

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CINTHIA VALERIANO DA CRUZ

**O CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO COMO COMPLEMENTO
DE UMA AULA DE ESTATÍSTICA**

RIO DE JANEIRO

2023

CINTHIA VALERIANO DA CRUZ

**O CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO COMO COMPLEMENTO
DE UMA AULA DE ESTATÍSTICA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Profa. Dra. Paula Fernandes de Aguiar

Coorientador: Prof. Dr. Elcio Cruz de Oliveira

RIO DE JANEIRO

2023

V957c Valeriano da Cruz, Cinthia
O CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO COMO
COMPLEMENTO DE UMA AULA DE ESTATÍSTICA / Cinthia
Valeriano da Cruz. -- Rio de Janeiro, 2023.
82 f.

Orientadora: Paula Fernandes de Aguiar.
Coorientadora: Elcio Cruz de Oliveira.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Incerteza de medição. 2. Cálculo de incerteza
de medição. 3. Óleo lubrificante. 4. ICP-OES. 5.
Testes estatísticos. I. Fernandes de Aguiar, Paula ,
orient. II. Cruz de Oliveira, Elcio , coorient.
III. Título.

CINTHIA VALERIANO DA CRUZ

**O CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO COMO COMPLEMENTO
DE UMA AULA DE ESTATÍSTICA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Aprovado em _____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA:

Débora França de Andrade, Profa. Dra. (UFRJ)

Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão, Prof. Dr. (UFRJ)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus por todo seu zelo, cuidado e fidelidade para comigo, não somente ao longo da minha jornada de graduação, mas, também, durante toda a minha vida. Sem Ele, eu não teria sequer entrado nessa universidade. Portanto, toda honra, glória e louvor sejam dadas a Ele por mais este feito.

Acredito que família é a base de tudo e o que nos molda enquanto indivíduos. Existe um provérbio africano que diz “*quando não souberes para onde ir, olha para trás e saiba pelo menos de onde vens*”. Todas as vezes que me encontrei perdida e questionando meu valor e capacidade, foi a minha base familiar e fé que me realinharam. Portanto, agradeço à minha família, de maneira geral, por terem me incentivado e ensinado desde sempre que a educação é chave para abrir portas e caminhos, e que o conhecimento é algo valioso, que condiciona pensamentos, estabelece critérios e desencadeia pensamentos críticos. Saibam que eu sou a continuação do sonho e investimento de vocês.

Em especial, demonstro minha gratidão e admiração à minha mãe, minha avó Célia (*in memoriam*) e minha irmã. Sem elas, eu jamais seria quem sou hoje. Foi vendo o exemplo dessas mulheres pretas periféricas ao longo de minha criação que aprendi a transformar dificuldade em combustível e a ter força para trilhar a jornada que escolhi ao longo de toda a minha vida. Sua garra, determinação e força sempre foram e serão meus exemplos para reconhecer e enxergar quem sou, independente de que cenário eu esteja vivendo.

Acredito que existem amigos mais chegados que irmãos e que a presença desses torna tudo mais leve, em diversos momentos distintos. E, por isso, agradeço aos meus amigos de longa data por todo apoio, compreensão e motivação ao longo de todo esse tempo, além da minha comunidade de fé, que muito me auxiliou em oração e intercessão em momentos de dificuldade. Sem vocês e todas os momentos de desabafo, diversão e auxílio para conclusão desse curso, eu também não teria chegado até aqui. Gabriela, Giovanna, Jackeline, Jhonatan, Luciana, Larissa Carla, Larissa Nátali, Raquel, Rayssa e Thaís, esse diploma também pertence a vocês.

Por fim, agradeço aos amigos com que fui presenteada pela UFRJ. Caio e Saimon, saibam que sem vocês esse período teria sido ainda mais conturbado, menos

divertido e esperançoso também. Obrigada por todos os desabafos, risadas, trocas e relatórios divididos nas disciplinas durante esses 6 anos de graduação. Minha passagem por essa instituição foi muito mais leve e prazerosa devido a presença de vocês em minha vida. Saibam que sou extremamente grata e abençoada por, em meio às mais diversas situações, saber que tive e tenho vocês junto comigo.

RESUMO

Entende-se por Metrologia a ciência que trata das medições, sendo esta muito importante e de ampla aplicação na vida do químico. Através dessa ciência, é possível estimar medidas de variabilidade e avaliar o rigor analítico necessário para a grandeza que se deseja determinar. O aprendizado sobre o cálculo de incerteza de medição tem sido feito de forma muito modesta nos cursos de pós-graduação e é quase inexistente nos cursos de graduação e de nível técnico, no Brasil, apesar da demanda por profissionais que detenham este conhecimento aumenta rapidamente. Visando tornar os conceitos de incerteza de medição mais claros, assim como o seu impacto sobre os resultados analíticos, este trabalho pretende preparar uma planilha de cálculo de incerteza de medição como complemento para uma aula da disciplina de Análise Estatística de Dados, do curso de Química com Atribuições Tecnológicas, de forma que o assunto possa ser introduzido pelos professores da disciplina e aplicado pelos alunos, utilizando-se como fonte de dados a serem avaliados uma análise de óleo lubrificante automotivo para obtenção da concentração de fósforo pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

ABSTRACT

Metrology is the science that deals with measurements, which are very important and widely applied in the life of the chemist. Through this science, it is possible to estimate measures of variability and assess the analytical rigor required for the quantity to be determined. Learning about the calculation of measurement uncertainty has been very modest in postgraduate courses and is almost non-existent in undergraduate and technical courses in Brazil, despite the fact that the demand for professionals with this knowledge is growing rapidly. In order to make the concepts of measurement uncertainty clearer, as well as their impact on analytical results, this work aims to prepare a spreadsheet for calculating measurement uncertainty as a complement to a lesson in the Statistical Data Analysis course of the Chemistry with Technological Attributions course, so that the subject can be introduced by the subject teachers and applied by the students, using as a source of data to be evaluated an automatic lubricating oil analysis to obtain the concentration of phosphorus using the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Processo ocorrente na tocha durante o desenvolvimento do plasma e ignição (Página 17)

Figura 02: Componentes do sistema ICP (Página 18)

Figura 03: Representação esquemática do diagrama de Ishikawa (Página 31)

Figura 04: Tipos de gráfico de resíduos (Página 40)

Figura 05: Espectrômetro por plasma indutivamente acoplado utilizado neste trabalho (Página 46)

Figura 06: Gráfico de resíduos (Página 56)

Figura 07: Diagrama de Ishikawa para o método de análise de P por ICP-OES (Página 59)

Figura 08: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível mais baixo de concentração (Página 64)

Figura 09: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível intermediário de concentração (Página 65)

Figura 10: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível mais alto de concentração (Página 65)

Figura 11: Curva de calibração para cálculo da concentração de fósforo por ajuste linear (Página 69)

Figura 12: Apresentação da planilha de cálculo de incerteza de medição (Página 71)

Figura 13: Diagrama de Ishikawa desenvolvido para identificação das fontes de incerteza do processo analítico (Página 72)

Figura 14: Exemplo dos dados de entrada para utilização da planilha (Página 73)

Figura 15: Planilha de cálculo de incerteza de medição (Página 74)

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Fatores de diluição calculados para preparo das soluções padrão (Página 46)

Tabela 02 – Condições operacionais empregadas no espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Página 47)

Tabela 03 – Resultados de concentração e intensidade do sinal, em triplicata, para a construção da curva de calibração (Página 54)

Tabela 04 – Valores aberrantes utilizados para realização do teste de Grubbs (Página 55)

Tabela 05 – Resultado do teste de Grubbs para valores aberrantes (Página 55)

Tabela 06 – Resultados obtidos após realização da Análise de Variância (ANOVA) (Página 57)

Tabela 07 – Resultado esperado x Resultado predito para investigação da falta de ajuste (Página 59)

Tabela 08 – Resultados obtidos a partir do teste do modelo analítico proposto (Página 60)

Tabela 09 – Cálculos parciais para determinação desvio-padrão residual da reta (s_e) (Páginas 61)

Tabela 10 – Dados necessários para determinação do somatório das diferenças quadráticas (S_{xx}) (Página 63)

Tabela 11 – Incertezas padrão calculadas (Página 64)

Tabela 12 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível mais baixo de concentração (AM-001) (Página 65)

Tabela 13 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível de intermediário de concentração (AM-002) (Página 65)

Tabela 14 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível mais alto de concentração (AM-003) (Página 65)

Tabela 15 – Coeficientes de sensibilidade calculados para o cálculo da incerteza combinada (Página 68)

Tabela 16 – Graus de liberdade de cada uma das grandezas identificadas no processo analítico proposto (Página 69)

LISTA DE QUADROS

Quadro 01: Ferramentas da qualidade, suas definições ou objetivos (Página 28)

Quadro 02: Fórmulas para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade (Página 52)

LISTA DE SIGLAS

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ISO: *International Organization for Standardization*

ABNT NBR: Associação Brasileira de Normas Técnicas

DIN: *Deutsches Institut für Normung*

SAE: *Society of Automotive Engineers*

CEC: *Coordinating European Council*

API: *American Petroleum Institute*

ACEA: *European Automobile Manufacturers' Association*

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy*

VIM: Vocabulário Internacional de Metrologia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	19
3.1.1. <i>Princípio analítico da técnica</i>	19
3.2. Óleos lubrificantes	22
3.3. Ferramentas da qualidade, suas definições e aplicações	28
3.4. A estimativa da incerteza de medição	33
3.6. Incerteza padrão combinada	35
3.7. Incerteza expandida	37
3.8. Métodos matemáticos e testes estatísticos	38
3.8.1. <i>Teste de Grubbs</i>	39
3.8.2. <i>Teste de Cochran</i>	40
3.8.3. <i>Regressão linear</i>	40
3.8.4. <i>Gráfico de resíduos</i>	42
3.8.5. <i>Análise de Variância (ANOVA)</i>	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. Seleção do método analítico	46
4.2. Procedimento experimental	46
4.2.1. <i>Reagentes e soluções</i>	46
4.2.2. <i>Preparo dos padrões para curva de calibração</i>	46
4.2.4. <i>Condições experimentais</i>	48
4.2.5. <i>Método de ensaio</i>	49
4.3. Fontes de incerteza de medição	50
4.3.1. <i>Diagrama de Ishikawa</i>	50
4.3.2. <i>Incertezas padrão</i>	50
4.3.2.1. <i>Massa da amostra</i>	50
4.3.2.1.1. <i>Incerteza padrão associada à tara da balança e pesagem</i>	51
4.3.2.2. <i>Regressão da curva de calibração com ajuste linear para concentração de fósforo em óleo lubrificante</i>	51
4.3.3. <i>Incerteza combinada e incerteza expandida</i>	52
4.3.4. <i>Planilha de cálculo de incerteza de medição</i>	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Curva de calibração	55

5.2.	<i>Teste de Grubbs</i>	55
5.3.	<i>Teste de Cochran</i>	57
5.4.	<i>Regressão linear e gráfico de resíduos</i>	57
5.5.	<i>Análise de Variância (ANOVA)</i>	58
5.6.	<i>Identificação das fontes de incerteza</i>	59
5.7.	<i>Verificação do modelo proposto</i>	60
5.9.	<i>Modelo matemático</i>	69
5.10.	<i>Aplicação da planilha de cálculo de incerteza de medição</i>	70
5.10.1.	<i>Idealização da planilha</i>	70
5.10.2.	<i>Instruções de uso</i>	70
5.10.3.	<i>Variação das incertezas e seus impactos no processo analítico</i>	74
6.	CONCLUSÃO	75
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
8.	ANEXOS	80
	ANEXO 01 – Valores críticos para o Teste de Grubbs	80
	ANEXO 2 – Valores críticos para o Teste de Cochran	81
	ANEXO 03 – Valores críticos para o Teste F-Snedecor	82

1. INTRODUÇÃO

Medição é, atualmente, um dos maiores desafios em química analítica. Quanto menor for a quantidade a ser mensurada, maior a necessidade de rigor analítico e de meios para estimar medidas de variabilidade, tal como a incerteza de medição, em torno do valor medido. Assim, a metrologia, ciência que trata das medições, se mostra essencial para o químico.

As mensurações em uma determinada amostra são realizadas com objetivos que variam desde a avaliação da conformidade de um produto com uma especificação, à caracterização de um novo material. O cumprimento adequado deste objetivo depende da adequabilidade da incerteza de medição para o uso pretendido (EURACHEM, 2020). A incerteza de medição, por sua vez, é um parâmetro absoluto que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas (VIM, 2012). Na verdade, trata-se de um desvio-padrão expandido, visto que representa a maioria das possíveis variações das grandezas de entrada refletidas na grandeza de saída (OLIVEIRA *et. al.* 2015).

A dificuldade de realizar medições e estimar a incerteza a elas associadas varia não só na quantidade da substância a ser determinada e do que se deseja estimar, mas também da técnica analítica empregada. A obtenção da estimativa de incerteza é uma tarefa complexa, porém, não impossível de ser praticada e que exige uma série de pré-requisitos, tais como qualificação e treinamento do analista, validação do método analítico, calibração e manutenção dos equipamentos etc.

Na química analítica, independente de qual seja sua subárea, é comum o uso de instrumentos de medição, os quais são dispositivos utilizados para realizar medições, individualmente ou associado a um ou mais dispositivos suplementares, de modo que um instrumento de medição que possa ser utilizado individualmente é considerado um sistema de medição (SKOOG *et. al.*, 2006). Todo sistema de medição está suscetível a erros e incertezas, os quais podem ser assinalados por algumas ferramentas da qualidade, tais como diagramas de causa e efeito (também conhecido por “espinha de peixe” ou diagrama de Ishikawa), através dos quais é possível identificar as fontes de incerteza de medição associadas a cada uma das etapas de um dado processo.

Atualmente, um dos setores cruciais para comercialização de quaisquer itens a serem consumidos, sejam de cunho farmacêutico, culinário ou ainda petroquímico é o setor do Controle da qualidade, o qual verifica parâmetros essenciais para avaliação da qualidade do produto, que está diretamente ligada ao tipo de impacto que será gerado a partir de seu uso.

Em laboratórios analíticos voltados para análise de óleos lubrificantes, por exemplo, uma prática muito comum é a quantificação de metais e não metais por técnicas espectrométricas, tais como a de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) que, atualmente, é considerada uma das técnicas mais eficazes para tal, vide estudos interlaboratoriais da mesma área (ANP, 2021).

O aprendizado sobre o cálculo de incerteza de medição no Brasil tem sido feito de forma muito modesta nos cursos de pós-graduação e é quase inexistente nos cursos de graduação e de nível técnico, tais como os que são oferecidos pelo Instituto de Química de São Carlos da USP, Instituto de Química da Unicamp, Unifesp, dentre outras instituições federais. No entanto, a demanda por profissionais que detenham este conhecimento aumenta rapidamente devido a demandas de acreditação na norma NBR ISO/IEC 17025 (HOLLEBEN E OLIVEIRA, 2020).

A fim de ressaltar a importância da estimativa da incerteza de medição em qualquer medida analítica realizada, assim como o seu impacto sobre os resultados mensurados, este trabalho pretende calcular a incerteza de medição referente ao processo analítico de quantificação de fósforo em óleo lubrificante pela técnica de espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). Por conseguinte, visa-se o preparo de um complemento para uma aula da disciplina de análise estatística de dados, do curso de graduação em química do Instituto de Química, da Universidade Federal de Rio de Janeiro, de forma que o assunto possa ser introduzido e aplicado pelos alunos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o cálculo de incerteza de medição, tendo como base de dados um procedimento analítico para quantificação de fósforo em óleos lubrificantes de um laboratório de Controle de Qualidade, além da construção de uma planilha de cálculo para a estimativa desta incerteza, que, posteriormente, poderá ser utilizada como material complementar de uma aula da disciplina de Análise de Estatística de Dados, da graduação do Instituto de Química.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. *Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)*

3.1.1. *Princípio analítico da técnica*

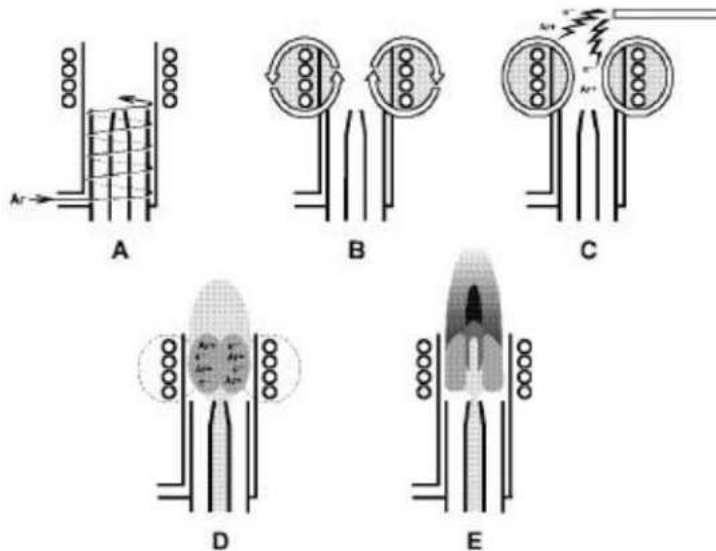
A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma das mais populares ferramentas analíticas para a determinação de elementos em uma infinidade de tipos de amostra (HOU *et. al*, 2016) e emergiu como o método preferido para análise elementar devido à sua capacidade de medir simultaneamente múltiplos elementos (BULSKA E WAGNER, 2016).

Baseia-se na emissão espontânea de fótons de átomos e íons que foram excitados em uma descarga de radiofrequência. Quanto aos tipos de amostras que podem ser analisadas por essa técnica, é possível citar amostras de líquidos e gases, que podem ser injetadas diretamente no instrumento, enquanto amostras sólidas geralmente requerem extração ou digestão ácida, por exemplo, e, posteriormente, sejam levados à análise no equipamento. Assim, a solução de amostra é convertida em aerossol, o qual é direcionado para o canal central do plasma (HOU *et. al*, 2016). O plasma, um componente-chave de qualquer instrumento ICP, é um gás ionizado contendo elétrons livres e cátions em altas temperaturas e baixas pressões, e alimentado geralmente por um gerador de radiofrequência (RF) de funcionamento livre. (THOMAS, 2023). O plasma é reconhecido como um dos estados primários da matéria. (BURM, 2012).

Segundo Boss e Freedden (1997), quando a radiofrequência é aplicada (geralmente, em média, de 1100 watts) à bobina de carga, uma corrente alternada se move ao redor dela ou oscila numa taxa correspondente à frequência do gerador. Na grande maioria dos equipamentos de ICP, essa frequência está entre 27 e 40 megahertz (MHz). Essa oscilação na radiofrequência na corrente que percorre pela bobina gera uma radiofrequência elétrica e campos magnéticos que ficam distribuídos ao redor da área do topo da tocha. Assim, à medida que argônio é espiralizado pela tocha, uma faísca é aplicada ao gás, causando a retirada de alguns elétrons dos átomos de argônio. Esses elétrons, por sua vez, são capturados pelo campo magnético e acelerados por ele. Essa adição de energia aos elétrons pelo uso da bobina é o que confere à técnica a condição de acoplamento indutivo (BOSS e FREEDEN, 1997).

Esses elétrons em alta energia colidem com átomos de argônio, removendo ainda mais elétrons. Essa ionização colisional do gás argônio continua numa reação em cadeia, quebrando o gás em um plasma composto por átomos de argônio, elétrons e íons argônio, formando o que conhecemos por descarga de plasma indutivamente acoplado (ICP) (BOSS e FREEDEN, 1997). Essa descarga então é mantida pela tocha e pela bobina de carga à medida que a energia de radiofrequência é continuamente transferida para o processo de acoplamento indutivo. A Figura 01 detalhe cada uma das etapas do processo, em que, em **A**: Argônio é espiralizado ao longo da tocha. **B**: Radiofrequência é aplicada à bobina de carga. **C**: Uma faísca produz alguns elétrons livres no argônio. **D**: Os elétrons são acelerados pelos campos de radiofrequência causando ionização e formando o plasma. **E**: A amostra em aerossol é carregada pelo nebulizador para a região contendo plasma.

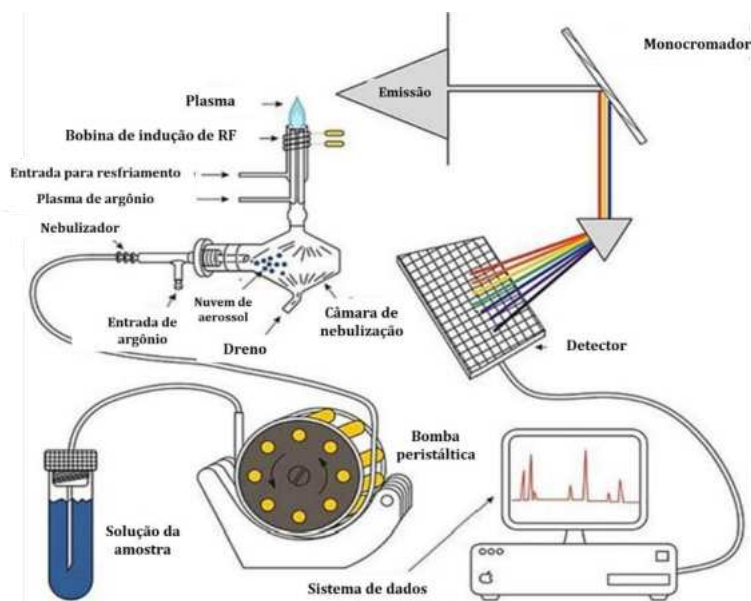
Figura 01: Processo ocorrente na tocha durante o desenvolvimento do plasma e ignição.



Fonte: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/gde_concepts-of-icp-oes-booklet.pdf

A Figura 02 mostra um esquema genérico da instrumentação de sistema de ICP.

Figura 02: Componentes do sistema ICP



Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242> (adaptado)

3.1.1.1. Vantagens e desvantagens

As principais vantagens analíticas do ICP sobre outras fontes de excitação originam-se de sua capacidade de vaporização, atomização, excitação e ionização eficientes e reproduzíveis para uma ampla gama de elementos em várias matrizes de amostra. Dentre as vantagens e benefícios que o uso do ICP proporciona, citam-se a alta densidade eletrônica ($10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$); o grau apreciável de ionização para muitos elementos; sua capacidade multielementar simultânea (mais de 70 elementos, incluindo P e S); a baixa emissão de fundo e interferência de produtos químicos relativamente baixa; a alta estabilidade levando a excelente precisão; os excelentes limites de detecção para a maioria dos elementos ($0,1 - 300 \mu\text{g.L}^{-1}$); a ampla faixa dinâmica linear (LDR) (quatro a seis ordens de magnitude); a aplicação aos elementos refratários (HOU *et. al.*, 2016).

Em contrapartida, dentre as principais limitações da técnica, citam-se sua capacidade de detecção e amostragem sólida (THOMAS, 2023); interferências

espectrais (THOMAS, 2023); o uso de algoritmos de software de correção espectral (THOMAS, 2023); a possível necessidade do uso de plasmas de gás misto ou gás alternativo, gerando modificações necessárias na tocha e/ou em outras partes da instrumentação (HOU *et. al.*, 2016); a introdução de novas interferências potenciais e os custos adicionais de operação associados ao uso de diferentes gases e misturas (HOU *et. al.*, 2016); o alto custo de operação e consumíveis (THOMAS, 2023).

3.2. Óleos lubrificantes

Lubrificação é o processo ou técnica empregada para reduzir o desgaste de uma ou ambas as superfícies em uma estreita proximidade. Os principais objetivos da lubrificação são: (I) reduzir o desgaste e evitar a perda de calor resultante do contato de superfícies em movimento, (II) protegê-la da corrosão e reduzir a oxidação; (III) atuar como isolante em aplicações de transformadores e (IV) atuar como agente de vedação contra sujeira, poeira e água. Embora o desgaste e o calor não possam ser completamente eliminados, eles podem ser reduzidos a níveis insignificantes ou aceitáveis pelo uso de lubrificantes. Como o calor e o desgaste estão associados ao atrito, ambos os efeitos podem ser minimizados reduzindo o coeficiente de atrito entre as superfícies de contato. Qualquer material usado para reduzir o atrito dessa forma é um lubrificante. Os lubrificantes estão disponíveis nas formas líquida, sólida e gasosa, entre as quais o líquido e o sólido ou semissólido são amplamente utilizados no dia a dia (PANCHAL *et. al.*, 2017).

A principal forma de classificação de lubrificantes se dá conforme seu estado físico. O lubrificante em estado líquido é o mais comum, seguido da graxa lubrificante, diferindo somente com relação à textura e composição. Óleo lubrificante é, por definição, um líquido composto por óleo básico e aditivos que tem como objetivo e função melhorar seu desempenho como lubrificante (RAIZEN, 2022).

As bases dos lubrificantes, sejam para produção de óleo lubrificante ou graxas, são classificadas em mineral, sintético ou semissintético. Cada tipo de lubrificante tem um processo de produção distinto. A produção dos óleos lubrificantes segue um processo de mistura entre óleos básicos selecionados, que podem ser minerais, sintéticos ou uma mistura de ambos e os aditivos que irão melhorar seu desempenho (PETROBRAS, 2021) (RAIZEN, 2022).

3.2.1. *Análise de lubrificantes*

Com o intuito de atribuir certas propriedades especiais aos óleos básicos ou melhorar as que já forem existentes, é comum a adição de aditivos aos óleos básicos, o que os torna óleos lubrificantes. Esses aditivos podem conferir funcionalidades diferentes e específicas aos lubrificantes, tais como a de detergente/dispersante, ação antioxidante, anticorrosivo, antiferrugem, extrema pressão, antidesgaste, abaixador do ponto de fluidez, aumentador do índice de viscosidade etc. (MOTA, 2017; PETROBRAS, 2021).

As análises de óleos lubrificantes são realizadas com base em métodos internacionais e nacionais padrão, que detalham não somente as condições experimentais, consumíveis e o procedimento em si, como também os intervalos de confiança, fatores tais como repetibilidade e reprodutibilidade e modelos estatísticos. Esses métodos são geralmente testados em programas de testes de proficiência, como por exemplo, o Programa Interlaboratorial de Lubrificantes, realizado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (ANP, 2021).

A seleção de programas de teste de proficiência pelos laboratórios participantes deve considerar principalmente seu escopo de ensaio ou calibração. Com base nesse pressuposto, os prestadores mais adequados são avaliados de acordo com a frequência do programa de teste de proficiência, modelo estatístico empregado, política de confidencialidade, custos, características de confiança na adequação do item e, principalmente, os métodos de teste utilizados. Nas especificações e resoluções para produtos petrolíferos e biocombustíveis, os métodos de ensaio padrão vêm principalmente das ASTM, ISO, ABNT NBR, DIN, SAE e CEC. Os métodos de teste padrão ASTM são as referências mais citadas nas especificações de óleos lubrificantes (API e ACEA), principalmente porque API é a maior especificação para esses produtos. A ASTM tem no seu âmbito de serviços, para além dos métodos de ensaio, o Programa de Ensaio de Proficiência ASTM, o que faz desta organização um dos mais importantes fornecedores de PT na indústria automobilística (HOLLEBEN e OLIVEIRA, 2020).

A partir das formulações envolvendo óleos básicos e aditivos, são aplicados métodos analíticos, com o intuito de verificar qualitativa ou quantitativamente, os teores dos ativos presentes nesses óleos, bem como as propriedades conferidas por eles ao produto da mistura de óleo básico, polímeros e aditivos. Assim, geralmente são

verificados parâmetros físico-químicos e analíticos, dentre eles, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e teor de metais e não metais oriundos da aditivação, dentre outros. Em geral, para quantificação de elementos são utilizadas técnicas espectrométricas (MOTA, 2017; PETROBRAS, 2021).

A utilização de uma técnica espectrométrica de análise requer etapas de tratamento ou pré-tratamento para possibilitar que a técnica sugerida seja efetivamente aplicada. Nesse processo, além de fatores analíticos e físico-químicos, devem ser avaliados para aplicação da metodologia, itens como simplicidade e operação da técnica, custo, tempo de análise, contaminantes, impurezas etc.

Um dos pontos mais críticos que antecedem uma análise, é o conhecimento da matriz a ser avaliada e do mensurando que se deseja quantificar. De modo geral, análises de petróleo e derivados são, geralmente, um desafio analítico devido à complexidade dessas matrizes, que possuem características tais como, alta volatilidade e/ou viscosidade e requerem procedimentos apropriados, tanto de preparação quanto para a sua introdução no espectrômetro. Desta forma, torna-se fundamental a manipulação prévia dessas amostras em formas fisicamente compatíveis com os dispositivos de introdução, e, com os sistemas de atomização/vaporização e excitação (MOTA, 2017).

Outro fator importante que compete ao tratamento da amostra, é que, nesta etapa, deve ser considerada a redução de interferências da matriz que afetem as características metrológicas do método analítico. Assim, principalmente no caso da espectrometria de emissão atômica com fonte de ICP, o tratamento deve minimizar a carga orgânica introduzida, visto que esta diminui a estabilidade do plasma, a energia disponível para ionização e excitação do mensurando e aumenta o sinal de emissão de fundo (MOTA, 2017). Cabe ressaltar que estes fatores estão ligados à sensibilidade do método e relacionados com a viabilização do uso de procedimento de calibração que proporcionem exatidão e precisão dos resultados através de uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra.

Apesar dos avanços observados nas técnicas de introdução das amostras, grande parte das técnicas espectrométricas requer que as amostras estejam na forma líquida. Em especial, em ICP-OES, as amostras precisam ser introduzidas por meio de um sistema nebulizador ou câmara de nebulização que garantem a formação de um

aerossol, cujas gotículas sejam pequenas o suficiente para alcançar o interior do ICP e serem eficientemente vaporizadas. Podem ser utilizadas diversas técnicas de preparo e abertura das amostras, tais como diluição ácida na amostra pirolisada; diluição direta em solventes orgânicos, decomposição ácida etc. (MOTA, 2017). A seguir, a técnica de diluição direta em solventes orgânicos será explorada e explicada detalhadamente.

3.2.2. *Diluição direta em solventes orgânicos*

A diluição direta com um solvente apropriado é um procedimento simples, rápido e preciso para superar problemas causados pela alta viscosidade da amostra. Este método facilita a automatização da análise, embora interferências associadas à presença de matéria orgânica no instrumento de medição e degradação dos limites de detecção devam ser consideradas. Os problemas causados pela introdução de uma grande quantidade de carbono nas técnicas de ICP poderiam ser parcialmente superados com a introdução de uma corrente de oxigênio na câmara de pulverização ou na tocha de plasma. Alternativamente, o fluxo de líquido pode ser diminuído em níveis próximos a dezenas de $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ambas as soluções atenuam a formação de fuligem, embora a sensibilidade possa ser reduzida e a produção de óxido possa ser intensificada (SANTIAGO *et. al.*, 2022).

Produtos de petróleo são compostos por uma matriz complexa de viscosidade variável, de modo que a determinação de metais e não metais nessas matrizes por métodos espectrométricos atômicos requer cuidadoso ajuste dos parâmetros experimentais, bem como a manipulação da amostra antes da apresentação da amostra ao instrumento. A viscosidade e as frações de massa molar pesada são críticas nas metodologias de introdução de amostras por solubilização em solventes ou por microemulsões, causando entupimento do nebulizador durante a formação de aerossóis e diferenças nas eficiências de transporte entre padrões e amostras. A degradação da tocha também é observada quando plasmas de argônio-oxigênio são usados para minimizar o acúmulo de carbono (DUYCK *et. al.*, 2007).

Processos de vaporização e dissociação do solvente absorvem energia do plasma, reduzindo as populações de estados de níveis excitados. Alguns autores sugerem que a presença de alta carga de vapor absorve energia de radiofrequência no canal central do plasma reduzem sua temperatura de excitação e seu sinal analítico. Desta forma, a

introdução de solvente orgânico requer um aumento de, pelo menos, 500 W na potência do plasma para se alcançar condições de excitação similares às aquelas existentes em introdução de amostras aquosas. Mesmo com o aumento de potência, a sensibilidade das determinações ainda pode ser severamente degradada, pois os aerossóis e vapores gerados destes solventes podem reduzir a temperatura axial no plasma e, conseqüentemente, suprimir a produção de íon excitado do mensurando (SOUZA, 2003).

Apesar dos prós supracitados desse procedimento, como em toda técnica, existem alguns contras que englobam a diluição direta, tais como o uso de padrões organometálicos para quantificação. Além do alto custo, esses padrões são relativamente instáveis (deposição do metal nas paredes do recipiente de estoque) e voláteis, o que provoca mudança na concentração do mensurando nas soluções estoque e nas de calibração, afetando a exatidão dos resultados analíticos. Outro ponto crítico é a curta validade desses padrões que, somada à instabilidade, torna a técnica ainda mais onerosa. Assim, podem ser observadas diferenças na sensibilidade dos sinais em padrões feitos com diferentes compostos organometálicos de um mesmo mensurando. A volatilidade da espécie também é fator crítico, de modo que espécies organometálicas teriam emissão máxima em uma zona do plasma diferente da zona de emissão do mesmo mensurando presente na forma de particulado e mesmo na forma de íons inorgânicos (SOUZA, 2003).

3.2.3. *Sistemas de introdução de amostras*

As matrizes de produtos petroquímicos e as suas condições de produção impossibilitam a introdução direta das amostras que necessitam de análises por espectrometria atômica a fim de verificar e avaliar a qualidade da aditivação realizada, por exemplo. Uma vez que a introdução da amostra no plasma exerce um papel importante e determinante na produção de íons dos mensurados e espécies interferentes, faz-se necessário garantir que as alíquotas das amostras a serem avaliadas sejam representativas e homogêneas, de modo a assegurar, ao máximo possível, que estas serão devidamente processadas.

A introdução de soluções de amostra por nebulização pneumática é a técnica padrão de amostragem em espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado (ICP- OES), devido à sua robustez e simplicidade no desenvolvimento de procedimentos analíticos.

No entanto, a acurácia dos resultados analíticos é frequentemente comprometida por interferências não espectrais, também chamadas de efeitos de matriz.

Apesar das interferências não espectrais, esta técnica vem sendo amplamente aplicada na introdução de amostras líquidas, devido à homogeneidade obtida, facilidade de manuseio e preparação de padrões (SOUZA, 2003). Assim, o processamento é facilitado e estas soluções podem ser introduzidas por meio de um sistema constituído por um nebulizador e uma câmara de nebulização.

Os nebulizadores têm por função a conversão de amostras líquidas em aerossol, isto é, gotículas finamente divididas que são carregadas por um fluxo de gás, que é chamado gás carreador. Este aerossol, que idealmente é representativo da composição original da amostra, é transportado pelo tubo central da tocha onde será injetado no canal central do plasma para subsequente vaporização, atomização e ionização. Devido à simplicidade de operação e conveniência para a maioria dos problemas analíticos, os mais utilizados são os que operam com o princípio pneumático ou ultrassônico. Dentre os que aplicam este princípio estão o nebulizador do tipo *Meinhard*, *Cross-Flow*, MAK (*Cross-Flow* fixo), *Babington* e outros (SOUZA, 2003). Cabe ressaltar que esse será o nebulizador *Cross-Flow* será o único sistema abordado, uma vez que foi o utilizado neste trabalho.

Alguns autores afirmam que a concentração, a matriz da amostra e os reagentes químicos adicionados para solubilizar a amostra analisada podem provocar um aumento ou uma supressão do sinal da substância a analisar e, conseqüentemente, afetar a precisão da determinação. O risco dos efeitos de matriz aumenta com concentrações crescentes concomitantes e quando a composição da matriz dos padrões de calibração não é bem compatível com a amostra a ser analisada. Entre os efeitos de matriz, os que são citados primeiramente são os efeitos relacionados ao plasma. A matriz influencia então o mecanismo de excitação do mensurando e induz deslocamentos, que não estão, apesar dos recentes progressos, totalmente elucidados. Um segundo tipo de efeito de matriz está relacionado às eficiências de transporte e nebulização no sistema de introdução da amostra, decorrentes de diferenças de

viscosidade, densidade ou tensão superficial entre a amostra e as soluções-padrão de calibração (BAUER E BROEKAERT, 2007).

Uma prática comum para amenizar os efeitos gerados que impactam diretamente na nebulização na confecção de padrões para curvas de calibração, é a utilização de óleos crus adicionados nas mesmas quantidades em todos os padrões que compõem a curva, a fim de preparar soluções que tenham viscosidades muito próximas, reduzindo o efeito desse parâmetro sobre essa etapa.

A forma mais efetiva de monitorar esta classificação é o uso de uma câmara de nebulização, a qual fornece uma câmara de expansão e uma rota circular para o direcionamento das gotículas ao plasma (SOUZA, 2003). Assim, ocorre a colisão das gotículas maiores, que apresentam maior momento, com as paredes da câmara de nebulização, gerando a sua condensação. Desta forma, apenas as partículas de menores diâmetros conseguem passar por este processo e são transportadas através do sistema.

3.3. Ferramentas da qualidade, suas definições e aplicações

As ferramentas da qualidade são amplamente utilizadas na simplificação e sistematização de análises de problemas. Geralmente, são utilizadas num contexto de melhoria contínua, auxiliando na identificação de oportunidades de melhoria e contribuindo para a manutenção de sistemas de qualidade.

Os estudos das normas de qualidade e seus fundamentos por parte de pesquisadores descreve que muitos de seus fundamentos já estão bem integrados na gestão geral de muitas organizações, bem como na gestão ambiental. Para o primeiro caso, é feito através da ISO 9000 ou da abordagem Gestão da Qualidade Total (GQT ou, do inglês, TQM), que, em sua essência, é uma abordagem de gestão para o sucesso a longo prazo através da satisfação do cliente. Para tal, é necessária uma ação colaborativa e organizacional a ser executada por todos os níveis e processos que compõe a organização (SILVA *et. al*, 2013).

Estas são utilizadas como meios capazes de identificar e facilitar a compreensão da razão dos problemas, impulsionando ideias de soluções para eliminá-los, além da otimização dos processos operacionais de uma empresa, por exemplo. Assim, para que sejam tomadas ações pertinentes a problemas reais ou potenciais, é necessário que seja

realizada uma análise dos dados e fatos que precederam ou colaboraram para este problema (MURBACK E DANIEL, 2014).

As ferramentas da qualidade são, geralmente, constituídas de instrumentos gráficos que buscam evidenciar a questão que se pretende analisar e/ou solucionar. Em geral, se diferenciam em básicas e complementares, sendo as básicas instrumentos para auxiliar o profissional na análise do problema e as complementares são as que servem como apoio a utilização das primeiras (MURBACK E DANIEL, 2014).

Pesquisadores classificam e dividem as ferramentas em elementares, simples e comumente utilizadas durante a implementação e manutenção de sistemas de gestão da qualidade e em ferramentas mais atuais e, até mesmo, mais robustas quando comparadas às anteriormente citadas. O primeiro bloco é, majoritariamente, composto por ferramentas desenvolvidas pelo professor Kaoru Ishikawa, já o segundo bloco é composto por ferramentas aplicadas ao ciclo PDCA (Plan-Do-Act-Check) (SILVA *et. al*, 2013), as quais estão sumarizadas no Quadro 01.

Quadro 01 – Ferramentas da qualidade, suas definições ou objetivos

Ferramenta da Qualidade	Definição ou Objetivo
Diagrama de causa e efeito (Diagrama de Ishikawa ou Espinha de peixe)	Identificar causas possíveis para um efeito ou problema e classificar as ideias em categorias úteis (máquina, método, medida, pessoas, materiais, ambiente)
Histograma	Mostrar distribuições de frequência ou a frequência com que cada valor diferente ocorre em um conjunto de dados
Gráfico de Pareto	Aplicado para priorizar problemas, pois exibe em um gráfico de barras quais fatores são mais significativos. Baseia-se no pressuposto de que 80 % dos problemas (efeitos) são causados por 20 % das fontes (causas)
Diagrama de dispersão	Apresenta a relação entre duas variáveis
Fluxogramas	Determinar a sequência de eventos em um processo, a fim de identificar os elementos por vezes complexos, em um processo. Podem incluir sequência de ações, entradas e saídas, decisões que devem ser tomadas, pessoas e tempo envolvidos em cada etapa e medidas do processo

**Quadro 01 – Ferramentas da qualidade, suas definições ou objetivos
(continuação)**

Ferramenta da Qualidade	Definição ou Objetivo
<i>Brainstorming</i>	Estruturar muitas ideias criativas em um curto período de tempo de um grupo de pessoas, visando gerar um método estruturado
<i>Benchmarking</i>	Processo no qual práticas ou resultados organizacionais são comparados com as melhores práticas similares em outras organizações, mesmo em um setor diferente, a fim de identificar oportunidades de melhoria
5W2H	Descrever as ações planejadas de forma cuidadosa e objetiva, garantindo assim sua execução organizada. O formulário mais completo responde a sete perguntas para cada ação planejada: o que será feito, por quem, onde, quando, por que, quanto vai custar e como vai ser feito.
Matriz GUT	Ferramenta de priorização muito simples, qualitativa e subjetiva que avalia um problema com base nos três critérios: gravidade, urgência e tendência. O critério de gravidade considera efeitos e impactos de longo prazo se o problema não for resolvido. A urgência trata de quão urgente é sua eliminação, enquanto a tendência avalia se é possível que o problema aumente progressivamente, diminua ou desapareça por si só. Todos eles poderiam ser classificados de 1 a 5 por cada membro do grupo e a avaliação final é obtida multiplicando-se as taxas dos três critérios.

Fonte: Adaptado de <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.026>

Assim, alguns autores consideram que, para elucidar algumas das razões pelas quais se faz o uso das ferramentas da qualidade, estas podem ser listadas na seguinte ordem:

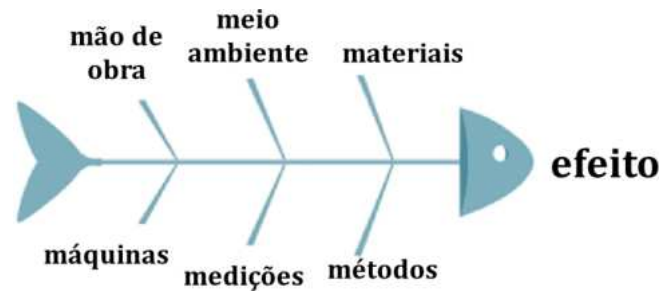
1. facilitar o entendimento do problema,
2. proporcionar um método eficaz de abordagem,
3. disciplinar o trabalho, e
4. aumentar a produtividade.

Dentre as ferramentas explicitadas e brevemente detalhadas acima quanto às suas aplicações, foi escolhido para identificação das possíveis fontes de incerteza na metodologia proposta o Diagrama de Ishikawa, o qual será abordado quanto à sua origem, conforme descrito a seguir.

O Diagrama de Ishikawa foi aplicado pela primeira vez em 1953 no Japão por Kaoru Ishikawa, professor da Universidade de Tóquio. O intuito dessa aplicação foi o de sintetizar as opiniões dos engenheiros quando estes discutiam sobre problemas de qualidade e para explicar como vários fatores poderiam ser comuns entre si e estar relacionados. Esta ferramenta da qualidade ficou conhecida por este nome devido ao fato de ser uma representação gráfica que permite organizar informações para identificar as possíveis causas e efeitos de um problema, mostrando a relação entre o efeito e as causas que possam estar contribuindo para que ele ocorra (MURBACK E DANIEL, 2014). Essa ferramenta é muito utilizada no mapeamento e identificação de incertezas em processos analíticos e de produção, de modo que pode, a partir dessa avaliação, contribuir para melhoria contínua e otimização de etapas críticas desses procedimentos.

Um modelo genérico do aspecto comum de um diagrama desse tipo está descrito abaixo, na Figura 03.

Figura 03: Representação esquemática do diagrama de Ishikawa



Fonte: <https://8quali.com.br/diagrama-de-ishikawa/> (adaptada)

3.4. A estimativa da incerteza de medição

A incerteza de medição se trata de um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas (VIM, 2012). Dessa forma, pode-se dizer que a incerteza de medição é uma estimativa dos resultados utilizando os respectivos desvios-padrão.

Segundo o Guia para a Expressão de Incerteza de Medição (GUM, 2008), a incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento exato do valor do mensurando. A partir da correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, o resultado de uma medição é somente uma estimativa do valor do mensurando originário da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e das correções imperfeitas do resultado para efeitos sistemáticos.

A incerteza de medição pode ser estimada a partir de duas avaliações, a do Tipo A e Tipo B. A avaliação do Tipo A de incerteza consiste no método de avaliação pela análise estatística de séries de observações, tais como, repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade; enquanto a avaliação do Tipo B consiste no método de avaliação por outros meios que não a análise estatística, tais como informações associadas a materiais de referência certificado, certificados de calibração, valores publicados por autoridade competente e entre outros (GUM, 2008).

O guia EURACHEM/CITAC (2012) resume em quatro etapas o que é necessário para que seja executada a estimativa da incerteza de medição corretamente:

Etapa 1. Especificação do mensurando: declarar com clareza o que está sendo medido, com a inclusão da relação entre o mensurando e suas grandezas de entrada e das quais ele depende;

Etapa 2. Identificação das fontes de incerteza de medição: a inclusão das fontes que irão contribuir para a incerteza dos parâmetros em relação a Etapa 1, mas pode-se incluir outras fontes e incluir fontes decorrentes de pressuposições químicas;

Etapa 3. Quantificação dos componentes de incerteza: medir ou estimar as dimensões dos componentes de incerteza associados a cada fonte potencial de incerteza identificada;

Etapa 4. Cálculo da incerteza padrão combinada: como as informações obtidas na Etapa 3 irão contribuir para a quantificação da incerteza total, sejam associadas às fontes individuais ou aos efeitos combinados de diversas fontes. As contribuições devem ser expressas como desvios- padrão e combinados conforme as regras apropriadas, para a incerteza padronizada combinada.

Etapa 5. O fator de abrangência apropriado deve ser aplicado para se chegar a uma incerteza expandida, levando em consideração os graus de liberdade efetivo.

3.5. *A lei de propagação de incertezas*

Visando compreender as contribuições expressas como desvios-padrão na determinação de incertezas padrão combinadas, é necessário, primeiramente, entender o que pressupõe a lei de propagação de incertezas, cuja definição está exposta a seguir.

A lei da propagação de incertezas se dá pela expansão da série de Taylor, e é uma representação de uma função por uma série infinita de polinômios em torno de um ponto. O cálculo da incerteza de um processo com várias etapas (por exemplo, um processo analítico ou processo de medição), é feita através da combinação de todas as fontes de incerteza dessas etapas. Uma forma de fazer essa combinação é através da expansão da série de Taylor.

Matematicamente, a série Taylor de uma função, $f(x)$, é definida como (BAYEN E SIAU, 2015):

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)(x-a)^n}{n!} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde,

$f^{(n)}$ é a n ésima derivada de f ;

f^0 é função de f ;

n é o grau do polinômio;

a é a variável inicial.

3.6. Incerteza padrão combinada

Antes da combinação, todas as contribuições de incerteza devem ser expressas como incertezas padrão, isto é, como desvios-padrão. Isso pode envolver a conversão de alguma outra medida de dispersão. Quando a componente de incerteza foi avaliada experimentalmente a partir da dispersão de medições repetidas, pode ser facilmente expressa como um desvio-padrão. Para a contribuição para a incerteza em medições únicas, a incerteza padrão é simplesmente o desvio padrão observado; para os resultados sujeitos à média, utiliza-se o desvio-padrão da média. Quando uma estimativa de incerteza for obtida a partir de resultados e dados anteriores, pode já ser expressa como um desvio-padrão, avaliação do tipo B (EURACHEM, 2012).

A incerteza padrão combinada do resultado do mensurando (y) é representada por $u_{c,y}$. O valor desta incerteza é obtido pela combinação das incertezas padrão das estimativas de entrada ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) de y . As grandezas de entrada podem ser dependentes entre si ou não, e desta forma classificadas em dois tipos:

- Estatisticamente dependentes ou correlacionadas;
- Estatisticamente independentes ou não correlacionadas.

O cálculo da $u_{c,y}$ baseia-se numa aproximação de primeira ordem da expansão da série de Taylor, denominada lei de propagação de incertezas (OLIVEIRA *et. al*, 2015), a qual foi deduzida no item 3.4.1 deste trabalho.

A relação geral entre a incerteza padrão combinada $u_{c,y}$ de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes x_1, x_2, \dots, x_n do qual depende é:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u(y, x_i)^2} \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde,

$y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ é uma função de vários parâmetros x_1, x_2, \dots, x_n ;

c_i é um coeficiente de sensibilidade avaliado como $c_i = \partial y / \partial x_i$, sendo o diferencial parcial de y em relação a x_i ;

$u(y, x_i)$ denota a incerteza em y decorrente da incerteza em x_i .

A contribuição $u(y, x_i)$ de cada variável é apenas o quadrado da incerteza associada expressa como um desvio-padrão multiplicado pelo quadrado do coeficiente de sensibilidade relevante. Esses coeficientes de sensibilidade descrevem como o valor de y varia com mudanças nos parâmetros x_1, x_2 etc (EURACHEM, 2012).

Onde as variáveis não são independentes, a relação é mais complexa:

$$u(y(x_{ij})) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{i,k=l}^{n_{i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)^2} \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde,

$u(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k e c_i e c_k são os coeficientes de sensibilidade.

Estes procedimentos gerais aplicam-se às incertezas estejam relacionadas com parâmetros únicos, parâmetros agrupados ou com o método no seu conjunto. Cabe ressaltar que também existe o cenário em que a incerteza sobre um parâmetro é expressa diretamente em termos de seu efeito sobre y , onde, nesses casos, o coeficiente de sensibilidade $\partial y / \partial x_i$ é igual a 1,0 (EURACHEM, 2012).

De modo geral, existem duas regras simples que são aplicáveis a modelos que envolvam soma ou diferença e produto e quociente. Ambas estarão descritas a seguir:

- Adição e subtração:

Para modelos que envolvam apenas uma soma ou diferença de quantidades, a incerteza padrão combinada $u_{c,y}$ é dada por:

$$u_c(y(p, q)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \text{ (Eq. 04)}$$

- Produto e quociente:

Para modelos que envolvem apenas um produto ou quociente, a incerteza padrão combinada $u_{c,y}$ é dada por:

$$u_c(y) = y \sqrt{\frac{u(p)^2}{p} + \frac{u(q)^2}{q} + \dots} \text{ (Eq. 05)}$$

Onde,

$(u(p)/p)$ são as incertezas nos parâmetros, expressas como desvios-padrão relativos;

p é o produto e q é o quociente.

3.7. Incerteza expandida

A etapa final é multiplicar a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência correspondente, a fim de obter uma incerteza expandida. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo que se pode esperar que abranja uma grande fração da distribuição de valores que poderia razoavelmente ser atribuída à medição (EURACHEM, 2012).

O valor de k depende do nível de confiança exigido, do conhecimento das distribuições das grandezas envolvidas e seus respectivos graus de liberdade. A recomendação dada pelo Guia para quantificação de incerteza em medições analíticas (EURACHEM/CITAC) para quase todos os fins, é que o valor de k seja igual a 2, considerando um nível de 95,45 % de confiança de uma distribuição t de Student, com infinitos graus de liberdade. Entretanto, este valor pode ser insuficiente quando predominar, na incerteza padrão combinada de y , a contribuição de uma única fonte de incerteza com poucos graus de liberdade (geralmente menor do que 6) (OLIVEIRA, et. al, 2015).

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação de Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_{cy}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{(c_{x_i} \cdot u_{x_i})^4}{v_i}} \quad (\text{Eq. 06})$$

Onde,

u_{cy} = incerteza padrão combinada de y;

v_i = graus de liberdade da grandeza de entrada x_i ;

u_i = incerteza-padrão avaliada da grandeza de entrada x_i ;

c_{x_i} = coeficiente de sensibilidade em relação à x_i .

O número de graus de liberdade (v_i) de uma grandeza de entrada avaliada a partir de n medições independentes (avaliação tipo A) é $n-1$; quando n medições independentes são utilizadas para determinar a regressão com ajuste linear de uma curva analítica, o número de graus de liberdade de suas respectivas incertezas padrão é $n - 2$. Geralmente, consideram-se infinitos graus de liberdade para avaliações Tipo B (OLIVEIRA, et. al, 2015).

3.8. Métodos matemáticos e testes estatísticos

Segundo Triola (2017), a Estatística é definida como a ciência que trata do planejamento de estudos e experimentos, da obtenção de dados e, em seguida, de sua organização, resumo, apresentação, análise e interpretação para, por fim, haver o estabelecimento de conclusões com base nesses dados. Já os dados, podem ser definidos como uma coleção de observações, tais como medidas ou respostas de pesquisas, por exemplo (TRIOLA, et. al, 2017).

Trazendo esses conceitos para uma rotina analítica de laboratório, visando a avaliação de uma nova metodologia, devem ser executados alguns testes estatísticos que possibilitam a avaliação dos dados coletados, sua aplicação e se o que foi proposto atende às necessidades do cenário previamente identificado na etapa de preparação. A seguir, alguns dos testes estatísticos realizados neste trabalho serão abordados quanto à sua aplicação.

3.8.1. Teste de Grubbs

O teste de Grubbs, teste usado na identificação de *outliers*, detecta valores aberrantes (ou discrepantes) e é recomendado seu uso para distribuições com $n > 6$ (MILLER, 2005).

Para execução deste teste, primeiramente, é verificada a existência de um valor aberrante em cada extremidade do conjunto. Se, porventura, na primeira análise, um dos dois valores for considerado aberrante, este é, em princípio, rejeitado, retirado do conjunto e um novo teste é realizado a fim de verificar a existência de outros possíveis valores desse mesmo tipo. Se na primeira análise não forem identificados valores aberrantes, o teste é realizado visando identificar a existência de dois valores aberrantes (um par) em cada extremidade do conjunto. Desta forma, assim como no primeiro caso, se dois dos resultados de uma das extremidades forem identificados como aberrantes, estes são rejeitados, retirados do conjunto e um novo teste é realizado para verificar a existência de outros dois valores aberrantes nas extremidades (MILLER, 2005).

Assim, avaliando-se o menor resultado ou o maior resultado dentre as replicatas, é aberrante, é calculado o valor de G_{calc} , a partir da Equação 07, para um valor aberrante:

$$G_{calc} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \text{ (Eq. 07)}$$

Onde,

x_i é o valor suspeito;

\bar{x} é o valor médio;

s é o desvio-padrão.

Após o cálculo de G_{calc} , o resultado obtido é comparado com os valores tabelados. A tabela utilizada para avaliação dos resultados obtidos pela metodologia proposta está descrita no Anexo 01 – Valores críticos para o Teste de Grubbs .

3.8.2. Teste de Cochran

O teste de Cochran é executado a fim de avaliar se o método quantitativo proposto gera resultados com variâncias homogêneas (isovariância). No caso de uma curva de calibração (ou curva analítica), este teste é aplicado para cada nível de concentração usado na construção da reta. Este teste avalia o desvio bilateral das variâncias a um determinado nível de significância. Sua única limitação é que o número de replicatas deve ser igual para todas as séries de medições, o que é observado no método proposto (MILLER, 2005).

Para tal, calcula-se o valor de C, a partir da Equação 10:

$$C_{calc} = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2} \text{ (Eq. 10)}$$

Onde,

s_{max}^2 = maior valor de variância (variância máxima)

$\sum s^2$ = somatório de todas as variâncias

Em seguida, é realizada uma comparação com o valor tabelado, referente ao número de replicatas feitas. A regra de classificação preconiza que, se $C_{cal} < C_{tab}$, então o comportamento é homocedástico e, portanto, as variâncias são significativamente iguais. Caso contrário, o comportamento é heterocedástico, de modo que as variâncias não são iguais e, portanto, é necessária a transformação em homocedástico para que o Método dos Mínimos Quadrados Ordinários Não Ponderados, usado na determinação dos coeficientes de uma curva de calibração, seja aplicado de forma adequada (MILLER, 2005).

3.8.3. Regressão linear

Entende-se por regressão, a correlação linear entre duas variáveis oriunda de uma coleção de dados. Através dessa correlação é obtida uma reta de regressão, que consiste na reta de melhor ajuste desses dados (TRIOLA, 2017).

Desta forma, a equação de regressão expressa uma relação entre x , chamada de variável independente e y , chamada de variável dependente. Por definição, em estatística, a equação é expressa na forma $y = b_1x + b_0$ em que b_0 é o intercepto e b_1 é a inclinação.

3.8.3.1. Método dos mínimos quadrados

O Método dos Mínimos Quadrados tem sua origem no estudo dos valores máximos e mínimos de funções reais. Mais precisamente, na determinação dos pontos mínimos de uma função que representa o desvio estimado na busca pelo ajuste. Com a aplicação do método, deseja-se obter uma função cuja curva seja resultado de um processo de otimização cujo objetivo é minimizar a distância entre essa curva e o conjunto (ALMEIDA, 2015).

O método parte do erro quadrático Δy_i^2 , que ocorre quando o valor da ordenada y_i é substituído pelo valor aproximado correspondente $f(x_i)$, definido como o quadrado do desvio simples, para se obter uma expressão que otimize o ajuste. Assim, é possível dizer que ao i -ésimo ponto, associa-se o desvio quadrático $\Delta y_i^2 = (y_i - f(x_i))^2$. Além disso, o erro total S associado ao ajuste é definido como a soma dos desvios quadráticos individuais referentes a cada ponto (x_i, y_i) , expressando-o da seguinte forma:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \text{ (Eq. 11)}$$

O valor de S representa, portanto, a soma dos quadrados das distâncias, na vertical, de cada ponto (x_i, y_i) à curva, ou seja, o desvio quadrático total provocado pelo ajuste. Assim sendo, a incerteza média σ associada a tal ajuste nos é dada pela equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{n}} \text{ (Eq. 12)}$$

A otimização do ajuste consiste em minimizar-se o erro quadrático médio σ , o que, obviamente, equivale a minimizar-se a função S .

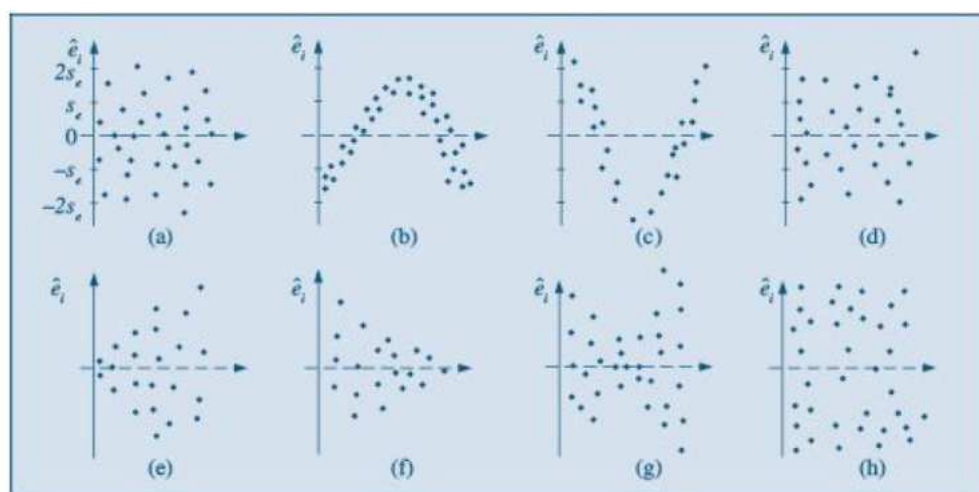
Portanto, o processo envolvido no Método dos Mínimos Quadrados para obtenção de uma curva que dê representatividade a um conjunto de pontos, consiste em minimizar o erro quadrático médio cometido ao substituirmos o valor real y_i pelo valor $f(x_i)$, aproximado, que é o valor da função de ajuste f no ponto de abscissa $x = x_i$ (ALMEIDA, 2015).

3.8.4. Gráfico de resíduos

A análise de resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. A classificação do modelo com base nos resíduos é avaliada, em primeiro lugar, pelo seu tamanho. Os resíduos devem ser pequenos, pois, se, por exemplo, um determinado modelo deixa resíduos consideráveis, então o modelo não ajusta satisfatoriamente os dados. Cabe ressaltar que, num modelo ideal, todas as previsões coincidiriam exatamente com as respostas observadas e não haveria resíduo algum.

Esta análise é fundamental para a avaliação do grau de ajuste de um modelo às observações. Um resíduo individual anormalmente alto, por exemplo, pode significar a presença de uma observação anômala (valor aberrante), talvez causada por um erro grosseiro, e pode levar à conclusão de que se deve repetir o ensaio correspondente. Já num modelo bem ajustado, o comportamento dos resíduos não deve ser incompatível com o que se espera dos erros aleatórios. Uma análise dos resíduos, porém, só tem sentido quando o número de graus de liberdade do conjunto de resíduos é relativamente alto (BRUNS, 2001). Alguns exemplos de perfis de gráficos de resíduos, tais como (a) situação ideal; (b), (c) modelo não linear; (d) elemento atípico; (e), (f), (g) heterocedasticidade; (h) não normalidade, os quais estão descritos na Figura 04.

Figura 04 – Tipos de gráfico de resíduos



Fonte: Moret tin, Pedro Alberto, 1942- **Estatística básica** / Pedro A. Morettin, Wilton O. Bussab. – 9. ed. – São Paulo: Saraiva, 2017.

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise da Variância, que consiste na decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global (BRUNS, 2001).

3.8.5. Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) é o método paramétrico mais eficiente disponível para análise de dados obtidos a partir de experimentos. Originalmente, foi desenvolvido para testar diferenças entre vários grupos diferentes de tratamentos, contornando assim, o problema de fazer múltiplas comparações entre grupos pela utilização de testes t. É um método de grande complexidade e sutileza com diferentes variações, cada uma das quais se aplica a um determinado contexto experimental (ARMSTRONG et. al, 2022).

Nesta análise, a variação total da resposta é definida como a soma quadrática de dois componentes: a soma quadrática da regressão (SQ_{regr}) e a soma quadrática dos resíduos (SQ_{res}) (TEÓFILO E FERREIRA, 2006). A soma quadrática da variação total, corrigida para a média (SQ_{total}) pode, assim, ser escrita como a Equação 14:

$$SQ_{Total} = SQ_{regr} + SQ_{res} \text{ (Eq. 14)}$$

A partir da Equação 14, temos que as somas quadráticas da regressão e dos são resíduos, são, respectivamente, detalhadas da seguinte forma:

$$SQ_{regr} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_1} (\hat{y}_i - \underline{y})^2 \text{ (Eq. 15)}$$

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_1} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \text{ (Eq. 16)}$$

Onde, da Equação 15,

- m é o número total de níveis do planejamento;
- \hat{y}_i é o valor estimado pelo modelo para o nível i ;
- \underline{y} é o valor médio das replicatas (r).

E, da Equação 16,

- y_i é o quadrado da diferença entre o valor de cada observação;

- y_i é o valor estimado das replicatas y_j ;
- m é o número total de níveis do planejamento, de forma que fornece a soma quadrática residual em todos os níveis.

Assim, temos a Equação 17, a fim de evitar termos negativos, que é descrita por:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_1} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_1} (y_{ij} - \underline{\hat{y}}_i)^2 + \sum_{j=1}^{r_1} (\hat{y}_i - \underline{y}_i)^2 \text{ (Eq. 17)}$$

O primeiro termo da direita é a de soma quadrática do erro puro e está relacionado exclusivamente com os erros aleatórios das replicatas. Já o segundo termo da direita é a de soma quadrática da falta de ajuste, se trata de uma medida da discrepância entre a resposta do modelo de previsão (y_i) e a média das replicatas (y_i) realizadas no conjunto de condições experimentais.

A Equação 17 pode ser resumida conforme a Equação 18, conforme descrito a seguir:

$$SQ_{res} = SQ_{ep} + SQ_{faj} \text{ (Eq. 18)}$$

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_{reg}) pela média quadrática dos resíduos (MQ_{res}), que nada mais é do que a razão entre duas variâncias, pode ser usada para comparar tais fontes de variação através do teste F (distribuição de Fisher), levando em consideração seus respectivos números de graus de liberdade. O mesmo pode ser feito para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) pela média quadrática do erro puro (MQ_{ep}).

Assim, com base nesses dados, é calculado o F_{calc} , utilizado para verificar qual desses parâmetros é mais significativo, a partir da seguinte fórmula, conforme explicitado na Equação 19:

$$F_{calc} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \text{ (Eq. 19),}$$

Onde,

MQ_{faj} é o quadrado médio da falta de ajuste;

MQ_{ep} é o quadrado médio do erro puro.

Assim, é possível formular uma hipótese nula (H_0), considerando que não há diferença entre as fontes de variação comparadas, de modo que esta reflete a seguinte regra de decisão:

a) Rejeição da hipótese nula com 5% de significância, quando o valor de F_{calc} estiver fora do intervalo definido por F_α ($|F_{calc}| \geq F_\alpha$), ou seja, $p \leq \alpha$. Isso equivale a dizer que o valor estatístico amostral observado é significativo no nível definido e as fontes de variação comparadas são diferentes.

b) Aceitação da hipótese nula.

Caso H_0 for rejeitada para MQ_{faj}/MQ_{ep} , isto é, $p \leq \alpha$, então há uma falta de ajuste significativa ao nível de probabilidade e número de graus de liberdade definidos (normalmente, $\alpha = 0,05$) e o modelo não é adequado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. *Seleção do método analítico*

A proposta de metodologia analítica deste trabalho foi baseada em um dos métodos analíticos reproduzidos pelo laboratório de Controle de Qualidade de Óleos e Graxas Lubrificantes da empresa Raízen Lubrificantes. Trata-se de um método analítico para determinação de metais e não metais em óleo lubrificantes pela técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Sua escolha foi devido ao fato desta ser uma das análises de maior importância e criticidade do escopo analítico de óleos lubrificantes, visto que é através desta que se torna possível quantificar os teores dos elementos de interesse que estão contidos numa determinada fórmula, após a etapa de fabricação de mistura dos óleos básicos pertinentes com os aditivos necessários. Além disso, o elemento químico escolhido como mensurando de interesse pela metodologia proposta foi o fósforo, dada a sua dificuldade de quantificação e estabilização de seu sinal, visto que é um elemento polivalente.

4.2. *Procedimento experimental*

4.2.1. *Reagentes e soluções*

As soluções padrão utilizadas para confecção da curva de calibração foram preparadas através de padrão monoelementar de fósforo da marca Conostan, na concentração de 10.000 ppm e solvente Exxsol D 80 P.A, da marca Exxon Mobil.

4.2.2. *Preparo dos padrões para curva de calibração*

As soluções referência para calibração instrumental do ICP-OES foram preparadas a partir de um padrão concentrado de fósforo (P), na concentração de 10.000 mg.L⁻¹, a partir da qual foi realizada uma diluição mássica, de tal forma que a solução final tivesse uma concentração de 1.000 mg.L⁻¹. A partir dessa solução, foram preparadas as soluções a serem utilizadas na curva, cujas concentrações correspondiam a 5,000, 15,000, 25,000, 35,000 e 45,000 mg.L⁻¹, respectivamente, através da diluição desta solução concentrada.

A diluição inicial de 1:10 do padrão de 10.000 mg.L⁻¹ com óleo básico se deu a partir da pesagem de cerca de 5,000 g do padrão para 45,000 g do óleo básico em um frasco de 500 mL. A partir dessa solução, foram calculados os fatores de diluição para preparo das soluções padrão, conforme descrito na Tabela 01.

Tabela 01 – Fatores de diluição calculados para preparo das soluções padrão

Concentração (mg.L ⁻¹)	Fator de diluição
5,000	0,5:100
15,000	1,5:100
25,000	2,5:100
35,000	3,5:100
45,000	4,5:100

Assim, para preparo das soluções padrão, foram pesadas massas conforme os fatores de diluição informados acima, para balões volumétricos de 100 mL, calibrados a 20 °C. Após a pesagem¹ dessas massas, cada balão foi avolumado com o solvente Exxsol D 80 e homogeneizado. Na sequência, procedeu-se à leitura em triplicata para cada nível de concentração no equipamento. Após a obtenção dos resultados analíticos, foram realizados os testes estatísticos pertinentes para sua avaliação.

4.2.3. *Materiais e equipamentos*

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

¹ Cabe ressaltar que a pesagem em balões volumétricos é uma prática incorreta analiticamente e que, nesse contexto, foi justificada e utilizada como um dos parâmetros a serem mensurados e avaliados no cálculo final da incerteza de medição.

- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) GENESIS, da marca SpectroSul© com tocha de plasma fixa, nebulizador de fluxo cruzado (Cross-Flow) acoplado a câmara de nebulização Scott e sistema de detecção baseada em dispositivos de carga acoplada (CCD) (Figura 05);
- Balança analítica Ohaus modelo AR2140BR;
- Balões volumétricos de 100 mL;
- Pipeta Pasteur.

Figura 05: Espectrômetro por plasma indutivamente acoplado utilizado neste trabalho



4.2.4. Condições experimentais

As amostras foram pesadas em balança analítica, previamente calibrada, com uma incerteza de 0,0001g, fator de abrangência $k = 2,01$ e nível de confiança de 95 % em balões volumétricos de 100 mL.

As condições de operação do ICP-OES estão descritas na Tabela 02.

Tabela 02 – Condições operacionais empregadas no espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Parâmetros	Dados
Temperatura da óptica	30,0 °C
Temperatura da caixa do plasma	40 °C (máx 58 °C)
Pressão do nebulizador	3,0 bar
Pressão do argônio principal	7,0 bar
Temperatura do gerador PA	70°C
Voltagem do gerador	222,3 V
Comprimento de onda (nm)	117,495

4.2.5. Método de ensaio

Para quantificação do teor de fósforo nas amostras de óleo lubrificante escolhidas, foi realizada inicialmente a calibração do equipamento com as cinco soluções padrão previamente preparadas, a fim de aplicar a técnica de regressão linear para posterior construção da curva de calibração.

Os princípios analíticos utilizados têm como referência a ASTM D4951 (ASTM, 2019).

Após a construção da curva de calibração, a fim de testar o modelo proposto, foram preparadas soluções das amostras dos óleos lubrificantes escolhidos, pesando-se cerca de 0,5000 g em balão volumétrico de 100 mL e, em seguida, avolumando-se com Exxsol D 80 para proceder à análise por ICP-OES. As análises foram realizadas em triplicata.

Cabe ressaltar que o preparo da amostra proposto através de massas equivalentes de óleo padrão diluídas em óleo básico se deu a fim de mitigar o efeito do aumento de viscosidade à medida que o valor das concentrações aumentasse. Por esse fator, garantir o volume de solvente adicionado é primordial, visto que, o excesso de solvente

orgânico no plasma causa forte efeito sobre a descarga, provocando instabilidade no sistema. Os processos de vaporização e dissociação absorvem energia do plasma, reduzindo as populações de estados de níveis excitados, o que impacta diretamente na intensidade do sinal emitido e, conseqüentemente, na concentração obtida após a leitura da amostra.

Assim, tem-se que a concentração de fósforo em óleo lubrificante é calculada por:

$$C_P = \frac{m}{M} \times C_{lida} \times f_{Repe} \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde,

C_P = Concentração de fósforo

C_{lida} = Concentração lida no equipamento

m = Massa pesada da amostra

M = Massa pesada do sistema (solvente + amostra)

f_{Repe} = Fator de repetibilidade, igual a 1

4.3. Fontes de incerteza de medição

No tópico a seguir, serão detalhados a ferramenta da qualidade utilizada para mapeamento e identificação das fontes de incerteza identificadas no modelo proposto.

4.3.1. Diagrama de Ishikawa

A fim de estabelecer uma metodologia de análise para identificar os fatores de influência sobre um determinado problema, foi utilizado um diagrama de Ishikawa. A partir dele, foram mapeadas as fontes de incerteza, as quais serão dissertadas a seguir.

4.3.2. Incertezas padrão

4.3.2.1. Massa da amostra

As fontes de incerteza ligadas à massa da amostra ($m_{amostra}$) estão sujeitas à tara da balança e à pesagem. Após a tara, é pesada a massa de 0,5000 g da amostra com auxílio de uma pipeta Pasteur para um balão volumétrico de 100 mL.

4.3.2.1.1. Incerteza padrão associada à tara da balança e pesagem

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($u_{cal.bal.}$), cujo valor é 0,0001g, com fator de abrangência (k) igual a 2,01 e com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %.

Para obter a incerteza padrão da calibração, é necessário dividir a incerteza expandida pelo k. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança foi calculada pela Equação 21.

$$u_{cal.bal} = \frac{U_{cal.bal}}{k} \quad (\text{Eq. 21})$$

Cabe ressaltar que o valor a ser obtido através da equação acima deve ser considerado para as etapas de tara e pesagem da amostra (u_{tara} e $u_{pesagem}$).

4.3.2.2. Regressão da curva de calibração com ajuste linear para concentração de fósforo em óleo lubrificante

A incerteza associada à regressão linear da curva pode ser calculada pela Equação 22:

$$u_{c_o} = \frac{s_e}{b_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Sabendo que a equação da reta é igual a:

$$y = b_1x + b_0 \quad (\text{Eq. 23})$$

Tem-se que:

s_e = desvio-padrão residual da reta

b_0 = coeficiente linear da reta

b_1 = coeficiente angular da reta

n = número total de medições das soluções padrão realizadas para construir a curva de calibração

\bar{c} = concentração média das soluções padrão

c_o = concentração de fósforo em uma amostra de óleo lubrificante

P = número de medições para determinar c_o

S_{xx} = somatório das diferenças quadráticas entre as concentrações das soluções padrão e a concentração média

Substituindo todos os valores de s_e , b_1 , p , n , c_0 , c e S_{xx} na equação abaixo, tem-se que:

$$u_{c_0} = \frac{s_e}{b_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - c)^2}{S_{xx}}} \text{ (Eq. 24)}$$

Desta forma é possível calcular a incerteza padrão associada à regressão por ajuste linear.

4.3.2.3. Precisão

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade. Os dados obtidos foram calculados com base na média da concentração das amostras avaliadas, desvio-padrão e coeficiente de variação para 15 determinações. Dessa forma, a incerteza padrão associada à repetibilidade é expressa por:

$$u_{\text{precisão}} = \frac{CV}{100} \text{ (Eq. 25),}$$

Onde,

CV = coeficiente de variação

4.3.3. Incerteza combinada e incerteza expandida

A partir das incertezas padrão previamente calculadas, foi realizada a combinação destas a fim de calcular a incerteza combinada.

Os coeficientes de sensibilidade calculados para tal, com base no modelo matemático proposto estão descritos a seguir, conforme detalhado Quadro 02.

Quadro 02 – Fórmulas para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade

Parâmetro	Coefficiente de sensibilidade
Concentração	$c_{C_{lida}} = \frac{\partial C_P}{\partial C_{lida}} = \frac{m}{M} \times f_{Repe}$
Massa da amostra	$c_m = \frac{\partial C_P}{\partial m} = \frac{C_{lida}}{M} \times f_{Repe}$
Massa do sistema	$c_M = \frac{\partial C_P}{\partial M} = -\frac{m}{M^2} \times C_{lida} \times f_{Repe}$
f_{Repe}	$c_{f_{Repe}} = \frac{\partial C_P}{\partial f_{Repe}} = \frac{m}{M} \times C_{lida}$

Onde,

$\frac{\partial C_P}{\partial C_{lida}}$ = derivada parcial da concentração de fósforo em relação à concentração lida pelo equipamento;

$\frac{\partial C_P}{\partial m}$ = derivada parcial da concentração de fósforo em relação à massa da amostra;

$\frac{\partial C_P}{\partial M}$ = derivada parcial da concentração de fósforo em relação à massa do sistema;

$\frac{\partial C_P}{\partial f_{Repe}}$ = derivada parcial da concentração de fósforo em relação ao fator de repetibilidade;

m = massa pesada da amostra;

M = massa pesada do sistema amostra + solvente;

f_{Repe} = fator de repetibilidade;

C_{lida} = concentração lida pelo equipamento.

Posteriormente, tendo conhecimento do valor correspondente à incerteza combinada e ao fator de abrangência k , foi calculada a incerteza expandida.

4.3.4. Planilha de cálculo de incerteza de medição

Com base nos conceitos mencionados no item anterior, foi desenvolvida uma planilha de cálculo de incerteza de medição, visando, num primeiro momento, avaliar o impacto das fontes de incerteza do processo analítico. Posteriormente, foram propostas modificações nas incertezas de maior e menor contribuição, a fim de prever situações oriundas da execução da metodologia analítica para traçar planos de ação a fim de mitigá-las.

Essa planilha foi construída em Microsoft Excel, sendo constituída de uma apresentação geral da planilha e sua aplicação, bem como os dados brutos de entrada e, por fim, uma pasta de trabalho contendo as incertezas e demais grandezas identificadas para os cálculos de incerteza aplicáveis ao processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Curva de calibração

As intensidades do sinal obtidas a partir da leitura em triplicata das soluções padrão preparadas conforme item 4.2.2 deste trabalho estão apresentados na Tabela 03.

Tabela 03 – Resultados de concentração e intensidade do sinal, em triplicata, para a construção da curva de calibração

Concentração (mg.L ⁻¹)	Intensidade do sinal (cps) (n = 3)			Desvios-padrão de cada nível
5,000	17930,0	17663,6	17836,3	135,1
15,000	35620,9	35552,2	35716,4	82,5
25,000	55124,4	54868,5	54721,9	203,7
35,000	72231,9	72413,5	72596,0	182,1
45,000	89866,7	89960,1	89795,3	82,6

5.2. Teste de Grubbs

A fim de verificar a existência de valores aberrantes (*outliers*) na metodologia proposta, foi realizado o teste de Grubbs. Para tal, foram avaliadas as intensidades obtidas pela leitura de cada uma das soluções preparadas (níveis de concentração) e utilizadas para construção da curva de calibração. Os resultados avaliados estão dispostos na Tabela 04, onde estão apresentados apenas os resultados dos maiores e menores valores, respectivamente.

Tabela 04 – Valores aberrantes utilizados para realização do teste de Grubbs

Concentração (mg. L⁻¹)	Leitura (intensidade do sinal) (cps)
5,000	17930,0
5,000	17663,6
15,000	35716,4
15,000	35552,2
25,000	55124,4
25,000	54721,9
35,000	72596,0
35,000	72231,9
45,000	89960,1
45,000	89795,3

Com base nos dados informados na Tabela 04, foi realizado o teste de Grubbs para cada valor em cada nível de concentração. Os resultados obtidos estão descritos a seguir e foram compilados na Tabela 05.

Tabela 05 – Resultado do teste de Grubbs para valores aberrantes

Concentração obtida (mg.L⁻¹)	G_{calc}
5,000	1,154
15,000	0,4548
25,000	1,1199
35,000	0,9158
45,000	0,5773

Considerando-se que para $\alpha = 0,05$, ou seja, para um nível de confiança de 95 % e para $n = 3$, G_{tab} é igual a 1,155, conforme Anexo 01 – Valores críticos para o Teste

de Grubbs, em todos os níveis de concentração, $G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$ e, portanto, não foram identificados valores aberrantes.

5.3. *Teste de Cochran*

Com base nos cálculos efetuados conforme Equação 2, que consta no item 3.5.2, e comparação com os valores tabelados, verificou-se que o comportamento da curva de calibração é homocedástico.

Para realização desses cálculos, foi observado que a maior variância foi igual a 406 e a menor, $1,28 \times 10^{-6}$. Assim, para valores de $k = 5$ e $n = 3$, o valor tabelado é de 0,6838 e o valor calculado foi igual a 0,5280, conforme Anexo 02 – Valores críticos para o Teste de Cochran.

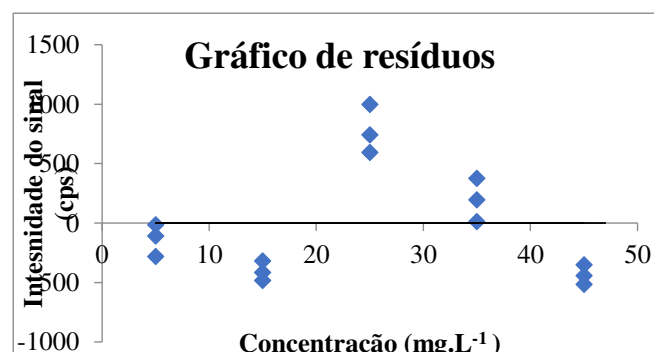
Assim, considerando-se que procedimento analítico proposto se baseia, primeiramente, na construção da curva de calibração para posterior quantificação do mensurando, pela utilização do método dos mínimos quadrados não ponderados, expresso pelo ajuste de regressão linear, foi observado que os resíduos têm a mesma variância.

5.4. *Regressão linear e gráfico de resíduos*

A regressão linear foi realizada pelo Métodos dos Mínimos Quadrados (vide item 3.8.3.1), com os dados obtidos para a curva de calibração (Tabela 03), e foi obtida a equação da reta $y = 1809,1x + 8898,5$.

Visando verificar a qualidade do ajuste do modelo matemático proposto para a quantificação do mensurando, foi realizado um gráfico de resíduos. O gráfico obtido está apresentado na Figura 06.

Figura 06: Gráfico de resíduos



Com base no resultado obtido, observa-se visualmente que a distribuição dos resíduos é aleatória, de modo que não é observada nenhuma tendência. Sendo assim, é possível assumir que o modelo linear proposto pode ser usado para explicar a distribuição dos dados. Além disso não há um padrão de aumento ou de diminuição da dispersão dos resíduos com o aumento das concentrações, o que corrobora para o observado no teste de Cochran.

5.5. Análise de Variância (ANOVA)

Mediante às intensidades de sinal a partir das leituras das soluções padrão, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Os resultados estão descritos na Tabela 06.

Tabela 06 – Resultados obtidos após realização da Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de variação	SQ	MQ	Graus de liberdade	F
Regressão	9818528433,95	9818528433,95	1	
Resíduo	3488761,03	268366,2327	13	$MQ_{\text{regr}} / MQ_{\text{res}}$
Falta de ajuste	3275696,92	1091898,973	3	$MQ_{\text{faj}} / MQ_{\text{ep}}$
Erro puro	213064,11	21306,41067	10	
Total	9822017194,98			

Com base nesses dados, foi calculado o F_{calc} , igual a 51,3, sendo este maior que o ($F_{\text{tab}} = 3,71$), para $\alpha = 0,05$, conforme Anexo 03 – Valores críticos para o Teste F-Snedecor. Isto indica que há falta de ajuste deste modelo. Para avaliar o impacto desta falta de ajuste na previsão feita pelo modelo, foram recalculados os valores de concentração, e avaliadas as diferenças entre o predito e o esperado. Estes resultados se encontram na Tabela 07.

Tabela 07 – Resultado esperado x Resultado predito para investigação da falta de ajuste

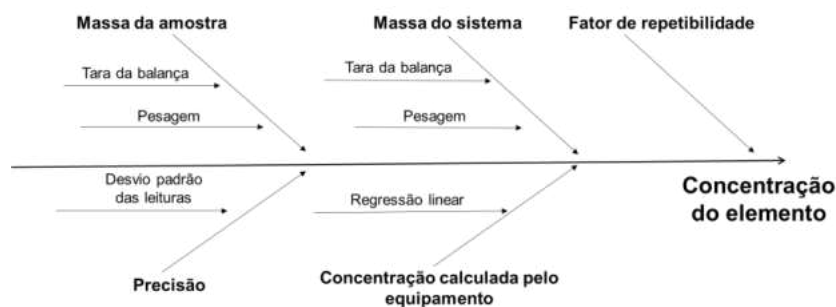
Concentração esperada (mg.L ⁻¹)	Concentração predita (mg.L ⁻¹)	Diferença
5,000	4,926	0,074
15,000	14,776	0,224
25,000	25,431	-0,431
35,000	35,109	-0,109
45,000	44,760	0,240

Comparando estas diferenças com os valores de desvio-padrão da Tabela 07, pôde-se verificar que os valores das diferenças entre o predito e o esperado estão compreendidos neles. Assim, é possível considerar que, apesar do valor obtido de F_{calc} , o modelo proposto é adequado para este processo analítico.

5.6. Identificação das fontes de incerteza

A partir das etapas envolvidas no método analítico em questão, foram listadas as possíveis fontes de incerteza e o diagrama de Ishikawa foi confeccionado (Figura 07).

Figura 07: Diagrama de Ishikawa para o método de análise de P por ICP-OES



A concentração de fósforo em óleo lubrificante está sujeita às incertezas oriundas da massa da amostra, massa do sistema, da precisão e da concentração calculada pelo equipamento. Essas fontes serão discutidas e terão suas incertezas calculadas a seguir.

5.7. Verificação do modelo proposto

Através da equação da reta obtida, foram escolhidos 3 valores de intensidade de sinal que estivessem compreendidos e distribuídos dentro da faixa de trabalho (5,000 a 45,000 mg.L⁻¹), a fim de testar o modelo proposto em 3 pontos distintos, sendo estes próximo do dois pontos iniciais da curva, próximo do meio da curva e próximo dos dois pontos finais da curva.

As concentrações calculadas e suas respectivas médias estão dispostas na Tabela 08.

Tabela 08 – Resultados obtidos a partir do teste do modelo analítico proposto

Intensidade do sinal (Cps)			Concentração lida (mg.L ⁻¹)			Médias das concentrações lidas		
AM- 001	AM- 002	AM- 003	AM- 001	AM- 002	AM- 003	AM- 001	AM- 002	AM- 003
32565,9	57246,5	78564	13,08	26,72	38,51			
32678,4	57123,7	78354	13,14	26,66	38,39	13,09	26,74	38,41
32500,2	57429,0	78249,4	13,05	26,83	38,33			

5.8. Fontes de incerteza de medição

5.8.1. Incertezas padrão

As incertezas relacionadas à metodologia analítica proposta foram calculadas conforme item 4.3.2 deste trabalho e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 09 e 10.

5.8.1.1. Incerteza padrão associada ao ajuste por regressão linear

5.8.1.1.1. Determinação do desvio-padrão residual da reta (s_e)

Na Tabela 04 são apresentados os resultados parciais para determinação do valor de s_e , referentes às médias de cada uma das concentrações obtidas após a leitura das amostras no equipamento.

Tabela 09 – Cálculos parciais para determinação desvio-padrão residual da reta (Se)

Concentração	Intensidade (A)	$(b_1 \cdot c + B_0)$	$[A - (b_1 \cdot c + B_0)]$	$-A - (b_1 \cdot c + B_0)^2$
5,000	17930,0	17944,0	-14,0	196,0
5,000	17663,6	17944,0	-2804,0	78624,2
5,000	17836,3	17944,0	-107,7	11599,3
15,000	35620,9	36035,0	-414,1	171478,8
15,000	35552,2	36035,0	-482,8	233095,8
15,000	35716,4	36035,0	-318,6	101505,9
25,000	55124,4	54126,0	998,4	996802,6
25,000	54721,9	54126,0	595,9	355096,8
35,000	72231,9	72217,0	14,9	222,0
35,000	72413,5	72217,0	196,5	38612,3
35,000	72596,0	72217,0	379,0	143641,0
45,000	89866,7	90308,0	-441,3	194745,7
45,000	89960,1	90308,0	-347,9	121034,4
45,000	89795,3	90308,0	-512,7	262861,3
			Soma:	3260822,3

Onde,

A = intensidade do sinal obtido a partir de cada medição;

b_1 = coeficiente angular da equação da reta;

b_0 = coeficiente linear da equação da reta;

c = concentração da solução padrão.

5.8.1.1.2. Determinação do somatório das diferenças quadráticas entre as concentrações das soluções padrão e a concentração média (S_{xx})

Na Tabela 10 são apresentados os dados necessários para determinação de S_{xx} .

Tabela 10 – Dados necessários para determinação do somatório das diferenças quadráticas (S_{xx})

Concentração (c)	(c – $c_{média}$)	(c – $c_{média}$)²
5,000	-20	400
5,000	-20	400
5,000	-20	400
15,000	-10	100
15,000	-10	100
15,000	-10	100
25,000	0	0
25,000	0	0
25,000	0	0
35,000	10	100
35,000	10	100
35,000	10	100
45,000	20	400
45,000	20	400
45,000	20	400

Assim, tendo calculado tais parâmetros e, substituindo cada uma das variáveis calculadas na Equação 22, foi calculada a incerteza padrão associada ao ajuste por regressão linear da reta.

Os valores das incertezas de cada uma das fontes de incerteza associadas a esse processo estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Incertezas padrão calculadas

Etapa	Fonte de incerteza identificada	Valor calculado
Massa da amostra	Pesagem	0,00004975 g
	Tara da balança	0,00004975 g
Massa do sistema	Pesagem	0,00004975 g
	Tara da balança	0,00004975 g
Concentração	Regressão linear	AM-001: 0,05135
		AM-002: 0,04862
		AM-003: 0,05212
Precisão em termos de repetibilidade	Desvio-padrão das leituras	AM-001: 0,10612
		AM-002: 0,05195
		AM-003: 0,03607

5.8.2. Contribuições percentuais das fontes de incerteza de medição

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível mais baixo de concentração (AM-001)

Fontes de incerteza de medição	Unidade	Valor (xi)	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa	% de contribuição
Massa da amostra	g	0,5000	0,00007036	0,0001407	0,13
Massa do sistema	g	80,000	0,00007036	0,00000088	0,0008
Concentração 1 (AM-001)	mg.L ⁻¹	13,09	0,05135	0,003923	3,6
Precisão (AM-001)	mg.L ⁻¹	1	0,1061	0,1061	96,3
			Soma:	0,1102	100

Tabela 13 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível intermediário de concentração (AM-002)

Fontes de incerteza de medição	Unidade	Valor (xi)	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa	% de contribuição
Massa da amostra	g	0,5000	0,00007036	0,0001407	0,26
Massa do sistema	g	80,000	0,00007036	0,00000088	0,0002
Concentração 2 (AM-002)	mg.L ⁻¹	26,74	0,04862	0,001818	3,4
Precisão (AM-002)	mg.L ⁻¹	1	0,05195	0,05195	96,4
			Soma:	0,05391	100

Tabela 14 – Contribuições percentuais de cada fonte de incerteza de medição mapeada para o nível mais alto de concentração (AM-003)

Fontes de incerteza de medição	Unidade	Valor (xi)	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa	% de contribuição
Massa da amostra	g	0,5000	0,00007036	0,0001407	0,37
Massa do sistema	g	80,000	0,00007036	0,00000088	0,0002
Concentração 3 (AM-003)	mg.L ⁻¹	38,51	0,05212	0,001353	3,6
Precisão (AM-003)	mg.L ⁻¹	1	0,03607	0,03607	96,0
			Soma:	0,03756	100

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 08, 09 e 10.

Figura 08: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível mais baixo de concentração

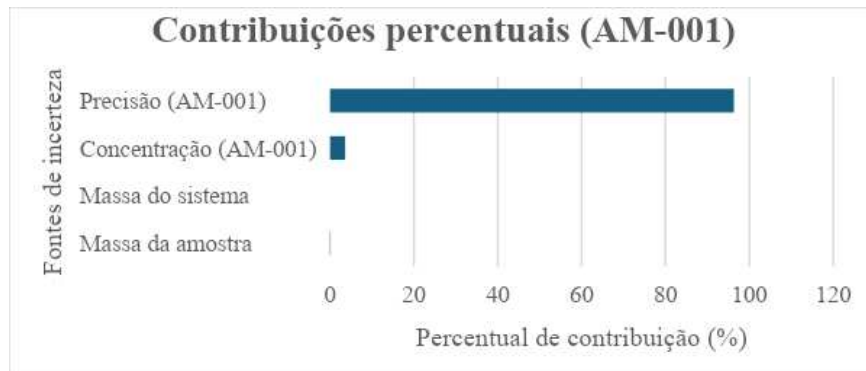


Figura 09: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível intermediário de concentração

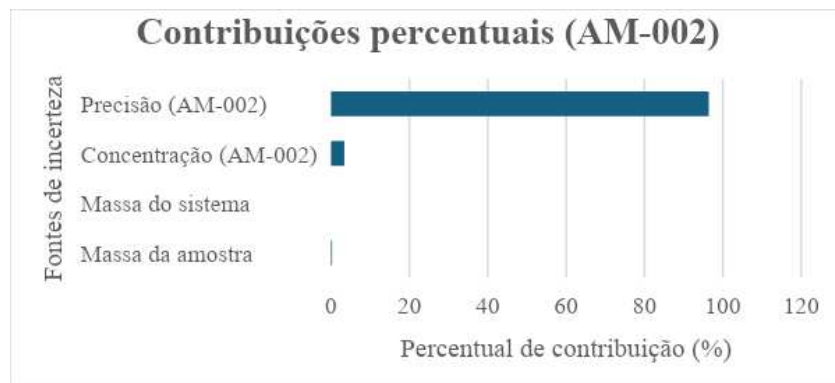
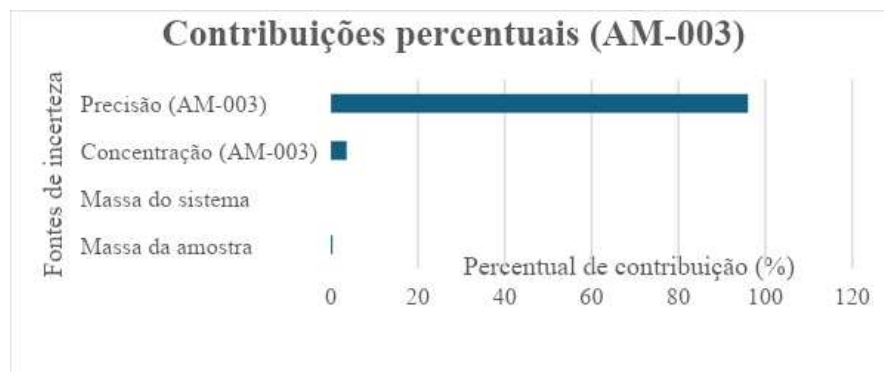


Figura 10: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de fósforo em óleo lubrificante para o nível mais alto de concentração



Portanto, observa-se que as maiores contribuições para a incerteza total da concentração de fósforo em óleo lubrificante em todos os níveis de concentração avaliados estão associadas às precisões do equipamento para cada amostra.

5.8.3. Incerteza combinada

Utilizando os dados das Tabelas 15 e 16, foi calculada a incerteza padrão combinada da concentração de fósforo em cada uma das amostras de óleo lubrificante, a qual corresponde, respectivamente, às amostras AM-001, AM-002 e AM-003, e aos valores de $0,001198 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,001267 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,001490 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os valores referentes aos coeficientes de sensibilidade calculados para cada um dos parâmetros do modelo matemático, conforme descrito no item 4.2.5 deste trabalho estão correlacionados Tabela 15.

Tabela 15 – Coeficientes de sensibilidade calculados para o cálculo da incerteza combinada

Amostra	Concentração (Adimensional)		Massa da amostra (mg. L ⁻¹ . g ⁻¹)			Massa do sistema (g. g ⁻² .mg. L ⁻¹)			Repetibilidade (mg. L ⁻¹)			
	C1	C2	C1	C2	C3	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1	3,215 x 10 ⁻⁴	3,213 x 10 ⁻⁴	3,218 x 10 ⁻⁴	1,147 x 10 ⁻⁵	1,152 x 10 ⁻⁵	1,145 x 10 ⁻⁵	7,184 x 10 ⁻⁸	7,212 x 10 ⁻⁸	7,177 x 10 ⁻⁸	4,205 x 10 ⁻³	4,222 x 10 ⁻³	4,199 x 10 ⁻³
2	3,047 x 10 ⁻⁴	3,040 x 10 ⁻⁴	3,047 x 10 ⁻⁴	2,344 x 10 ⁻⁵	2,339 x 10 ⁻⁵	2,356 x 10 ⁻⁵	1,469 x 10 ⁻⁷	1,463 x 10 ⁻⁷	1,477 x 10 ⁻⁷	8,142 x 10 ⁻³	8,105 x 10 ⁻³	8,175 x 10 ⁻³
3	3,266 x 10 ⁻⁴	3,262 x 10 ⁻⁴	3,265 x 10 ⁻⁴	3,378 x 10 ⁻⁵	3,366 x 10 ⁻⁵	3,361 x 10 ⁻⁵	2,116 x 10 ⁻⁷	2,106 x 10 ⁻⁷	2,105 x 10 ⁻⁷	1,258 x 10 ⁻²	1,252 x 10 ⁻²	1,251 x 10 ⁻²

5.8.4. Graus de liberdade efetivos

Tendo calculado as incertezas referentes ao método analítico proposto, foram calculados, por fim, os graus de liberdade, conforme equação de Welch-Satterthwaite (Eq. 06) para cada um dos componentes do diagrama de Ishikawa, para cada uma das concentrações testadas, conforme descrito na Tabela 16.

Tabela 16 – Graus de liberdade de cada uma das grandezas identificadas no processo analítico proposto

Identificação da amostra	Grandeza	Valor da grandeza	Graus de liberdade
AM-001	Concentração do analito na solução	13,09	13
	f_{repe}	1	2
	m	0,5000	Infinito
	M	80,000	Infinito
AM-002	Concentração do analito na solução	26,74	13
	f_{repe}	1	2
	M	0,5000	Infinito
	M	80,000	Infinito
AM-003	Concentração do analito na solução	38,51	13
	f_{repe}	1	2
	m	0,5000	Infinito
	M	80,000	Infinito

Assim, mediante os resultados dispostas na Tabela 18, foi possível calcular os graus de liberdade efetivos de cada uma das amostras preparadas a fim de testar o modelo matemático proposto, onde, respectivamente, obteve-se para a AM-001, 14 graus de liberdade com fator de abrangência $k = 2,20$; para a AM-002, 14 graus de liberdade com fator de abrangência $k = 2,21$ e para a AM-003, 10 graus de liberdade com fator de abrangência $k = 2,32$, para um nível de confiança de 95%.

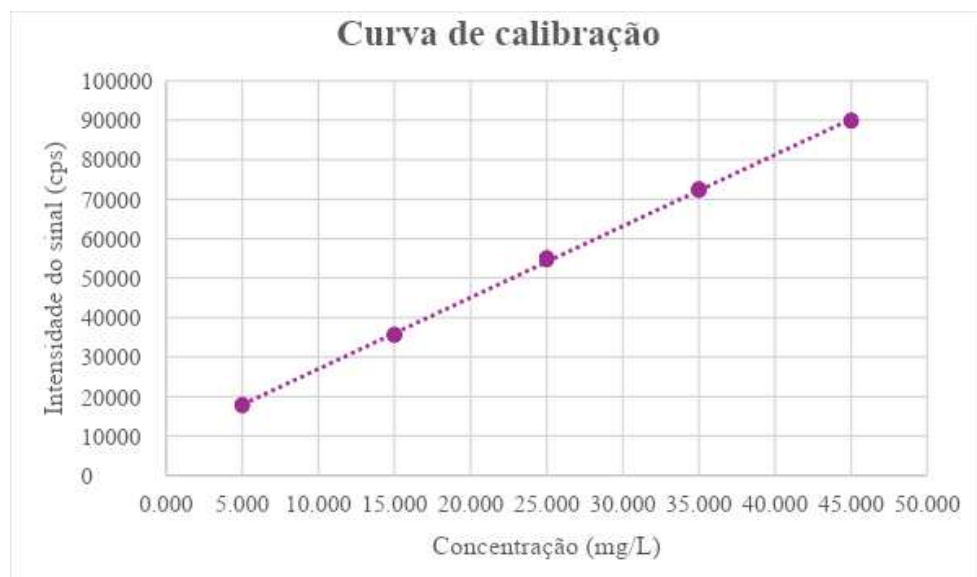
5.8.5. Incerteza expandida

Com base nos dados obtidos anteriormente, a incerteza expandida associada à concentração de fósforo (P) nas amostras avaliadas (AM-001, AM-002 e AM-003) é igual a, respectivamente, 0,0026, 0,0029 e 0,0034 mg.L^{-1} .

5.9. Modelo matemático

Após a obtenção dos resultados dispostos no item 5.1, e da aplicação dos testes de Grubbs e Cochran (itens 5.2 e 5.3) foi confeccionada uma curva de calibração, conforme apresentada na Figura 11.

Figura 11: Curva de calibração para cálculo da concentração de fósforo por ajuste linear



Conforme evidenciado no item 4.2.6, as concentrações das amostras testadas foram calculadas com base no modelo matemático proposto. A partir desse modelo e

das concentrações obtidas, serão evidenciadas as incertezas associadas a cada etapa dos processos que compõem a metodologia proposta.

5.10. Aplicação da planilha de cálculo de incerteza de medição

O tópico a seguir trata da planilha de cálculo de incerteza de medição, que se encontra no apêndice deste trabalho, no qual itens como o objetivo de idealização da planilha, instruções para uso e seu impacto no processo analítico serão discutidos.

5.10.1. Idealização da planilha

A planilha para cálculo de incerteza de medição foi idealizada visando a verificação da contribuição das fontes de cada uma das incertezas previamente determinadas pelo Diagrama de Ishikawa, vide item 5.6, e quais seriam seus possíveis efeitos, caso houvesse variação do percentual dessas contribuições. O intuito de seu uso se baseia na ideia de, através dela, realizar alterações nos valores das incertezas, a fim de prever o efeito causado, e permitir ao usuário avaliar em que fonte de incerteza deverá ser tomado um cuidado maior.

O modelo da planilha desenvolvida pode ser observado nos próximos tópicos, conforme Figuras 12 e 13, que demonstram, respectivamente, a apresentação da planilha e o diagrama de Ishikawa confeccionado para identificação das incertezas.

5.10.2. Instruções de uso

Para utilização da planilha, é necessário que sejam incluídos os dados de entrada referentes a cada uma das fontes de incerteza previamente mapeadas no diagrama de Ishikawa, conforme descrito nas Figuras 13 e 14, e conforme indicado no item 5.6 .

Mediante a inclusão desses dados, a planilha realiza o cálculo das incertezas padrão, combinada e expandida (vide Figura 14), além dos percentuais de contribuição de cada um dos parâmetros envolvidos vide modelo matemático.

Figura 12: Apresentação da planilha de cálculo de incerteza de medição

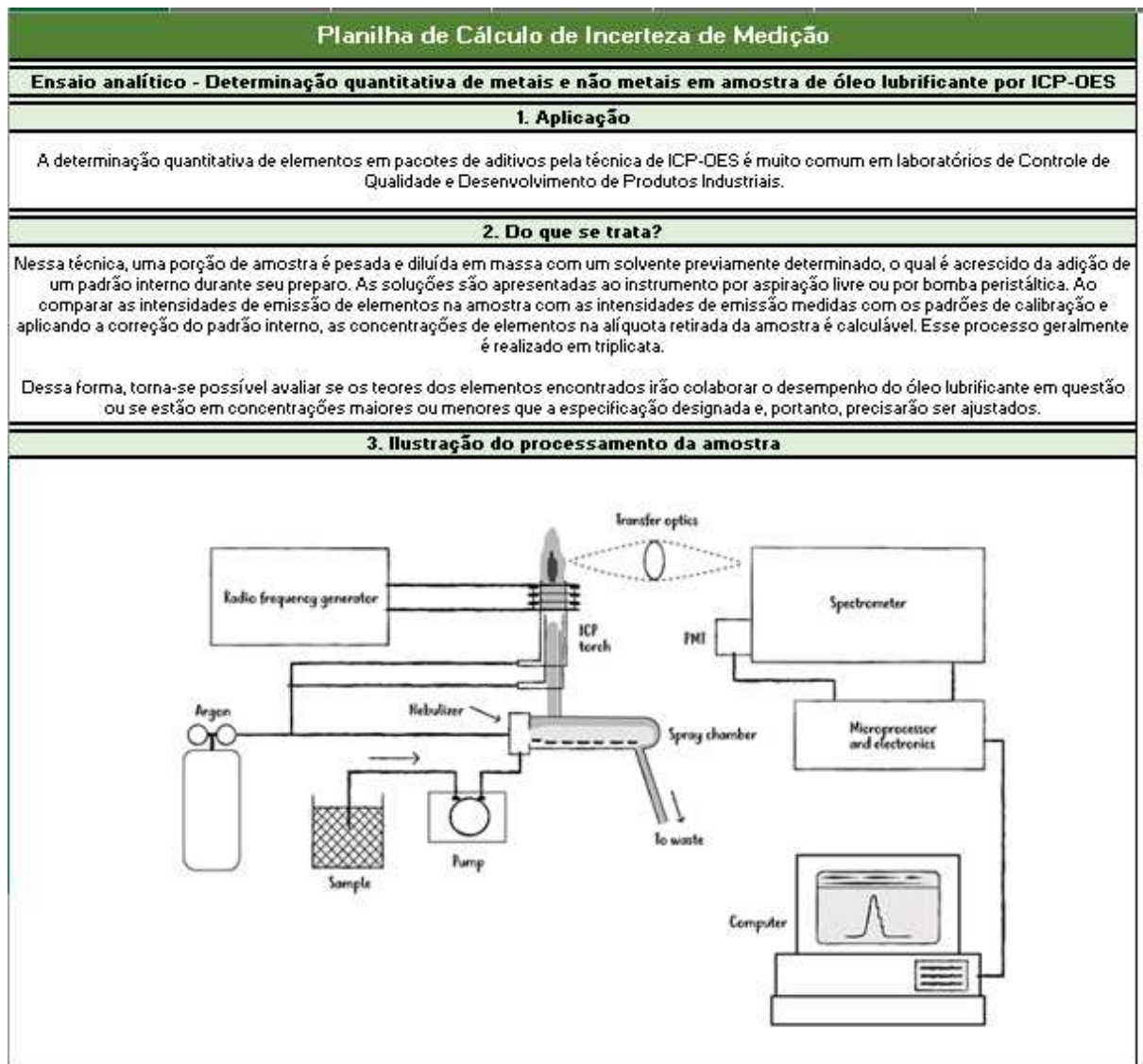


Figura 13: Diagrama de Ishikawa desenvolvido para identificação das fontes de incerteza do processo analítico

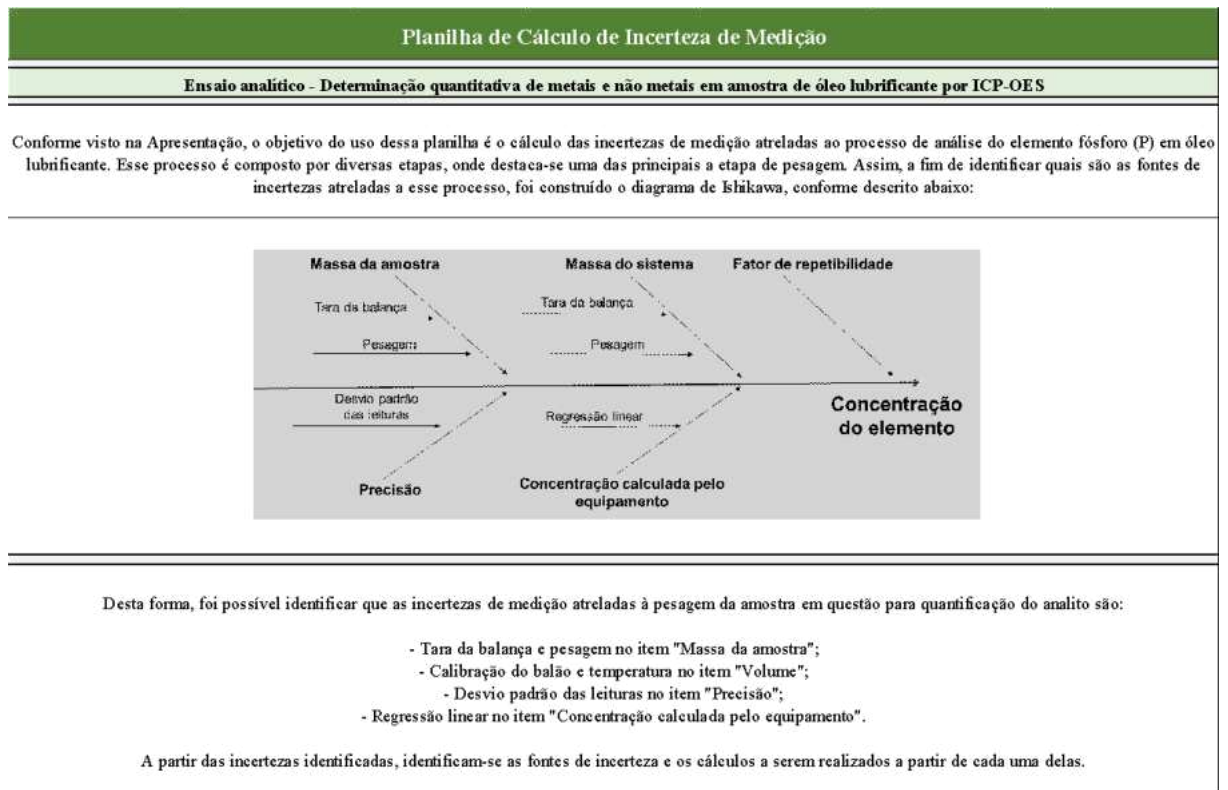


Figura 14: Dados de entrada

Planilha de Cálculo de Incerteza de Medição

Ensaio analítico - Determinação quantitativa de metais e não metais em amostra de óleo lubrificante por ICP-OES

Diagrama de Ishikawa

Dados de entrada | Certificado de calibração da balança

<i>Incerteza expandida da balança (em g)</i>	0,0001
<i>Fator de abrangência (k)</i>	2,01

Dados de saída | Incerteza padrão associada a massa da amostra

Tara da balança (u_{tara})	4,975E-05
Pesagem ($u_{pesagem}$)	4,975E-05
Incerteza associada a massa da amostra	7,036E-05

Dados de Entrada | Coeficiente de sensibilidade para a massa da amostra

<i>Concentração Lida</i>	15,00
<i>Massa do Sistema</i>	50,00

Dados de Saída | Coeficiente de sensibilidade para a massa da amostra

Coeficiente de sensibilidade calculado	0,1875
--	--------

◀ ▶ ... Ishikawa **Massa da amostra** Massa do sistema Precisão Concentração

Figura 15: Planilha de cálculo de incerteza

Planilha de Cálculo de Incerteza de Medição								
Ensaio analítico - Determinação quantitativa de metais e não metais em amostra de óleo lubrificante por ICP-OES								
Fonte de incerteza	Incerteza combinada	Incerteza expandida	Grau de liberdade efetivo	Unidade	Valor (x̄)	Incerteza padrão (u)	Incerteza padrão relativa (u / x̄)	% de contribuição ((u / x̄) / Soma · 100)
Massa da amostra	0,000321215	0,000536428	13,04396662	g	0,5	7,03589E-05	0,000140718	0,1%
Massa do sistema				g	80	7,03589E-05	8,79486E-07	0,0%
Concentração 1 (AM-001)				mg.L-1	13,09	0,051350975	0,003922916	1,9%
Concentração 2 (AM-002)				mg.L-1	26,74	0,048622223	0,001818333	0,9%
Concentração 3 (AM-003)				mg.L-1	38,51	0,052123401	0,001353503	0,7%
Precisão (AM-001)				mg.L-1	1	0,106115926	0,106115926	52,7%
Precisão (AM-002)				mg.L-1	1	0,051946802	0,051946802	25,8%
Precisão (AM-003)				mg.L-1	1	0,036070046	0,036070046	17,9%

5.10.3. Variação das incertezas e seus impactos no processo analítico

Uma vez preenchidos os dados de entrada, calculadas as incertezas afins e seus respectivos percentuais de contribuição, torna-se possível saber quais fontes contribuem de forma majoritária ou não.

Desta forma, o usuário é capaz de conseguir realizar previsões acerca dos impactos analíticos gerados por cada um desses contribuintes, visando otimizar o processo em termos de custo e qualidade metrológica dos equipamentos envolvidos.

6. CONCLUSÃO

Foi estimada a incerteza combinada e a incerteza expandida para o método analítico de quantificação de fósforo em óleos lubrificantes, usando o que tem sido mais comumente aceito na literatura como estratégia para a estimativa da incerteza.

A planilha de cálculo construída em Excel, permite avaliar a importância das principais fontes de incerteza para o método analítico selecionado e, desta forma, auxiliar o usuário a investir nas fontes de incerteza que mais impactarão o seu processo analítico.

A partir do material preparado neste trabalho, será possível sua utilização no curso de Química, da UFRJ em uma aula da disciplina de Análise de Estatística de Dados. Isso permitirá que os alunos do Instituto de Química tenham algum conhecimento, mesmo que breve, sobre o assunto “Cálculo de incerteza”, tal como entendido no VIM.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. R. Lourenço, G. Mello (Eds), **Guia Eurachem/CITAC Definindo e Utilizando a Incerteza alvo em Medições Químicas (Versão em Português), ForMEQ, 2020**. Disponível a partir de www.eurachem.org.
2. **Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática** / Oliveira, Camila Cardoso de ... [et -l.]. - São Paulo: SeS-SP, 2015. 140 p. : il., tab., graf.
3. Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.
4. **Programa Interlaboratorial de Lubrificantes**. Agência Nacional de Petróleo. – 6ª Edição | CPT/SBQ – ANP | 2021
5. Raízen Lubrificantes. **Lubrificante: o que você precisa saber sobre os diferentes tipos**. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/lubrificante#:~:text=Na%20Ra%C3%ADzen%2C%20os%20lubrificantes%20s%C3%A3o,e%20para%20os%20consumidores%20finais>
6. Mota, Mariana Frizera Borghi **Desenvolvimento de métodos analíticos para quantificação de elementos em óleos lubrificantes** [manuscrito] / Mariana Frizera Borghi Mota. 2017. 110 f.: il
7. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. **Preparação de amostras de óleo lubrificante e diesel para introdução no ICP OES**. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/3653/3653_3.PDF
8. **Levantamento bibliográfico do uso das ferramentas da qualidade**. Revista do curso de Administração / PUC Minas – Campus Poços de Caldas / ISSN 1808-6594. Edição 2014, Artigo 08, Data submissão: 15/12/2014, Data publicação: 29/12/2014
9. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012. 94 p.
10. **Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012 141 p.

11. **ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**. Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Revisão 08 – ABR/2020
12. PETROBRAS. **Manual de Óleos Lubrificantes** (2021).
13. Moret tin, Pedro Alberto, 1942- **Estatística básica** / Pedro A. Morettin, Wilton O. Bussab. – 9. ed. – São Paulo: Saraiva, 2017.
14. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria I** Benício de Barros Neto, Ieda Spacino Scarminio, Roy Edward Bruns. -- Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001.
15. Triola, Mario F. **Introdução à estatística** / Mario F. Triola ; tradução e revisão técnica Ana Maria Lima de Farias, Vera Regina Lima de Farias e Flores. – 12. ed. – Rio de Janeiro : LTC,
16. Bulska Ewa and Wagner Barbara, 2016. **Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Phil. Trans. R. Soc.
17. Chris Douvris, Trey Vaughan, Derek Bussan, Georgios Bartzas, Robert Thomas, **How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape**, Science of The Total Environment, Volume 905, 2023,
18. Andrew Fisher, Derya Kara, **Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies**, Analytica Chimica Acta, Volume 935, 2016.
19. Yashvir Singh, Abid Farooq, Aamir Raza, Muhammad Arif Mahmood, Surbhi Jain, **Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review, Process Safety and Environmental Protection**, Volume 111, 2017.
20. Cíntia de Holleben, Elcio Cruz de Oliveira, **Variations in the classification of laboratory performance due to different protocols for use in proficiency testing programs**, Measurement, Volume 152, 2020.
21. Santiago Martínez, Raquel Sánchez, Johan Lefevre, José-Luis Todolí, **Multi-elemental analysis of oil renewable fuel feedstock**, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 189, 2022,
22. A. Montaser (Ed.), **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry** (1st.ed.), Wiley-VCH, New York (1998)

23. Mathieu Bauer, José A.C. Broekaert, **Investigations on the use of pneumatic cross-flow nebulizers with dual solution loading including the correction of matrix effects in elemental determinations by inductively coupled plasma optical emission spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 62, Issue 2, 2007.
24. Krzysztof Jankowski, Dorota Karmasz, Leszek Starski, Andrzej Ramsza, Andrzej Waszkiewicz, **Characteristics of nebulizers for microwave-induced plasma atomic emission spectrometry: I. Pneumatic nebulizers**, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 52, Issue 12, 1997.
25. Nitin K. Khedkar, Chandrakant Sonawane, Akshay Chandras, Atul Kulkarni, Rohan Sawant, **Experimental and numerical investigation of Cross-Flow nebulizer for developing optimized suction pressure**, Materials Today: Proceedings, Volume 59, Part 1, 2022.
26. Christiane Duyck, Norbert Miekeley, Carmem L. Porto da Silveira, Ricardo Q. Aucélio, Reinaldo C. Campos, Patrícia Grinberg, Geisamanda P. Brandão, **The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 62, Issue 9, 2007.
27. Diogo Aparecido Lopes Silva, Ivete Delai, Marco Aurélio Soares de Castro, Aldo Roberto Ometto, **Quality tools applied to Cleaner Production programs: a first approach toward a new methodology**, Journal of Cleaner Production, Volume 47, 2013.
28. An Introduction to MATLAB® **Programming and Numerical Methods for Engineers**, Academic Press, 2015.
29. GRUBBS, F. E. **PROCEDURES FOR DETECTING OUTLYING OBSERVATIONS IN SAMPLES**. Technometrics, v. 11, n. 1, p. 1-&, 1969.
30. MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. New York; 2005.
31. Ke Wu, Gang Zheng, **Solutions to large beam-deflection problems by Taylor series and Padé approximant for compliant mechanisms**, Mechanism and Machine Theory, Volume 177, 2022.
32. ALMEIDA, Renato Neves de. **O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS: ESTUDO E APLICAÇÕES PARA O ENSINO MÉDIO**.

Disponível em: < <https://uenf.br/posgraduacao/matematica/wp-content/uploads/sites/14/2017/09/28052015Renato-Neves-de-Almeida.pdf> >. Acesso em 26 de novembro de 2023.

8. ANEXOS

ANEXO 01 – Valores críticos para o Teste de Grubbs

p	Teste Simples	
	Upper 1%	Upper 5%
3	1,155	1,155
4	1,498	1,481
5	1,784	1,715
6	1,973	1,870
7	2,139	2,020
8	2,274	2,128
9	2,387	2,215
10	2,482	2,280
11	2,564	2,355
12	2,638	2,412
13	2,699	2,462
14	2,755	2,507
15	2,808	2,549
16	2,852	2,585
17	2,894	2,620
18	2,932	2,651
19	2,968	2,681
20	3,001	2,709
21	3,031	2,733
22	3,060	2,758
23	3,087	2,781
24	3,112	2,802
25	3,135	2,822
26	3,157	2,841
27	3,178	2,859
28	3,199	2,876
29	3,218	2,893
30	3,236	2,908
31	3,253	2,924
32	3,270	2,938
33	3,286	2,952
34	3,301	2,965
35	3,316	2,979
36	3,330	2,991
37	3,343	3,003
38	3,356	3,014
39	3,369	3,025
40	3,381	3,036

Fonte: Material didático disponibilizado na aula de Análise Estatística de Dados, do Instituto de Química da UFRJ, para o curso de Química com Atribuições Tecnológicas

ANEXO 2 – Valores críticos para o Teste de Cochran

l	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10	n=11
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8872	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,04884
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3007	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,331	0,3029	0,2828	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353
11	0,570	0,4170	0,3480	0,3080	0,2810	0,2626	0,2466	0,2355	0,2249	0,2183
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020
13	0,5150	0,3710	0,3070	0,2710	0,2430	0,2297	0,2160	0,2054	0,1978	0,1862
14	0,4920	0,3520	0,2910	0,2550	0,2320	0,2152	0,2034	0,1934	0,1860	0,1752
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671
16	0,4520	0,3190	0,2620	0,2300	0,2080	0,1926	0,1809	0,1717	0,1641	0,1590
17	0,4340	0,3050	0,2500	0,2190	0,1980	0,1829	0,1716	0,1628	0,1556	0,1510
18	0,4180	0,2930	0,2400	0,2090	0,1890	0,1753	0,1645	0,1560	0,1490	0,1430
19	0,4030	0,2810	0,2300	0,2000	0,1810	0,1684	0,1579	0,1497	0,1429	0,1360
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303
21	0,3770	0,2610	0,2120	0,1850	0,1670	0,1526	0,1429	0,1353	0,1324	0,1253
22	0,3650	0,2520	0,2040	0,1780	0,1600	0,1469	0,1376	0,1302	0,1275	0,1193
23	0,3540	0,2430	0,1970	0,1720	0,1550	0,1431	0,1340	0,1268	0,1209	0,1143
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286	0,1216	0,1160	0,1113
25	0,3340	0,2280	0,1850	0,1600	0,1440	0,1327	0,1241	0,1173	0,1116	0,1078
26	0,3250	0,2210	0,1790	0,1550	0,1400	0,1283	0,1200	0,1134	0,1075	0,1044
27	0,3160	0,2150	0,1730	0,1500	0,1350	0,1244	0,1162	0,1098	0,1038	0,1011
28	0,3080	0,2090	0,1680	0,1460	0,1310	0,1208	0,1129	0,1066	0,1006	0,0979
29	0,3000	0,2030	0,1640	0,1420	0,1270	0,1175	0,1097	0,1036	0,0975	0,0948
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921
31	0,2830	0,1930	0,1550	0,1340	0,1200	0,1099	0,1034	0,0975	0,0932	0,0895
32	0,2800	0,1880	0,1510	0,1310	0,1170	0,1073	0,1009	0,0952	0,0911	0,0865
33	0,2730	0,1840	0,1470	0,1270	0,1140	0,1047	0,0985	0,0928	0,0889	0,0839
34	0,2670	0,1790	0,1440	0,1240	0,1110	0,1021	0,0960	0,0905	0,0868	0,0814
35	0,2620	0,1750	0,1400	0,1210	0,1080	0,0995	0,0936	0,0882	0,0847	0,0791
36	0,2560	0,1720	0,1370	0,1180	0,1060	0,0969	0,0912	0,0859	0,0826	0,0770
37	0,2510	0,1680	0,1340	0,1160	0,1030	0,0943	0,0887	0,0836	0,0804	0,0751
38	0,2460	0,1640	0,1310	0,1130	0,1010	0,0917	0,0863	0,0812	0,0783	0,0735
39	0,2420	0,1610	0,1290	0,1110	0,0990	0,0891	0,0838	0,0789	0,0762	0,0721
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713
41	0,2338	0,1554	0,1241	0,1066	0,0954	0,0874	0,0815	0,0769	0,0734	0,0702
42	0,2307	0,1532	0,1223	0,1050	0,0939	0,0861	0,0803	0,0757	0,0723	0,0691
43	0,2275	0,1509	0,1204	0,1034	0,0925	0,0847	0,0790	0,0746	0,0711	0,0681
44	0,2243	0,1487	0,1186	0,1019	0,0911	0,0834	0,0778	0,0734	0,0700	0,0670
45	0,2212	0,1465	0,1168	0,1003	0,0897	0,0821	0,0766	0,0723	0,0689	0,0659
46	0,2180	0,1443	0,1150	0,0987	0,0882	0,0808	0,0754	0,0712	0,0678	0,0648
47	0,2148	0,1420	0,1132	0,0971	0,0868	0,0795	0,0742	0,0700	0,0666	0,0637
48	0,2117	0,1398	0,1113	0,0955	0,0854	0,0781	0,0729	0,0689	0,0655	0,0627
49	0,2085	0,1376	0,1095	0,0939	0,0839	0,0768	0,0717	0,0677	0,0644	0,0616
50	0,2054	0,1354	0,1077	0,0924	0,0825	0,0755	0,0705	0,0666	0,0633	0,0605

Fonte: Material didático disponibilizado na aula de Análise Estatística de Dados, do Instituto de Química da UFRJ, para o curso de Química com Atribuições Tecnológicas

ANEXO 03 – Valores críticos para o Teste F-Snedecor

v1 v2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Fonte: Material didático disponibilizado na aula de Análise Estatística de Dados, do Instituto de Química da UFRJ, para o curso de Química com Atribuições Tecnológicas