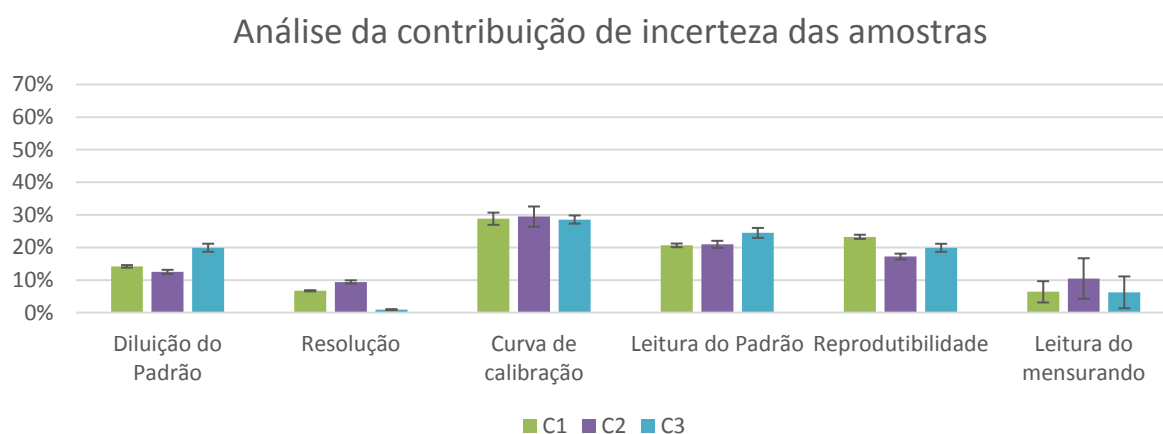
No equipamento da marca P a incerteza da curva de calibração e da reprodutibilidade representam 90% da incerteza final.

FIGURA 26 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA C



FONTE: O AUTOR (2016)

FIGURA 27 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA NOS EQUIPAMENTOS DA MARCA C



FONTE: O AUTOR (2016)

Já nos equipamentos da marca C ocorreu um comportamento mais harmônico em relação à representatividade de cada componente, variando, em média, de 10% a 30%. Porém ainda é perceptível a maior relevância da curva de calibração e uma menor importância da resolução.

A análise da contribuição das fontes de incerteza auxilia no momento em que é necessário tomar alguma ação para reduzir o seu valor final ou julgar a validade em considerar determinada componente na composição de seu cálculo.

Por exemplo, uma das componentes com maior representatividade para o equipamento D1 é a incerteza da curva de calibração. Caso seja necessário apresentar uma menor incerteza, para que se tome uma ação efetiva, providências devem ser adotadas para reduzir essa componente. Analisando a Figura 18, conforme já comentado, é perceptível que o primeiro padrão não apresentou o comportamento linear que foi visto nos demais padrões. Sendo assim, retirando esse ponto da curva de calibração, a incerteza dessa componente seria reduzida já que o seu nível de correlação seria melhorado.

Outro exemplo seria relacionado com a incerteza da resolução do equipamento C3. Esse equipamento apresentou a menor incerteza entre todos os avaliados e a incerteza da resolução contribui somente com 2% desse valor. Já que existem outras componentes que exercem uma maior influência e o impacto da resolução é ínfimo, ela poderia ser retirada do cálculo sem gerar prejuízos para o resultado, com a vantagem de simplificar o cálculo da incerteza para esse equipamento.

Essa análise auxilia também no entendimento do processo de medição. A partir do momento que se determina o valor de um mensurando dentro do rigor analítico requerido pelo método, a contribuição de cada fonte de incerteza tende a se manter constante. Caso ocorram dúvidas sobre esse resultado, o conhecimento prévio da significância de cada fonte de incerteza pode auxiliar em rastrear e dirimir possíveis incongruências na medição.

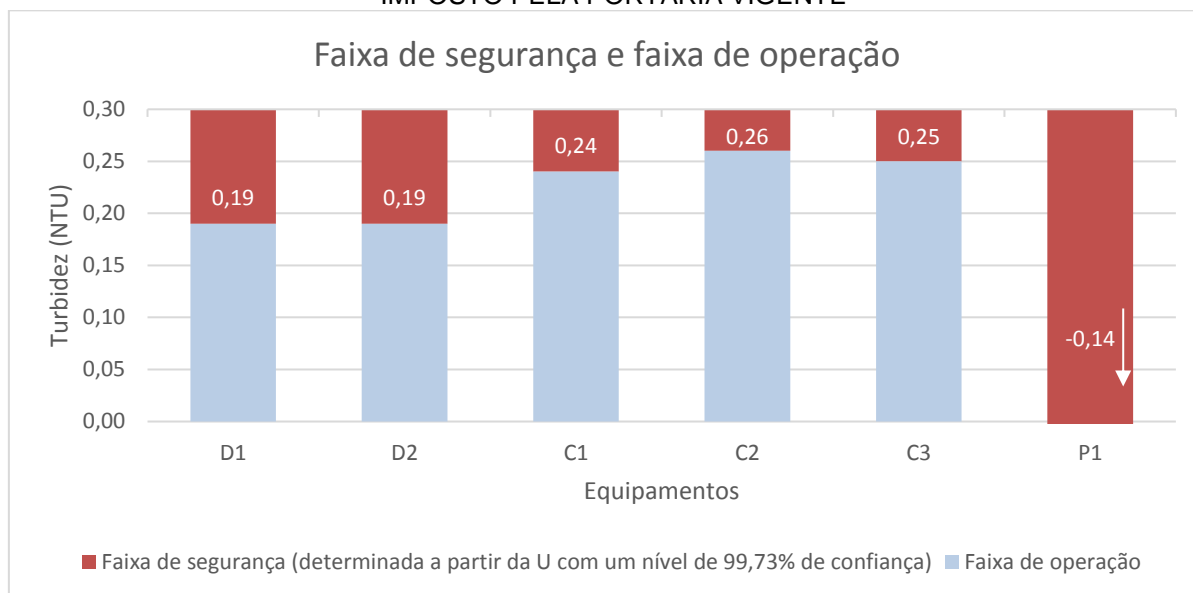
## 5.5 CAPACIDADE ANALÍTICA DOS TURBIDÍMETROS

Para avaliar a capacidade dos equipamentos em atender os limites legais exigidos, baseado nas recomendações do item 4.3.2, construiu-se o gráfico da Figura 28. A incerteza utilizada para definir a faixa de segurança consta na Tabela 10.

No gráfico da Figura 28 é possível visualizar que, avaliando somente os equipamentos que apresentaram um nível de correlação aceitável para a curva de

calibração, é possível estipular uma faixa de segurança que permite definir uma faixa de operação viável até para o caso mais restritivo imposto pela portaria vigente.

FIGURA 28 – SIMULAÇÃO DA FAIXA DE SEGURANÇA DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONSIDERANDO OS EQUIPAMENTOS DO ESTUDO E O VMP MAIS RESTRITIVO IMPOSTO PELA PORTARIA VIGENTE



FONTE: O AUTOR (2016)

TABELA 10 - MAIOR INCERTEZA EXPANDIDA ENTRE OS PADRÕES ANALISADOS

Equipamento	Maior incerteza expandida (para um nível de confiança de 99,73%)
D1	0,11
D2	0,11
C1	0,06
C2	0,04
C3	0,05
P1	0,44

FONTE: O AUTOR (2016)

Considerando um VMP de 0,3 NTU para os equipamentos da marca D, é possível afirmar que uma amostra que apresente um valor menor que 0,19 NTU tem 99,73% de chance de estar em conformidade. Já para os equipamentos da marca C, seria possível fazer a mesma afirmação para amostras menores que 0,25 NTU (em média).

O equipamento da marca P não permite estipular uma faixa de operação. Para que uma amostra determinada por esse equipamento estivesse em conformidade o seu valor precisaria ser menor que -0,14 NTU, o que não é possível já que o conceito de turbidez não permite valores negativos.

Os resultados apresentados pelo equipamento P1 exemplifica a importância do conhecimento da incerteza de medição para a determinação de um mensurado.

O equipamento P1 foi ajustado conforme informações do fabricante. Ele foi construído com base no princípio metodológico recomendado e possui resolução suficiente para determinar a turbidez na faixa de interesse. Porém a incerteza apresentada nas amostras analisadas foi em torno de 0,4 NTU para um nível de confiança de 99,73%. Logo a incerteza da medição extrapola o valor crítico exigido pela portaria vigente. Sendo assim o equipamento P1 não possui capacidade para determinar a turbidez com a confiabilidade necessária na faixa de interesse desse estudo, apesar de apresentar todas as características construtivas para tal e as especificações metrológicas fornecidas pelo fabricante afirmarem que o equipamento possuiria essa capacidade.

A partir das características construtivas (Quadro 3), o processo de calibração e o cálculo da incerteza de medição é possível definir algumas características metrológicas dos equipamentos que auxiliam no momento de julgar a sua aplicabilidade (Tabela 11).

TABELA 11 - CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS DOS EQUIPAMENTOS

Característica metrológica	Unidade	Equipamentos					
		D1	D2	C1	C2	C3	P1
Resolução	NTU	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001
Nível de correlação da curva de calibração ( $r^2$ )	-	0,995	0,997	0,999	1,000	1,000	0,906
Incerteza de medição (para um nível de confiança de 99,73%)	NTU	0,11	0,11	0,06	0,04	0,05	0,44
Repetibilidade	NTU	0,025	0,027	0,017	0,012	0,014	0,018
Reprodutibilidade	NTU	0,023	0,031	0,020	0,011	0,012	0,146
Tendência instrumental	NTU	0,085	0,061	0,033	0,019	0,013	0,244
Incerteza de medição no zero (para um nível de confiança de 95,45%)	NTU	0,073	0,069	0,042	0,028	0,029	0,29

FONTE: O AUTOR (2016)

Com relação às características construtivas informadas pelos fabricantes é importante ressaltar a falta de sistematização na sua apresentação, bem como a ausência de informações complementares que permitam o entendimento pleno da característica apresentada.

Analisando o Quadro 3 percebe-se que não há uma padronização nas características informadas, já que os fabricantes não apresentam toda a gama de características levantadas nos manuais. Os equipamentos da marca C informam a reprodutibilidade e a exatidão, os da marca D informam somente a exatidão e os da marca P já informa a maioria das características mas não apresenta a exatidão.

Via de regra, esses valores são apresentados em termos percentuais e não são informados com base em que valor essa porcentagem foi calculada, além disso, alguns termos, por definição, dependem de maiores informações para seu completo entendimento como por exemplo a definição da condição de reprodutibilidade imposta para o cálculo dessa característica.

Logo, o uso das características expostas nos manuais se torna duvidosa. Sendo assim é recomendável, quando informar as características metrológicas de um equipamento, apresentar informações relativas a sua determinação, como foi feito no item 4.3.2 desse estudo, apresentando valores na unidade de medição do equipamento e se valendo de conceitos definidos em documentos normatizados, como o VIM. A partir desses pressupostos é que foram definidas algumas características que constam na Tabela 11 como a reprodutibilidade, a repetibilidade, a tendência instrumental e a incerteza de medição no zero.

Nesse estudo especificamente é possível ressaltar 3 características que foram fundamentais para avaliar a capacidade dos equipamentos em atender o uso pretendido, a resolução, o nível de correlação da curva de calibração e a incerteza de medição. Para equipamentos que apresentaram essas características dentro esperado ( conforme descrito no item 4) é possível ratificar a sua capacidade analítica em atender os limites vigentes para a turbidez descritos na Portaria 2914/11 do MS, que nesse caso são os equipamentos da marca D e C.

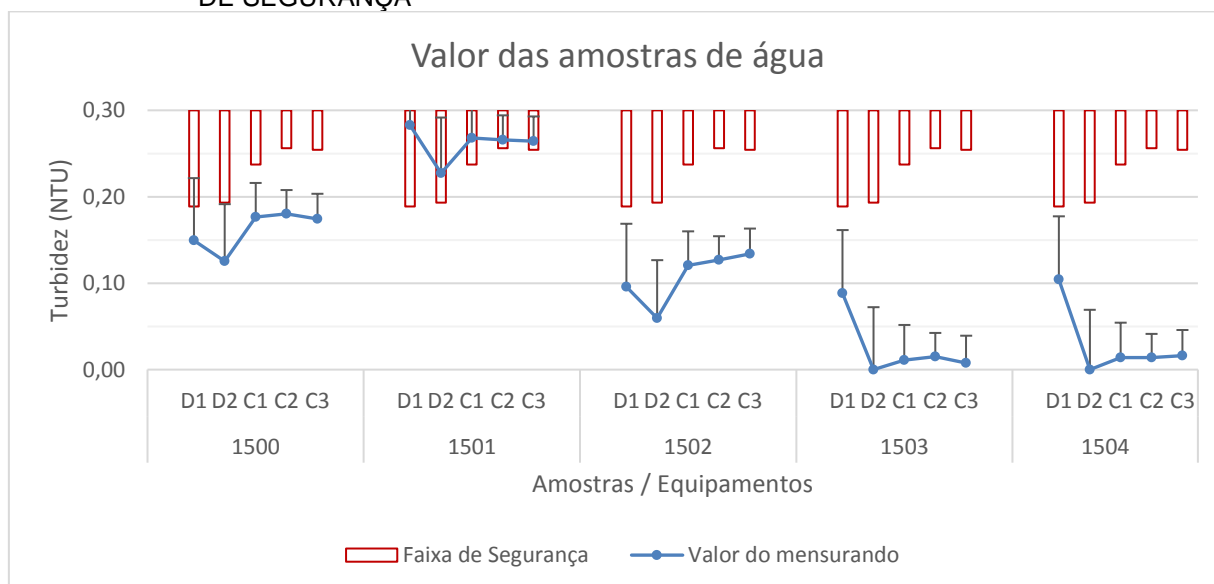
Porém, é importante ressaltar que qualquer alteração no processo de medição poderia invalidar essa afirmação. Modificações e adaptações acarretariam uma nova proposição de um modelo matemático e uma possível alteração na sua incerteza de medição.

Todos os cuidados analíticos precisam ser tomados para que a equação proposta possa ser aplicada. Caso seja utilizado, por exemplo, mais de uma cubeta, isso demandaria o acréscimo de mais uma componente de incerteza devido à variabilidade nas leituras causadas por diferentes cubetas. Caso não seja aplicado o óleo de silicone, é possível um aumento nos valores das incertezas relativas a leitura do mensurando e reprodutibilidade, já que sem o óleo pode ocorrer um aumento da radiação espalhada devido a imperfeições no vidro.

O que se pretende enfatizar é: pequenas alterações no processo de medição podem alterar significativamente a sua incerteza. É possível afirmar que esses equipamentos possuem a capacidade de determinar a turbidez para a água de consumo humano desde que sejam seguidos todos os passos e cuidados colocados neste estudo, a partir do momento que ocorre alguma adaptação, a afirmação acima demandaria novos estudos.

Para afirmar a viabilidade da faixa de operação calculada com base na incerteza de medição construiu-se o gráfico da Figura 29. Nele consta o valor de cada amostra analisada em cada equipamento acompanhado da sua incerteza expandida que está expressa pela barra de erros (foi apresentado somente a parte positiva da incerteza). Também é apresentado a faixa de segurança calculada para cada equipamento expresso pelas barras superiores.

FIGURA 29 - VALOR DAS AMOSTRAS DE ÁGUA POR EQUIPAMENTO E SUA RESPECTIVA FAIXA DE SEGURANÇA



FONTE: O AUTOR (2016)

Analisando esse gráfico é possível assegurar a aplicabilidade da faixa de operação pois, com exceção dos resultados da amostra 1501, as demais amostras apresentaram um valor dentro da faixa estipulada. Com isso é possível confirmar empiricamente que é possível sistemas de tratamento de água operarem numa faixa mais restritiva em relação a turbidez já que atualmente esses sistemas já apresentam valores de turbidez dentro da faixa de operação calculada.

Considerando hipoteticamente que o VMP para a amostra 1501 é de 0,3 NTU, isso leva a pensar em ações para garantir que esse processo de tratamento esteja em conformidade.

Para tanto poderiam ser tomadas ações como: reduzir a turbidez do tratamento, verificar a possibilidade de reduzir a incerteza dos equipamentos de medição ou até de realizar uma avaliação mais detalhada da incerteza da medição para uma possível aprovação do produto pois, como demonstra o gráfico, as medidas realizadas pelos equipamentos D2, C2 e C3, apesar de apresentarem resultados maiores que a faixa de segurança, não extrapolaram o VMP, mesmo considerando a incerteza de medição.

Todas são ações válidas visando a garantia da qualidade do produto, o interessante é que a incerteza fornece uma informação que irá auxiliar para tomar a ação mais viável de acordo com o cenário vigente que provavelmente irá levar em consideração fatos como custos operacionais, investimentos e alterações no processo de medição.

É importante salientar que o valor determinado para amostra 1501 não está fora dos padrões estabelecidos pela portaria 2914/11 MS. O limite de 0,3 NTU é obrigatório para uma situação muito específica, via de regra o limite de operação é 0,5 NTU.

## 5.6 COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS TURBIDÍMETROS

A partir do  $iC_m$  foi possível verificar a compatibilidade metrológica entre os resultados determinados em todos os equipamentos em praticamente todos os

padrões e amostras analisados, as exceções estão descritas na Tabela 12. O  $iC_m$  de cada par de valores está descrito no Apêndice 8.

TABELA 12 - ÍNDICE DE COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS PADRÕES E AMOSTRAS QUE APRESENTARAM ALGUM VALOR NEGATIVO (VALORES EM NTU)

Índice de compatibilidade metrológica													
Mens.	Equip.	D1	D2	C1	C2	C3	Mens.	Equip.	D1	D2	C1	C2	C3
0	D2	0,02	-	-	-	-	0,7	D2	0,07	-	-	-	-
	C1	0,00	0,08	-	-	-		C1	0,05	0,06	-	-	-
	C2	0,00	0,07	0,05	-	-		C2	0,05	0,06	0,04	-	-
	C3	-0,01	0,07	0,05	0,04	-		C3	0,07	0,05	0,03	0,03	-
	P1	0,27	0,24	0,24	0,24	0,24		P1	0,00	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01
0,4	D2	0,06	-	-	-	-	1504	D2	0,00	-	-	-	-
	C1	0,08	0,04	-	-	-		C1	-0,01	0,07	-	-	-
	C2	0,06	0,05	0,04	-	-		C2	-0,01	0,06	0,05	-	-
	C3	0,06	0,05	0,03	0,03	-		C3	-0,01	0,06	0,05	0,04	-
	P1	-0,02	0,01	-0,03	-0,02	-0,01		P1	0,25	0,15	0,15	0,15	0,16

FONTE: O AUTOR (2016)

É viável pressupor que a compatibilidade metrológica entre as determinações realizadas deveria ser afirmada pelo  $iC_m$  em todos os resultados, já que os equipamentos estão analisando o mesmo mensurando. Se isso não ocorreu é por que existe algum fator no processo de medição contribuindo para tal.

Avaliando os mensurandos que apresentaram um  $iC_m$  negativo é perceptível uma irregularidade em dois equipamentos: P1 e D1.

Observando  $iC_m$  dos padrões de 0,4 NTU e 0,7 NTU percebe-se que o equipamento P1 não apresentou compatibilidade metrológica entre a maioria dos resultados com qual ele foi comparado. Conforme visto anteriormente P1 não demonstrou o nível de correlação esperado para a sua curva de calibração, o que já indica uma falha no processo de medição. Logo o  $iC_m$  acaba reafirmando esse fato.

Porém, é interessante comentar que mesmo com a inviabilidade da aplicação do equipamento P1 na determinação da turbidez para a água potável, a partir do momento que se estabeleceu a correção e a incerteza de medição para esse equipamento, somente dois entre dezesseis mensurandos (11 padrões + 5 amostras) não apresentaram uma compatibilidade metrológica, conforme apresentado no Apêndice 8.

Já que nesse momento não está sendo discutido a aplicabilidade do resultado, mas a sua compatibilidade, se essa mesma comparação fosse realizada sem o conhecimento dos efeitos sistemáticos e da incerteza da medição, seria possível afirmar, erroneamente, que o equipamento P1 não apresentou resultados verídicos sobre análises realizadas por ele.

Com isso em mente, o que se pode afirmar sobre esse equipamento é que ele não apresentou o comportamento linear previsto e ofereceu uma incerteza incompatível com o uso pretendido, mas o resultado em si representa a verdade sobre a medição em 87,5% dos casos avaliados.

O que se pretende afirmar é que mesmo o equipamento P1 apresentando falhas no processo de medição, a determinação da incerteza considera esse fato e apresenta um intervalo cujo valor do mensurando deve estar contido.

Considerando agora o  $iC_m$  apresentado para o padrão de 0 NTU e também para a amostra 1504 é afirmado novamente a dificuldade do equipamento D1 em determinar resultados abaixo de 0,1 NTU.

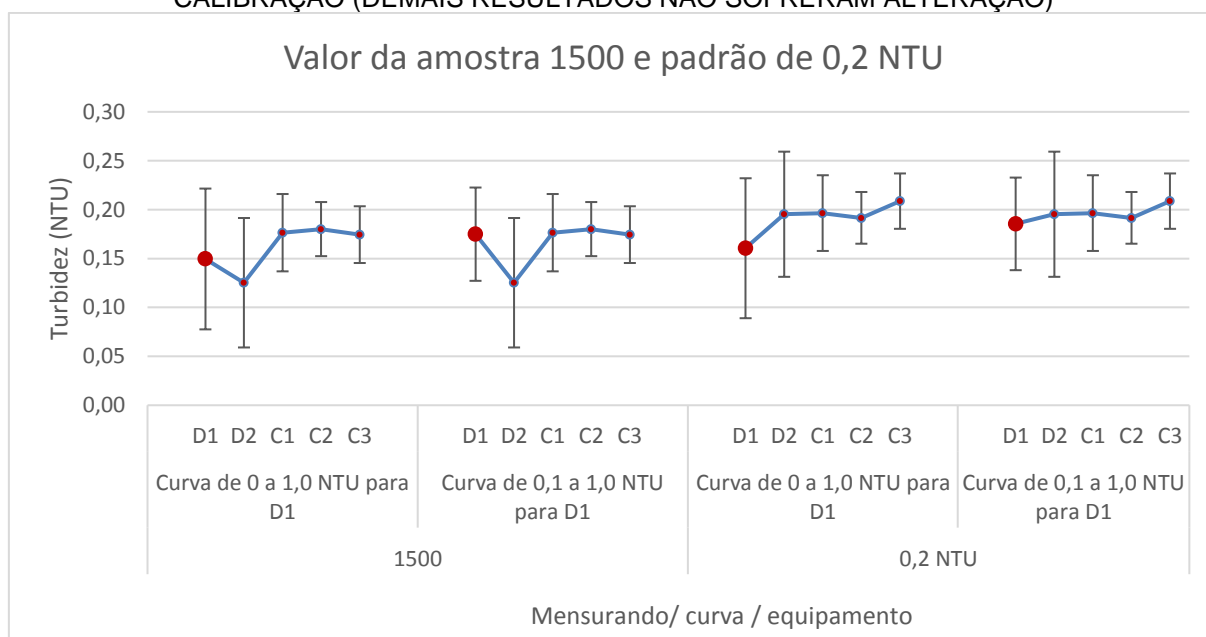
Como já comentado, uma ação possível para reduzir a incerteza de medição do equipamento D1, e também construir uma curva de calibração condizente com as características do equipamento, seria iniciar a curva de calibração em 0,1 NTU.

Para exemplificar o impacto positivo dessa alteração concebeu-se o gráfico da Figura 30, ele apresenta o resultado da amostra 1500 e do padrão 0,2 NTU considerando a curva iniciando no ponto de 0 NTU e também no ponto de 0,1 NTU. O resultado dos demais equipamentos não foram alterados e constam no gráfico a título de comparação.

Nesse gráfico é possível perceber a redução na sua incerteza de medição de aproximadamente de +/- 0,02 NTU, uma alteração nos seus valores de medição que aproxima os seus resultados com os resultados dos equipamentos da marca C e também uma aproximação do resultado de medição do padrão de 0,2 NTU (de 0,16 NTU para 0,19 NTU) do valor de referência desse padrão.

Com isso é possível dizer que os resultados do equipamento D1 são mais precisos e exatos se não for considerado o ponto de 0 NTU durante a construção da sua curva de calibração.

FIGURA 30 - ALTERAÇÕES NO VALOR E INCERTEZA DA AMOSTRA 1500 E PADRÃO DE 0,2 NTU DETERMINADOS NO EQUIPAMENTO D1 CONSIDERANDO MUDANÇAS NA CURVA DE CALIBRAÇÃO (DEMAIS RESULTADOS NÃO SOFRERAM ALTERAÇÃO)



FONTE: O AUTOR (2016)

Contudo, realizando essa modificação na curva de calibração a compatibilidade metrológica também é alterada. Calculando o  $iC_m$  para essa nova condição constata-se que além das incompatibilidades apresentadas na Tabela 12 surgem outras que estão dispostas na Tabela 13.

Logo a alteração da curva de calibração para o equipamento D1 é uma opção que vai depender da função que o equipamento assumir.

Por exemplo, caso haja a necessidade de trabalhar com uma faixa de segurança menor para controlar um determinado processo, essa seria uma ação interessante. Mas se a comparação de resultados entre esse equipamento e outros seja algo recorrente, é possível que os resultados apresentados por D1 não sejam compatíveis com os demais, caso as amostras analisadas apresentarem valores menores que 0,1 NTU.

TABELA 13 - ÍNDICE DE COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DOS PADRÕES E AMOSTRAS QUE APRESENTARAM ALGUM VALOR NEGATIVO (CURVA DE CALIBRAÇÃO DE 0,1 A 1,0 NTU PARA O EQUIPAMENTO D1)

Índice de compatibilidade metrológica (curva de 0,1 a 1,0 NTU para D1)						
Mens.	Equip.	D1	D2	C1	C2	C3
0	D2	-0,03	-	-	-	-
	C1	-0,05	0,08	-	-	-
	C2	-0,05	0,07	0,05	-	-
	C3	-0,06	0,07	0,05	0,04	-
	P1	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
1504	D2	-0,05	-	-	-	-
	C1	-0,05	0,07	-	-	-
	C2	-0,06	0,06	0,05	-	-
	C3	-0,06	0,06	0,05	0,04	-
	P1	0,27	0,15	0,15	0,15	0,16
1503	D2	-0,03	-	-	-	-
	C1	-0,04	0,07	-	-	-
	C2	-0,05	0,06	0,04	-	-
	C3	-0,05	0,07	0,05	0,03	-
	P1	0,21	0,32	0,31	0,30	0,31

FONTE: O AUTOR (2016)

As constatações sobre os equipamentos P1 e D1 pretendem enfatizar que a incerteza aprofunda o conhecimento sobre uma determinada medição. Sua função não é apresentar uma melhor precisão ou exatidão ao resultado, mas sim proporcionar uma informação que auxilia na análise de sua compatibilidade, no julgamento de sua aplicabilidade e na melhoria do processo de medição.

O conceito de compatibilidade metrológica está diretamente ligado ao resultado e não ao equipamento, porém, considerando o caso da turbidez, em que o resultado tem ampla relação com o equipamento que a determina, é aceitável estender esse conceito ao turbidímetro.

Sendo assim pode-se afirmar que: para a aplicação em estudo, os turbidímetros da marca D e C, independente da fonte de emissão da radiação, da norma de construção ou resolução, apresentaram uma incerteza compatível com a sua função e possuem a compatibilidade metrológica necessária para afirmar que seus resultados são similares, ressalvando somente determinações abaixo de 0,1 NTU para o equipamento D1, onde essa afirmativa se torna duvidosa.

O equipamento P1 apresenta compatibilidade metrológica na maioria dos resultados. Isso ocorreu devido à ampla faixa de valores possíveis de se atribuir a medição.

A exposição de seus dados foi realizada para enriquecer a discussão sobre a aplicabilidade e a importância do conhecimento da incerteza de medição, já que, via de regra, não é aceitável dentro de processo de medição controlado, que um equipamento apresente uma incerteza desse porte e um nível de correlação da curva de calibração tão reduzido.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 CONCLUSÕES

A partir da aplicação dos princípios do GUM é possível desmistificar a sua complexidade, tornando seu uso mais acessível e frequente no meio científico e analítico.

O desenvolvimento do cálculo de incerteza possui uma lógica simples, porém no momento da implantação, surgem várias dúvidas que necessitam de pesquisa, raciocínio crítico e conhecimento da medição, nesse sentido ele é desafiador.

A proposição do cálculo de incerteza para turbidez foi efetiva pois contemplou as fontes de incertezas conhecidas, propôs uma forma para a obtenção de cada componente, calculou os coeficientes de sensibilidades necessários, e apresentou um resultado conforme requerido pela NBR ISO/IEC 17025 e Portaria 2914/11 MS, onde o valor da medição deve estar acompanhado da sua incerteza associada e o seu respectivo nível de confiança.

Uma representativa contribuição desse estudo para o meio científico e industrial é apresentar uma maneira para determinar a incerteza desse mensurando. A partir desse cálculo, estudos que se valham da turbidez como parâmetro de decisão e processos que utilizam a turbidez como parâmetro de controle podem ser baseados em resultados com maior confiabilidade analítica.

A disponibilização de uma ferramenta para o cálculo da incerteza dessa grandeza pode auxiliar na determinação da turbidez da água para o consumo humano nos moldes requeridos pelo GUM. A partir dela é possível realizar os cálculos necessários para o processo de calibração dos turbidímetros utilizados nos sistemas de tratamento de água, fornecer um certificado nos moldes requeridos pela NBR ISO/IEC 17025 e estabelecer uma faixa de operação que garanta a conformidade do produto.

Durante o experimento foi percebido que apesar da aparente simplicidade para a realização dessa análise, um bom resultado depende de um alto nível de comprometimento do analista para garantir que os possíveis interferentes foram

considerados e reduzidos em níveis aceitáveis logo, investir no treinamento e capacitação dos analistas envolvidos é de suma importância.

A partir do conhecimento da incerteza da medição se torna viável uma discussão sobre a confiabilidade analítica da análise de turbidez pelo método da nefelometria, já que agora os dados apresentados possuem a credibilidade metrológica necessária.

Levando em consideração a quantidade de equipamentos envolvidos, o número de medições realizadas e os cálculos desenvolvidos acredita-se que o estudo apresentou informações relevantes para avaliar a capacidade dos resultados obtidos em atender a sua função, que é de controlar essa característica da água para o consumo humano afirmando assim a sua segurança sanitária.

Conhecendo a incerteza da medição estabeleceu-se uma faixa de segurança para um sistema de tratamento de água, e isso é que torna a incerteza uma informação valiosa para afirmar a confiabilidade do produto que está em análise.

Considerando o nível de confiança de 99,73% para determinar a incerteza utilizada para definir a faixa de segurança, os equipamentos da marca D apresentaram uma incerteza expandida de  $\pm 0,11$  NTU, já para os da marca C a maior incerteza foi de  $\pm 0,06$  NTU. Com base nesses valores e no resultado das amostras de água foi possível afirmar que esses equipamentos apresentaram as condições necessárias para determinar a turbidez de um sistema de tratamento de água com confiabilidade que o produto requer.

A faixa de segurança restringe a faixa de operação que é determinada a partir de uma necessidade, como no caso da turbidez, a Portaria 2914/11 do MS. Caso essa faixa de operação seja viável, então é possível afirmar que o equipamento está apto para realizar essa análise.

Por exemplo, determinando o valor de uma amostra no equipamento D1 a partir da sua curva de calibração, e ciente que a faixa de segurança para ele é de 0,11 NTU, caso o resultado obtido seja menor que 0,19 NTU, é possível afirmar com 99,73% de confiança que esse resultado é menor que 0,30 NTU, atendendo assim as determinações legais mais restritas para a turbidez. Caso a correção e a incerteza não

sejam consideradas, é plausível supor que, o mesmo o equipamento apresentando um valor de 0,20 NTU, há possibilidade que essa amostra não atenda as exigências da Portaria 2914/11 do MS.

Não há, então, um valor específico de incerteza para afirmar a confiabilidade do resultado. Acontece que conhecendo a incerteza da medição, é possível estabelecer valores para operação de um sistema que garantam que ele está operando dentro da conformidade. Caso a incerteza seja tal que impossibilite estabelecer essas condições, o método ou equipamento não pode ser aplicado nessa função, como é o caso do equipamento P1.

O equipamento da marca P não apresentou uma incerteza expandida condizente com o uso pretendido (+/-0,44 NTU), sendo que os fatores que contribuíram para tanto foi o nível de correlação da curva de calibração abaixo do esperado ( $r^2=0,906$ ) e a incerteza da reprodutibilidade que teve um impacto de 40% em média na incerteza das medições realizadas por esse equipamento.

Apresentar o valor de um mensurando com a sua incerteza associada é apresentar um resultado acompanhado de uma informação que auxilia a determinar a sua compatibilidade metrológica. Devido ao contexto em que está inserida a análise de turbidez, onde se presta um serviço básico para a população e há um controle rígido por parte dos órgãos reguladores, apresentar um resultado nesses moldes fornece um respaldo analítico importante para as empresas de saneamento.

É comum em empresas públicas de saneamento, um parque de equipamentos variado devido a ampla concorrência executada no momento de sua aquisição. Logo, garantir que os resultados apresentados por diferentes equipamentos são compatíveis auxilia nos processos de controle exercidos dentro da própria companhia.

A partir da incerteza de medição demonstrou-se que equipamentos da marca C e D, apresentaram a capacidade em fornecer resultados com a confiabilidade analítica requerida e também que possuem a compatibilidade metrológica necessária para afirmar a similaridade entre os seus resultados, observando somente uma

característica construtiva do equipamento D1, que impossibilita a expressão de resultados abaixo de 0,1 NTU.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

Atualmente, devido ao processo de automação adotado nos sistemas de tratamento de água, é comum a instalação de equipamentos de análise em linha. Apesar desse estudo não ter avaliado turbidímetros dessa natureza, conhecendo os interferentes dessa análise, o seu uso é visto com bons olhos pois reduzem a manipulação da amostra, se valem de somente uma ou nenhuma cubeta, e normalmente possuem sistemas para evitar a formação de bolhas na amostra e o embaçamento da cubeta quando aplicável, reduzindo assim o valor de várias componentes de que influenciam na incerteza de medição. Porém o uso desses equipamentos demanda uma manutenção e verificação frequente, que deve ser realizada por pessoas capacitadas para tanto.

Considerando esses fatos é viável justificar um estudo que avaliasse a incerteza de medição de turbidímetros de processo e também a frequência de manutenção considerando a necessidade de se manter baixos níveis de incerteza.

Esse estudo determinou a incerteza de medição para a turbidez com um alto nível de controle analítico, não variando local, operador, temperatura, entre outros pontos que podem exercer forte influência na incerteza de um resultado. Isso não foi feito pois o intuito era avaliar a possibilidade de se obter resultados em conformidade dentro do rigor estabelecido pelo método.

Devido a frequência exigida por lei e a importância da turbidez num sistema de tratamento de água, ela com certeza é uma análise realizada constantemente, logo é possível pressupor, numa rotina normal de trabalho, o uso de várias cubetas, diferentes analistas, análises em temperaturas bem inferiores a ambiente, entre outras variáveis.

Logo uma avaliação da incerteza de medição da turbidez considerando outras variáveis que podem otimizar sua determinação dentro de uma rotina analítica também é justificável.

## 7 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR ISO/IEC 17025: Competências gerais para laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro, 2005. .

ANDERSON, C. W. Turbidity. In: **National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data**. Reston, VA: USGS, 2005. p. 1–55.

APHA; AWWA; WEF. SMWW 2130: TURBIDITY. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. [s.l: s.n.]

ARANTES, E.; MARTINS, J.; FURUSAWA, H. A.; OTOMO, J. I.; DE, R. R.; OLIVEIRA, C. L. De; ELENA, M.; COTRIM, B.; APARECIDA, M.; PIRES, F. Avaliação de incerteza de medição na determinação de interferentes endócrinos em água superficial por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. In: International Conference on Engineering and Technology Education, Guimarães, Portugal. **Anais...** Guimarães, Portugal: 2014.

BARP, A. M. **Metodologia de avaliação e de gerenciamento da incerteza de sistemas de medição de temperatura**. 2000. Dissertação (Mestrado em Metrologia) - Pós-graduação em Metrologia Científica e Industrial Metodologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

BARTER, P. J.; DEAS, T. Comparison of portable nephelometric turbidimeters on natural waters and effluents. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 37, n. 3, p. 485–492, 2003.

BAZILIO, F. S.; BOMFIM, M. V. J.; DE ALMEIDA, R. J.; DE MELLO PEREIRA ABRANTES, S. Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de  $\epsilon$ -caprolactama com determinação por cg-dic. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1664–1667, 2012.

BERNARDES, A. T.; DOS SANTOS, M. C. H.; DOS SANTOS, L. A. S.; ROCHA, G. M.; DE FREITAS SILVA, A. V.; CARDOSO, C. A.; ALVES, L. e S.; SANTOS, M. C. H. dos. A proposta do INMETRO para a disseminação da metrologia e avaliação da conformidade na graduação em engenharia nas modalidades presencial e EAD. In: Cobenge2011, Blumenau. **Anais...** Blumenau: out. 2011.

BUCHMANN, J. H.; SARKIS, J. E. de S. O conceito de incerteza aplicado aos processos de medição associados à preparação de uma solução de referência para calibração. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 111–116, 2002.

CASTAÑO, J. A.; HIGUITA, J. C. Using turbidity for designing water networks. **Journal of environmental management**, v. 172, p. 129–135, 28 fev. 2016.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716300688>>. Acesso em: 7 mar. 2016.

CHEN, A.; CHEN, C. Comparison of GUM and Monte Carlo methods for evaluating measurement uncertainty of perspiration measurement systems. **Measurement**, v. 87, p. 27–37, jun. 2016. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224116001627>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

CHENG, W. P.; CHEN, P. H.; YU, R. F.; HSIEH, Y. J.; HUANG, Y. W. Comparing floc strength using a turbidimeter. **International Journal of Mineral Processing**, v. 100, n. 3-4, p. 142–148, set. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030175161100072X>>. Acesso em: 25 maio. 2016.

DE LA CRUZ, M. H. C.; RODRIGUES, J. M.; COUTO, P. R. G.; DA CUNHA, V. S. Estimativa da incerteza de medição em análise cromatográfica: abordagem sobre a quantificação de carbamato de etila em cachaça. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1578–1584, set. 2010.

DOS SANTOS, E. L. S.; FONTES, R. M.; MARTINS, M. A. F.; LIMA, R. Avaliação da incerteza de medição em um analisador de umidade de gás natural usando os métodos GUM e GUM S1. In: 8º Congresso Brasileiro de Metrologia, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: dez. 2015.

ELLISON, S. L. R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. **Guia EURACHEM/CITAC Determinando a Incerteza na Medição Analítica**, 2002. . Disponível em: <<http://allchemistry.iq.usp.br/pub/metabolizando/Beta021115.pdf>>.

ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. **EURACHEM / CITAC Guide CG 4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 2012. .

EMPRESA C. **Manual de operação do equipamento C1**, 1998a. .

EMPRESA C. **Manual de operação do equipamento C3**, 1998b. .

EMPRESA C. **Manual de operação do equipamento C2**, 2012. .

EMPRESA D. **Manual de operação do equipamento D1**, 2002. .

EMPRESA D. **Manual de operação do equipamento D2**, 2009. .

EMPRESA P. **Manual de operação do equipamento P1**, 2014. .

EPA. **Long Term 1 Enhanced Surface Water Treatment Rule Turbidity Provisions**, ago. 2004. . Disponível em:

<<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=30005ZHV.txt>>. Acesso em: 16 fev. 2016.

EURACHEM. **Seleção, uso e interpretação de programas de ensaios de proficiência (EP) por laboratórios**, 2000. . Disponível em:

<<http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/laboratorios.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2015.

FRANCO, R. M. B. Protozoários de veiculação hídrica: relevância em saúde pública. **Rev Panam Infectol**, v. 9, n. 4, p. 36–43, 2007.

HACH COMPANY. **Manual de operação do turbidímetro 2100p**. Loveland, CO:

Hach Company, 1998.

HACH COMPANY. **Calibration methods for low-level turbidimeter measurement**, mar. 2013. . Disponível em: <<http://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?id=7639984722>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

HELLER, L.; BASTOS, R. K. X.; VIEIRA, M. B. C. M.; BEVILACQUA, P. D.; BRITO, L. L. A. De; MOTA, S. M. M.; OLIVEIRA, A. A.; MACHADO, P. M.; SALVADOR, D. P.; CARDOSO, A. B.; DE BRITO, L. L. A.; MOTA, S. M. M.; OLIVEIRA, A. A.; MACHADO, P. M.; SALVADOR, D. P.; CARDOSO, A. B. Oocistos de *Cryptosporidium* e cistos de *Giardia*: circulação no ambiente e riscos à saúde humana. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 13, n. 2, p. 79–92, nov. 2004.

HEYDORN, K. Metrological compatibility—a key issue in future accreditation. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 15, n. 11, p. 643–645, 3 nov. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00769-010-0691-8>>. Acesso em: 14 set. 2016.

IMAI, H. Expanding needs for metrological traceability and measurement uncertainty. **Measurement**, v. 46, n. 8, p. 2942–2945, out. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224113001577>>. Acesso em: 7 mar. 2016.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-027: Orientação para a acreditação de laboratórios na área de volume**, 2011. .

INMETRO. **Vocabulário internacional de metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (vim2012)**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. v. 1

INMETRO. **NIT-DICLA-021:2013 - Expressão da Incerteza de Medição por Laboratórios de Calibração**. Rio de Janeiro, 2013. .

ISO. **ISO 7027: Water Quality - Determination of Turbidity**, Genebra, 1999. .

JCGM. **JCGM 100:2008 Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição**. [s.l: s.n.].

JCGM. **JCGM 104:2009 Avaliação de dados de medição — Uma introdução ao “Guia para a expressão de incerteza em medição” e documentos correlatos**, Genebra, set. 2012. . Disponível em: <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/#gum>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

JERÔNIMO, M. **Validação e cálculo da incerteza de métodos clássicos: titulométricos e espectrofotométricos utilizados na determinação de ácido ascórbico**. 2012. Tese (Doutora em Alimentos e Nutrição), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

JORNADA, D. H. Da. **Implantação de um guia orientativo de incerteza de medição para avaliadores de laboratório da rede metrológica rs**. 2009. Dissertação (Mestre em Engenharia da Produção), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KACKER, R.; SOMMER, K.-D.; KESSEL, R. Evolution of modern approaches to express uncertainty in measurement. **Metrologia**, v. 44, n. 6, p. 513–529, 2007.

LIMA JUNIOR, P.; SILVEIRA, F. L. da; JUNIOR, P. L.; DA SILVEIRA, F. L. Sobre as incertezas do tipo A e B e sua propagação sem derivadas: Uma contribuição para a incorporação da metrologia contemporânea aos laboratórios de física básica superior. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, n. 2, p. 1–6, mar. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172011000200004>>. Acesso em: 27 dez. 2015.

LIMA, E. D. C.; STAMFORD, T. L. M. Cryptosporidium spp . no ambiente aquático : aspectos relevantes da disseminação e diagnóstico. **Ciência Saude coletiva**, v. 8, n. 3, p. 791–800, 2003.

LIPTÁK, B. G.; BRODGESELL, A. Turbidity, Sludge, and Suspended Solids. In: **Instrument Engineers' Handbook, Fourth Edition, Volume One: Process Measurement and Analysis**. [s.l.] CRC Press, 2003. p. 1680–1686.

MARTINS, M. A. F.; KALID, R.; NERY, G. A.; TEIXEIRA, L. A.; GONCALVES, G. A. A. Comparação entre os métodos linear e não linear para a avaliação da incerteza de medição. **Revista Controle & Automação**, v. 21, n. 6, p. 557–576, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-17592010000600002>>. Acesso em: 27 dez. 2015.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 2914 DE 12 de Dezembro de 2011. **Diário Oficial [da] da República Federativa do Brasil**, v. 239, p. 192, 17 dez. 2011.

OECD; WHO. Assessing Microbial Safety of Drinking Water. **Journal of Applied Microbiology**, v. 85, p. 295, 2002.

OMAR, A. F.; JAFRI, M. Z. M. **Optical system in measurement of water turbidity**. Pulau Pinang: Penerbit USM, 2013.

PEREIRA DE OLIVEIRA, O.; DE BOLLE, W.; ALONSO, A.; RICHTER, S.; WELLUM, R.; PONZEVERA, E.; SARKIS, J. E. S.; KESSEL, R. Demonstrating the metrological compatibility of uranium isotope amount ratio measurement results obtained by GSMS, TIMS and MC-ICPMS techniques. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 291, n. 1-2, p. 48–54, mar. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387380610000229>>. Acesso em: 12 set. 2016.

PETUS, C.; CHUST, G.; GOHIN, F.; DOXARAN, D.; FROIDEFOND, J.-M.; SAGARMINAGA, Y. Estimating turbidity and total suspended matter in the Adour River plume (South Bay of Biscay) using MODIS 250-m imagery. **Continental Shelf Research**, v. 30, n. 5, p. 379–392, mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434309003689>>. Acesso em: 15 maio. 2016.

POSSETTI, G. R. C. **Sensores em fibra optica para avaliação de combustíveis líquidos**. 2013. Tese (Doutor em Ciências), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/handle/1/514>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Metrological evaluation of optical fiber grating-based sensors: An approach towards the standardization. **Journal of Lightwave Technology**, v. 30, n. 8, p. 1042–1052, 2012.

REDE METROLOGICA. **Rm 68 – incerteza de medição: guia prático do avaliador de laboratórios**, abr. 2013. . Disponível em: <[http://www.redemetrologica.com.br/ftp/dados/rec/DOC\\_53.pdf](http://www.redemetrologica.com.br/ftp/dados/rec/DOC_53.pdf)>. Acesso em: 29 dez. 2015.

RODRIGUES, J. R.; CAMPOS, A. N.; MATEUS, C. F. R.; SUTÉRIO, R. Identificação das principais componentes de incertezas de calibração de acelerômetro piezoelétrico pelo método da comparação : Uma revisão atual. In: VI SBEIN – Simpósio Brasileiro de Engenharia Inercial, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 23 out. 2010. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/253651233\\_Identificacao\\_das\\_principais\\_componentes\\_de\\_incertezas\\_de\\_calibracao\\_de\\_acelerometro\\_piezoelétrico\\_pelo\\_método\\_da\\_comparacao\\_Uma\\_revisao\\_atual](https://www.researchgate.net/publication/253651233_Identificacao_das_principais_componentes_de_incertezas_de_calibracao_de_acelerometro_piezoelétrico_pelo_método_da_comparacao_Uma_revisao_atual)>. Acesso em: 3 fev. 2016.

SADAR, M. **Turbidity standards**: Technical Information Series--Booklet n° 12. Loveland, maio 2003. .

SADAR, M. J. **Turbidity Science**: Technical informations series Booklet n°. 11. Loveland, 1998. .

UENO, M.; TAKEUCHI, S.; SAMNIENG, P.; MORISHIMA, S.; SHINADA, K.; KAWAGUCHI, Y. Turbidity of mouthrinsed water as a screening index for oral malodor. **Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology**, v. 116, n. 2, p. 203–9, ago. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212440313002186>>. Acesso em: 25 maio. 2016.

VUOLO, J. H. Avaliação e expressão de Incerteza em medição. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 3, p. 350–358, dez. 1999. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Avalia??o+e+Express??o+de+Incerteza+em+Medi??o#0>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**, maio 2011. . Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/dwq-guidelines-4/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/)>. Acesso em: 29 dez. 2015.

## 8 GLOSSÁRIO

Os termos descritos nesse glossário foram extraídos do VIM (INMETRO, 2012).

1. Ajuste dum sistema de medição: Conjunto de operações efetuadas num sistema de medição, de modo que ele forneça indicações prescritas correspondentes a determinados valores duma grandeza a ser medida.
2. Avaliação do Tipo A da incerteza de medição: Avaliação duma componente da incerteza de medição por uma análise estatística dos valores medidos, obtidos sob condições definidas de medição.
3. Avaliação do Tipo B da incerteza de medição: Avaliação duma componente da incerteza de medição determinada por meios diferentes daquele adotado para uma avaliação do Tipo A da incerteza de medição.
4. Calibração: 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.
5. Compatibilidade metrológica: Propriedade dum conjunto de resultados de medição correspondentes a um mensurando especificado, tal que o valor absoluto da diferença entre os valores medidos de todos os pares de resultados de medição é menor que um certo múltiplo escolhido da incerteza-padrão desta diferença.
6. Condição de repetibilidade de medição: Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.
7. Condição de reprodutibilidade de medição: Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares.
8. Correção: Compensação dum efeito sistemático estimado.

9. Exatidão de medição: Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro dum mensurando.
10. Fator de abrangência: Número maior do que um pelo qual uma incerteza-padrão combinada é multiplicada para se obter uma incerteza de medição expandida.
11. Grandeza: Propriedade dum fenômeno dum corpo ou duma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma dum número e duma referência.
12. Incerteza de medição expandida: Produto duma incerteza-padrão combinada por um fator maior do que o número um.
13. Incerteza de medição: Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas.
14. Incerteza de medição no zero: Incerteza de medição quando o valor medido especificado é zero.
15. Incerteza-padrão combinada: Incerteza-padrão obtida ao se utilizarem incertezas-padrão individuais associadas às grandezas de entrada num modelo de medição.
16. Incerteza-padrão: Incerteza de medição expressa na forma dum desvio-padrão.
17. Mensurando: Grandeza que se pretende medir.
18. Precisão de medição: Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas.
19. Repetibilidade de medição: Precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade.
20. Reprodutibilidade de medição: Precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade.
21. Tendência instrumental: Diferença entre a média de repetidas indicações e um valor de referência

## 9 APÊNDICES

### APÊNDICE 1 – MÉDIA DA LEITURA DOS PADRÕES COM A RESPECTIVA INCERTEZA PADRÃO E INCERTEZA PADRÃO DA REPRODUTIBILIDADE (VALORES EM NTU)

**continua**

Padrão	Equip.	Leitura do mensurando						u <sub>ix</sub> da reprodutibilidade
		Dia 1		Dia 2		Dia 3		
		Média	u <sub>ix</sub>	Média	u <sub>ix</sub>	Média	u <sub>ix</sub>	
0,00	D1	0,11	0,0000	0,11	0,0018	0,12	0,0027	0,0011
	D2	0,02	0,0000	0,03	0,0013	0,06	0,0022	0,0029
	C1	0,05	0,0017	0,05	0,0020	0,06	0,0056	0,0025
	C2	0,05	0,0010	0,04	0,0000	0,04	0,0030	0,0015
	C3	0,046	0,0003	0,045	0,0003	0,055	0,0003	0,0009
	P1	0,222	0,0014	0,062	0,0017	0,894	0,0017	0,0669
0,10	D1	0,12	0,0053	0,13	0,0022	0,12	0,0021	0,0021
	D2	0,22	0,0134	0,14	0,0013	0,18	0,0020	0,0074
	C1	0,15	0,0036	0,16	0,0017	0,16	0,0042	0,0019
	C2	0,14	0,0016	0,16	0,0056	0,14	0,0013	0,0022
	C3	0,154	0,0015	0,136	0,0005	0,148	0,0019	0,0016
	P1	0,539	0,0019	0,616	0,0091	0,792	0,0051	0,0200
0,20	D1	0,17	0,0025	0,21	0,0020	0,20	0,0015	0,0032
	D2	0,25	0,0020	0,22	0,0010	0,22	0,0016	0,0027
	C1	0,24	0,0022	0,25	0,0016	0,26	0,0031	0,0016
	C2	0,23	0,0028	0,23	0,0010	0,24	0,0018	0,0013
	C3	0,244	0,0011	0,231	0,0019	0,251	0,0006	0,0017
	P1	0,817	0,0040	1,169	0,0048	1,772	0,0020	0,0732
0,30	D1	0,27	0,0015	0,30	0,0030	0,30	0,0027	0,0035
	D2	0,36	0,0015	0,34	0,0017	0,33	0,0028	0,0030
	C1	0,37	0,0015	0,34	0,0021	0,37	0,0045	0,0031
	C2	0,34	0,0026	0,34	0,0020	0,36	0,0037	0,0022
	C3	0,318	0,0017	0,321	0,0005	0,338	0,0008	0,0017
	P1	0,505	0,0021	0,859	0,0017	0,422	0,0024	0,0353
0,40	D1	0,36	0,0043	0,39	0,0022	0,39	0,0029	0,0037
	D2	0,46	0,0021	0,39	0,0015	0,42	0,0037	0,0055
	C1	0,43	0,0017	0,46	0,0048	0,45	0,0031	0,0031
	C2	0,43	0,0030	0,42	0,0036	0,44	0,0013	0,0020
	C3	0,420	0,0013	0,405	0,0012	0,446	0,0017	0,0032
	P1	1,408	0,0020	1,205	0,0014	1,867	0,0049	0,0514
0,50	D1	0,45	0,0034	0,45	0,0031	0,49	0,0025	0,0040
	D2	0,53	0,0022	0,50	0,0020	0,52	0,0015	0,0021
	C1	0,53	0,0033	0,54	0,0030	0,57	0,0031	0,0035
	C2	0,54	0,0037	0,53	0,0061	0,57	0,0059	0,0044
	C3	0,508	0,0022	0,501	0,0012	0,549	0,0012	0,0040
	P1	0,844	0,0057	0,958	0,0034	1,578	0,0017	0,0599
0,60	D1	0,52	0,0027	0,54	0,0016	0,57	0,0031	0,0040
	D2	0,62	0,0016	0,58	0,0018	0,60	0,0016	0,0034
	C1	0,64	0,0023	0,62	0,0049	0,68	0,0030	0,0047
	C2	0,61	0,0031	0,62	0,0030	0,65	0,0021	0,0038
	C3	0,604	0,0028	0,587	0,0026	0,619	0,0010	0,0028
	P1	1,440	0,0049	1,427	0,0013	1,319	0,0037	0,0103

APÊNDICE 1 – MÉDIA DA LEITURA DOS PADRÕES COM A RESPECTIVA INCERTEZA PADRÃO E INCERTEZA PADRÃO DA REPRODUTIBILIDADE (VALORES EM NTU)

Padrão	Equip.	Leitura do mensurando						conclusão $u_{ix}$ da reprodutibilidade
		Dia 1		Dia 2		Dia 3		
		Média	$u_{ix}$	Média	$u_{ix}$	Média	$u_{ix}$	
0,70	D1	0,60	0,0041	0,62	0,0037	0,71	0,0039	0,0090
	D2	0,72	0,0022	0,66	0,0033	0,78	0,0021	0,0092
	C1	0,73	0,0034	0,71	0,0035	0,80	0,0037	0,0078
	C2	0,72	0,0040	0,71	0,0036	0,76	0,0036	0,0049
	C3	0,679	0,0018	0,680	0,0009	0,749	0,0012	0,0061
	P1	1,050	0,0040	1,271	0,0072	1,450	0,0026	0,0305
0,80	D1	0,69	0,0022	0,73	0,0030	0,83	0,0125	0,0115
	D2	0,83	0,0027	0,77	0,0059	0,81	0,0026	0,0050
	C1	0,81	0,0052	0,82	0,0030	0,86	0,0084	0,0049
	C2	0,80	0,0031	0,81	0,0020	0,86	0,0036	0,0049
	C3	0,789	0,0068	0,779	0,0034	0,826	0,0018	0,0045
	P1	1,767	0,0050	0,915	0,0073	1,338	0,0024	0,0647
0,90	D1	0,78	0,0030	0,81	0,0028	0,86	0,0025	0,0059
	D2	0,91	0,0017	0,86	0,0020	1,06	0,0073	0,0157
	C1	0,90	0,0051	0,93	0,0075	1,02	0,0075	0,0100
	C2	0,90	0,0047	0,92	0,0047	0,96	0,0016	0,0053
	C3	0,861	0,0024	0,870	0,0019	0,895	0,0010	0,0028
	P1	1,725	0,0038	1,207	0,0036	1,189	0,0023	0,0461
1,00	D1	0,88	0,0025	0,91	0,0031	0,94	0,0022	0,0049
	D2	1,01	0,0035	0,94	0,0029	0,99	0,0026	0,0058
	C1	1,01	0,0031	1,02	0,0043	1,04	0,0053	0,0038
	C2	1,02	0,0049	1,02	0,0027	1,05	0,0037	0,0036
	C3	0,973	0,0038	0,973	0,0014	0,994	0,0010	0,0023
	P1	2,234	0,0045	1,684	0,0028	1,923	0,0012	0,0418

FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 2 - INCERTEZA COMBINADA DA DILUIÇÃO DO PADRÃO E SUAS RESPECTIVAS FONTES DE INCERTEZA

Concentração do padrão (NTU)	$u_c$ da diluição do padrão (NTU)	$u_i$ das grandezas de entrada		
		Padrão Mãe	Pipeta	Balão Volumétrico
0,10	0,00077	0,038 NTU	0,0022 ml	0,0065 ml
0,20	0,0015			
0,30	0,0023			
0,40	0,0031			
0,50	0,0038			
0,60	0,0046			
0,70	0,0054			
0,80	0,0061			
0,90	0,0069			
1,00	0,0077			

FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 3 - MÉDIA DA LEITURA DAS AMOSTRAS COM A RESPECTIVA INCERTEZA PADRÃO  
(VALORES EM NTU)

Amostra	Equipamento	Leitura do mensurando	$u_{ix}$
1500	D1	0,16	0,0033
	D2	0,19	0,0031
	C1	0,23	0,0034
	C2	0,22	0,0042
	C3	0,212	0,0006
	P1	0,141	0,0023
1501	D1	0,27	0,0036
	D2	0,28	0,0036
	C1	0,31	0,0042
	C2	0,30	0,0057
	C3	0,294	0,0011
	P1	0,865	0,0014
1502	D1	0,12	0,0023
	D2	0,12	0,0016
	C1	0,17	0,0013
	C2	0,17	0,0035
	C3	0,175	0,0016
	P1	0,104	0,0226
1503	D1	0,11	0,0015
	D2	0,03	0,0100
	C1	0,07	0,0033
	C2	0,06	0,0013
	C3	0,061	0,0046
	P1	0,024	0,0044
1504	D1	0,13	0,0034
	D2	0,02	0,0000
	C1	0,07	0,0010
	C2	0,06	0,0010
	C3	0,068	0,0012
	P1	0,392	0,0389

FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 4 – LEITURA E VALOR DO MENSURANDO PARA OS PADRÕES CONFORME O GUM,  
PARA UM NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95,45%

continua

Padrão	Equipamento	Leitura do mensurando	Valor do mensurando	U	k
0,00	D1	0,11	0,08	0,07	2,00
	D2	0,02	0,00	0,07	2,01
	C1	0,05	0,00	0,04	2,01
	C2	0,05	0,00	0,03	2,01
	C3	0,046	0,00	0,03	2,01
	P1	0,222	0,058	0,29	2,00
0,10	D1	0,12	0,10	0,07	2,00
	D2	0,22	0,16	0,07	2,02
	C1	0,15	0,10	0,04	2,01
	C2	0,14	0,10	0,03	2,02
	C3	0,154	0,110	0,03	2,01
	P1	0,539	0,210	0,26	2,00
0,20	D1	0,17	0,16	0,07	2,01
	D2	0,25	0,20	0,06	2,01
	C1	0,24	0,20	0,04	2,01
	C2	0,23	0,19	0,03	2,01
	C3	0,244	0,209	0,03	2,02
	P1	0,817	0,344	0,23	2,00
0,30	D1	0,27	0,28	0,07	2,01
	D2	0,36	0,31	0,06	2,02
	C1	0,37	0,33	0,04	2,01
	C2	0,34	0,31	0,03	2,02
	C3	0,318	0,290	0,03	2,02
	P1	0,505	0,194	0,26	2,00
0,40	D1	0,36	0,39	0,07	2,01
	D2	0,46	0,42	0,06	2,02
	C1	0,43	0,39	0,04	2,01
	C2	0,43	0,40	0,03	2,02
	C3	0,420	0,402	0,03	2,02
	P1	1,408	0,628	0,21	2,00
0,50	D1	0,45	0,50	0,06	2,01
	D2	0,53	0,49	0,06	2,02
	C1	0,53	0,50	0,04	2,01
	C2	0,54	0,52	0,03	2,03
	C3	0,508	0,499	0,03	2,02
	P1	0,844	0,357	0,23	2,00
0,60	D1	0,52	0,58	0,06	2,01
	D2	0,62	0,59	0,06	2,02
	C1	0,64	0,61	0,04	2,01
	C2	0,61	0,59	0,02	2,02
	C3	0,604	0,604	0,03	2,02
	P1	1,440	0,644	0,21	2,00
0,70	D1	0,60	0,68	0,06	2,01
	D2	0,72	0,70	0,06	2,02
	C1	0,73	0,70	0,04	2,01
	C2	0,72	0,70	0,02	2,02
	C3	0,679	0,687	0,03	2,02
	P1	1,050	0,456	0,22	2,00

APÊNDICE 4 – LEITURA E VALOR DO MENSURANDO PARA OS PADRÕES CONFORME O GUM,  
PARA UM NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95,45%

Padrão	Equipamento	Leitura do mensurando	Valor do mensurando	conclusão	
				U	k
0,80	D1	0,69	0,80	0,07	2,02
	D2	0,83	0,80	0,06	2,02
	C1	0,81	0,80	0,04	2,02
	C2	0,80	0,79	0,02	2,02
	C3	0,789	0,808	0,03	2,03
	P1	1,767	0,801	0,22	2,00
0,90	D1	0,78	0,91	0,06	2,01
	D2	0,91	0,89	0,06	2,03
	C1	0,90	0,89	0,04	2,02
	C2	0,90	0,89	0,02	2,03
	C3	0,861	0,886	0,03	2,02
	P1	1,725	0,781	0,22	2,00
1,00	D1	0,88	1,03	0,06	2,01
	D2	1,01	1,00	0,05	2,03
	C1	1,01	1,00	0,04	2,02
	C2	1,02	1,01	0,02	2,03
	C3	0,973	1,010	0,03	2,02
	P1	2,234	1,026	0,25	2,00

FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 5 – LEITURA E VALOR DO MENSURANDO PARA AS AMOSTRAS CONFORME O GUM,  
PARA UM NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95,45%

Amostra	Equipamento	Leitura do mensurando	Valor do mensurando	U	k
1500	D1	0,16	0,15	0,072	2,01
	D2	0,19	0,13	0,066	2,01
	C1	0,23	0,18	0,040	2,02
	C2	0,22	0,18	0,028	2,02
	C3	0,212	0,174	0,029	2,02
	P1	0,141	0,019	0,30	2,01
1501	D1	0,27	0,28	0,069	2,01
	D2	0,28	0,23	0,065	2,02
	C1	0,31	0,27	0,039	2,02
	C2	0,30	0,27	0,028	2,02
	C3	0,294	0,264	0,029	2,03
	P1	0,865	0,367	0,23	2,01
1502	D1	0,12	0,10	0,073	2,00
	D2	0,12	0,06	0,067	2,01
	C1	0,17	0,12	0,039	2,02
	C2	0,17	0,13	0,027	2,02
	C3	0,175	0,134	0,029	2,02
	P1	0,104	0,001	0,31	2,00
1053	D1	0,11	0,09	0,073	2,00
	D2	0,03	0,00	0,072	2,01
	C1	0,07	0,01	0,041	2,02
	C2	0,06	0,02	0,027	2,02
	C3	0,061	0,008	0,031	2,02
	P1	0,024	0,000	0,32	2,00
1504	D1	0,13	0,10	0,073	2,00
	D2	0,02	0,00	0,069	2,01
	C1	0,07	0,01	0,040	2,02
	C2	0,06	0,01	0,027	2,02
	C3	0,068	0,016	0,030	2,02
	P1	0,392	0,139	0,28	2,01

FONTE: O AUTOR (2016)

## APÊNDICE 6 – ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES

continua

Padrão	Equipamento	U <sub>ij</sub>					
		Diluição do Padrão	Resolução	Curva	Leitura do Padrão	Reprodutibilidade	Leitura do mensurando
0	D1	9%	4%	46%	18%	17%	5%
	D2	1%	5%	43%	22%	25%	4%
	C1	13%	6%	28%	18%	22%	13%
	C2	12%	9%	31%	20%	17%	10%
	C3	21%	1%	32%	24%	21%	1%
	P1	0%	0%	60%	4%	35%	0%
0,1	D1	9%	4%	44%	18%	16%	9%
	D2	1%	4%	34%	19%	22%	20%
	C1	14%	6%	28%	19%	23%	10%
	C2	12%	9%	27%	19%	16%	18%
	C3	20%	1%	29%	23%	20%	7%
	P1	0%	0%	55%	5%	38%	2%
0,2	D1	9%	4%	46%	19%	17%	5%
	D2	1%	5%	41%	23%	27%	4%
	C1	14%	7%	28%	20%	24%	8%
	C2	13%	10%	29%	21%	18%	10%
	C3	21%	1%	28%	23%	20%	7%
	P1	0%	0%	51%	5%	41%	1%
0,3	D1	9%	4%	44%	19%	18%	6%
	D2	1%	5%	39%	23%	27%	5%
	C1	14%	7%	26%	19%	23%	11%
	C2	13%	10%	27%	20%	17%	13%
	C3	21%	1%	28%	23%	21%	6%
	P1	0%	0%	56%	5%	38%	1%
0,4	D1	9%	4%	42%	19%	18%	8%
	D2	1%	5%	37%	23%	27%	7%
	C1	14%	7%	25%	19%	23%	12%
	C2	13%	10%	26%	21%	18%	13%
	C3	21%	1%	27%	24%	21%	6%
	P1	0%	0%	47%	6%	45%	1%
0,5	D1	10%	5%	41%	20%	18%	7%
	D2	1%	5%	37%	24%	28%	4%
	C1	15%	7%	25%	21%	24%	8%
	C2	12%	9%	23%	19%	17%	20%
	C3	21%	1%	25%	24%	21%	8%
	P1	0%	0%	51%	5%	42%	2%
0,6	D1	10%	5%	41%	20%	19%	6%
	D2	1%	5%	36%	25%	29%	4%
	C1	14%	7%	23%	20%	24%	12%
	C2	13%	10%	25%	22%	19%	12%
	C3	21%	1%	24%	23%	21%	10%
	P1	0%	0%	47%	6%	45%	1%

## APÊNDICE 6 – ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DOS PADRÕES

**conclusão**

Padrão	Equipamento	U <sub>iy</sub>					
		Diluição do Padrão	Resolução	Curva	Leitura do Padrão	Reprodutibilidade	Leitura do mensurand o
0,7	D1	10%	5%	39%	20%	19%	8%
	D2	1%	5%	34%	25%	29%	6%
	C1	15%	7%	23%	21%	25%	10%
	C2	13%	10%	23%	21%	18%	14%
	C3	22%	1%	24%	24%	22%	7%
	P1	0%	0%	48%	5%	43%	2%
0,8	D1	9%	4%	32%	18%	16%	21%
	D2	1%	5%	31%	24%	28%	11%
	C1	14%	6%	19%	19%	22%	20%
	C2	14%	10%	23%	22%	19%	13%
	C3	18%	1%	19%	21%	18%	23%
	P1	0%	0%	48%	5%	44%	2%
0,9	D1	10%	5%	37%	21%	20%	6%
	D2	1%	5%	29%	23%	27%	14%
	C1	14%	7%	19%	19%	23%	18%
	C2	13%	10%	21%	21%	18%	17%
	C3	22%	1%	22%	24%	22%	9%
	P1	0%	0%	48%	6%	45%	1%
1	D1	11%	5%	36%	22%	20%	7%
	D2	1%	5%	30%	26%	30%	7%
	C1	15%	7%	19%	21%	24%	14%
	C2	13%	10%	20%	21%	18%	18%
	C3	21%	1%	20%	23%	21%	14%
	P1	0%	0%	54%	5%	39%	1%

FONTE: O AUTOR (2016)

## APÊNDICE 7 - ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE INCERTEZA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Amostra	Equipamento	u <sub>iy</sub>					
		Diluição do Padrão	Resolução	Curva	Leitura do Padrão	Reprodutibilidade	Leitura do mensurando
1500	D1	9%	4%	45%	18%	17%	6%
	D2	1%	5%	40%	23%	26%	5%
	C1	14%	7%	28%	20%	23%	8%
	C2	12%	9%	28%	20%	17%	14%
	C3	21%	1%	29%	26%	21%	2%
	P1	0%	0%	62%	2%	35%	1%
1501	D1	9%	4%	44%	19%	17%	7%
	D2	1%	5%	39%	23%	26%	6%
	C1	14%	7%	26%	20%	23%	10%
	C2	12%	9%	26%	20%	16%	18%
	C3	21%	1%	28%	25%	21%	4%
	P1	0%	0%	53%	3%	44%	0%
1502	D1	9%	4%	47%	19%	17%	4%
	D2	1%	5%	42%	23%	26%	3%
	C1	15%	7%	30%	21%	24%	3%
	C2	12%	9%	29%	21%	17%	12%
	C3	20%	1%	29%	25%	20%	6%
	P1	0%	0%	60%	2%	33%	5%
1503	D1	9%	4%	47%	19%	17%	3%
	D2	1%	4%	38%	20%	22%	15%
	C1	14%	6%	29%	20%	23%	8%
	C2	13%	10%	32%	22%	18%	5%
	C3	18%	1%	27%	22%	18%	15%
	P1	0%	0%	63%	2%	33%	1%
1504	D1	9%	4%	46%	18%	17%	6%
	D2	1%	5%	44%	24%	26%	0%
	C1	15%	7%	31%	21%	24%	3%
	C2	13%	10%	33%	22%	18%	4%
	C3	20%	1%	30%	25%	20%	4%
	P1	0%	0%	54%	2%	35%	9%

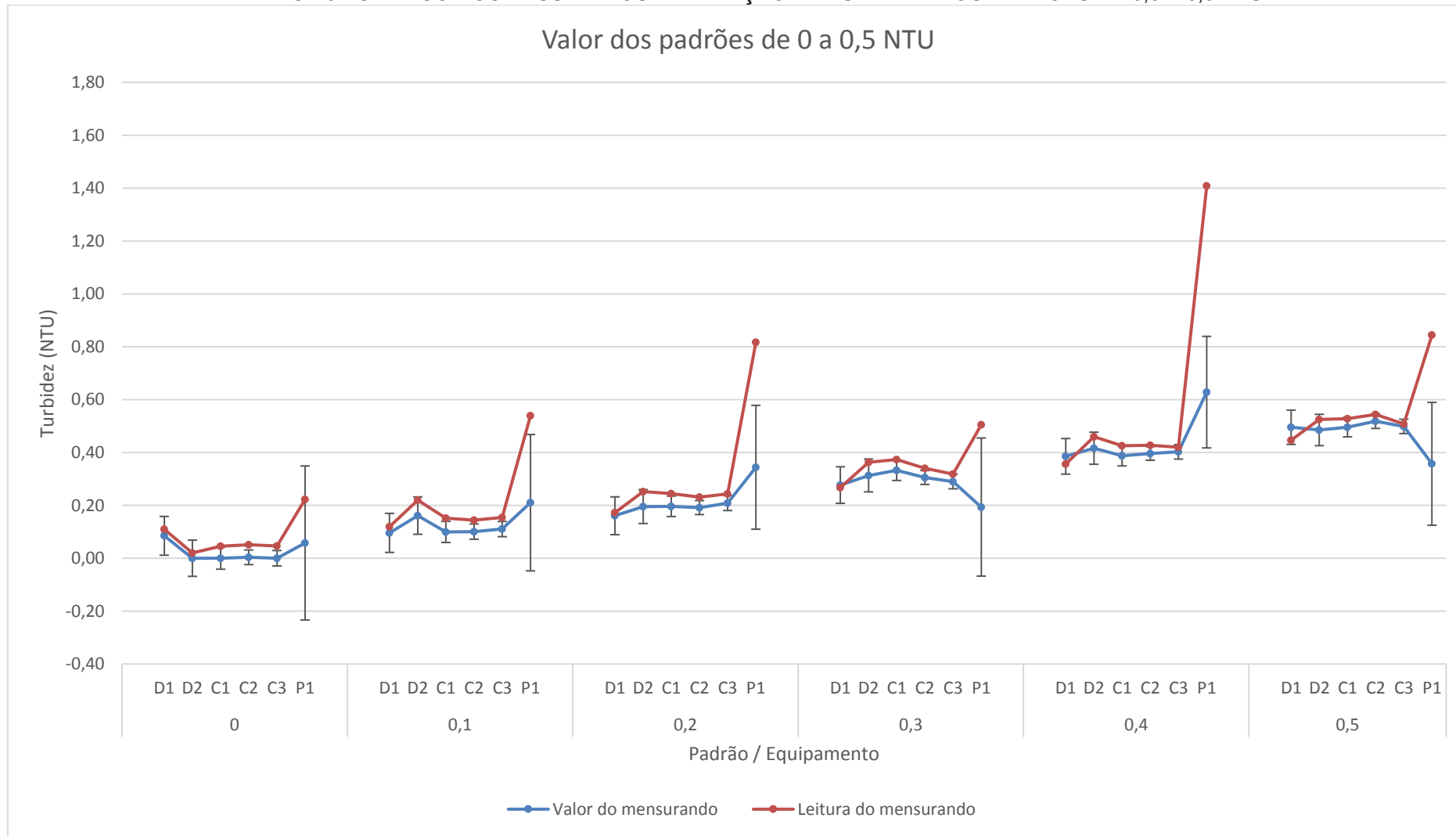
FONTE: O AUTOR (2016)

## APÊNDICE 8 - ÍNDICE DE COMPATIBILIDADE METROLÓGICA (VALORES EM NTU)

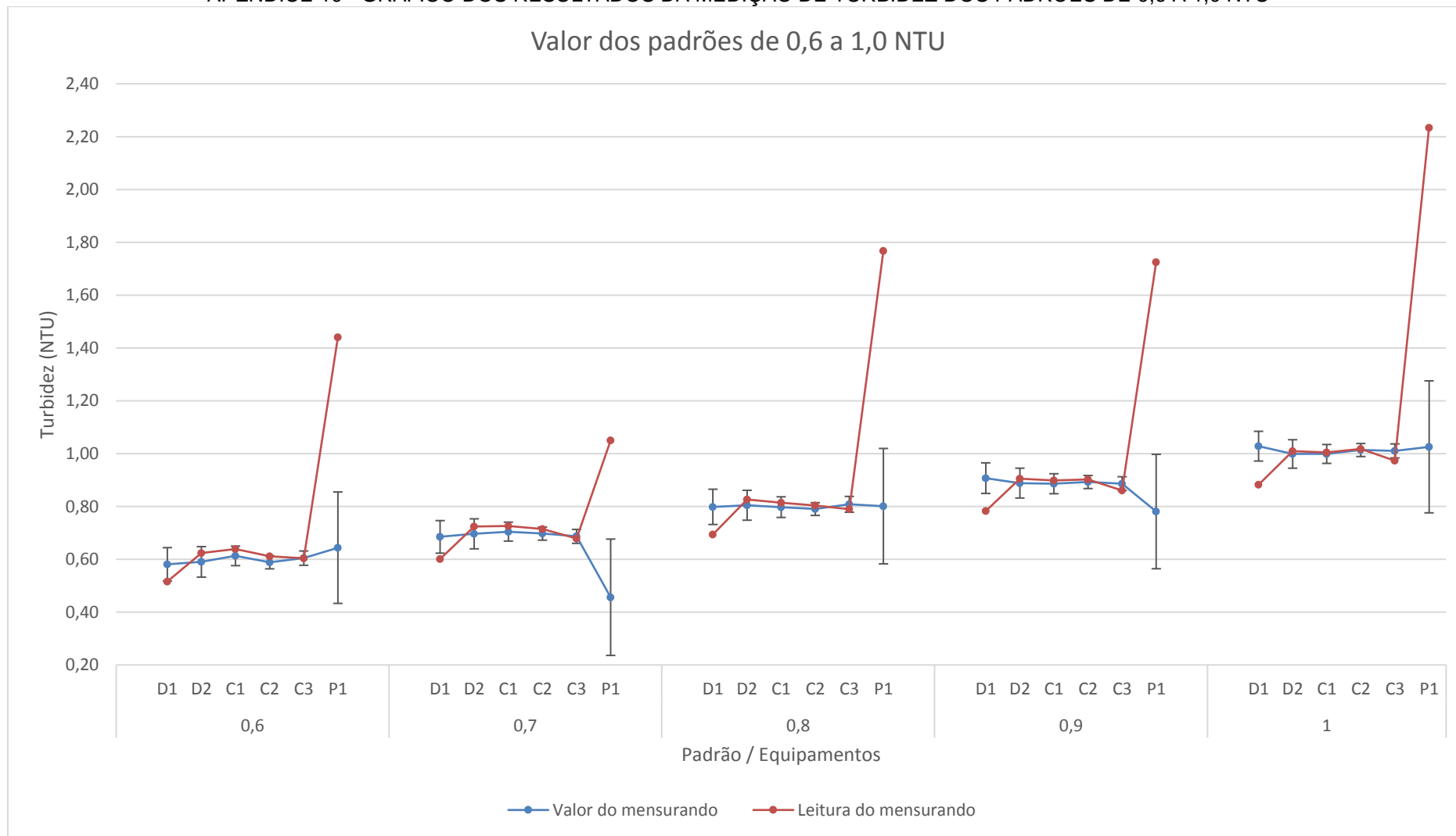
Índice de compatibilidade metrológica													
Mens.	Equip.	D1	D2	C1	C2	C3	Mens.	Equip.	D1	D2	C1	C2	C3
0	D2	0,02	-	-	-	-	0,1	D2	0,04	-	-	-	-
	C1	0,00	0,08	-	-	-		C1	0,08	0,02	-	-	-
	C2	0,00	0,07	0,05	-	-		C2	0,07	0,02	0,05	-	-
	C3	-0,01	0,07	0,05	0,04	-		C3	0,07	0,03	0,04	0,03	-
	P1	0,27	0,24	0,24	0,24	0,24		P1	0,15	0,22	0,15	0,15	0,16
0,2	D2	0,06	-	-	-	-	0,3	D2	0,06	-	-	-	-
	C1	0,05	0,07	-	-	-		C1	0,02	0,05	-	-	-
	C2	0,05	0,07	0,04	-	-		C2	0,05	0,06	0,02	-	-
	C3	0,03	0,06	0,04	0,02	-		C3	0,06	0,05	0,01	0,02	-
	P1	0,06	0,10	0,09	0,08	0,10		P1	0,19	0,15	0,13	0,15	0,17
0,4	D2	0,06	-	-	-	-	0,5	D2	0,08	-	-	-	-
	C1	0,08	0,04	-	-	-		C1	0,07	0,06	-	-	-
	C2	0,06	0,05	0,04	-	-		C2	0,05	0,03	0,02	-	-
	C3	0,06	0,05	0,03	0,03	-		C3	0,07	0,05	0,04	0,02	-
	P1	-0,02	0,01	-0,03	-0,02	-0,01		P1	0,10	0,11	0,10	0,08	0,09
0,6	D2	0,08	-	-	-	-	0,7	D2	0,07	-	-	-	-
	C1	0,04	0,05	-	-	-		C1	0,05	0,06	-	-	-
	C2	0,06	0,06	0,02	-	-		C2	0,05	0,06	0,04	-	-
	C3	0,05	0,05	0,04	0,02	-		C3	0,07	0,05	0,03	0,03	-
	P1	0,16	0,17	0,18	0,16	0,18		P1	0,00	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01
0,8	D2	0,08	-	-	-	-	0,9	D2	0,06	-	-	-	-
	C1	0,08	0,06	-	-	-		C1	0,05	0,07	-	-	-
	C2	0,06	0,05	0,04	-	-		C2	0,05	0,06	0,04	-	-
	C3	0,06	0,06	0,04	0,02	-		C3	0,04	0,06	0,05	0,03	-
	P1	0,23	0,22	0,22	0,21	0,22		P1	0,10	0,12	0,12	0,11	0,11
1	D2	0,05	-	-	-	-	1500	D2	0,07	-	-	-	-
	C1	0,04	0,06	-	-	-		C1	0,06	0,03	-	-	-
	C2	0,05	0,04	0,03	-	-		C2	0,05	0,02	0,04	-	-
	C3	0,04	0,05	0,03	0,03	-		C3	0,05	0,02	0,05	0,03	-
	P1	0,26	0,23	0,23	0,24	0,24		P1	0,18	0,20	0,15	0,14	0,15
1501	D2	0,04	-	-	-	-	1502	D2	0,06	-	-	-	-
	C1	0,07	0,03	-	-	-		C1	0,06	0,02	-	-	-
	C2	0,06	0,03	0,05	-	-		C2	0,05	0,01	0,04	-	-
	C3	0,06	0,03	0,04	0,04	-		C3	0,04	0,00	0,04	0,03	-
	P1	0,16	0,10	0,14	0,13	0,13		P1	0,22	0,26	0,19	0,18	0,18
1503	D2	0,01	-	-	-	-	1504	D2	0,00	-	-	-	-
	C1	0,01	0,07	-	-	-		C1	-0,01	0,07	-	-	-
	C2	0,00	0,06	0,04	-	-		C2	-0,01	0,06	0,05	-	-
	C3	0,00	0,07	0,05	0,03	-		C3	-0,01	0,06	0,05	0,04	-
	P1	0,24	0,32	0,31	0,30	0,31		P1	0,25	0,15	0,15	0,15	0,16

FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 9 - GRÁFICO DOS RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE TURBIDEZ DOS PADRÕES DE 0,0 A 0,5 NTU

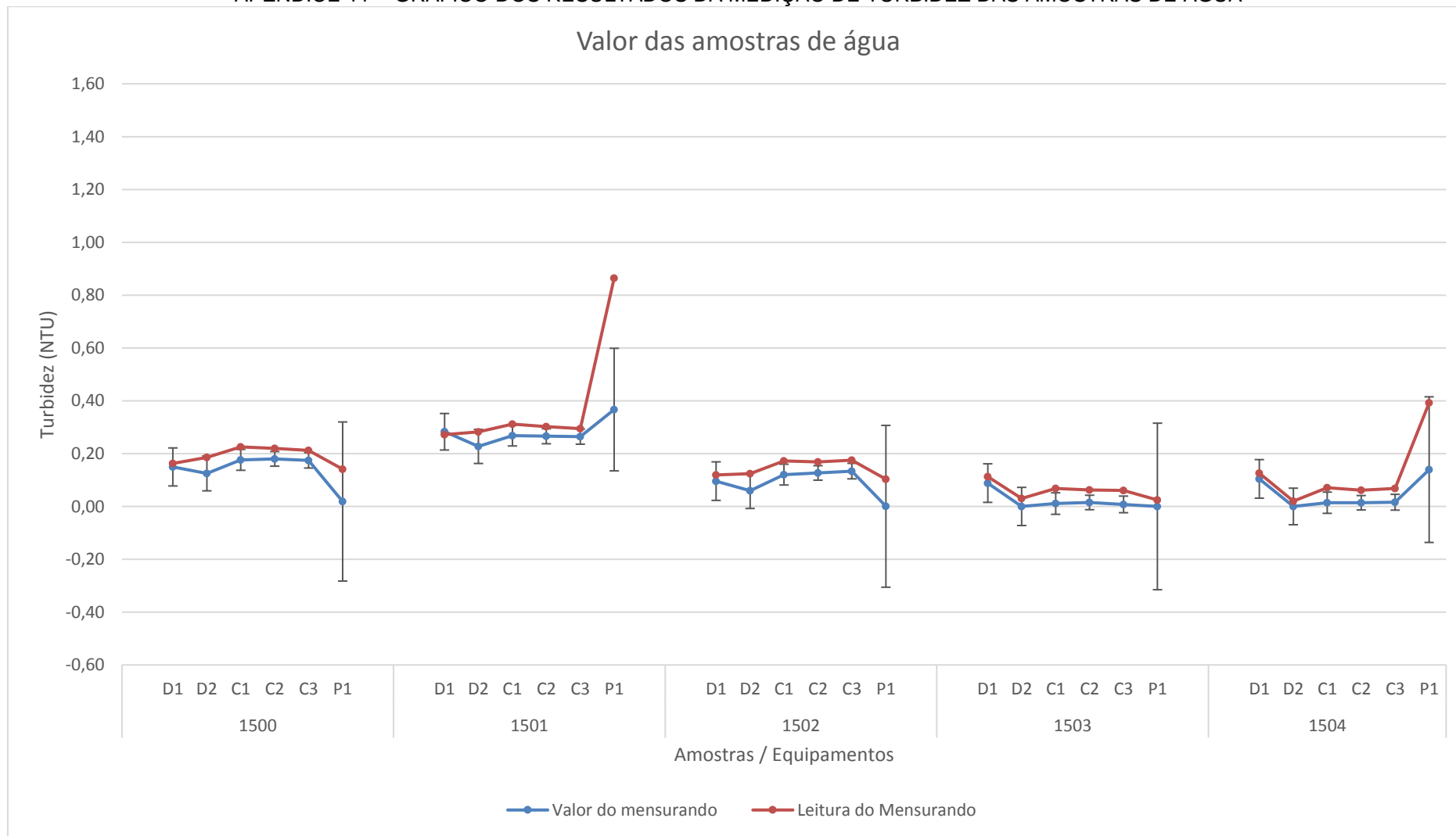


APÊNDICE 10 - GRÁFICO DOS RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE TURBIDEZ DOS PADRÕES DE 0,6 A 1,0 NTU



FONTE: O AUTOR (2016)

APÊNDICE 11 - GRÁFICO DOS RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE TURBIDEZ DAS AMOSTRAS DE ÁGUA



FONTE: O AUTOR (2016)

