

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS CEFET-MG

Curso de Engenharia de Automação Industrial

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE UM SISTEMA DE
CONFIABILIDADE METROLÓGICA PARA EQUIPAMENTOS DE
LABORATÓRIO AMBIENTAL**

Priscila Daniele de Araujo

Araxá-MG

2013

Priscila Daniele de Araujo

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE UM SISTEMA DE
CONFIABILIDADE METROLÓGICA PARA EQUIPAMENTOS DE
LABORATÓRIO AMBIENTAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Automação Industrial do CEFET-MG Uned Araxá, como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Automação Industrial.

Orientador: Prof. Dr. João Cirilo da Silva Neto.

Araxá-MG

2013

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS CEFET-MG

Curso de Engenharia de Automação Industrial

Trabalho de conclusão de curso intitulado: “**Desenvolvimento e estudo de um sistema de confiabilidade metrológica para equipamentos de laboratório ambiental**”, de autoria da graduanda

Priscila Daniele de Araujo, aprovada pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. João Cirilo da Silva Neto - Orientador

Instituição: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Assinatura: _____

Prof. Dr. Carlos Alberto Domingos Ramos.

Instituição: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Assinatura: _____

Prof. Eng. Leticia Cristina Silva.

Instituição: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Assinatura: _____

Data da aprovação: ___/___/___

Araxá, 12 de dezembro de 2013.

AGRADECIMENTO

Agradeço em especial a Deus pela força e pelas bênçãos.

Aos meus pais pelos ensinamentos e incentivo.

Aos meus irmãos, pela força e apoio.

Ao professor João Cirilo da Silva Neto pela orientação e contribuições neste trabalho.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo desse trabalho é analisar o plano de manutenção e calibração dos equipamentos de um laboratório da área ambiental, tendo como referência a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005. Além disso, foi analisado a gestão de equipamentos, melhorias para um sistema de confiabilidade metrológica para o referido laboratório foram propostas e implantadas, de modo a otimizar e contribuir para a garantia da qualidade dos resultados de análise química, física e amostragem de águas e efluentes. Dessa forma, no desenvolvimento da pesquisa, foi realizado um levantamento dos equipamentos utilizados no laboratório, de seus manuais e dos testes de desempenho desses equipamentos. Em seguida, foi feito o levantamento dos erros e incertezas de medição. Finalmente, foi desenvolvido um sistema automatizado para processamento e gerenciamento dos equipamentos, desde a coleta das amostras até gerenciamento final dos dados. Com este trabalho as melhorias foram apresentadas, como o aumento da confiabilidade (evitando a ocorrência de erros com transcrição de resultados) de modo a garantir resultados mais precisos para a tomada de decisões e melhoria contínua das questões ambientais, contribuindo, dessa forma, para o desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: confiabilidade metrológica, equipamentos de laboratório ambiental, calibração, manutenção, ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Metrologia.....	14
2.2. Sistema de Confiabilidade Metrológica	15
2.3. Rastreabilidade Metrológica	19
2.4. Incerteza de medição.....	20
2.5. Princípios do Plano de Calibração	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. Laboratório ambiental	27
3.2. Medição e equipamentos do laboratório	27
3.2.1. Medição de pH	27
3.2.2. Medição de Turbidez.....	29
3.2.3. Medição de Condutividade.....	30
3.3. Desenvolvimento de um sistema automatizado de medição.....	30
3.4. Procedimento Experimental	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6. CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, em 1940, foi criada a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), sociedade sem fins lucrativos responsável pela elaboração de normas técnicas, no âmbito nacional. As normas Brasileiras (NBR) são elaboradas pela própria ABNT, por meio dos seus Comitês Brasileiros (ABNT/CB) ou ainda por Organismos de Normalização Setorial, por ela acreditados (Brasil, 2001).

A normalização tem adquirido importância crescente como instrumento fundamental para a competitividade e o desenvolvimento tecnológico, havendo uma tendência à crescente internacionalização. Cabe salientar que o Brasil possui um grande desafio no que se tange a sua capacitação em participar cada vez mais e melhor do processo de normalização internacional, além de disseminar as normas técnicas entre os agentes econômicos.

Dessa forma, não basta uma estrutura metrológica adequada sem fomento e ações que apoiem a modernização a ABNT, incluindo a capacitação do quadro técnico envolvido na elaboração das normas técnicas e a sensibilização das empresas quanto à importância da normalização tanto para manutenção e conquista de mercados quanto para consolidação do conhecimento tecnológico. É necessário assegurar a qualidade em processos produtivos. É fundamental garantir que as medições realizadas para tomadas de decisão sejam confiáveis. Para isso, é necessário, além de especificar adequadamente tais instrumentos. É preciso garantir a rastreabilidade de tais medições.

O órgão responsável, no Brasil, por manter os padrões primários e dar a rastreabilidade às medições no país é o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro. Conforme o VIM (VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA, 2012), a rastreabilidade é definida como a propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição. Ainda no documento citado, é ressaltado que o termo abreviado “rastreabilidade” é, às vezes, utilizado com o significado de “rastreabilidade metrológica”, assim como de outros conceitos, tais como “rastreabilidade de uma amostra, de um documento, de um instrumento ou de um material”, em que o histórico de um item é importante.

Embora a rastreabilidade seja assegurada com as calibrações dos instrumentos, a correta interpretação e aplicação dos resultados obtidos (erro e incerteza) bem como a manutenção do status de calibração são fundamentais, pois a desconsideração desses fatores pode comprometer o processo produtivo (SERENO, 2007). Neste sentido, a manutenção da confiabilidade metrológica dos instrumentos de medição/padrões visa assegurar que as medições realizadas com esses instrumentos/padrões sejam confiáveis e rastreáveis.

O ponto principal do plano de manutenção da confiabilidade metrológica é o plano de calibração dos instrumentos/ padrões. Assim, a elaboração do plano de calibração tem por objetivo principal, se aplicado corretamente, manter a confiabilidade e rastreabilidade dos instrumentos de medição/padrões. A norma NBR ISO/IEC 17025 estabelece que:

A rastreabilidade ao SI¹ dos seus próprios padrões e instrumentos de medição, por meio de uma cadeia ininterrupta de calibrações ou comparações, ligando-os aos padrões primários das unidades de medida SI correspondentes. Quando forem utilizados serviços externos de calibração, a rastreabilidade da medição deve ser assegurada pela utilização de serviços de calibração de laboratórios que possam demonstrar competência, capacidade de medição e rastreabilidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005)

Uma das formas da garantia da rastreabilidade dos ensaios é consultar sempre a lista de laboratórios pertencentes à Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE) e a Rede Brasileira de Laboratórios de Calibração (RBC). Esta lista está disponível no endereço eletrônico do Inmetro (www.inmetro.gov.br), onde pode-se encontrar, além dos laboratórios acreditados, os tipos de ensaios/calibrações por esses realizados, bem como as faixas de medição/ensaio seguido de suas melhores capacidades de medição (melhores incertezas) de cada ensaio/calibração.

Desta forma, a escolha do laboratório que realizará a calibração deve ser feita mediante consulta no sitio do Inmetro para garantir que este laboratório pertença à RBC. Este planejamento deve estar contido no plano de calibração, o qual não deve se limitar somente em definir as datas de calibração dos instrumentos/padrões, mas também deve contemplar verificações intermediárias entre as calibrações e outros meios de garantir a manutenção da confiabilidade das medições realizadas entre calibrações.

¹ SI: é o sistema internacional de unidades.

A confiabilidade no sistema internacional de medição é ampliada através de contínuos esforços realizados por diferentes Institutos Nacionais de Metrologia para a realização de medições e estimativas de incerteza de medição em unidades universalmente aceitas. Nações buscam através dos Institutos Nacionais de Metrologia (INM) comparar os seus sistemas de medição e estabelecer equivalência mútua, não somente para a melhora de suas capacidades de medição, mas também para reduzir barreiras técnicas presentes no comércio internacional.

A gestão de medição eficaz, busca assegurar que o equipamento em medição, e os processos nos quais se encontram tais instrumentos, estão adequados para o uso pretendido e é importante para atingir a qualidade dos produtos, assim como gerenciar riscos inerentes ao processo.

Basicamente, para a gestão da medição, são necessários que sejam:

- a) Definidos os objetivos da qualidade para o processo produtivo.
- b) Mapeados os riscos inerentes ao processo e avaliados quanto a sua importância.
- c) Definidos os critérios de aceitação de cada ponto de medição.
- d) Definidas as características metrológicas do instrumento de medição para os pontos em questão.
- e) Utilizados serviços de calibração por fornecedores que possuam competência técnica para realização da atividade e preferencialmente, que o serviço prestado seja acreditado pelo Inmetro.
- f) Capacitados os agentes para realização das atividades de ensaio e principalmente, para a realização das medições necessárias.
- g) Utilizados os erros e incertezas dos instrumentos de medição durante o processo de medição.
- h) Definidos os métodos utilizados para avaliação da conformidade dos instrumentos de medição.
- i) Definidas as formas como o sistema será monitorado visando atuar de forma preventiva.
- j) Utilizados fornecedores de serviços de medição que possuam competência técnica e tenham um sistema de gestão metrológica em conformidade com a norma NBR ISO 10012:2004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

No processo de inspeção de equipamentos realizam-se várias medições, cujos resultados são utilizados para tomadas de decisão. Tendo como base os resultados das medições, os equipamentos assim como as instalações, podem ser considerados em conformidade ou não, com relação às suas respectivas especificações. A qualidade principal dos instrumentos ou padrões de medição, consiste em apresentar resultados com a confiabilidade metrológica requerida, para a atividade a ser executada, ou seja, com o menor erro possível, assim como baixo valor da incerteza de medição; no entanto, todo instrumento por melhor que seja, apresenta erros e incertezas de medição e sua caracterização é de suma importância para que os resultados da medição, sejam determinados de forma segura e suas conformidades sejam definidas de forma clara e objetiva.

Desta forma, a determinação dos erros e incertezas da medição dos instrumentos utilizados na inspeção é de altíssima importância. Um sistema de gestão metrológica eficaz assegura que os instrumentos e processos de medição, sejam utilizados de forma adequada ao uso pretendido, visando alcançar a qualidade necessária para a realização de medições nas mais diversas inspeções, além de possibilitar o gerenciamento dos diversos riscos nos processos produtivos.

É visível que, um processo de medição está sempre sujeito a erros. Um dos principais causadores de erro em uma medição é o instrumento. Por mais sofisticado e moderno que seja, ele possui imperfeições que podem provocar erros de medição. Para verificar se um instrumento atende ou não aos limites de erros que lhes são previstos, realiza-se um procedimento experimental que visa a levantar os erros que esse instrumento apresenta ao longo de sua faixa de medição. Esse procedimento experimental é chamado de calibração.

Deste modo, define-se calibração, como a operação que estabelece, numa primeira etapa e sob condições especificadas, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidas por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza essas informações para estabelecer uma relação visando à obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação (SILVA NETO, 2012).

Atualmente quase todos os instrumentos de medição permitem que estes sejam conectados a um computador. Esta conexão geralmente é realizada através de interfaces RS232 ou GPIB (General Purpose Interface Bus) e tem sido muito utilizada e estudada

Segundo Kishimoto e Moraes (2008), os benefícios da automação de processos podem ser exemplificados com o ganho de tempo obtido com a implementação do programa computacional de registro de ensaios no Laboratório de Ensaio.

No desenvolvimento do estudo citado, antes da implementação do sistema de informação, os registros de ensaios eram anotados em formulário em papel, sendo depois digitados em um arquivo eletrônico, com a necessidade de três revisões para a verificação de possíveis erros de digitações.

Observando esse panorama, levantou-se que o tempo médio gasto para elaboração do relatório de ensaios, emitido apenas após a conclusão do processo de ensaios completo, era de 3 dias, pois incluía a digitação de todo o formulário de registro de ensaios (cerca de 20 páginas por equipamento) e as revisões necessárias. Diante desta situação, observou-se que o sistema automatizado permite a emissão imediata do relatório de ensaios, pois todos os dados necessários já estão disponíveis no sistema. Houve, portanto um ganho de 20 horas técnicas por equipamento na elaboração de apenas um relatório de ensaios (KISHIMOTO, 2008).

Neste trabalho, a proposta de desenvolver e implantar um sistema de confiabilidade metrológica para equipamentos do Laboratório Ambiental contribui para a garantia da qualidade dos resultados de análise química, física e amostragem de águas e efluentes. Visto a falta de especialistas em metrologia nas atividades de elaboração e cumprimento do plano de manutenção e calibração de laboratórios ambientais, a gestão desse sistema de medição pode necessitar de melhorias para atender as exigências metrológicas da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Também em função dos ambientes regulamentados por normas como a ABNT NBR ISO/IEC 17025, a carga de trabalho administrativo dos analistas aumentou drasticamente em função da necessidade de incremento de registros necessários para garantir e evidenciar a confiabilidade e rastreabilidade dos resultados gerados pelo laboratório, justificado, assim, a necessidade de implantação de um sistema automatizado.

Devido ao grande número de controles, verifica-se também, a necessidade de alarmes para controles de datas de calibração, anomalias e detecção de erros fora dos parâmetros aceitáveis das análises. E com a utilização de um sistema de otimização do processo com a automação, avalia-se a redução do alto custo com a implantação do sistema de gestão da qualidade, o impacto na organização de

controles. Evita-se com estes recursos, o excesso de documentos físicos, além de verificação do aumento da confiabilidade dos resultados de ensaio com a garantia da medição dos equipamentos.

Por isso, considera-se importante esta pesquisa, tendo em vista que, utiliza-se um estudo e desenvolvimento de um sistema de confiabilidade metrológica para equipamentos com o foco em melhorias na adequação às exigências da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 e otimização do processo de gestão de equipamentos. Conseqüentemente, há a contribuição para a questão ambiental, garantindo resultados mais confiáveis, com menor ocorrência de erros, garantindo uma gestão ambiental mais eficaz.

Diante dessa situação, o objetivo geral deste trabalho visa comprovar que o desenvolvimento e o estudo de um sistema de confiabilidade metrológica para equipamentos (condutivímetros, turbidímetros e medidores de pH) do laboratório ambiental irá otimizar a adequação às exigências metrológicas da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Para alcançar esse objetivo, foi analisado o plano de manutenção e calibração do laboratório ambiental e calculado a incerteza das medições, de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, foi proposto, desenvolvido e implantado um sistema de confiabilidade metrológica, os controles foram organizados de melhor forma, foi avaliado o aumento da confiabilidade dos resultados de ensaio e, finalmente, implantado um sistema automatizado no laboratório. Com esta proposta, foi demonstrado a rastreabilidade das amostras e processados os dados de confiabilidade do resultado analítico informado pelo instrumento, desde a recepção até a emissão do relatório de ensaio para o cliente.

No desenvolvimento da pesquisa, primeiramente, realizou-se uma revisão bibliográfica. Logo após, foi feito um levantamento dos instrumentos utilizados no laboratório, do plano de manutenção e calibração do medidor de pH, condutivímetro e turbidímetro, da leitura dos manuais destes e foi verificados os dados dos seus respectivos testes de desempenho, de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Foi realizado uma inspeção nas características metrológicas do Plano de Manutenção e Calibração do Laboratório, dos erros, das incertezas de medição, propondo as devidas melhorias para a adequação à norma, através de análise estatística dos dados coletados.

Por fim, foi desenvolvido um sistema automatizado, utilizando o software SQL Server para armazenamento de dados e o Visual Basic para interface gráfica, com o objetivo de possibilitar o recebimento, registro e armazenamento automático de dados dos instrumentos (medidor de pH, condutivímetro e turbidímetro), além de processar os cálculos dos resultados e das incertezas destes ensaios químicos. Neste trabalho, realizou-se uma análise da otimização com relação ao tempo de registro dos dados metrológicos e aos custos do laboratório com a implantação do sistema de automatizado no laboratório ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metrologia

Durante o Primeiro Reinado, as tentativas de uniformização das unidades de medida brasileiras se apoiaram em padrões oriundos da Corte Portuguesa. Em 1830, um ano antes da abdicação ao trono por D. Pedro I, o deputado gaúcho Cândido Baptista de Oliveira sugeriu a adoção do sistema métrico decimal em vigor na República Francesa. Entretanto, apenas em 26 de junho de 1862, já no Segundo Reinado, Dom Pedro II promulga a Lei Imperial nº 11 57 e com ela oficializa, em todo o território nacional, a utilização do sistema métrico decimal francês. O Brasil foi uma das primeiras nações a adotar o novo sistema como signatário da Convenção do Metro, instituída em 20 de maio de 1875 (FERNANDES, 2012).

Dessa maneira, segundo Dias (1998), a situação do sistema métrico, nas últimas décadas do Império, encontrava-se consolidada, do ponto de vista legal, e as dificuldades em tornar vigentes as unidades métricas não constituíam um panorama profundamente diverso da experiência mundial: falta de recursos para a divulgação do sistema, uso secular das medidas relacionadas às atividades agrícolas tradicionais e assim por diante. Inexistia, é verdade, um projeto de instituição científica para a guarda e conservação dos padrões, mas foi a proclamação da República, associada à implantação do federalismo, que veio a acarretar, neste campo, grande retrocesso.

A primeira constituição republicana, de forma auspiciosa, separava as atribuições metrológicas da fixação de padrões monetários e incluía no texto promulgado em 24 de fevereiro de 1891, artigo 34, entre as competências privativas do Congresso Nacional, o item 9, fixar o padrão dos pesos e medidas. No entanto, quase dez anos de turbulência política e o triunfo de uma visão liberal quanto à legitimidade da atuação do governo central no campo da regulação da economia provocaram o virtual desaparecimento desta atividade da administração federal.

Porém, o crescimento industrial no século XX fortaleceu a necessidade de criar no Brasil instrumentos mais eficazes de controle que viessem a impulsionar e proteger produtores e consumidores. Em 1961, foi criado o Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INPM), centralizando a política metrológica nacional. Para a plena

execução de suas competências, ele adotou, em 1962, o Sistema Internacional de Unidades (SI), consolidado pela 11ª Conferência Geral de Pesos e Medidas em 1960. Os Órgãos Estaduais, hoje conhecidos como Órgãos Delegados, recebem a incumbência de execução de atividades metrológicas, atingindo cada região do País.

O crescimento econômico verificado no Brasil ao final da década de 1960 motivou novas políticas governamentais de apoio ao setor produtivo. A necessidade de acompanhar o mundo na sua corrida tecnológica, no aperfeiçoamento, na exatidão e, principalmente, no atendimento às exigências do consumidor, trouxe novos desafios para a indústria. Em 1973, nascia o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, o Inmetro, hoje chamado Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (DIAS, 1998).

No âmbito de sua ampla missão institucional, pretende esse instituto, fortalecer as empresas nacionais, aumentando a sua produtividade por meio da adoção de mecanismos destinados à melhoria da qualidade de produtos e serviços.

2.2. Sistema de Confiabilidade Metrológica

Um dos principais fatores que influem na exatidão das medições realizadas por um laboratório é a exatidão do instrumento de medição. O melhor meio de avaliar a exatidão de um instrumento de medição é compará-lo com um outro instrumento de medição ou padrão mais exato.

A metrologia descreve este processo como sendo a calibração do instrumento, em que suas características metrológicas são determinadas. O padrão que um laboratório utiliza em uma calibração, por sua vez, deve estar calibrado por meio de comparação, com um padrão com exatidão ainda maior, e assim sucessivamente.

A propriedade de um resultado de medição pela qual os resultados podem ser relacionados a uma referência, por meio de uma cadeia ininterrupta documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição, é conhecida como rastreabilidade das medições.

Os padrões nacionais e internacionais são normalmente mantidos pelos Institutos Nacionais de Metrologia de cada país, como o NPL no Reino Unido, o PTB na Alemanha ou pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial do Inmetro

Dimci/Inmetro) no Brasil. Os Institutos Nacionais de Metrologia estão no topo da hierarquia metrológica em um país e são responsáveis por disseminar as unidades de medida aos usuários, sejam eles cientistas, autoridades públicas, laboratórios ou Indústrias (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2011).

A Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre) é o órgão de acreditação² de organismos de avaliação da conformidade reconhecido pelo Governo Brasileiro. O Decreto nº 6.275, de 28 de novembro de 2007, estabelece que compete à Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro atuar como organismo de acreditação de organismos de avaliação da conformidade. A Cgcre é, portanto, dentro da estrutura organizacional do Inmetro, a unidade organizacional principal que tem total responsabilidade e autoridade sobre todos os aspectos referentes à acreditação, incluindo as decisões de acreditação (Inmetro, 2012)

De acordo com o documento do Inmetro DOQ-CGCRE-001 (Inmetro, 2008) a acreditação oferece vantagens aos laboratórios, como a conquista de novos mercados, apenas disponíveis a organismos de avaliação da conformidade que já demonstraram sua credibilidade e competência técnica; diferenciação competitiva; direito de emitir certificados de calibração e relatórios de ensaio com o símbolo da acreditação; possibilidade de reconhecimento e aceitação dos seus certificados de calibração e relatórios de ensaios, emitidos com o símbolo de acreditação; aumento da confiança dos clientes nos resultados das calibrações ou ensaios oferecidos; aumento da confiança dos clientes nos materiais de referência adquiridos; aumento da confiança dos clientes nos programas de ensaios de proficiência promovidos; evidência de que o laboratório foi avaliado por uma equipe de avaliadores independentes e competentes, especialistas nos campos em que atua; redução do número de auditorias por parte dos clientes e outros organismos, reduzindo os custos do laboratório com estas atividades; auto-avaliação e aprimoramento técnico, pela sua participação em auditorias de medição promovidos pela DICLA (Divisão de Acreditação de Laboratórios) e por meio das avaliações realizadas pela CGCRE (Coordenação Geral de Acreditação), no caso de

² Acreditação, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17011:2005, consiste na atestação de terceira parte relacionada a um organismo de avaliação da conformidade, comunicando a demonstração formal da sua competência para realizar tarefas específicas de avaliação da conformidade.

laboratórios de calibração; divulgação e marketing dos serviços acreditados, oferecidos por intermédio do catálogo disponibilizado na internet.

Segundo Borges (2007), os principais fatores que contribuem para os erros analíticos estão numerados na TAB. 1.

TABELA 1. Principais fatores que podem contribuir para erros em processos analíticos.

Etapa	Atividade	Fatores
1	Amostra recebida pelo laboratório	1. identificação da amostra 2. características da embalagem
2	Armazenamento da amostra antes do ensaio	1. condições de armazenamento 2. estabilidade da amostra 3. avaliação da contaminação
3	Pré-tratamento da amostra	1. avaliação da contaminação 2. homogeneidade da amostra 3. tamanho da partícula 4. condições ambientais
4	Obtenção de alíquota para realização do ensaio	1. homogeneidade das amostras 2. calibração das balanças 3. calibração de vidrarias 4. avaliação da contaminação
5	Preparo da alíquota a ser analisada	1. pureza dos reagentes 2. calibração dos equipamentos 3. avaliação da contaminação
6	Extração do analito de interesse	1. concentração dos reagentes 2. pureza dos reagentes 3. condições da extração: temperatura, tempo 4. avaliação da contaminação
7	Extração finalizada	1. avaliação de perdas durante a extração 2. avaliação de contaminação 3. calibração dos equipamentos
8	Etapas de diluição ou concentração	1. pureza dos reagentes 2. calibração dos equipamentos 3. avaliação da contaminação
9	Etapa de medição	1. adequação do instrumento utilizado 2. calibração dos equipamentos 3. materiais de referência não apropriados 4. interferentes
10	Cálculo da concentração do analito na amostra	1. modelo da curva analítica utilizada 2. fatores de correção 3. arredondamento de números 4. erros de cálculo
11	Relatório com os resultados obtidos	1. erros de transcrição

Fonte: BORGES, 2007.

2.3. Rastreabilidade Metrológica

De acordo com a norma NBR ISO/IEC 17025 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005), todo equipamento utilizado em ensaios e/ou calibrações, incluindo os equipamentos para medições auxiliares (por exemplo: condições ambientais), que tenha efeito significativo sobre a exatidão ou validade do resultado do ensaio, calibração ou amostragem, deve ser calibrado antes de entrar em serviço. Dessa forma, o laboratório deve estabelecer um programa e procedimento para a calibração dos seus equipamentos.

O VIM (VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA, 2012) também estabelece uma nota, ressaltando que, para medições com mais de uma grandeza de entrada no modelo de medição, cada valor de entrada deve ter sua própria rastreabilidade e a hierarquia de calibração envolvida pode formar uma estrutura ramificada ou uma rede. Assim, o esforço envolvido no estabelecimento da rastreabilidade metrológica para cada valor da grandeza de entrada deve ser proporcional à sua contribuição relativa para o resultado de medição.

Várias diretrizes de rastreabilidade, são documentadas pela Cgcre (Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro) estabelecendo documentos normativos (NIE-CGCRE, NIT-DICLA), que constituem requisitos para a acreditação, sendo a conformidade do laboratório a estes requisitos avaliada em todas as etapas desse processo. A Cgcre publica, também, documentos orientativos (DOQ-CGCRE), que têm finalidade de fornecer informações aos laboratórios que os auxiliem na implementação dos requisitos de acreditação. Embora estes documentos não tenham caráter compulsório, os laboratórios que seguem as orientações neles contidas atendem aos requisitos da acreditação.

Dessa forma, um dos documentos orientativos da Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro, o DOQ-CGCRE-003 (Inmetro, 2013), orienta que para caracterizar a rastreabilidade de uma medição, não é suficiente que o laboratório calibre seus equipamentos e disponha dos certificados de calibração correspondentes. É preciso ir além disso, pois um certificado de calibração não fornece, necessariamente, informações sobre a competência dos laboratórios que realizam as calibrações que formam a cadeia de rastreabilidade. É preciso que se considerem também alguns outros elementos que são essenciais para que se

possa afirmar que o resultado de uma medição é rastreável a um padrão nacional ou internacional:

- a) Cadeia contínua de comparações, conduzindo até um padrão nacional ou internacional;
- b) Referência à unidade SI: a cadeia de comparações deve alcançar os padrões primários para a realização da unidade do SI;
- c) Recalibrações: as calibrações devem ser repetidas a intervalos apropriados, definidos em função de uma série de variáveis, tais como incerteza requerida, frequência e modo de uso dos instrumentos de medição, estabilidade dos equipamentos etc;
- d) Incerteza de medição: a cada passo da cadeia de rastreabilidade, deve ser determinada a incerteza de medição, de acordo com métodos definidos, de modo que se obtenha uma incerteza total para a cadeia;
- e) Documentação: cada passo da cadeia de rastreabilidade deve ser realizado de acordo com procedimentos documentados, reconhecidos como adequados e os resultados obtidos devem ser registrados em um certificado de calibração;
- f) Competência: os laboratórios que realizam um ou mais passos de cadeia de rastreabilidade devem fornecer evidências da sua competência para a realização da calibração.

A partir das referências citadas acima, verificou-se a importância da rastreabilidade metrológica para o processo de medição. Visto que esse termo é citado em várias referências essenciais para a metrologia. Além disso, observam-se o destaque e o detalhamento que são desenvolvidos para a definição de rastreabilidade.

2.4. Incerteza de medição

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (Inmetro, 2012), a incerteza de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando³, com base nas informações utilizadas. A incerteza de medição compreende componentes provenientes de efeitos

³ Segundo o VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia, 2012, mensurando é a grandeza que se pretende medir. A especificação de um mensurando requer o conhecimento da natureza da grandeza e a descrição do estado do fenômeno, do corpo ou da substância da qual a grandeza é uma propriedade, incluindo qualquer constituinte relevante e as entidades químicas envolvidas.

sistemáticos, tais como componentes associadas a correções e valores atribuídos a padrões. Algumas vezes não são corrigidos efeitos sistemáticos estimados; em vez disso, são incorporadas componentes de incerteza de medição associadas.

O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão denominado incerteza padrão (ou um de seus múltiplos) ou a metade de um intervalo tendo uma probabilidade de abrangência determinada.

Dessa forma, de acordo com EURACHEM (2012), na linguagem comum, a palavra incerteza está associada ao conceito geral de dúvida. Porém, neste caso, a palavra incerteza, sem adjetivos, refere-se ou a um parâmetro associado com a definição apresentada, ou ao conhecimento limitado acerca de um dado valor. Incerteza de medição não implica que se coloquem dúvidas sobre a validade de uma medição; mas, pelo contrário, o conhecimento da incerteza implica confiança acrescida na validade do resultado de uma medição.

De acordo com o documento DOQ-CGRE-003 (Inmetro, 2013), os laboratórios devem ser capazes de atribuir, para as medições que realizam, algum limite dentro do qual espera-se que esteja contido o valor verdadeiro do mensurando. Os laboratórios devem também ser capazes de atribuir um nível de confiança para a probabilidade de que o valor verdadeiro do mensurando esteja dentro destes limites.

A ABNT NBR ISO/IEC 17025 requer que os laboratórios declarem a incerteza de medição em seus certificados e relatórios, quando pertinente. Enquanto, a norma NIT-DICLA-021 (Inmetro, 2013), estabelece como requisito para a acreditação de laboratórios de calibração, o atendimento aos princípios estabelecidos na “Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02 – Expressão da Incerteza de Medição na Calibração”.

Assim, segundo Carrasco et al. (2008), consideram-se as seguintes etapas para a estimativa da incerteza de medição: definição do mensurando, das grandezas de entrada e das fontes de incerteza; determinação dos coeficientes de sensibilidade e dos componentes de incerteza; determinação da incerteza-padrão combinada; determinação dos graus de liberdade efetivos; e determinação do coeficiente de abrangência e da incerteza expandida.

2.4.1. Fatores que afetam a Incerteza

A incerteza do resultado de uma medição reflete à falta de conhecimento exato do valor do mensurando. O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda, tão somente uma estimativa do valor do mensurando por causa da incerteza proveniente dos efeitos sistemáticos. O resultado de uma medição (após correção), pode, sem que se perceba, estar muito próximo do valor do mensurando (e, assim, ter um erro desprezível), muito embora possa ter uma incerteza grande. Portanto, a incerteza do resultado de uma medição não deve ser confundida com o erro desconhecido remanescente (Inmetro, 2003).

A incerteza de uma medição é determinada em função de diversos fatores. Alguns deles são a definição incompleta do mensurando; a natureza do item a ser calibrado ou ensaiado; características e calibração do equipamento utilizado; efeito das condições ambientais; valores não exatos de constantes ou outros parâmetros obtidos de fontes externas; procedimento de calibração ou de ensaio e a variabilidade do operador (Inmetro, 2011).

2.4.2. Avaliação da Incerteza de Medição

Alguns dos fatores que contribuem para a determinação da incerteza de uma medição podem ser calculados estatisticamente e outros são estimados com base somente na experiência ou em outras informações. A repetibilidade de um instrumento, a influência das condições ambientais sobre o desempenho do equipamento, além de outros fatores, podem ser quantificados. Algumas outras influências ou componentes da incerteza são mais difíceis de quantificar e o laboratório poderá ter que utilizar julgamentos ou avaliações subjetivas, baseadas em sua própria experiência e conhecimentos. O laboratório deve decidir quais desses fatores têm influência sobre o resultados e deve se esforçar para quantificá-los, definindo, então, quais deles são significativos (Inmetro, 2011).

De acordo com o DOQ-CGRE-003 (Inmetro, 2011), cada laboratório deve estabelecer seus próprios procedimentos para estimar a incerteza de medição. No entanto, para a acreditação, esses procedimentos precisam atender à norma da Divisão de Acreditação de Laboratórios, denominada NIT-Dicla-021, que

trata da expressão da incerteza de medição. É indispensável que todos os laboratórios de calibração e de ensaio utilizem o “Guia para Expressão de Incerteza de Medição” (GUM), publicado pela ISO em nome de seis outras organizações internacionais, a Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), a Comissão Internacional de Eletrotécnica (IEC), Federação Internacional de Química Clínica e Medicina Laboratorial (IFCC), União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), União Internacional de Física Pura e Aplicada (IUPAP) e Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML).

De acordo com Eurachem (2012), o diagrama de causa e efeito, é uma forma muito conveniente de listar as fontes de incerteza, mostrando como se relacionam entre si e indicando a respectiva influência na incerteza do resultado. Também ajuda a evitar dupla contagem das fontes. Uma vez concluída a lista de fontes de incerteza, os seus efeitos podem, em princípio, ser representados por um modelo formal de medição, em que cada efeito é associado com um parâmetro ou variável da equação. Tem-se, então, um modelo completo do processo de medição, em termos de todos os fatores individuais que afetam o resultado. Esta função pode ser muito complexa e pode não ser possível explicitá-la. Quando possível, deve ser feito, dado que a forma da expressão determinará geralmente o método de combinar as contribuições individuais da incerteza.

O GUM estabelece métodos para combinar os diferentes componentes da incerteza de medição, criando uma base para a comparação de resultados e permitindo que a incerteza estimada para um resultado possa ser usada diretamente como uma contribuição para a avaliação da incerteza de uma outra medição.

Conforme Silva Neto (2012), para decidir se uma sistema de medição está funcionando adequadamente, a variabilidade observada experimentalmente de seus valores de saída, conforme medido pelo desvio padrão observado, é frequentemente comparada com o desvio padrão previsto, obtido pela combinação dos vários componentes da incerteza que caracterizam a medição, como aqueles obtidos das avaliações Tipo A ou Tipo B.

A incerteza padrão tipo A, considera apenas fatores estatísticos e, por ser mais simples, é geralmente adotada para cálculo. Para determinação desse tipo de incerteza, deve-se executar uma série de repetições em iguais condições. Para obter bons resultados, o número de repetições deve ser (de preferência) no mínimo 10 e

contar com um mensurando de boa qualidade. Caso essa incerteza seja calculada em condições de calibração, devem ser utilizados padrões de ótima qualidade.

Em muitos casos, quando a Incerteza Tipo A não é o suficiente para avaliar a acuracidade de uma medida materializada, é necessário aplicar a Incerteza Tipo B, que é estimada a partir de um julgamento científico. A avaliação da Incerteza Tipo B é feita a partir de um julgamento científico com base em todas as informações relevantes disponíveis sobre o instrumento e o processo de medição.

Dessa forma, o conjunto de informações pode incluir: dados de medições prévias, experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes, especificações do fabricante, dados fornecidos em certificados de calibrações ou outros certificados, incertezas relacionadas a dados de referências extraídos de manuais.

2.4.3. Importância da Incerteza

Quando são realizadas calibrações ou ensaios para estabelecer conformidade de um produto com uma especificação, é importante, tanto para o comprador como para o fabricante, que a incerteza seja conhecida e determinada adequadamente.

Na indústria, a quantidade de bons produtos ou os custos de produção e, conseqüentemente, os lucros obtidos numa linha de produção, são determinados pelo número de itens que atendem às especificações do produto ou do comprador.

Estas especificações geralmente contêm limites para as propriedades do produto. O fabricante e o comprador precisam ter uma garantia de que, após serem considerados todos os possíveis erros e incertezas, as propriedades estejam dentro desses limites.

Embora em alguns casos a especificação do ensaio ou da calibração forneça orientações detalhadas para a estimativa da incerteza, é responsabilidade do laboratório decidir que incerteza poderá ser obtida e com que nível de confiança, devendo discuti-la com o cliente antes de realizar a calibração ou ensaio.

Para isto o laboratório deve levar em conta não apenas os fatores aos quais já foram referenciados, mas também qualquer informação obtida de calibrações ou ensaios similares. Um laboratório nunca deve concordar em realizar um trabalho sem antes informar ao cliente sobre a sua incerteza,

particularmente se o cliente não estiver familiarizado com a medição em questão ou se existirem poucas informações e experiências anteriores sobre o produto ou material ensaiado, ou sobre o padrão ou instrumento calibrado (Inmetro, 2013).

2.5. Princípios do Plano de Calibração

Embora a rastreabilidade seja assegurada com as calibrações dos instrumentos, a correta interpretação e aplicação dos resultados obtidos (erro e incerteza) bem como a manutenção do status de calibração são fundamentais, pois a desconsideração desses fatores pode comprometer o processo produtivo.

De acordo com Sereno e Sheremetieff (2007) ao se adquirir um instrumento, na maioria dos casos, vem recomendado em seu manual ou na sua especificação o intervalo de calibração. Este intervalo de tempo deve ser seguido até obter-se um histórico do comportamento do instrumento/padrão, quando a evidência da estabilidade do instrumento permita o aumento do intervalo entre calibrações.

É importante ressaltar que além de garantir a confiabilidade metrológica dos instrumentos, o cumprimento do plano de calibração auxilia na manutenção da confiança do processo no qual a medição está envolvida.

Todo instrumento, quando enviado à calibração, fica inoperante pelo período de traslado e pelo tempo que está no laboratório sendo calibrado, devendo desta forma, ser verificado junto a seu usuário a possibilidade de substituição ou retirada de operação durante período de calibração.

Para instrumentos utilizados nas tomadas de decisão em processos contínuos, deve-se ter ao menos um instrumento "reserva" com o status de calibração em dia para que, caso haja uma quebra do instrumento ou retirada para calibração, exista outro instrumento para substituir o inoperante prontamente.

O responsável pelo plano de calibração deve, ao elaborar o mesmo, considerar a necessidade da existência de instrumentos replicados e garantir que em momento algum exista conflito de datas de calibração de modo que a empresa não fique desamparada.

Como dito anteriormente, a escolha do laboratório responsável pela execução da calibração deverá levar em conta a incerteza requerida pelo processo produtivo. A capacidade de medição de cada laboratório pertencentes

à RBC (Rede Brasileira de Calibração) e RBLE (Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio) encontram-se disponíveis na página do Inmetro (<http://www.inmetro.gov.br>).

2.5.1. Intervalo de Calibração

Em relação ao intervalo de calibração que, na maioria dos casos, é indicado pelo fabricante, este pode ser alterado para melhoria da confiabilidade e redução de custos.

O intervalo de calibração também pode ser determinado pela experiência (conhecimento) da empresa com instrumentos similares, mas para isso é necessário um histórico de informações referentes a calibrações e verificações de instrumentos dessa natureza. Mesmos com esse conhecimento é necessária a calibração em intervalos menores nos primeiros anos de utilização para averiguar se o instrumento em questão segue o padrão de comportamento dos instrumentos similares já utilizados pela empresa (SERENO; SHEREMETIEFF, 2007).

A determinação do intervalo depende, entre outros fatores, da frequência de utilização do instrumento/padrão. A definição de um pequeno intervalo nos primeiros anos para melhor conhecimento do equipamento é viável uma vez que se faça um estudo e acompanhamento do comportamento deste.

Os instrumentos com grande frequência de utilização e de vital importância na tomada de decisão devem ter uma frequência de verificação compatível com sua importância. Quando já se tem estabelecido um histórico de calibrações de um instrumento/padrão pode-se, considerando alguns fatores, aumentar o intervalo entre as calibrações.

Um desses fatores é análise da tendência do comportamento do instrumento. Esta análise nos permite inferir o comportamento futuro do padrão e o comportamento em operação entre as calibrações. Esta análise permite também determinar um fator temporal de correção que pode ser acrescentado ao erro para maior confiabilidade na medição. Esse fator pode ser também somado à incerteza.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Laboratório ambiental

O Laboratório Ambiental, onde esse trabalho foi desenvolvido, realiza ensaios (análises químicas e amostragens) de águas, efluentes líquidos e ar na região de Araxá, Minas Gerais. Neste laboratório são realizadas mais de 2000 ensaios por mês. Neste trabalho, serão realizadas 8 replicatas para cada um dos ensaios de pH, turbidez e condutividade.

3.2. Medição e equipamentos do laboratório

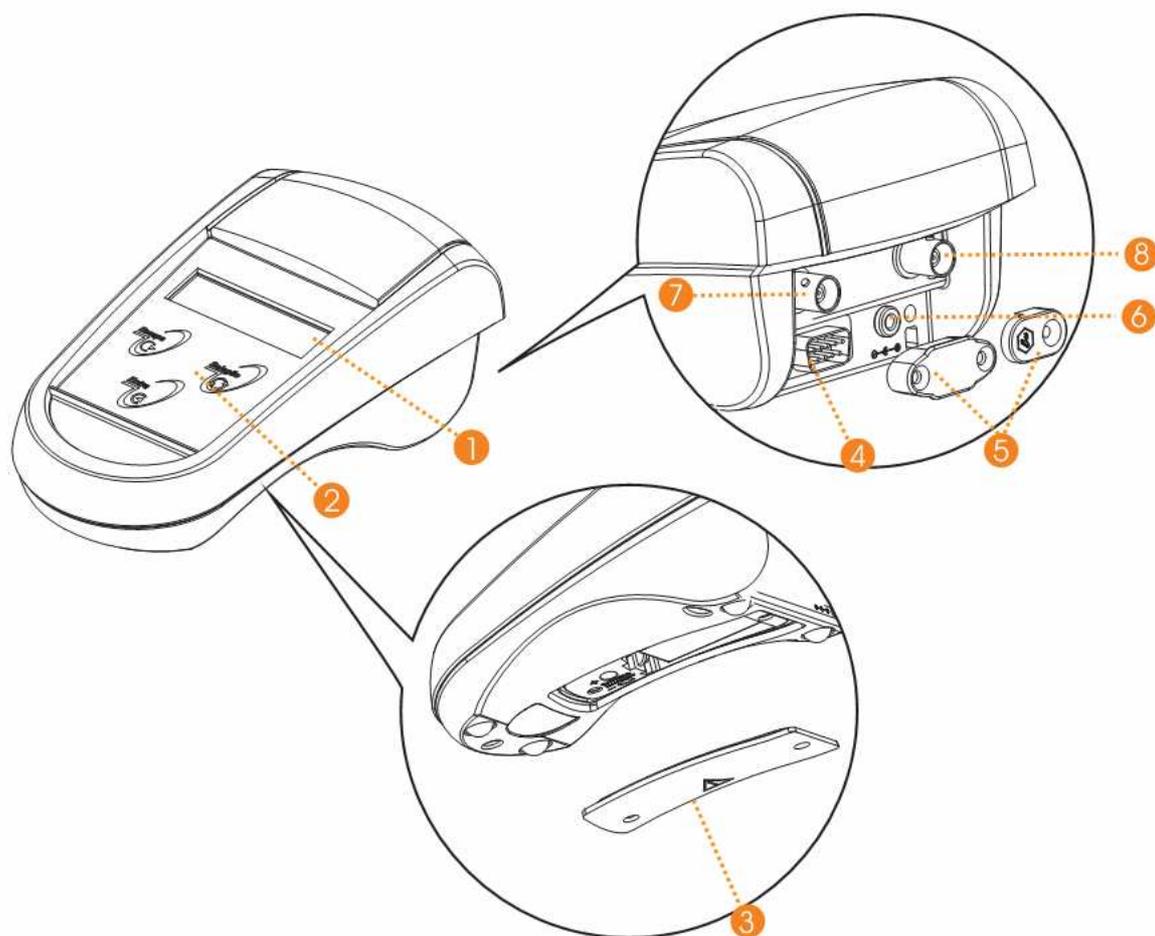
O objeto de estudo dessa unidade são as medições de pH, condutividade e turbidez. Dessa forma, os instrumentos utilizados neste trabalho são o medidor de pH, condutivímetro e turbidímetro.

3.2.1. Medição de pH

A medição do pH é realizada utilizando o equipamento denominado medidor de pH ou pHmetro (DIGIMED, 2000b).

Segundo Vogel (2012), os medidores de pH modernos são voltímetros eletrônicos digitais dotados de uma escala que permite a leitura do pH. Eles podem variar em complexidade, desde o instrumento portátil comparativamente simples para uso em campo até os aparelhos mais sofisticados de bancada, frequentemente dotados de uma expansão de escala de resolução de 0,001 unidade de pH e acurácia de $\pm 0,001$ unidade.

O equipamento a ser utilizado é do fabricante Digimed, modelo portátil DM2P. O Equipamento possui uma memória não volátil (E2PROM), para armazenar as características de operação (resolução, modo de leitura, calibração etc). Mesmo que for desligado da energia elétrica, são mantidas as características estabelecidas para o trabalho. A descrição do equipamento está apresentada na FIG. 1.



Legenda:

- 1 - Visor: Display Alfanumérico de 2 Linhas x 16 caracteres
- 2 - Teclado de membrana
- 3 - Tampa do compartimento da bateria
- 4 - Saída serial
- 5 - Tampas de proteção para utilização ao tempo
- 6 - Saída para eliminador de bateria
- 7 - Conector BNC: Entrada do Eletrodo de pH.
- 8 - Conector BNC: Entrada do Termocompensador (DMF-P1)

Figura 1: Partes do medidor de pH

Fonte: Digimed, 2012.

3.2.2. Medição de Turbidez

O valor de turbidez de uma determinada amostra é a leitura proporcionada pelo espalhamento e absorção da luz que a atravessa. A turbidez não é a medida dos sólidos suspensos, mas uma determinação do efeito da refração da luz através dos sólidos. Para uma definição mais rigorosa sobre turbidez é necessário refletir acerca das características das misturas entre substâncias (DIGIMED, 2000c).

Segundo o manual do fabricante do equipamento Digimed (2000c), define-se mistura homogênea ou monofásica, como sendo qualquer conjunto de substâncias que apresente um aspecto visual único, enquanto que as misturas ditas heterogêneas ou polifásicas, são aquelas nas quais se nota a presença de mais de um aspecto visual. As misturas homogêneas também são conhecidas pelo nome de soluções, enquanto que as misturas heterogêneas denominam-se como suspensões. Desta maneira, se notarmos num dado líquido uma transparência menor do que a usualmente esperada, isto é indício da presença de algum produto sólido em suspensão, o qual torna o sistema estudado heterogêneo. É com relação a essa heterogeneidade que se estabelece o conceito da turbidez. Esta passa a ser um parâmetro que descreve esta quantidade de material sólido suspenso no líquido, sendo tanto maior quanto for a quantidade de sólidos em suspensão.

A turbidimetria consiste em avaliar a quantidade de particulado presente em uma dada amostra líquida, a partir da comparação do grau de transparência / turbidez, desta amostra frente a um padrão, cuja turbidez é previamente conhecida utilizando-se para tanto um feixe luminoso. Ressaltamos que os líquidos turvos são materiais coloidais, apresentando o efeito Tyndall, que consiste no espalhamento da luz quando esta atravessa um colóide (DIGIMED, 2000c).

É este espalhamento que é quantificado nas medidas turbidimétricas. Sabe-se que, quando a luz incide em um material ela pode ser refletida, refratada ou absorvida. Como a reflexão é um fenômeno inevitável e inerente a qualquer interação óptica, deve-se atentar para outros dois fenômenos, sendo que a absorção está relacionada à coloração, enquanto que a turbidez altera a refração através do fluido de trabalho.

Os turbidímetros do fabricante Digimed são do tipo nefelométrico, ou simplesmente nefelômetros, os quais avaliam o espalhamento da luz Tyndall a 90° da luz incidente na amostra.

3.2.3. Medição de Condutividade

A condutividade eletrolítica, também chamada de Condutância Específica, é a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. A condução da corrente elétrica em soluções eletrolíticas difere da condução nos metais. Nos metais, a corrente elétrica é composta unicamente de "elétrons livres", já nos líquidos a condução é feita por íons (DIGIMED, 2000).

Segundo o manual do condutímetro do fabricante Digimed (2000), a condutância específica resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes. Contudo, a fração de corrente transportada depende da concentração relativa e da facilidade com que se movimenta no meio, de onde concluímos que a condutância específica de um eletrólito varia com a concentração dos íons presentes.

A condutância específica é definida como o recíproco da resistência específica. Em termos de unidades, a Resistência é expressa em Ohm/cm que terá como sua recíproca a Condutividade expressa em Mho/cm, também chamada de Siemens (S) /cm. Serão normalmente utilizados seus submúltiplos:

$\mu\text{S} = 0,000001\text{S}$ e $\text{mS} = 0,001\text{S}$. (DIGIMED, 2000)

A medida da condutância requer o uso da corrente alternada a fim de minimizar os efeitos da eletrólise, que ocasionam modificações na composição da solução. A frequência da corrente, para leituras otimizadas, deverá situar-se entre certos limites.

3.3. Desenvolvimento de um sistema automatizado de medição

A automação de processos é geralmente utilizada para agilizar a execução de atividades, facilitar o controle e minimizar a variabilidade e desvios dos processos definidos por uma instituição. A Norma ABNT NBR IEC 17025:2005 não exige que

os processos sejam automatizados, porém há liberdade para que esta automação seja implementada. Para que a automação de processos seja implementada é necessário que o Laboratório avalie a demanda dos processos, a existência de infraestrutura tecnológica e a capacitação de seus recursos humanos para operar sistemas automatizados.

Segundo Barros (1997), pode-se observar, que a garantia de sucesso de um empreendimento de automação deve-se principalmente aos cuidados tomados na fase de planejamento e de como as diretrizes deste planejamento são seguidas durante a fase de execução. Os demais fatores que influenciam no andamento tornam-se apenas conseqüências do planejamento e execução.

Assim, no presente trabalho foi proposto o desenvolvimento de um sistema automatizado de laboratório, de modo a criar interfaces para operação dos equipamentos e registro automático dos resultados. Dessa forma, será estabelecido a garantia da rastreabilidade da medição realizada, evitando erros e tornando o processo do laboratório químico mais dinâmico.

Dessa forma, nesse desenvolvimento do sistema automatizado, foram utilizadas as saídas RS-232 dos instrumentos, programando-se em Visual Basic e o banco de dados utilizado foi o SQL Server. A escolha desses recursos foi baseada na disponibilidade e familiaridade desses itens no decorrer do trabalho.

3.4. Procedimento Experimental

Para determinação do pH, o Laboratório Ambiental segue um procedimento operacional, conforme a referência normativa do livro *Standard Methods for Water and Wastewater* (SMWW) 22^a edição de 2012, método 4500-H+B. A metodologia empregada neste trabalho, também utiliza este processo. As etapas do procedimento, equipamentos, materiais utilizados e a curva de calibração são apresentadas a seguir.

O medidor de pH é calibrado com soluções tampão pH 4, 7 e 10. Para verificação da curva de calibração, são utilizadas soluções tampão pH 5 e pH 9 que são registradas em gráficos de controle.

O ensaio de pH é realizado imediatamente após a amostragem. Primeiro, a amostra é homogeneizada e colocado cerca de 50 ml desse material coletado em um béquer de 100 ml. Em seguida, o eletrodo de pH e o compensador de

temperatura é mergulhado na amostra. Aguarda-se a estabilização da leitura e é realizado o registro do valor em formulários. Após a determinação do pH da batelada de amostras, o eletrodo é lavado com água deionizada, seco com papel absorvente macio, cuidadosamente, e mantido imerso em solução de cloreto de potássio (KCl) de concentração 3 molar.

Na determinação da condutividade, o Laboratório Ambiental também segue um procedimento operacional seguindo ao *Standard Methods for Water and Wastewater* (SMWW) 22ª edição de 2012, method 2510-B para determinação de condutividade.

Antes da realização do ensaio, a célula de condutividade é lavada com água deionizada. Logo após, é transferida para um béquer, uma solução padrão de calibração de 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (micro Simens por centímetro) e esta célula é mergulhada nesta solução para calibração. É realizada a leitura da solução de 1.408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e registrado em formulário próprio. Em seguida, é transferida parte da amostra para um béquer e a célula de condutividade é mergulhada nessa amostra.

Para determinação de turbidez, o Laboratório Ambiental também utiliza-se do SMWW, baseando-se no método 2130 B. Na calibração do turbidímetro, são utilizadas as soluções padrão de 0,5; 10; 100 e 400 NTU (unidade nefelométrica de turbidez). Inicialmente, é realizada leitura da água deionizada e do padrão de 100 NTU, e registrados no gráfico de controle para turbidez e no gráfico de controle de brancos. Logo em seguida, a amostra é homogeneizada e transferida para uma cubeta do medidor de turbidez, evitando a aderência de bolhas de ar nas parede e no fundo da cubeta. Essa cubeta é limpa na sua parte exterior com papel absorvente e efetua-se a leitura da amostra. O valor obtido é registrado em formulário.

Para o cálculo da diluição da amostra na determinação de turbidez, utiliza-se a equação:

$$D = \frac{V_B}{V_P}$$

Equação 01

Sendo:

D = diluição

V_B = volume do Balão (ml)

V_P = volume Pipetado (ml)

$$\text{Turbidez} = L \times D$$

Equação 02

Sendo:

Turbidez = turbidez da amostra (NTU)

L = leitura obtida no turbidímetro (NTU)

D = diluição

Para obtenção dos parâmetros analíticos foi escolhida, arbitrariamente, uma amostra pertencente à água bruta proveniente de um córrego. O mesmo procedimento de preparação do material descrito anteriormente foi utilizado para obtenção, homogeneização e leitura da amostra. Conforme citado, foram realizadas 08 replicatas para cada um dos parâmetros. Seguindo recomendações de Vasconcelos e Tundisi (2009), na coleta e preservação para ensaios de pH, condutividade e turbidez, realizou-se a análise imediatamente para que não houvesse mudança das condições da amostra. Estes ensaios foram realizados no mesmo dia, visto o curto tempo de preservação dessas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o laboratório da área ambiental estudado, são realizados monitoramento ambiental em Araxá, Minas Gerais. São realizados ensaios em matrizes de água bruta, água tratada e efluentes, além de monitoramento ambiental da qualidade do ar. São realizados cerca de 3000 análises por mês e mais de 300 amostras são analisadas. Dessa forma, visto a demanda de serviço do laboratório, foi proposto o estudo de um sistema de confiabilidade metrológica, de modo a continuar com a demanda, mantendo os níveis de qualidade satisfatórios, já que se trata de análises ambientais de grande importância para a empresa, para a população e para os órgãos fiscalizadores.

Os dados do laboratório foram tratados via planilhas em Excel, conforme TAB.4, onde foram calculadas a incerteza de medição, utilizando-se o Guia Eurachem. Todos esses registros foram realizados manualmente.

4.1. Cálculos da Incerteza de Medição para as medições de pH, condutividade e Turbidez

De acordo com a ISO / GUM (Inmetro, 2003), na maioria dos casos, o mensurando Y não é medido diretamente, havendo a necessidade de ser determinada a medição, a partir de outras grandezas (n), conforme apresenta a Equação 3.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad \text{Equação 3}$$

Todas as fontes de incerteza que tenham efeito sob a incerteza do mensurando devem ser estabelecidas e expostas em um diagrama de causa e efeito, viabilizando um melhor entendimento das fontes que mais contribuem no processo de estimativa de incerteza de medição.

Dessa forma, a seguir, está relacionada a metodologia adotado para a estimativa da incerteza de medição:

- Definição do mensurando;
- Definição da incerteza das grandezas de entrada, $u(\bar{x}_i)$.

Para uma grandeza de entrada X_i determinada por n observações repetidas e independentes, a incerteza-padrão $u(x_i)$ de uma estimativa $x_i = \overline{X}_i$ com a variância experimental da média expressa por $s^2(\overline{x}_i)$ é dada por:

$$u(\overline{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 4}$$

A ISO/ GUM (Inmetro, 2003) explica que, caso a variação de x_i tenha distribuição normal para os níveis de confiança iguais a 90, 95 e 99%, a incerteza disponibilizada em um certificado de calibração de um equipamento, por exemplo, deveria ter seu valor dividido por fatores correspondentes a níveis de confiança, 1,64; 1,96 e 2,58, respectivamente.

Entretanto, se a variação de x_i apresentar uma distribuição retangular num intervalo simétrico $a-$ até $a+$, a estimativa da incerteza padrão deve ser definida pela Equação 5.

$$u(\overline{x}_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 5}$$

Para o caso de uma distribuição triangular em um intervalo $a-$ até $a+$, a estimativa da incerteza padrão segue a Equação 6.

$$u(\overline{x}_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \text{Equação 6}$$

Os cálculos da incerteza de medição deste trabalho foram baseados nos conceitos apresentados a seguir:

- Cálculo dos coeficientes de sensibilidade das grandezas de entrada, $c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$

Segundo o ISO/ GUM, as derivadas $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ descrevem como a estimativa de variável de saída Y varia com alterações nos valores das estimativas de grandezas de entrada (X_1, X_2, \dots, X_n).

- Cálculo da incerteza padrão combinada, conforme Equação 7, a seguir:

$$u(y) = \sqrt{\sum c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad \text{Equação 7}$$

A incerteza padrão combinada consiste na raiz quadrada da variância combinada $u_c^2(y)$ e caracteriza a dispersão dos valores que poderia, razoavelmente, ser atribuída ao mensurando Y .

- Cálculo da incerteza expandida, $U = k \cdot u$, onde k (fator de abrangência) é aproximadamente igual a 2 para um nível de confiança de 95%.

A ISO / GUM (Inmetro, 2003) afirma que a incerteza padrão combinada pode ser universalmente usada para expressar a incerteza de um resultado de medição.

O resultado de uma medição é, então, expresso como $Y = y \pm U$, onde a melhor estimativa do mensurando Y é y e que $y - U$ a $y + U$ é um intervalo com o qual se espera abranger uma extensa fração da distribuição de valores que podem ser atribuídos a Y (Inmetro, 2003).

O documento EURACHEM/ CITAC Guide (2012) apresenta como os conceitos da ISO / GUM podem ser aplicados à medição em química. Segundo Borges (2007), a primeira versão desse documento foi publicada em 1995, porém nesta segunda edição publicada em 2000, pôde-se observar que a experiência prática de estimativa de incerteza de medição em laboratórios químicos e, principalmente, a consciência da necessidade de que sejam introduzidos procedimentos formais de garantia da qualidade foram fatores inseridos no documento.

Dessa forma, seguindo as recomendações da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, todas as medições dos ensaios foram realizadas com instrumentos calibrados. Para a realização dos ensaios e posterior cálculo das incertezas de

medição, foram consideradas fontes provenientes de vidrarias utilizadas, operadores do sistema de medição e, principalmente, equipamentos envolvidos.

O primeiro estudo teve por objetivo estimar as principais fontes de incerteza nas medições de pH e de condutividade das amostras de água, visando disponibilizar uma ferramenta que reduza o tempo do analista em avaliar as principais fontes de incerteza, através da obtenção de gráficos com as diferentes contribuições de incerteza, baseando-se no Eurachem/CITAC Guide e no ISO / GUM.

A FIG.2 apresenta o diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza de medição de pH.

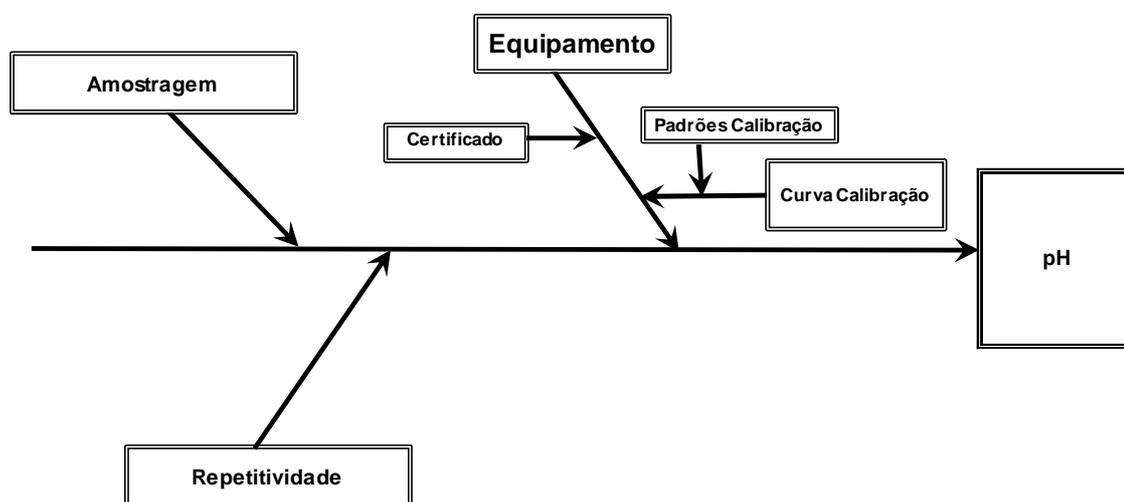


Figura 2. Diagrama de causa e efeito para a medição de pH em água.

Fonte: Elaboração da própria autora a partir do *Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (EURACHEM, 2012)

Para a estimativa da incerteza de medição de condutividade, foi estabelecido o diagrama de causa e efeito apresentado na FIG. 3.

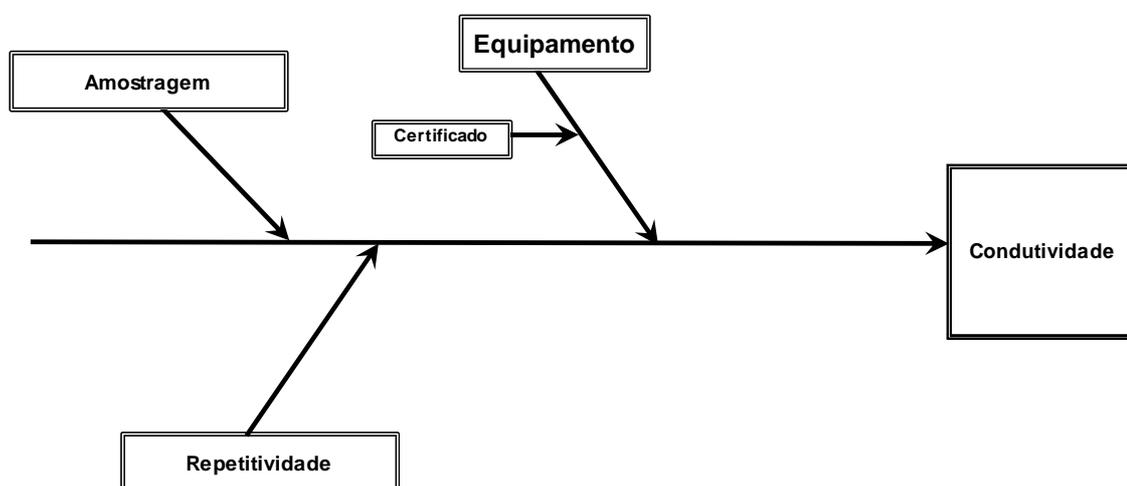


Figura 3. Diagrama de causa e efeito para a medição de condutividade eletrolítica em água.

Fonte: Elaboração da própria autora.

Já para a estimativa da incerteza de medição de turbidez, foi estabelecido o diagrama de causa e efeito apresentado na FIG. 4, a seguir.

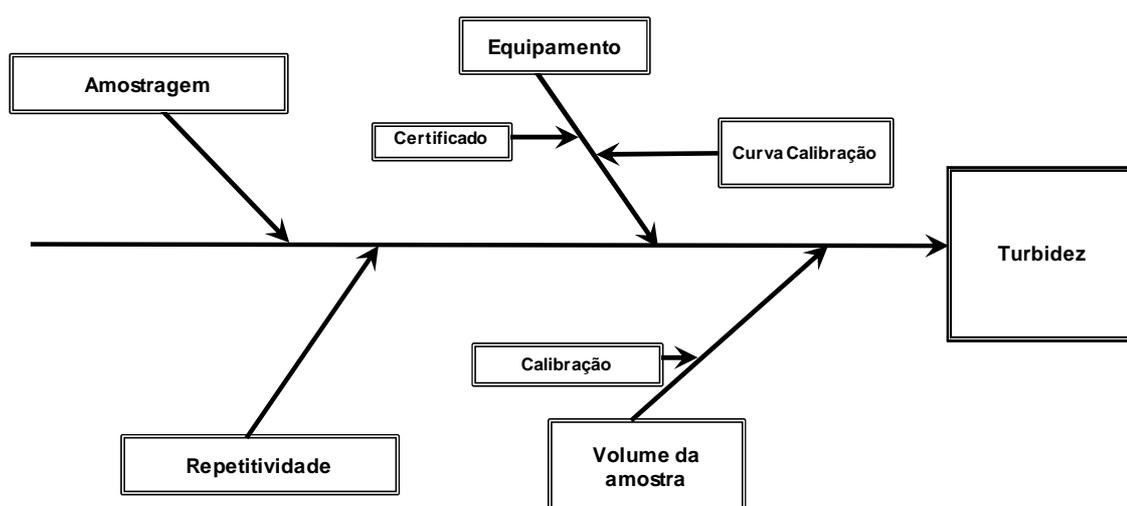


Figura 4. Diagrama de causa e efeito para a medição de turbidez em água.

Fonte: Elaboração da própria autora

Para a incerteza de medição da amostragem, foi utilizado, como referência, o documento Eurachem/ Citac Guide (2007). De acordo com Souza Junior (2013), há necessidade de se calcular a incerteza de medição na coleta de amostras, quando buscam-se resultados de análises para fins de determinação de parâmetros ambientais, pois os resultados destas baseiam-se no próprio ensaio e na sua incerteza, portanto todas as medições químicas incluem quase sempre um passo primário que gera a sua própria contribuição para a incerteza total sobre o resultado.

Assim, foram coletadas oito amostras em um mesmo dia, cada amostra foi distribuída em 02 frascos iguais de 1000 ml, gerando 02 subamostras para cada amostra. Dessa forma, de cada subamostra foram realizados 02 ensaios, conforme apresenta o FIG. 5 (Planejamento para determinação da incerteza de amostragem).

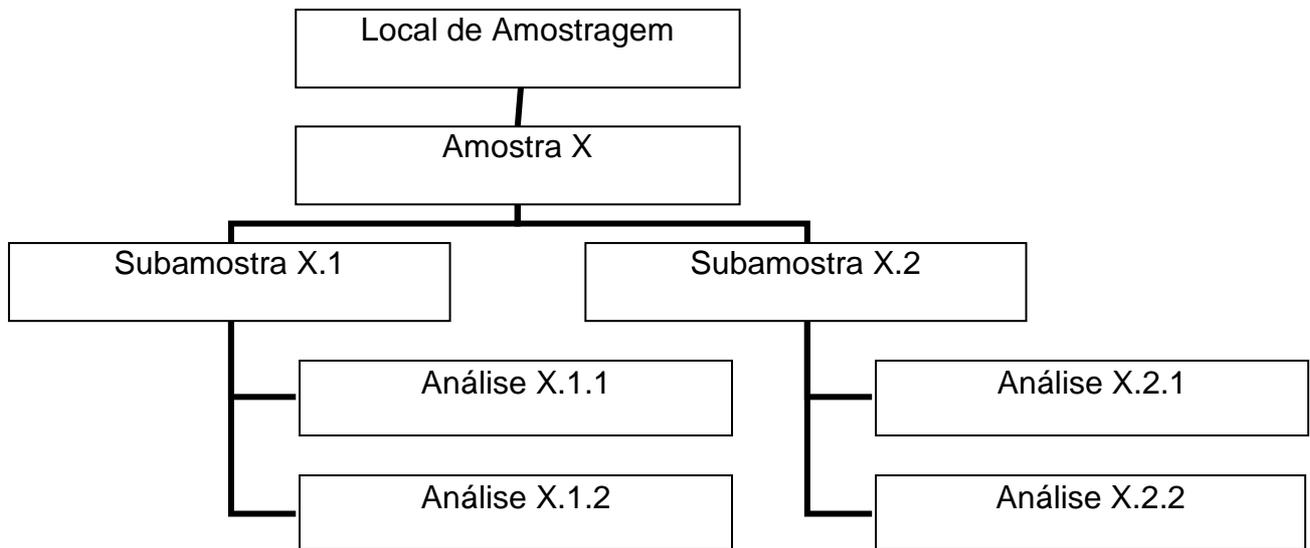


Figura 5 - Planejamento para a determinação da incerteza de amostragem, onde “X” representa o seqüencial das amostras de 1 a 8.

Fonte: Elaboração da própria autora

As seguintes equações foram utilizadas para o cálculo da incerteza da amostragem:

$$SS_1 = qn \sum_{i=1}^p \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

SS_1 = Soma de quadrados entre amostras.

$$SS_2 = n \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \left(\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i \right)^2 \quad \text{Equação 9}$$

SS_2 = Soma de quadrados entre sub-amostras.

$$SS_2 = n \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \sum_{k=1}^n \left(x_{ijk} - \bar{x}_i \right)^2 \quad \text{Equação 10}$$

\bar{x}_{ij} = média da sub-amostra j obtida pelo para a amostra (ponto) i.

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ijk} \quad \text{Equação 11}$$

\bar{x}_i = média da amostra i.

$$\bar{x}_i = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q x_{ij}$$

Equação 12

\bar{x} = média das médias das amostras.

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_i$$

Equação 13

Sendo:

p = número de amostras;

q = número de sub-amostras por ponto (amostra);

n = número de determinações em replicata por sub-amostra.

$$s_R(\text{fator } 0) = \sqrt{s_0^2 + s_r^2}$$

Equação 14

$s_R(\text{fator } 0)$ = desvio-padrão da reprodutibilidade incluindo o fator 0 (amostragem)

$$s_R(\text{fator } 1) = \sqrt{s_1^2 + s_r^2}$$

Equação 15

$s_R(\text{fator } 1)$ = desvio-padrão da reprodutibilidade incluindo o fator 1 (sub-amostragem).

$$s_R(\text{global}) = \sqrt{s_0^2 + s_1^2 + s_r^2}$$

Equação 16

$s_R(\text{global})$ = desvio-padrão da reprodutibilidade global.

$$s_r = \sqrt{s_r^2}$$

Sendo:

s_r = desvio-padrão da repetibilidade.

De acordo com Eurachem (2012), a incerteza padrão relativa corresponde a equação a seguir:

$$\text{Incerteza padrão relativa} = \frac{u(x)}{x} \quad \text{Equação 18}$$

Sendo:

$u(x)$ = Incerteza padrão.

x = valor da grandeza.

Para verificar se não havia nenhum valor extremo nos dados coletados, foi feito o teste de Grubbs. Segundo Leite (2008), o teste de Grubbs é utilizado para rejeitar valores em relação à estimativa do desvio-padrão. Este teste verifica valores dispersos anômalos maiores ou menores que aparecem no grupo de medidas.

Para aplicação do Teste de Grubbs, utiliza-se a amplitude em relação à média. Para testar o maior valor do conjunto, utilizou-se a equação 19, a seguir:

$$G_M = \frac{(x_{maior} - \bar{x})}{s} \quad \text{Equação 19}$$

Sendo:

G_M = Teste de Grubbs.

\bar{x} = média aritmética dos valores.

x_{maior} = maior valor do conjunto.

s = estimativa do desvio padrão.

Para testar o menor valor do conjunto, foi utilizado a equação 20:

$$G_m = \frac{(\bar{x} - x_{menor})}{s} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

G_m = Teste de Grubbs.

\bar{x} = média aritmética dos valores.

x_{menor} = menor valor do conjunto.

s = estimativa do desvio padrão.

Após aplicar as fórmulas acima, compou-se os valores de G (teste de Grubbs) com os valores críticos, a 95% de confiança, de acordo com a TAB. 2.

TABELA 2 – Valores críticos de G (teste de Grubbs) a 95% de confiança

Número de resultados (N)	G crítico para um extremo inferior ou superior
3	1,153
4	1,463
5	1,672
6	1,822
7	1,938
8	2,032
9	2,110
10	2,176
11	2,234
12	2,285
13	2,331
14	2,371
15	2,409
16	2,443
17	2,475
18	2,504
19	2,532
20	2,557
21	2,912
22	2,939
23	2,963
24	2,987
25	3,009
26	3,029
27	3,049
28	3,068
29	3,085
30	3,103
31	3,119
32	3,135

Fonte: LEITE, 2008.

Dessa forma, se $G > G_{95\%}$, o maior valor é rejeitado, e, se $G < G_{95\%}$, o maior valor é aprovado. Essa mesma interpretação foi feita para o menor valor, comparando com os valores críticos, conforme TAB. 3, a seguir.

TABELA 3 – Teste de Grubbs para verificação de valores extremos

Amostra (Ponto)	Subamostra	Código Amostras	Duplicata Análises					
			PH		Turbidez (NTU)		Condutividade (uS/cm)	
1	1.1	E1163/11-1.1	7,20	7,20	34,90	37,60	311,00	312,00
	1.2	E1163/11-1.2	7,19	7,24	46,10	45,50	312,00	314,00
2	2.1	E1163/11-2.1	7,20	7,22	48,00	48,50	313,00	319,00
	2.2	E1163/11-2.2	7,19	7,22	48,20	50,10	316,00	315,00
3	3.1	E1163/11-3.1	7,17	7,21	49,40	51,20	319,00	322,00
	3.2	E1163/11-3.2	7,19	7,21	50,60	51,40	319,00	320,00
4	4.1	E1163/11-4.1	7,22	7,22	51,10	52,00	320,00	321,00
	4.2	E1163/11-4.2	7,24	7,22	52,90	55,40	320,00	321,00
5	5.1	E1163/11-5.1	7,19	7,20	41,90	42,50	311,00	312,00
	5.2	E1163/11-5.2	7,19	7,20	47,10	46,80	313,00	316,00
6	6.1	E1163/11-6.1	7,19	7,22	48,10	48,70	314,00	314,00
	6.2	E1163/11-6.2	7,17	7,20	49,30	50,20	318,00	322,00
7	7.1	E1163/11-7.1	7,19	7,22	50,20	51,40	319,00	322,00
	7.2	E1163/11-7.2	7,27	7,22	51,10	51,80	320,00	320,00
8	8.1	E1163/11-8.1	7,24	7,21	52,70	52,90	320,00	321,00
	8.2	E1163/11-8.2	7,22	7,22	54,10	56,30	321,00	320,00
Desvio Padrão			0,0212		4,6372		3,7058	
Média			7,21		49,00		317,41	
N (Número de análises)			32		32		32	
Valor Crítico G Tabelado			3,135		3,135		3,135	
MENOR VALOR	Menor Valor		7,17		34,90		311,00	
	Valor G_m Crítico Calculado		1,847		3,041		1,729	
	Conclusão Menor Valor		G calculado é menor que G tabelado, o menor valor não é extremo.		G calculado é menor que G tabelado, o menor valor não é extremo.		G calculado é menor que G tabelado, o menor valor não é extremo.	
MAIOR VALOR	Maior Valor		7,27		56,30		322,00	
	Valor G_M Crítico Calculado		2,881		1,574		1,240	
	Conclusão Menor Valor		G calculado é menor que G tabelado, o maior valor não é extremo.		G calculado é menor que G tabelado, o maior valor não é extremo.		G calculado é menor que G tabelado, o maior valor não é extremo.	

Fonte: Elaboração da própria autora.

Para o cálculo da incerteza da amostragem do pH, utilizou-se as equações 8 a 18 apresentadas anteriormente, foi elaborado a TAB. 4 (Cálculo da Incerteza de Amostragem), a seguir.

TABELA 4 – Cálculos da Incerteza de Amostragem para pH

Amostra (Ponto)	Duplicata das Subamostras 1		Média das Duplicatas X_{ij}	Duplicata das Subamostras 2		Média das Duplicatas X_{ij}	SS ₁	SS ₂	SS ₃
1	7,20	7,20	7,20	7,19	7,20	7,20			
2	7,19	7,24	7,22	7,19	7,20	7,20			
3	7,20	7,22	7,21	7,19	7,22	7,21			
4	7,19	7,22	7,21	7,17	7,20	7,19	0,00440	0,00322	0,00625
5	7,17	7,21	7,19	7,19	7,22	7,21			
6	7,19	7,21	7,20	7,27	7,22	7,25			
7	7,22	7,22	7,22	7,24	7,21	7,23			
8	7,24	7,22	7,23	7,22	7,22	7,22			

p	8
q	2
n	2

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio
Entre Amostras	0,00440	7	MS1 = 0,000628
Entre Subamostras	0,00322	8	MS2 = 0,000403
Erro de Medição	0,00625	16	MS3 = 0,000391

Parâmetros Estimados
$\sigma_L^2 = 0,0000563$
$\sigma_U^2 = 0,0000062$
$\sigma_W^2 = 0,0003906$

s_R (fator 0) = 0,0211
s_R (fator 1) = 0,0199
s_R (global) = 0,0377
s Repetibilidade = 0,0198

Desvio Padrão	
Entre Pontos	0,00750
Amostragem	0,00250
Análise	0,0198

Incerteza Expandida (k=2)
Amostragem = 0,005

Incerteza Relativa
Amostragem = 0,00035

Fonte: Elaboração da própria autora.

- Avaliação das incertezas-padrão para medição de pH

No diagrama de causa-efeito, FIG. 2, foi observado que as incertezas referentes a repetibilidade e a amostragem são do tipo A, já as incertezas referentes ao equipamento e às soluções tampão correspondem à incertezas do tipo B.

- Incerteza referente à repetibilidade das medições na amostra

A avaliação da incerteza referente ao conjunto de repetições das medições na amostra é definida pelo desvio padrão da sua respectiva média. A estimativa da incerteza referente às medições realizada em uma amostra é definida pela equação a seguir.

Equação 21

$$u_1 = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}}$$

Onde:

u_3 = incerteza referente à repetibilidade das medições na amostra.

s_i = 0,0212 (desvio-padrão das repetições de medições de pH)

n_i = 32 (número de repetições de medições de pH).

Deste modo, no estudo da incerteza referente à amostra, tem-se:

$$u_3 = \frac{0,0212}{\sqrt{32}} = 0,00374$$

Para o cálculo da incerteza padrão relativa da repetibilidade, tem-se:

$$\frac{u_3}{x} = \frac{0,00374}{7,21} = 0,000519$$

- Incerteza referente às soluções tampão

A avaliação da incerteza referente às soluções tampão é calculada a partir da incerteza expandida declarada no certificado de análise dessas soluções. Segundo o Guia Eurachem, este tipo de estimativa da incerteza é definido pela equação a seguir:

Equação 22

$$u_{\text{SoluçãoTampão}} = \frac{U}{k}$$

Dessa forma, no caso estudado, a incerteza referente às soluções tampão são:

- Solução tampão pH 4,00:

Sendo $U = 0,01$ e $k = 2$

$$u_{\text{Solução Tampão pH 4}} = \frac{0,01}{2} = 0,005$$

Para o cálculo da incerteza padrão relativa da solução tampão pH 4,00:

$$\frac{u_{\text{Solução Tampão pH 4}}}{x} = \frac{0,005}{4} = 0,00125$$

- Solução tampão pH 7,00:

Sendo $U = 0,02$ e $k = 2$

$$u_{\text{Solução Tampão pH 7}} = \frac{0,02}{2} = 0,01$$

Para incerteza padrão relativa da solução tampão pH 7,00:

$$\frac{u_{\text{Solução Tampão pH 7}}}{x} = \frac{0,01}{7} = 0,00143$$

- Solução tampão pH 10,00:

Sendo $U = 0,01$ e $k = 2$

$$u_{\text{Solução Tampão pH 10}} = \frac{0,01}{2} = 0,005$$

Para incerteza padrão relativa da solução tampão pH 10,00:

$$\frac{u_{\text{Solução Tampão pH 10}}}{x} = \frac{0,005}{10} = 0,0005$$

A avaliação da incerteza referente ao medidor de pH é calculada a partir da incerteza expandida declarada no certificado de calibração desse equipamento combinada às soluções de calibração. Segundo o Guia Eurachem, este tipo de estimativa da incerteza é definido pela equação a seguir:

$$u_{\text{certificado}} = \frac{U}{k}$$

Sendo:

$U = 0,03$ (Incerteza expandida do certificado de equipamento), para pH igual a

7.

$$K = 2$$

$$u_{\text{certificado}} = \frac{0,03}{2} = 0,015$$

Para incerteza padrão relativa do certificado do equipamento medidor de pH é:

$$\frac{u_{\text{certificado}}}{x} = \frac{0,015}{7} = 0,00214$$

Para uma incerteza padrão relativa combinada do equipamento (certificado e soluções tampão utilizadas na calibração), o cálculo realizado está apresentado a seguir:

$$\frac{u_2}{x} = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{SoluçãoTampão pH4}}}{x_{\text{pH4}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{SoluçãoTampão pH7}}}{x_{\text{pH7}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{SoluçãoTampão pH10}}}{x_{\text{pH10}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{certificado}}}{x}\right)^2} \quad \text{Equação 23}$$

$$\frac{u_2}{x} = \sqrt{(0,005)^2 + (0,00143)^2 + (0,0005)^2 + (0,00214)^2}$$

$$\frac{u_2}{x} = 0,00565$$

- Combinação das incertezas de medição para pH

Para a determinação da combinação das incertezas de medição, foram utilizados os valores e incertezas para medição de pH na TAB. 5, a seguir.

TABELA 5: Valores e incertezas para medição de pH

Fonte	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
u_1	0,00035
u_2	0,00565
u_3	0,000519
Incerteza	0,00568

combinada

Fonte: Elaboração da própria autora

Para fazer o cálculo da incerteza padrão combinada para o ensaio de pH, utilizou-se a seguinte equação:

$$u_{pH} = \sqrt{\left(\frac{u_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{x_3}\right)^2} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

u_1 = incerteza padrão da amostragem.

u_2 = incerteza padrão do equipamento.

u_3 = incerteza padrão da repetibilidade do ensaio de pH.

x_1 = valor da amostra utilizada para cálculo da incerteza da amostragem.

x_2 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza do equipamento.

x_3 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza da repetibilidade.

Dessa forma, foram realizados os seguintes cálculos para obter as incertezas padrão:

$$u_{pH} = \sqrt{(0,00035)^2 + (0,00565)^2 + (0,000519)^2}$$

$$u_{pH} = 0,00568$$

Para o cálculo da incerteza da amostragem do ensaio de condutividade, as fórmulas citadas foram utilizadas, conforme TAB. 6 (Cálculo da Incerteza de Amostragem para condutividade).

TABELA 6 – Cálculos da Incerteza de Amostragem para condutividade

Amostra (Ponto)	Duplicata das Subamostras 1 Condutividade (uS/cm)		Média das Duplicatas X_{ij}	Duplicata das Subamostras 2 Condutividade (uS/cm)		Média das Duplicatas X_{ij}	SS_1	SS_2	SS_3
1	311,00	312,00	311,50	311,00	312,00	311,50			
2	312,00	314,00	313,00	313,00	316,00	314,50			
3	313,00	319,00	316,00	314,00	314,00	314,00			
4	316,00	315,00	315,50	318,00	322,00	320,00	353,47	26,75	45,50
5	319,00	322,00	320,50	319,00	322,00	320,50			
6	319,00	320,00	319,50	320,00	320,00	320,00			
7	320,00	321,00	320,50	320,00	321,00	320,50			
8	320,00	321,00	320,50	321,00	320,00	320,50			

p	8
q	2
n	2

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio
Entre Amostras	353,47	7	MS1 = 50,50
Entre Subamostras	26,75	8	MS2 = 3,34
Erro de Medição	45,50	16	MS3 = 2,84

Parâmetros Estimados
$\sigma_L^2 = 11,79$
$\sigma_U^2 = 0,25$
$\sigma_W^2 = 2,84$

s_R (fator 0) = 3,83
s_R (fator 1) = 1,76
s_R(global) = 7,53
s Repetibilidade = 1,69

Desvio Padrão	
Entre Pontos	3,43
Amostragem	0,50
Análise	1,69

Incerteza Expandida (k=2)
Amostragem = 1,00

Incerteza Relativa
Amostragem = 0,00158

Fonte: Elaboração da própria autora

- Avaliação das incertezas-padrão para medição de condutividade

No diagrama de causa-efeito, observou-se que, as incertezas referentes a repetibilidade e a amostragem são do tipo A, já as incertezas referentes ao equipamento e às soluções tampão correspondem à incertezas do tipo B.

- Incerteza referente à repetibilidade das medições na amostra para medição de condutividade

A avaliação da incerteza referente ao conjunto de repetições das medições na amostra é definida pelo desvio padrão da sua respectiva média. A estimativa da incerteza referente às medições realizada em uma amostra é definida conforme a equação 21, a seguir.

$$u_3 = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}}$$

Onde:

u_3 = incerteza padrão da repetibilidade

s_i = 3,7028 uS/cm (desvio-padrão das repetições de medições de condutividade)

n_i = 32 (número de repetições de medições de condutividade).

Deste modo, no estudo da incerteza referente à amostra, tem-se:

$$u_3 = \frac{3,7028}{\sqrt{32}} = 0,6546 \mu S / cm$$

A incerteza relativa da repetibilidade, foi calculada, conforme a seguir:

$$\frac{u_3}{x} = \frac{0,6546}{317,41} = 0,002062 \mu S / cm$$

A incerteza referente ao medidor de condutividade é calculada a partir da incerteza expandida declarada no certificado de calibração desse equipamento. Segundo o Guia Eurachem, este tipo de estimativa da incerteza é definido pela equação a seguir:

$$u_2 = \frac{U}{k}$$

Sendo:

u_2 = incerteza padrão referente ao medidor de condutividade

$U = 13$ (Incerteza expandida do certificado de equipamento)

$K = 2,00$

$$u_2 = \frac{13}{2,00} = 6,5 \mu S / cm$$

Para incerteza padrão relativa do equipamento medidor de condutividade, utilizou-se a equação:

$$\frac{u_2}{x} = \frac{6,5}{9.620} = 0,00068$$

- Combinação das incertezas de medição de condutividade

Para a determinação da combinação das incertezas de medição, foram utilizados os valores e incertezas para medição de condutividade na TAB. 7, a seguir.

TABELA 7: Valores e incertezas para medição de condutividade

Fonte	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
u_1	0,00158
u_2	0,00068
u_3	0,002062
Incerteza Relativa	0,002685
Combinada	

Fonte: Elaboração própria

Para fazer o cálculo da incerteza padrão combinada relativa para o ensaio de condutividade, utilizou-se a seguinte equação:

$$\frac{u_{condutividade}}{x} = \sqrt{\left(\frac{u_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{x_3}\right)^2}$$

Equação 25

Onde:

u_1 = incerteza padrão da amostragem.

u_2 = incerteza padrão do equipamento.

u_3 = incerteza padrão da repetibilidade do ensaio de condutividade.

x_1 = valor da amostra utilizada para cálculo da incerteza da amostragem.

x_2 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza do equipamento.

x_3 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza da repetibilidade.

Dessa forma, foram feitos os seguintes cálculos para obter a incerteza padrão relativa combinada:

$$u_{\text{condutividade}} = \sqrt{(0,00158)^2 + (0,00068)^2 + (0,002062)^2}$$
$$u_{\text{condutividade}} = 0,002685$$

Para o cálculo da incerteza da amostragem de turbidez, utilizando as fórmulas citadas, foi elaborada a TAB. 8 (Cálculo da Incerteza de Amostragem para ensaio de turbidez), conforme a seguir.

TABELA 8 – Cálculos da Incerteza de Amostragem para ensaio de turbidez

Amostra (Ponto)	Duplicata das Subamostras 1		Média das Duplicatas 1 X_{ij}	Duplicata das Subamostras 2		Média das Duplicatas 2 X_{ij}	SS ₁	SS ₂	SS ₃
	Turbidez (NTU)			Turbidez (NTU)					
1	34,90	37,60	36,25	41,90	42,50	42,20			
2	46,10	45,50	45,80	47,10	46,80	46,95			
3	48,00	48,50	48,25	48,10	48,70	48,40			
4	48,20	50,10	49,15	49,30	50,20	49,75	610,96	40,23	15,44
5	49,40	51,20	50,30	50,20	51,40	50,80			
6	50,60	51,40	51,00	51,10	51,80	51,45			
7	51,10	52,00	51,55	52,70	52,90	52,80			
8	52,90	55,40	54,15	54,10	56,30	55,20			

p	8
q	2
n	2

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio
Entre Amostras	610,96	7	MS1 = 87,28
Entre Subamostras	40,23	8	MS2 = 5,03
Erro de Medição	15,44	16	MS3 = 0,97

Parâmetros Estimados
$\sigma_L^2 = 20,56$
$\sigma_U^2 = 2,03$
$\sigma_W^2 = 0,97$

s_R (fator 0) = 4,64
s_R (fator 1) = 1,73
s_R(global) = 9,66
s Repetibilidade = 0,98

Desvio Padrão	
Entre Pontos	4,53
Amostragem	1,43
Análise	0,98

Incerteza Expandida (k=2)
Amostragem = 2,85

Incerteza Relativa
Amostragem = 0,0291

Fonte: Elaboração da própria autora.

- Avaliação das incertezas-padrão para medição de turbidez

Observou-se no diagrama de causa-efeito que, as incertezas referentes a repetibilidade e a amostragem são do tipo A, já as incertezas referentes ao equipamento e às soluções tampão correspondem à incertezas do tipo B.

- Incerteza referente à repetibilidade das medições na amostra

A avaliação da incerteza referente ao conjunto de repetições das medições na amostra é definida pelo desvio padrão da sua respectiva média. A estimativa da incerteza referente às medições realizada em uma amostra é definida pela equação 21, citada anteriormente, conforme a seguir.

$$u_3 = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}}$$

Onde:

u_3 = incerteza padrão da repetibilidade

s_i = 4,6372 (desvio-padrão das repetições de medições de turbidez)

n_i = 32 (número de repetições de medições de turbidez).

Deste modo, no estudo da incerteza referente à amostra, tem-se:

$$u_3 = \frac{4,6372}{\sqrt{32}} = 0,8197 \text{ NTU}$$

A incerteza relativa da repetibilidade da turbidez é dada por:

$$\frac{u_3}{x} = \frac{0,8197}{49} = 0,01673$$

- Incerteza referente ao equipamento

A incerteza referente ao equipamento medidor de turbidez é composta pela combinação das incertezas das soluções padrão e do certificado do equipamento.

Assim, a incerteza padrão relativa referente às soluções padrões é dada pelo certificado como 0,02 e a incerteza relativa expressa no certificado do equipamento é 0,0075. Dessa forma, foi feito o seguinte cálculo, para a incerteza relativa do equipamento:

$$\frac{u_2}{x} = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{solução padrão turbidez}}}{x_{\text{padrão turbidez}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{certificado}}}{x}\right)^2}$$

$$\frac{u_2}{x} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,0075)^2}$$

$$\frac{u_2}{x} = 0,0214$$

- Combinação das incertezas de medição para turbidez

Para a determinação da combinação das incertezas de medição, foram utilizados os valores e incertezas para medição de pH na TAB. 5, a seguir.

TABELA 5: Valores e incertezas para medição de turbidez

Fonte	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
u_1	0,0291
u_2	0,0214
u_3	0,01673
Incerteza combinada	0,03981

Fonte: Elaboração própria

Para fazer o cálculo da incerteza padrão combinada para o ensaio de turbidez, foi utilizado a seguinte equação:

$$u_{pH} = \sqrt{\left(\frac{u_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{x_3}\right)^2} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

u_1 = incerteza padrão da amostragem.

u_2 = incerteza padrão do equipamento.

u_3 = incerteza padrão da repetibilidade do ensaio de turbidez.

x_1 = valor da amostra utilizada para cálculo da incerteza da amostragem.

x_2 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza do equipamento.

x_3 = valor da medição utilizada para cálculo da incerteza da repetibilidade.

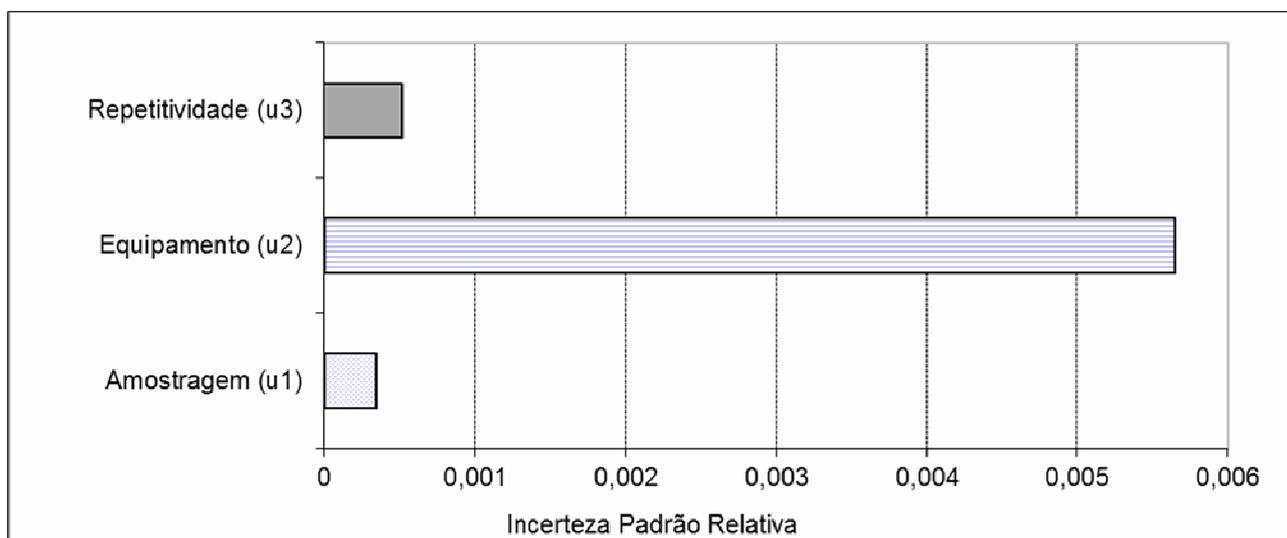
Dessa forma, foram feitos os seguintes cálculos para obter as incertezas padrão:

$$\frac{u_{Turbidez}}{x} = \sqrt{(0,0291)^2 + (0,0214)^2 + (0,01673)^2}$$

$$\frac{u_{Turbidez}}{x} = 0,03981$$

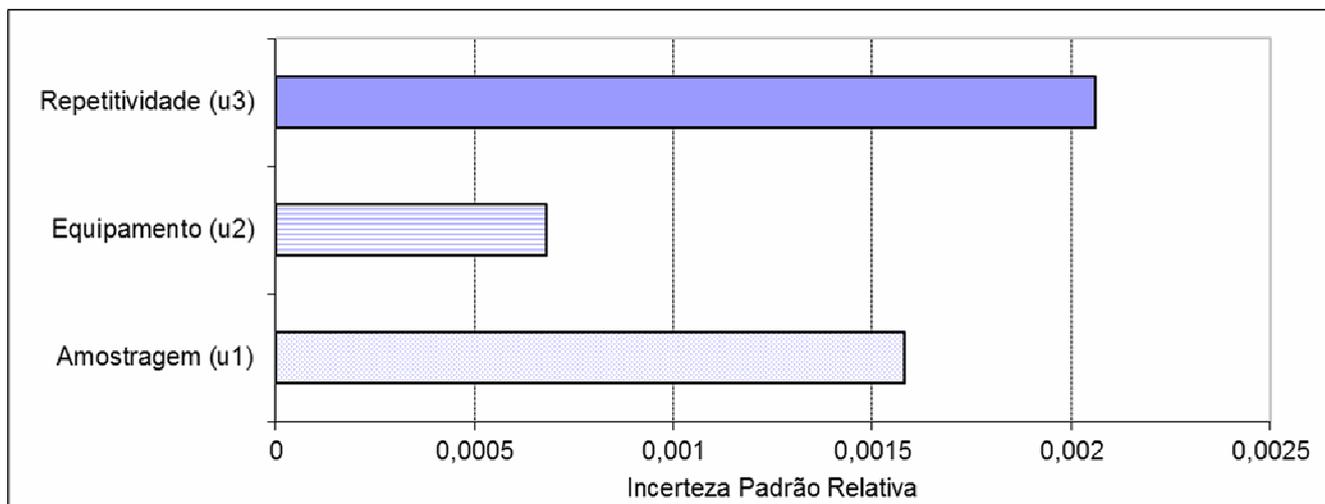
Couto (2006) afirma que em todo cálculo de incerteza de medição deve-se sempre elaborar um gráfico onde, de maneira rápida, clara e objetiva, as fontes que predominam na incerteza de medição de um mensurando possam ser observadas. O autor enfatiza que, caso os limites de tolerância de um processo de medição especificados em alguma norma técnica necessitar de uma otimização, a visualização gráfica indicará rapidamente de forma orientada quais são as fontes prioritárias para a melhoria de sua exatidão, de forma a atender os limites prescritos. Dessa forma, foi construído o gráfico de barras com tais contribuições para a incerteza de medição do mensurando, conforme Gráfico 01, Gráfico 02 e Gráfico 03.

Gráfico 01. Contribuições para a incerteza da medição de pH em água.



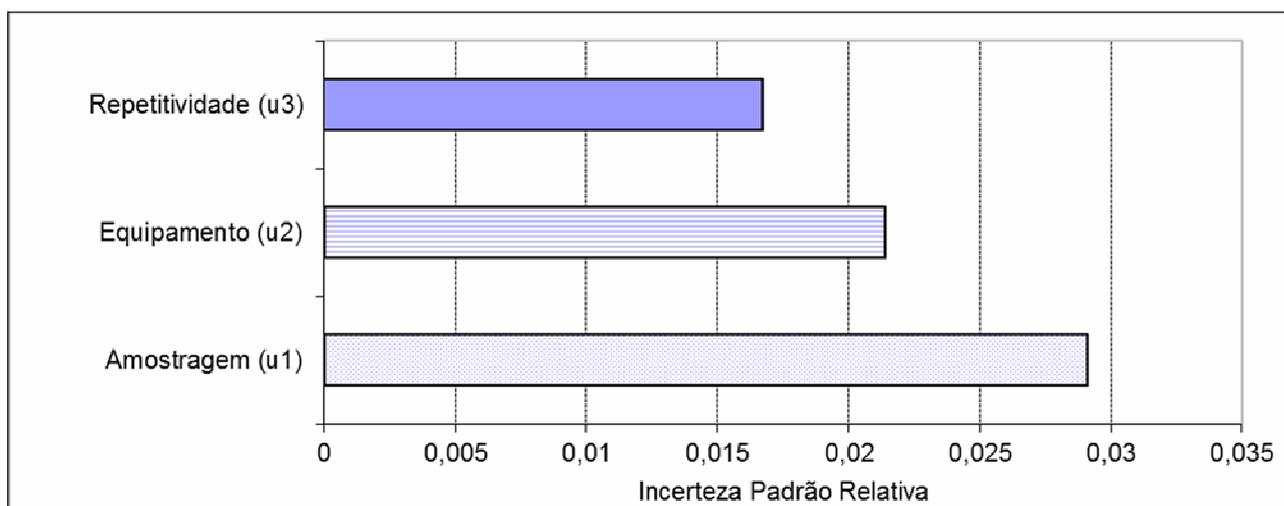
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 02. Contribuições para a incerteza da medição do condutividade em água.



Fonte: Elaboração própria

Gráfico 03. Contribuições para a incerteza da medição do turbidez em água.



Fonte: Elaboração própria

Ao analisar o gráfico 1 pode-se notar que o planejamento estabelecido permitiu verificar que a contribuição da incerteza do equipamento para a incerteza da medição de pH, constitui-se em um fator preponderante ao processo de medição, seguida pela contribuição da repetibilidade. Também, para o Gráfico 2 observou-se a contribuição da repetibilidade da medição como fator predominante, seguida da amostragem e da contribuição do equipamento para medição da condutividade. Já

para o Gráfico 3, observou-se uma grande contribuição da incerteza da amostragem, seguida pela contribuição do equipamento.

Assim, observou-se a necessidade de otimizar a fonte de contribuição da incerteza, relacionada ao equipamento e a repetibilidade da medição, de modo a evitar transcrições e erros os ensaios. Dessa forma, o plano de calibração e manutenção foi reformulado e proposto um sistema automatizado, conforme apresentado nas unidades a seguir.

4.2. Plano de Manutenção e Calibração

Com relação à calibração, é utilizado o Plano de Calibração e Manutenção, onde são estabelecidas as identificações dos equipamentos, suas grandezas de calibração, o fornecedor responsável pela calibração e periodicidade, sendo este período estabelecido empiricamente, de modo fixo.

Dessa forma, de acordo com Silva Neto (2012), ao longo do tempo ocorrem desgastes e a degeneração de componentes, fazendo que o comportamento e o desempenho dos instrumentos apresentem problemas. Nasce daí a necessidade de verificações periódicas, a intervalos regulares, para que instrumentos e padrões sejam recalibrados. Assim, o intervalo de calibração adotado foi de 1 (um) ano, conforme os seguintes fatores que influenciaram na determinação dessa periodicidade:

- Frequência de utilização.
- Tipo de instrumento.
- Recomendações do fabricante.
- Dados de tendência de calibrações anteriores.
- Históricos de manutenção.
- Condições ambientais agressiva (temperatura, umidade, vibração, etc.).

A partir desse Plano de Manutenção e Calibração, são preenchidas planilhas para cada equipamento, que consta do registro do histórico de calibração dos equipamentos e da análise crítica dos dados de cada calibração.

O Plano de Manutenção e Calibração foi adequado para ser utilizado pelo laboratório em estudo, de acordo com a norma NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005), estabelecendo os seguintes dados para controle dos equipamentos: nome do item

do equipamento e do seu software; nome do fabricante; identificação do modelo e o número de série ou outra identificação unívoca; verificações de que o equipamento atende às especificações; localização atual, onde apropriado; instruções do fabricante, se disponíveis, ou referência à sua localização; datas, resultados e cópias de relatórios e certificados de todas as calibrações, ajustes, critério de aceitação e a data da próxima calibração; o plano de manutenção, onde apropriado, e manutenções realizadas até o momento; quaisquer danos, mal funcionamento, modificações ou reparos no equipamento.

Ficou estabelecido que, após o recebimento do equipamento, antes da liberação para utilização, os equipamentos e seus certificados são verificados para disponibilização para os ensaios. Para estabelecer os erros de medição aceitáveis para cada instrumento, foram utilizados seus manuais, normas ou o histórico das medições, além da exatidão e precisão requeridas para cada análise.

4.3. Proposta de Sistema Automatizado

Para facilitar a entrada dos dados, os equipamentos foram identificados de forma unívoca, para estabelecer a rastreabilidade das medições.

De acordo com os cálculos dos resultados foram inseridas fórmulas de diluição para turbidez e as identificações das vidrarias calibradas que foram utilizadas, no software, de modo a permitir maior agilidade no processo de cálculo de incertezas.

A FIG. 6 apresenta a primeira tela do programa onde pode ser observada as opções de inserção das análises (condutividade, turbidez e pH). O cadastro das amostras e a visualização do número operacional do sistema SAP. Visto que numa próxima etapa, pode-se fazer a integração deste sistema com o SAP. Também pode-se verificar a opção de visualizar os resultados de modo individual ou geral.



Figura 6 – Tela inicial do sistema de análises ambientais

Com o cadastramento das amostras, a FIG. 7, apresenta a tela elaborada com os campos a serem preenchidos para o cadastramento da amostra, de modo a registrar o código da amostra, data do cadastro, número operacional do SAP e descrição da amostra. Estes dados são inseridos diretamente na tabela apresentada na tela do programa e gravados automaticamente.

Cadastro de amostras

Código Laboratório	Data do Cadastro	Núm. Oper. SAP	Descrição da Amostra
▶ A0607-20130010	04/10/2013 11:10:38	0010	Córrego Capivarinha
A0601-20130670	22/07/2013 14:12:51	0670	Ribeirão Capivara BR 262 (4 Km do lançamento de efluentes)
A0602-20130760	22/07/2013 14:12:39	0760	Ribeirão Capivara (Abaixo Barragem 0) Cerca de 100 m a jusante do lançamento de efluentes
A0603-20130570	22/07/2013 14:12:17	0570	Barragem A-0 (Montante do Lançamento de Efluente)
A0604-20130140	22/07/2013 14:12:11	0140	Vertedouro da Barragem B.5
A0605-20130020	22/07/2013 14:12:05	0020	Córrego Areia
A0606-20130030	22/07/2013 14:11:59	0030	Córrego do Sal
A0608-20130050	22/07/2013 14:11:20	0050	Córrego Marmelo
A0609-20130660	22/07/2013 14:09:36	0660	Ribeirão Capivara (Barragem A-0)

Excluir amostra

Figura 7 – Tela com campos referentes ao cadastramento das amostras com os números operacionais do SAP

Caso sejam aumentados os pontos do monitoramento, tem-se a opção de cadastrar mais números operacionais do SAP, correspondente a cada ponto de amostragem. Conforme apresenta a FIG. 8, na tela são informados os números operacionais e a descrição da amostra.

Cadastro de Números Operacionais SAP

Núm. Operacional	Descrição Amostra
0850	CaixaSADMinA_INTERMEDIARIO
0840	DIQUE_EXTRA
0830	Montante B-7
0820	Montante B-6
0810	CaixaSADMinA_Entrada
0800	Extra
0790	Padrão Acompanhamento
0780	Água da Acidulação
0778	Chaminé da fábrica de ácido sulfúrico
0777	Secagem de Apatita
0776	Granulação III Granulador
0775	Granulação III Resfriador
0774	Granulação III Secador
0773	Granulação I Resfriador
0771	Granulação I Secador
0770	Acidulação I
0760	Ribeirão Capivara (Abaixo Barragem 0) Cerca de 100 m a jusante do lançamento de efluentes
0750	EMA Monte Alto
0730	Dreno da Barragem B-5
0720	Água da Fagundes
0710	Água da AFB
0670	Ribeirão Capivara BR 262 (4 Km do lançamento de efluentes)
0660	Ribeirão Capivara (Barragem A-0)
0650	Ponto 04 Rio Capivara (Entre Araxa e Perdizes)
0640	Ponto 03 Barragem de Nova Ponte (Entre Pedrinópolis e Romaria)
0630	Ponto 02 Barragem de Nova Ponte (Entre Perdizes e Patrocínio)
0620	Ponto 01 Rio Capivara

0850 CaixaSADMinA_INTERMEDIARIO

Manutenção

 Voltar

Figura 8 – Tela para cadastro dos números operacionais do SAP

A FIG. 9 apresenta a tela do programa desenvolvido com análises de turbidez, que foram recebidas diretamente do equipamento turbidímetro, apenas selecionando a tela “entra” desse instrumento. A codificação inserida é recebida pelo programa, utilizando-se um leitor óptico, pois as amostras possuem etiquetas com código de barras para agilizar o processo e evitar erros de transcrição.

Com relação ao código das amostras propostos, cada parte tem um significado. Por exemplo, para o código A0604-20130140, tem-se:

A = representa a indicação que este código é de uma amostra.

0604 = apresenta um número seqüencial, de acordo com as amostras que estão sendo recebidas no laboratório.

2013 = representa o ano em que a amostra foi coletada.

0140 = representa o número de operação do SAP (para identificar o ponto de coleta).

Nesta tela, também pode ser selecionado o recebimento de resultados das análises de forma automática (recebido diretamente do equipamento) ou manual (inserida pelo operador). Quanto ao tratamento das amostras, pode inserir os valores

na tela “geral”, onde é visualizado todas as amostras do lote, ou em tela individual para inserção de resultados de cada amostra. Além do registro dos resultados, esta tela apresenta a rastreabilidade do resultado, possibilitando a escolha dos equipamento a ser utilizado (codificado como “TU-01”, “TU-02” e “TU-03”).

Após o recebimento dos resultados do lote analisado, clica-se no botão “Envio Resultados”, que tem a função de gravar os dados e possibilitar a visualização dos resultados em um relatório geral pelo setor que corresponde ao cliente interno do laboratório e pelo próprio analista.

		Leitura	Diluição		Leitura	Diluição
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 1	A0604-20130140	24,21	<input type="checkbox"/>	Amostra 11	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 2	A0603-20130570	45,01	<input type="checkbox"/>	Amostra 12	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 3	A0602-20130760	23,83	<input type="checkbox"/>	Amostra 13	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 4	A0601-20130670	22,72	<input type="checkbox"/>	Amostra 14	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 5			<input type="checkbox"/>	Amostra 15	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 6			<input type="checkbox"/>	Amostra 16	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 7			<input type="checkbox"/>	Amostra 17	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 8			<input type="checkbox"/>	Amostra 18	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 9			<input type="checkbox"/>	Amostra 19	
<input checked="" type="checkbox"/>	Amostra 10			<input type="checkbox"/>	Amostra 20	

Figura 9 – Tela para inserção dos resultados da terminação de turbidez

Se, durante a determinação, for realizada a diluição, é marcado o “Check Box” referente a diluição na linha da amostra, da FIG. 9. Assim, é apresentado a tela da FIG. 10, que contém campos para registro dos códigos do balões e pipetas utilizados, já visando a rastreabilidade das amostras e o cálculo da incerteza de medição.

Diluição Turbidez

Amostra: A0603-20130570

Leitura: 45
Resultado: 45

Balões

	Primeiro Balão	Segundo Balão	Terceiro Balão
Código:	CM-748	RBC 4379/08	GV-508
Volume (ml):	50	500	999,99

Pipetas

	Primeira Pipeta	Segunda Pipeta	Terceira Pipeta
Código:	CM-954	ALR 2273/09	CM-766
Volume (ml):	10	10,004	2

Salvar Dados

Voltar

Sistema de análises via comunicação serial | Laboratório Químico | CMA | Automação Industrial | AMBIENTAL | 04/10/2013 | 11:31

Figura 10 – Tela para inserção das vidraria (balões e pipetas) utilizadas para análise da amostra.

Com relação a FIG. 11, tem-se a exemplificação de parte do programa desenvolvido para determinação de turbidez. Neste parte da programação, é apresentado a diluição da amostra e contemplado as formas de consulta e inserção de dados.

```

Project1 - Microsoft Visual Basic [design] - [Diluicao_TURB (Code)]
File Edit View Project Format Debug Run Query Diagram Tools Add-Ins Window Help
Ln 76, Col 8

Form
General Load

V_Qual_Check = ""

For i = 1 To 13      ' Este for é usado para poder passar por todos os componentes a serem habilitados
    aux = "Text" & i 'usado para formar o nome do componente, por exemplo, Text + I, onde I=2 dará Text2
    Controls(aux).Text = ""
Next i

V_Consulta = Resultados.V_Diluicao_Consulta
Text13.Text = Turbidez.V_Codigo_Diluicao 'Codigo da amostra
Text14.Text = Turbidez.V_Leitura_Turb 'Leitura do instrumento para fazera a diluição

'Inicio trata se o form foi aberto pelo form Turbidez ou pelo form Resultados
'Se foi pelo Resultados inibe todos as frames e botões porque vai ser somente consulta

If V_Consulta = "SIM" Then
    Frame1.Enabled = False
    Frame2.Enabled = False
    Com_Voltar_Resultados.Visible = True
    Com_Voltar_Turb.Visible = False
    Com_Salvar.Visible = False
    Text13.Text = Resultados.V_Cod_Lab
End If
'Final trata se o form foi aberto pelo form Turbidez ou pelo form Resultados

V_Codigo = Text13.Text

Adodc1.RecordSource = "select * from AMBIENTAL_DILUICAO_TURB where COD_LAB = ' & V_Codigo & "'"
Adodc1.Refresh
V_Cont = Adodc1.Recordset.RecordCount

If V_Cont = 1 Then
    Text1.Text = Adodc1.Recordset.Fields(1)
    Text2.Text = Adodc1.Recordset.Fields(2)
    Text3.Text = Adodc1.Recordset.Fields(3)
    Text4.Text = Adodc1.Recordset.Fields(4)
    Text5.Text = Adodc1.Recordset.Fields(5)
    Text6.Text = Adodc1.Recordset.Fields(6)
    Text7.Text = Adodc1.Recordset.Fields(7)
    Text8.Text = Adodc1.Recordset.Fields(8)
    Text9.Text = Adodc1.Recordset.Fields(9)
    Text10.Text = Adodc1.Recordset.Fields(10)
    Text11.Text = Adodc1.Recordset.Fields(11)
    Text12.Text = Adodc1.Recordset.Fields(12)
End If

V_Qual_Check = Turbidez.V_Verifica_Qual_Check

'Se a leitura da turbidez for maior que 500 calcula o resultado conforme os dados de diluição.
V_Leitura = Turbidez.V_Leitura_Turb 'Leitura do instrumento para fazer a diluição

    V_Resultado = V_Leitura / 2
    Text15 = V_Resultado
    V_Devoive_Resultado = "Text" & Right(V_Qual_Check, 2)

End Sub

```

Figura 11 – Tela exemplificando parte da tela de desenvolvimento do programa.

Cabe salientar que as figuras apresentadas das telas apenas buscam exemplificar a ferramenta desenvolvida, identificando que as etapas do método de turbidez utilizado contribui na coleta de dados para posterior cálculo da incerteza. Os testes realizados com este programa possibilitaram verificar que o treinamento no sistema desenvolvido é fundamental para a utilização correta e consequente confiabilidade dos resultados. Ainda cabe ressaltar a necessidade dos laboratórios que realizam análises de amostras ambientais de realizar esforços de modo a evidenciar a sua competência e a confiabilidade metrológica dos resultados, pois estes vão nortear a tomada de ação e garantir o desenvolvimento sustentável.

Com relação à otimização, com as propostas implantadas, realizou-se um estudo em relação ao tempo dos analistas na inserção dos dados de forma manual e utilizando o programa para uma amostra, conforme mostrado na TAB. 9, a seguir:

Tabela 9 – Relação de tempo de análise do método automático comparado ao método manual

Sequencial de análises	Tempo automático (s)	Tempo manual (s)
1	19	24
2	18	23
3	18	23
4	18	22
5	18	23
6	18	23
7	18	22
8	18	23
Médias	18	23

Fonte: Elaboração da própria autora, a partir dos dados coletados durante o trabalho.

De acordo com a TAB.9, com a utilização do software proposto, foi verificado que os técnicos realizam as coletas de dados da análise de turbidez com uma redução de aproximadamente 30% do tempo em relação ao registro manual.

Observou-se também, que com o ganho de tempo, houve melhoria com relação a produtividade do laboratório, visto o aumento da disponibilidade para executar mais amostras utilizando o sistema automatizado. Além disso, com para a implantação e elaboração do sistema, não houveram custos, pois o laboratório já possuía os equipamentos necessários para esse trabalho.

Como o laboratório estudado realiza cerca de 3000 análises por mês, ou seja, aproximadamente, 36.000 análises por ano, houve um ganho de tempo para os técnicos assumirem cerca de 9.434 análises a mais do que a rotina, a cada ano. Dessa forma, considerando que, atualmente, uma análise ambiental, custa em média, para contratação em um laboratório externo cerca de R\$20,00 por ensaio, tem-se um custo a evitar de R\$188.680,00 anuais. Assim, obteve-se um ganho

considerável, visto a demanda sempre crescente exigida pela legislação ambiental que obrigam a realização de um monitoramento cada vez mais rigoroso.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho mostra que os objetivos foram alcançados, pois houve o desenvolvimento e o estudo de um sistema de confiabilidade metrológica para o laboratório ambiental, com relação aos equipamentos de condutividade, turbidez e medidores de pH. Assim, foi feito o cálculo da incerteza de medição, reformulado o plano de manutenção e calibração, definindo as devidas periodicidades para intervenção nos equipamentos, além de propor um sistema automatizado que apresentou melhorias para os ensaios, adequação à norma NBR ISO/IEC 17025, com aumento da confiabilidade e evitando a ocorrência de erros com transcrição de resultados.

A necessidade de estabelecer e manter um sistema de gestão metrológica em um laboratório ambiental é um fator importante e estratégico para este setor, visto que decisões importantes são tomadas, em função dos resultados das medições realizadas, assim como, todo o controle do processo, tendo reflexos de caráter sustentável para a empresa e para a população de modo geral.

Com as exigências legais, referentes ao reconhecimento de competência na prestação de serviços de laboratórios, principalmente aqueles que realizam ensaios ambientais, torna-se imprescindível garantir a confiabilidade e rastreabilidade metrológica, evidenciada nas análises realizadas por estas organizações.

Dessa forma, o processo produtivo do laboratório foi conhecido em detalhes, incluindo as fontes de influência de possíveis erros analíticos, de forma a possibilitar que critérios de aceitação fossem definidos, e que decisões pudessem ser tomadas com segurança.

Com relação à metrologia, pode-se destacar a sua relevância quando se observa a exigência da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, relacionada aos cálculos da incerteza de medição e da complexidade que tornam os processos estatísticos dos resultados analíticos dos laboratórios quando implantado no dia-a-dia de trabalho, se realizados de forma manual.

Sendo assim, esse trabalho, mais uma vez, ressaltou que os técnicos de inspeção de equipamentos, e profissionais de ensaios não destrutivos devem ser capacitados em confiabilidade metrológica, de forma a terem condições de identificar

as fontes de incerteza inerentes aos trabalhos que executam, e tomar ações que minimizem seus efeitos no resultado das medições.

Visto que, a avaliação da incerteza de medição não é uma tarefa de rotina nem uma tarefa puramente matemática, ela depende de conhecimento detalhado da natureza do mensurando e da medição. A qualidade e utilidade da incerteza indicada para o resultado de uma medição dependem, portanto, e em última análise, da compreensão, análise crítica e integridade daqueles que contribuem para o estabelecimento do seu valor. Dessa forma, as melhorias foram direcionadas, com relação ao manuseio dos instrumentos, visto as contribuições significativas da incerteza do equipamento e da repetibilidade.

Com isso, a ferramenta computacional automatizada desenvolvida, pode ser utilizada de forma a auxiliar os técnicos do laboratório, evitando transcrição de dados de forma manual ou em planilhas individuais. Deste modo a ferramenta computacional automatizada poderá ser utilizada de forma a auxiliar os técnicos que executam as análises, aumentando sua produtividade e diminuindo erros de digitação ou escrita em formulários manuais, além da redução de custos, com a redução de tempo das análises.

Com a análise do plano de manutenção e calibração do laboratório ambiental, percebe-se um ganho com relação a estabelecimento da garantia da qualidade desde a recepção das amostras, até a emissão do relatório de ensaio ao cliente.

Desta forma, este trabalho contribuiu para o desenvolvimento sustentável, pois no campo ambiental, propôs formas de evitar os erros de análise, de modo a não ter desperdícios de insumos, reagentes e recursos com resultados incorretos. Além disso, no âmbito social, reduziu os movimentos repetidos do técnico ao evitar o preenchimento manual de planilhas. Outro aspecto a ressaltar, é o econômico, com a possibilidade de aumentar o número de análises devido a redução de tempo do ensaio, utilizando o sistema proposto.

Assim, como sugestão, para os próximos trabalhos no setor de confiabilidade metrológica, ressalta-se a continuação e melhoria dos sistemas automatizados em laboratórios, principalmente para os ensaios ambientais, visto a crescente procura pelo desenvolvimento sustentável, de modo a minimizar o erro humano e garantir resultados mais precisos para a tomada de decisões e melhoria contínua das questões ambientais para a população e para as próximas gerações.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 10012**: Sistemas de gestão de medição – Requisitos para os processos de medição e equipamentos de medição. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO/IEC 17011**: Avaliação da conformidade – Requisitos Gerais para organismos de acreditação que realizam acreditação de organismos de avaliação da conformidade, Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

BARROS, Selma Capanema. **Planejamento de implantação para um sistema digital de aquisição e controle para aplicação em tratamento de água**. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

BORGES, Renata Martins Horta. **A Metrologia como Instrumento aos Laboratórios: O Caso dos Laboratórios de Combustíveis**. Rio de Janeiro, 2007. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BRASIL, Ministério de Ciência e Tecnologia, MCT, Coordenação de Política Tecnológica Industrial, Programa Tecnologia Industrial Básica e Serviços Tecnológicos para a Inovação e Competitividade, Brasília, 100 p., 2001.

CARRASCO, Edgar Vladimiro Mantilla; CARVALHO, Eliene Pires; OLIVEIRA, Ana Lúcia Crespo. Determinação da incerteza de medição nos ensaios de compressão paralela às fibras. Viçosa, 2008.

COUTO, Paulo Roberto Guimarães. **Estimativa da incerteza da massa específica da gasolina pelo ISO GUM 95 e método de Monte Carlo e seu impacto na transferência de custódia**. Dissertação de mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

DIAS, José Luciano de Mattos. **Medida normalização e qualidade : aspectos da história da metrologia no Brasil**. Rio de Janeiro: Inmetro, 1998. 292 p.
Disponível em:
http://xrepo01s.inmetro.gov.br/handle/10926/1195?mode=full&submit_simple=Apresentar+o+registro+completo. Acesso em 03 de setembro de 2013.

DIGIMED. **Manual de instruções condutímetro portátil DM3P**. Soft .1.0. Man. 85. Rev.01. 2000a.

DIGIMED. **Manual de instruções pHmetro portátil DM-2P**. Soft .V.1.4. Man. 84. Rev.03. 2000b.

DIGIMED. **Manual de instruções turbidímetro DM-TU**. Soft .V.1.5. Man. 107. Rev.02. 2000c.

EURACHEM. **Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 2a ed., 2012.

EURACHEM/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: **Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches** Eurachem, 2007.

FERNANDES, Sandro Soares. **Uma proposta de atividades investigativas envolvendo sistema métrico**. Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. Disponível em:
http://www.if.ufrj.br/~pef/producao_academica/dissertacoes/2012_Sandro_Fernandes/dissertacao_Sandro_Fernandes.pdf. Acesso em: 26 de nov. 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª Ed. Brasileira do ISO **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements**, 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Rio de Janeiro: Inmetro, 2012. 94 p.
Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001826.pdf>. Acesso em 14 de julho de 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Metrologia**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 17 de maio de 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Orientação para a acreditação de laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaio de proficiência**, DOQ-CGCRE-001, Revisão 08, abril de 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Orientação sobre calibração e rastreabilidade das medições em laboratórios de calibração e de ensaio**, DOQ-CGCRE-003, Revisão 03, julho de 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Confiabilidade e exatidão de processos de calibração: uma proposta de metodologia**. Rio de Janeiro: 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Coordenação Geral de Acreditação - Cgcre**. Rio de Janeiro: 2012. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/index.asp>>. Acesso em: 28 de ago. 2013.

KISHIMOTO, Edilson Tsutomu; MORAES, José Carlos T. de B. **Qual a contribuição da automação para um laboratório de ensaios?** ENQUALAB-2008 – Congresso da Qualidade em Metrologia Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, 2008.

LEITE, Flávio. **Validação em análise química**. 5. ed. Campinas, São Paulo: Átomo, 2008. 354 p.

DIGIMED. **Manual de Instruções pHmetro portátil. DM2P**. Soft V1.4. Man.84. Rev.03.

SERENO, H. R. S.; SHEREMETIEFF Jr, A. **Guia para elaboração de um plano de manutenção da confiabilidade metrológica de instrumentos de medição**. 2007. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 17 de março de 2013.

SILVA NETO, João Cirilo. **Metrologia e controle dimensional**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

SMWW, **4500-H+B**, Standard methods for the examination of water and wastewater. pH Value. Electrometric Method. 22 nd Edition. 2012.

SMWW, **2510-B**, Standard methods for the examination of water and wastewater. Conductivity. Laboratory Method. 22 nd Edition. 2012.

SMWW, **2130-B**, Standard methods for the examination of water and wastewater. Turbidity. Nephelometric Method. 22 nd Edition. 2012.

SOUZA JUNIOR, Eudes Pereira. **Importância da determinação da estimativa da incerteza de medição para amostragens ambientais**. 7^o Congresso Brasileiro de Metrologia. Ouro Preto, 2013.

VASCONCELOS, Flávio M; TUNDISI, José G.; TUNDISI, Takako M. **Avaliação da qualidade de água**: Base tecnológica para a Gestão Ambiental. 1. ed. Belo Horizonte: SMEA, 2009. 321 p.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488P.