

4

ESTIMATIVA DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os estudos de validação produzem dados de desempenho global do método e fatores de influência individuais que podem ser aplicados à estimativa da incerteza associada aos resultados do método em rotina.

A incerteza da medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores, que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando. A incerteza de medição compreende muitos componentes, sendo que alguns destes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições, e podem ser caracterizados por desvios padrão experimentais. Os outros componentes podem ser avaliados por meio de distribuição de probabilidades assumidas, baseadas na experiência ou em informações.

O resultado da medição é a melhor estimativa do valor do mensurando e todos os componentes da incerteza contribuem para a dispersão, incluindo aqueles resultantes dos efeitos sistemáticos, como os componentes associados a correções e padrões de referência⁵⁹.

A estimativa da incerteza é simples em seu princípio. Os parágrafos seguintes resumem as tarefas que precisam ser executadas para se obter uma estimativa da incerteza associada ao resultado de uma medição⁶⁰.

Etapa 1. Especificar o mensurando.

Declarar claramente o que está sendo medido, incluindo a relação entre o mensurando e as grandezas de entrada, das quais ele depende. Quando possível, incluir correções para efeitos sistemáticos conhecidos.

Etapa 2. Identificar fontes de incertezas.

Listar as possíveis fontes de incerteza. Isso incluirá as fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros da relação estabelecida na etapa 1, mas podendo

também incluir outras fontes e não deixando de incluir fontes decorrentes de pressuposições químicas.

Etapa 3. Quantificar os componentes de incertezas.

Medir ou estimar a dimensão do componente de incerteza associado a cada fonte potencial de incerteza identificada. Geralmente é possível estimar ou determinar uma única contribuição à incerteza associada a diversas fontes distintas. É também importante considerar se os dados disponíveis abrangem suficientemente as fontes de incertezas, e programar cuidadosamente experimentos e estudos adicionais para assegurar que todas as fontes sejam adequadamente consideradas.

Etapa 4. Calcular a incerteza combinada.

As informações obtidas na etapa 3 consistirão de diferentes contribuições quantificadas para a incerteza total, sejam associadas a fontes individuais ou aos efeitos combinados de diversas fontes. As contribuições têm que ser expressa como desvios padrão, e combinadas conforme as regras apropriadas, para se ter uma incerteza padronizada combinada. O fator de abrangência apropriado deve ser aplicado para se chegar a uma incerteza expandida. A figura 28 mostra o processo de forma esquemática.

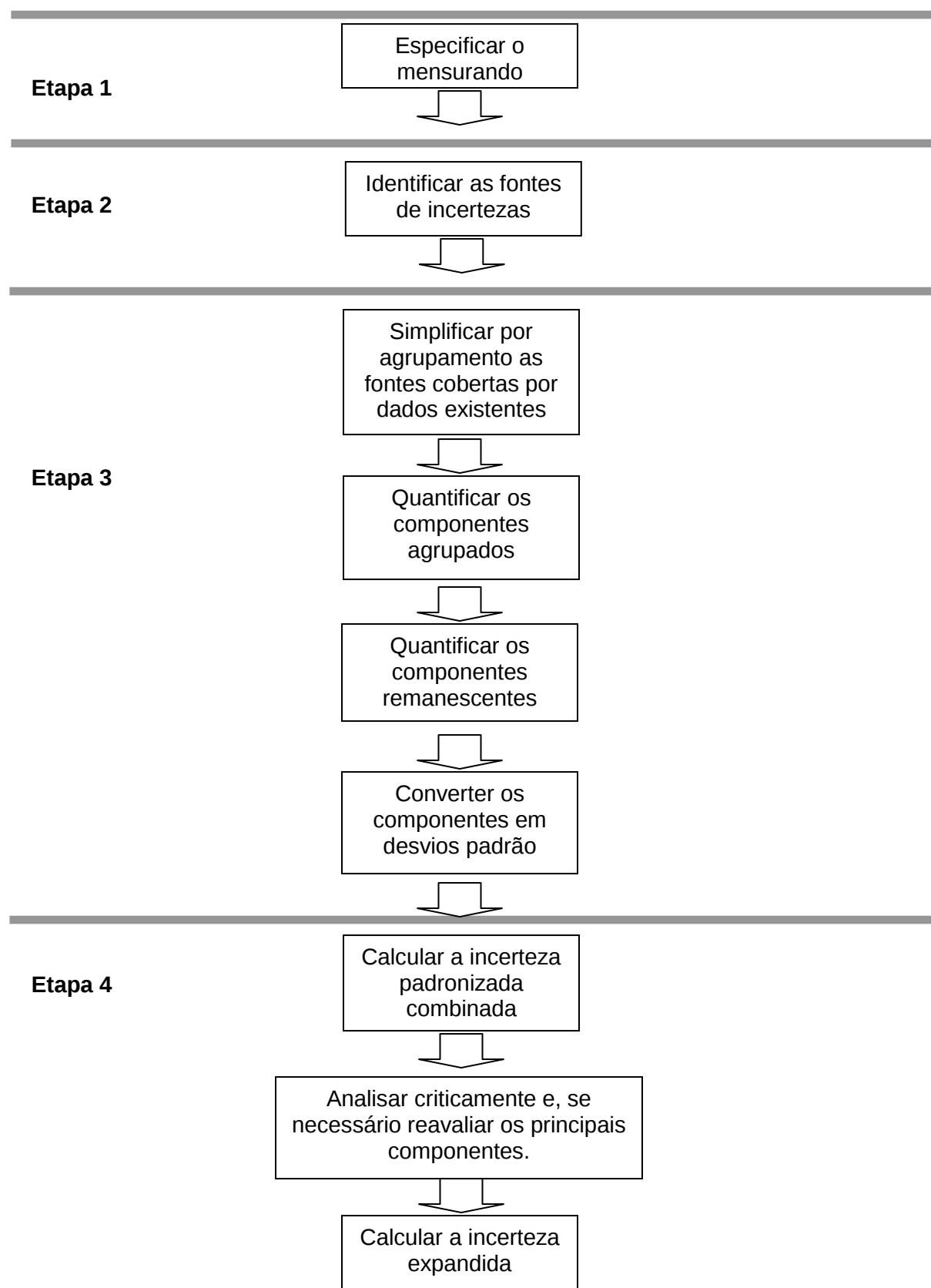


Figura 28 – O processo de estimativa da incerteza.

4.1

Fontes de incerteza

Inicialmente, foram estabelecidas as fontes que possivelmente contribuem para a incerteza. Na figura 29 pode-se ver o diagrama de causa e efeito relativo ao método desenvolvido para a determinação de Na, K, Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica.

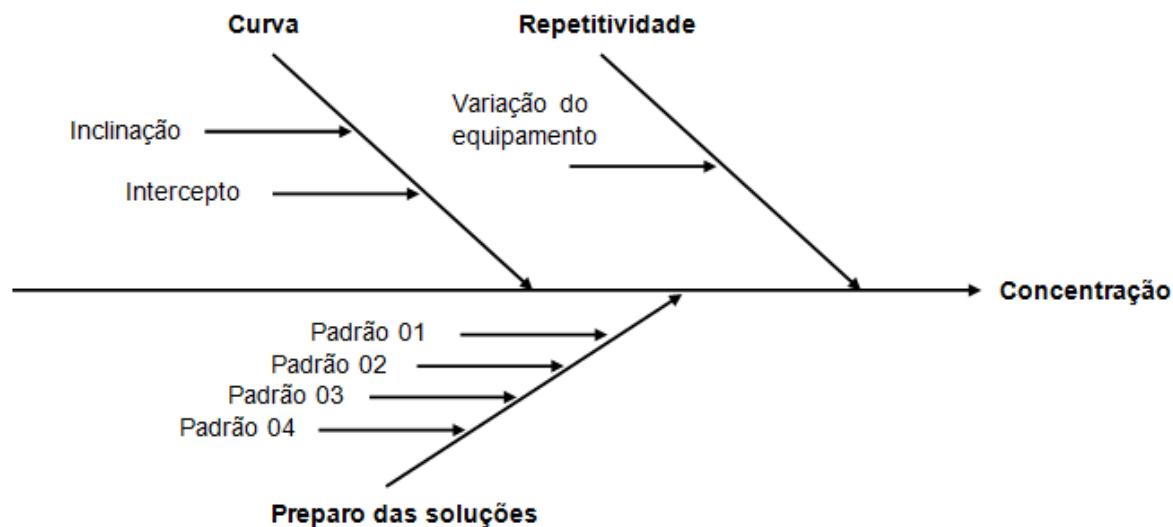


Figura 29 – Diagrama de causa e efeito relativo ao método desenvolvido para a determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por espectrometria de absorção atômica.

4.2

Quantificando os componentes de incerteza de medição na determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica

Para a estimativa da incerteza total é necessário tratar cada fonte de incerteza separadamente, para conhecer a contribuição de cada fonte. Cada contribuição à incerteza é denominada como um componente da incerteza. Assim, foi montado o diagrama da figura 30, de acordo com o Guia EURACHEM/CITAC⁶⁰.

Os resultados foram relacionados nas tabelas 21, 22, 23 e 24 e nas figuras 31, 32, 33 e 34.

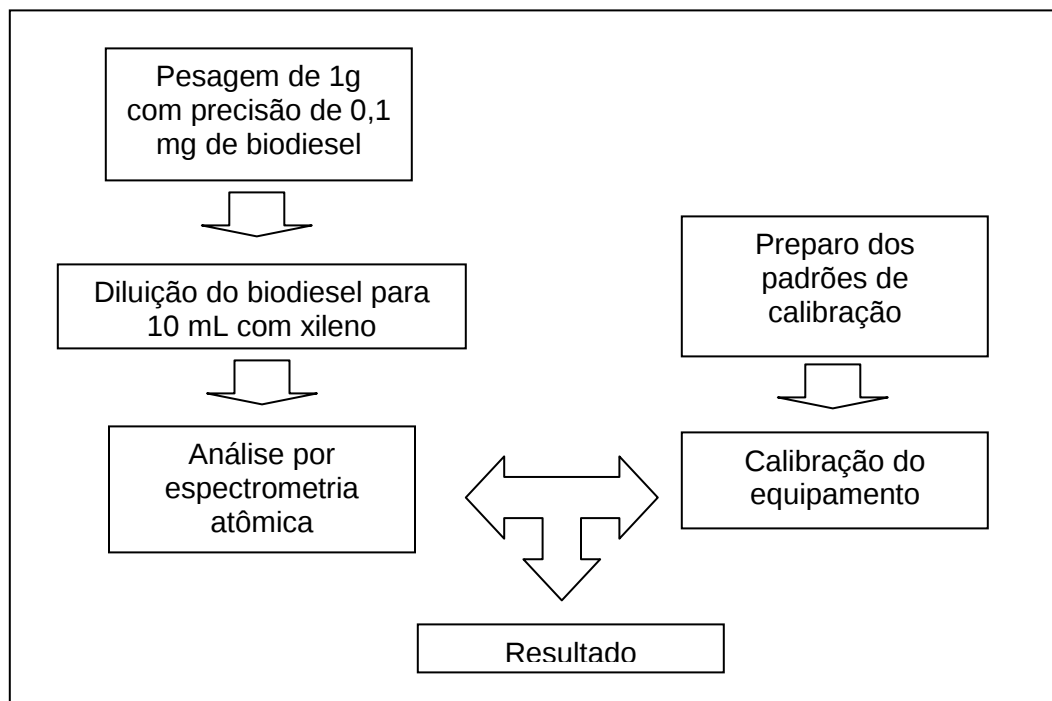


Figura 30 – Esquema simplificado do procedimento da determinação de elementos-traço em biodiesel.

4.2.1

Incerteza associada à repetitividade (U_{rep})

A incerteza associada à repetitividade foi estimada por meio da análise de soluções de calibração, em três concentrações ao longo da faixa de trabalho (0,15; 0,25 e 0,35 mg L⁻¹) durante um período de 7 dias, em 5 replicatas para cada nível de concentração, sob as mesmas condições e foi calculado de acordo pela expressão:

$$U_{rep} = \frac{S_{abs}}{\sqrt{p}} \times \frac{f_d}{B_1}$$

Onde:

S_{abs} é o desvio padrão das absorvâncias;

f_d é o fator de diluição da amostra;

B_1 é a inclinação da reta;

p é o número de medidas para a determinação de cada concentração.

4.2.2

Incerteza associada à curva de calibração (U_{curva})

A estimativa da incerteza associada à curva analítica foi feita por meio da medição da curva de calibração preparadas conforme o procedimento descrito pela norma ABNT NBR 15556, com padrões organometálicos, nas concentrações finais de 0,10; 0,20; 0,30 e 0,40 mg L⁻¹ em 5 replicatas.

A incerteza associada à curva foi calculada pela expressão:

$$U_{curva} = \frac{S_{res}}{B_1} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

Onde:

S_{res} é o desvio residual;

p é número de medidas para a determinação de C_0 ;

n é o número de medidas da curva de calibração;

C_0 é a concentração encontrada para a amostra;

$\bar{C}$ é a concentração média dos padrões de calibração;

B_1 é a inclinação da reta;

O valor de S_{xx} é calculado pela expressão:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Onde:

C_j é a concentração do padrão de calibração j ;

$\bar{C}$ é a concentração média dos padrões de calibração;

4.2.3

Incerteza associada ao preparo das soluções (U_{prep})

A incerteza associada ao preparo dos padrões de calibração ou soluções intermediária para soluções de partida foram calculada pela expressão:

$$U_{prep} = \sqrt{\left(\frac{u_{p_1}}{C_{p_1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{p_2}}{C_{p_2}}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{p_n}}{C_{p_n}}\right)^2} \times C_0$$

Onde:

u_{p_1} a u_{p_n} são as incertezas de cada padrão de calibração;

C_{p_1} a C_{p_n} são as concentrações de cada padrão de calibração;

C_0 é a concentração da amostra.

4.2.4

Incerteza combinada (U_{comb})

Uma vez identificadas e quantificadas as fontes de contribuição, a incerteza combinada é obtida através da raiz da soma quadrática das incertezas das fontes e é representada pela expressão:

$$U_{comb} = \sqrt{(U_{rep})^2 + (U_{curva})^2 + (U_{prep})^2}$$

Onde:

U_{rep} é a incerteza associada a repetitividade;

U_{curva} é a incerteza associada a curva de calibração;

U_{prep} é a incerteza associada ao preparo das soluções.

A incerteza expandida para um nível de 95% de confiança é dada então pela expressão:

$$U_{(95\%,k=2)} = U_{comb} \times k$$

Tabela 21 – Resultados da estimativa da incerteza da medição de Na em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.

Incertezas associadas	Incertezas mg L ⁻¹		
	0,15 mg L ⁻¹	0,25 mg L ⁻¹	0,35 mg L ⁻¹
Repetitividade (U_{rep})	$1,89 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-2}$	$2,21 \times 10^{-2}$
Curva (U_{Curva})	$1,48 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-4}$
Padrão 1 (U_{P1})	$7,23 \times 10^{-4}$	$7,23 \times 10^{-4}$	$7,23 \times 10^{-4}$
Padrão 2 (U_{P2})	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
Padrão 3 (U_{P3})	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$
Padrão 4 (U_{P4})	$2,84 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-3}$
Preparo das soluções (U_{prep})	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$
Incerteza combinada (U_{Comb})	$2,37 \times 10^{-2}$	$2,05 \times 10^{-2}$	$2,63 \times 10^{-2}$
Incerteza expandida ($U_{(95\%, k=2)}$)	$4,74 \times 10^{-2}$	$4,11 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-2}$

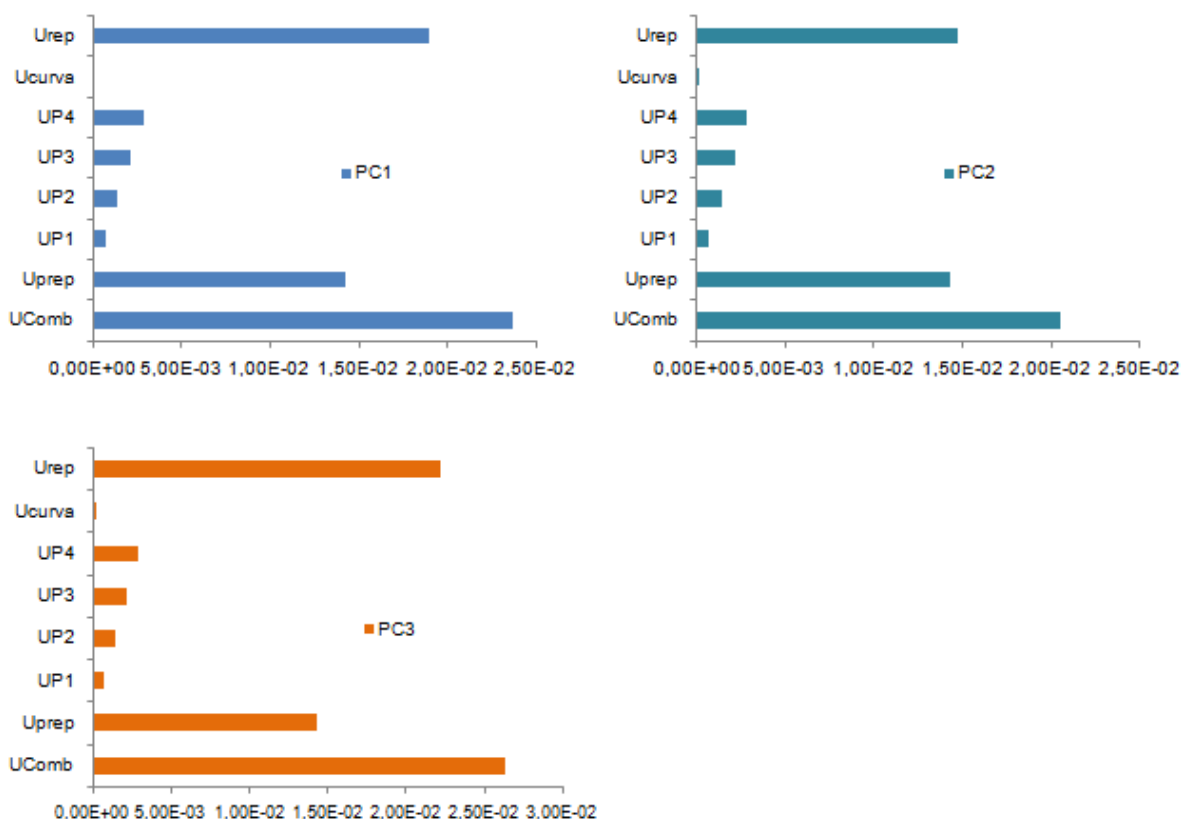


Figura 31 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Na em biodiesel avaliada em diferentes concentrações. Sendo 0,15 (PC1); 0,25 (PC2) e 0,35 mg L⁻¹ (PC3) respectivamente.

Tabela 22 – Resultados da estimativa da incerteza da medição de K em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.

Incertezas associadas	Incertezas mg L ⁻¹		
	0,15 mg L ⁻¹	0,25 mg L ⁻¹	0,35 mg L ⁻¹
Repetitividade (U_{rep})	$4,35 \times 10^{-2}$	$3,01 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-2}$
Curva (U_{Curva})	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-4}$
Padrão 1 (U_{P1})	$7,17 \times 10^{-4}$	$7,17 \times 10^{-4}$	$7,17 \times 10^{-4}$
Padrão 2 (U_{P2})	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$
Padrão 3 (U_{P3})	$2,15 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$
Padrão 4 (U_{P4})	$2,86 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-3}$
Preparo das soluções (U_{prep})	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$
Incerteza combinada (U_{Comb})	$4,57 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$
Incerteza expandida ($U_{95\%, k=2}$)	$9,15 \times 10^{-2}$	$6,66 \times 10^{-2}$	$6,01 \times 10^{-2}$



Figura 32 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de K em biodiesel avaliada em diferentes concentrações. Sendo 0,15 (PC1); 0,25 (PC2) e 0,35 mg L⁻¹(PC3) respectivamente.

Tabela 23 – Resultados da estimativa da incerteza da medição de Mg em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.

Incertezas associadas	Incertezas mg L ⁻¹		
	0,15 mg L ⁻¹	0,25 mg L ⁻¹	0,35 mg L ⁻¹
Repetitividade (U_{rep})	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$
Curva (U_{Curva})	$6,96 \times 10^{-4}$	$7,07 \times 10^{-4}$	$9,17 \times 10^{-4}$
Padrão 1 (U_{P1})	$7,22 \times 10^{-4}$	$7,22 \times 10^{-4}$	$7,22 \times 10^{-4}$
Padrão 2 (U_{P2})	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
Padrão 3 (U_{P3})	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$
Padrão 4 (U_{P4})	$2,84 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-3}$
Preparo das soluções (U_{prep})	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$
Incerteza combinada (U_{Comb})	$1,85 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-2}$
Incerteza expandida ($U_{95\%, k=2}$)	$3,70 \times 10^{-2}$	$5,94 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$

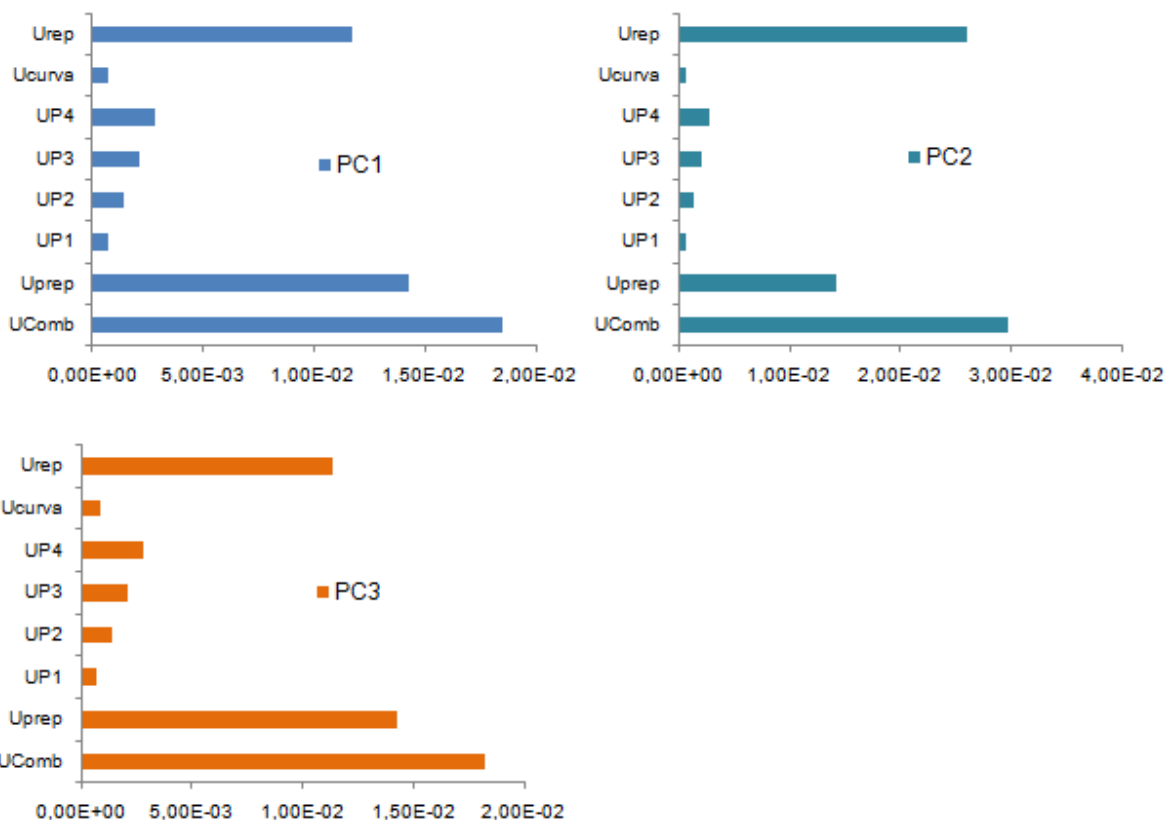


Figura 33 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Mg em biodiesel avaliada em diferentes concentrações. Sendo 0,15 (PC1); 0,25 (PC2) e 0,35 mg L⁻¹ (PC3) respectivamente.

Tabela 24 – Resultados da estimativa da incerteza da medição de Ca em biodiesel, avaliadas em diferentes concentrações.

Incertezas associadas	Incertezas mg L ⁻¹		
	0,15 mg L ⁻¹	0,25 mg L ⁻¹	0,35 mg L ⁻¹
Repetitividade (U_{rep})	$2,13 \times 10^{-1}$	$6,72 \times 10^{-2}$	$4,86 \times 10^{-2}$
Curva (U_{Curva})	$1,91 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$
Padrão 1 (U_{P1})	$7,13 \times 10^{-4}$	$7,13 \times 10^{-4}$	$7,13 \times 10^{-4}$
Padrão 2 (U_{P2})	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
Padrão 3 (U_{P3})	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$
Padrão 4 (U_{P4})	$2,85 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$
Preparo das soluções (U_{prep})	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$
Incerteza combinada (U_{Comb})	$2,13 \times 10^{-1}$	$6,87 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-2}$
Incerteza expandida ($U_{95\%, k=2}$)	$4,27 \times 10^{-1}$	$1,37 \times 10^{-1}$	$1,01 \times 10^{-1}$

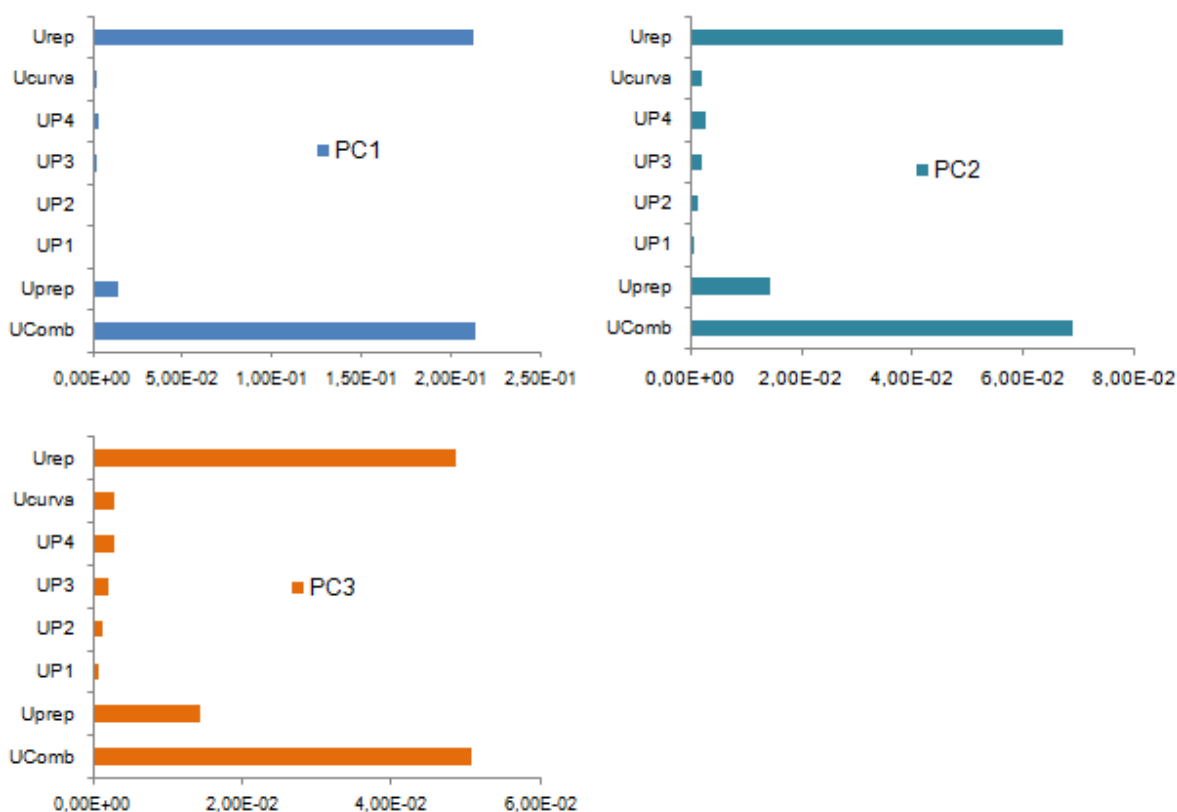


Figura 34 - Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de Ca em biodiesel avaliada em diferentes concentrações. Sendo 0,15 (PC1); 0,25 (PC2) e 0,35 mg L⁻¹ (PC3) respectivamente.

Com exceção para o Mg, os resultados obtidos demonstraram que a maior contribuição para incerteza combinada foi a incerteza associada a repetitividade, no entanto em todas as concentrações, encontraram-se incertezas adequadas, pois segundo a curva de Horwitz, o valor aceitável seria de até 32%⁶¹.