

ISSN 2182 - 5424 • Volume 1 • Número 1 • Janeiro 2012

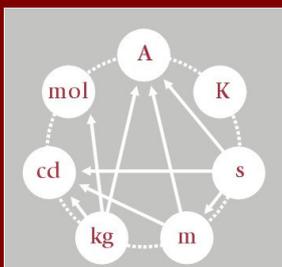
# Revista **MEDIÇÕES E ENSAIOS**

[www.spmet.pt](http://www.spmet.pt)

# SPMet

Sociedade Portuguesa  
de Metrologia





**SPMet**

Sociedade Portuguesa de Metrologia

**Conselho Editorial**

Eduarda Filipe  
 Álvaro Ribeiro  
 Pedro Girão  
 Isabel Godinho  
 Olivier Pellegrino

**Propriedade e Redação**  
 Sociedade Portuguesa de Metrologia

**Contactos**

Sede:  
 Rua Filipe Folque, 2 - 6º Dto  
 1050-113 Lisboa  
 Telf. 213 139 840  
 Fax: 213 139 841

Secretariado:  
 Av. do Brasil, 101  
 1700-066 Lisboa PORTUGAL  
 Tel: +351 - 218 443 201  
 Fax: +351 - 218 443 011  
 N.I.F. 506 461 696

E-mail: geral@spmet.pt  
 Internet: www.spmet.pt

**Periodicidade**  
 Quadrimestral

**Distribuição**  
 Eletrónica

ISSN 2182-5424

Os artigos assinados são da responsabilidade dos seus autores.

# Índice

**EDITORIAL** ..... 2

**INCERTEZAS DE MEDIÇÃO ASSOCIADAS À REGRESSÃO LINEAR**

J. Sousa<sup>1</sup>, A. Reynolds<sup>2</sup>, J. Marques<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM, 9000-264 Funchal

<sup>2</sup> Investimentos e Gestão da Água, S.A., 9000-082 Funchal

<sup>3</sup> Universidade da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal ..... 3

**ENSAIOS DE COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL, ANÁLISE E ACTUAÇÕES PARA A ÁREA DE COMPRIMENTO**

F. Saraiva, L. Eusébio, S. Gentil, E. Filipe

Instituto Português da Qualidade, R. António Gião, 2, 2829-513, Caparica..... 8

**IMPLICAÇÕES ECONÓMICAS DA GESTÃO METROLÓGICA DA INSTRUMENTAÇÃO**

A. Ribeiro<sup>1</sup>, J. Sousa<sup>2</sup>, C. Sousa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Brasil, 101, 1700-066 Lisboa

<sup>2</sup> Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM, 9000-264 Funchal

<sup>3</sup> Instituto Superior de Engenharia do Porto, R. Dr. António Bernardino de Almeida, 431, 4200-072 Porto ..... 13

**CARATENÓIDES EM ALIMENTOS: INCERTEZA ANALÍTICA, VARIABILIDADE NATURAL E PLANOS DE AMOSTRAGEM**

M. Graça Dias<sup>1</sup>, M. Filomena Camões<sup>2</sup>, L. Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Alimentação e Nutrição, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA, I.P.), Av. Padre Cruz, 1649-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> CCMM/DQB – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa..... 22

**CALIBRAÇÃO PRIMÁRIA DE ACELERÓMETROS-PADRÃO POR INTERFEROMETRIA LASER: MEDIÇÃO DE AMPLITUDES SUB-MICROMÉTRICAS**

V. Oliveira; I. Godinho; L. Ribeiro; E. Filipe

Instituto Português da Qualidade, Rua António Gião, 2, 2829-513, Caparica..... 27

## Editorial

Caro leitor,

A revista “Medições e Ensaios” tem como objetivo principal proporcionar um fórum para a publicação de artigos originais e de artigos de revisão sobre temas da metrologia científica, aplicada e legal que contribuam para o estudo, o desenvolvimento e a divulgação da Metrologia, fomentando e estimulando a investigação científica e a difusão de conhecimentos, nesta área essencial ao crescimento e à sustentabilidade das atividades económicas e da sociedade.

A revista “Medições e Ensaios” é uma publicação quadrimestral, de formato eletrónico e é propriedade da Sociedade Portuguesa de Metrologia, a SPMet. Os artigos publicados no sítio web da SPMet são revistos pela Comissão Científica desta sociedade, composta por prestigiados académicos e investigadores nacionais que asseguram a qualidade dos conteúdos.

Com o presente nº 1 da revista “Medições e Ensaios”, a SPMet publica artigos apresentados na sua Conferência Nacional – Medições na Ciência e na Tecnologia, a CONFMET2010. Esta publicação resulta de uma seleção de artigos de cariz científico e é apresentada num novo formato digital que esperamos ser facilitador da sua leitura e consulta.

O Conselho Editorial agradece aos autores que nos facultaram os seus trabalhos e à Comissão Científica que desde sempre tem zelado pela qualidade das publicações da SPMet. Desejamos uma leitura proveitosa deste primeiro número cheio de interesse da Revista Medições e Ensaios.

Lisboa, 20 de Fevereiro de 2012

Eduarda Filipe

Presidente do Conselho Directivo da SPMet

### FAÇA-SE SÓCIO

Sócio Individual - 30,00 € /ano

Sócio Estudante - 10,00 € /ano

Sócio Institucional - 100,00 € /ano

NOME

TÍTULO

ENTIDADE / ESTAB. ENSINO

ENDEREÇO

CÓDIGO POSTAL

TEL

FAX

E-MAIL

ÁREAS DE ACTIVIDADE:

ENSINO

INVESTIGAÇÃO

INDÚSTRIA

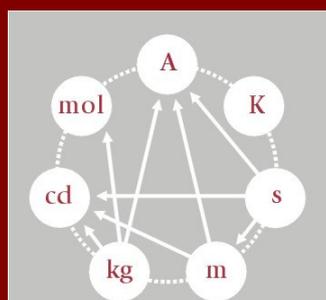
LABORATÓRIO DE CALIBRAÇÃO

LABORATÓRIO DE ENSAIO

ESTUDANTES

OUTRAS

Enviar para: **Sociedade Portuguesa de Metrologia - SPMet**  
Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa



# SPMet

Sociedade Portuguesa  
de Metrologia

SPMet

ISSN 2182-5424

vol. 1 | nº 1 | janeiro 2012

## INCERTEZAS DE MEDIÇÃO ASSOCIADAS À REGRESSÃO LINEAR

J. Alves e Sousa<sup>1</sup>, Alexandra M. Reynolds<sup>2</sup> e José C. Marques<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM, 9000-264 Funchal, Portugal

<sup>2</sup> Investimentos e Gestão da Água, S.A., 9000-082 Funchal, Portugal

<sup>3</sup> Universidade da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal, Portugal

### RESUMO

A utilização da regressão linear é comum em inúmeros campos da ciência, designadamente, e com particular preponderância, em ensaios realizados na área da química. Decorre então, naturalmente, dos requisitos normativos em vigor relacionados com a qualidade e a metrologia, que devem ser criteriosamente avaliadas as incertezas associadas ao uso das rectas de regressão linear.

Esta avaliação das incertezas associadas a aplicações envolvendo a regressão linear não se deve limitar apenas à estimativa dos valores de incerteza associados aos parâmetros das rectas de regressão, mas deve igualmente estimar as incertezas que se propagam com o eventual uso posterior desses parâmetros em modelos matemáticos subsequentes [1].

A análise efectuada irá ter em conta o número de dados disponíveis para a construção da recta de regressão linear, bem como as incertezas associadas aos valores em ambos os eixos de coordenadas e ainda eventuais correlações existentes entre os dados de entrada [2]. O grau de complexidade na modelação matemática do problema aumenta, obviamente, quando existem incertezas associadas aos valores do eixo das abcissas e, mais ainda, quando se tem que ter em conta eventuais correlações entre os dados.

O presente estudo refere-se a aplicações na área dos ensaios de química, relacionados com a análise da qualidade das águas, e representa um dos passos para uma abordagem global à avaliação das incertezas de medição associadas a estes ensaios, que muitas vezes não consideram as incertezas associadas ao uso da regressão linear, no modelo global da avaliação de incertezas.

É importante notar que os modelos apresentados assumem que as incertezas associadas aos dados de entrada têm uma distribuição Gaussiana, mas que pode ser estimada a influência do afastamento desta hipótese, assumindo por exemplo incertezas com uma distribuição rectangular aplicando um método de Monte Carlo [3].

### 1. Introdução

Em ensaios de química analítica é comum a utilização da regressão linear para, a partir da curva de calibração, e para um determinado valor de Y obter informação acerca dos parâmetros X correspondente. Este estudo incidiu sobre a metodologia analítica aplicada pelo LQA – Laboratório Regional de Controlo de Qualidade da Água da Região Autónoma da Madeira, na determinação de Alumínio em águas Limpas, por espectrometria de absorção atómica em Câmara de Grafite (EAA-CG).

O estudo irá incidir sobre problemas relacionados com a construção de uma recta a partir de dados das experiências referidas. O uso do método dos mínimos quadrados para obter os parâmetros da regressão linear, não inclui geralmente, na sua formulação, a informação referente às incertezas de medição que estão associadas aos vários pontos que se utiliza para construir a recta (por exemplo, as incertezas associadas ao uso de material volumétrico na determinação de concentrações e a repetibilidade associada ao sinal instrumental em observâncias). Por outro lado, também não é muito comum que as incertezas dos próprios parâmetros da regressão sejam tidas em consideração nos cálculos subsequentes, neste caso na chamada avaliação inversa ("inverse evaluation or prediction"), em que dado uma estimativa de Y, e da sua incerteza associada, se vai estimar o valor correspondente de X e a sua incerteza padrão associada. São estes os pontos a abordar neste trabalho, cuja importância é amplificada pelo facto da regressão linear, em vários domínios científicos, ter uma utilização muitíssimo generalizada.

Resumindo, este trabalho visa uma avaliação rigorosa das incertezas de medição em ensaios na área da química analítica, com aplicação noutros campos da ciência, utilizando dados experimentais de ensaios de águas (especificar) através do uso de ferramentas estatísticas adequadas [1,2,3] cuja aplicação se tem restringido à metrologia científica. Este objectivo está alinhado com a necessidade crescente de avaliar incertezas de medição associadas com os ensaios, de acordo com a norma internacional NP EN ISO/IEC 17025:2005, e pode representar um primeiro passo na generalização desta metodologia a outras áreas.

## 2. Procedimento de ensaio de química analítica

Em ensaios de química analítica é comum a utilização da regressão linear para, a partir da curva de calibração, e para um determinado valor de Y obter informação acerca dos parâmetros X correspondente. Este estudo incidirá sobre a metodologia analítica aplicada pelo LQA – Laboratório Regional de Controlo de Qualidade da Água da Região Autónoma da Madeira, na determinação de Alumínio em águas Limpas, por espectrometria de absorção atómica em Câmara de Grafite (EAA-CG).

Um volume conhecido de amostra ( $\mu\text{l}$ ) é injectado num tubo de grafite que é sujeito a um programa de temperaturas constituído por quatro etapas sequenciais. Na primeira etapa – secagem – uma baixa corrente eléctrica aquece o tubo e o solvente da amostra é volatilizado. Na segunda etapa – pirólise – ocorre a destruição da matéria orgânica e volatilização dos outros componentes da matriz, a uma temperatura intermédia. Na terceira etapa – atomização – uma elevada corrente aquece o tubo até à incandescência, em atmosfera inerte, convertendo o elemento a determinar em vapor atómico no estado fundamental, havendo absorção de radiação monocromática proveniente de uma fonte característica (lâmpada de cátodo oco). Um detector fotoeléctrico mede a intensidade da radiação transmitida, a qual é inversamente proporcional à quantidade de átomos existentes no percurso óptico. Após a atomização, o tubo de grafite é aquecido a uma temperatura superior à etapa anterior de modo a remover possíveis resíduos da amostra no interior do tubo, limpeza. Finalmente, o tubo de grafite arrefece automaticamente até próximo da temperatura ambiente.

As temperaturas e os tempos correspondentes às diferentes etapas de aquecimento do tubo, dependem do elemento a dosear e do tipo de matriz da amostra.

## 3. Modelo de regressão linear e avaliação de incertezas

Os dados de entrada para o modelo de regressão linear apresentado neste estudo são os valores das quantidades representadas nos eixos coordenados, sendo neste caso absorvâncias (Abs) no eixo das ordenadas e concentração de alumínio no eixo das abcissas (mg/L). Como referido antes, para além destes valores iremos também utilizar no modelo matemático de regressão linear as respectivas incertezas de medição, que no primeiro caso advêm de sinal experimental e no segundo da propagação de distribuições rectangulares aplicada a modelos de ratios envolvendo solução padrão, micropipeta e balão volumétrico.

O modelo para avaliar as incertezas de entrada dos dados da regressão baseia-se no GUM [1] e, na sua formulação matricial tem a seguinte estrutura,

Avaliar  $x$  e  $y$ ,

$$(x, y) = f(V_{mp}, C, V_{bal}, A) \quad (1)$$

Determinar a matriz de sensibilidade e a matriz de covariância respeitante a essas variáveis,

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial V_{mp}} & \frac{\partial x}{\partial C} & \frac{\partial x}{\partial V_{bal}} & \frac{\partial x}{\partial A} \\ \frac{\partial y}{\partial V_{mp}} & \frac{\partial y}{\partial C} & \frac{\partial y}{\partial V_{bal}} & \frac{\partial y}{\partial A} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$V = \begin{bmatrix} u(V_{mp}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u(C) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u(V_{bal}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u(A) \end{bmatrix} \quad (3)$$

Aplicar a propagação de incertezas,

$$V_{x,y} = J \times V \times J^T \quad (4)$$

E, finalmente, extrair as incertezas padrão e covariância,

$$u(x) = \sqrt{V_{x,y}(1,1)} \quad u(y) = \sqrt{V_{x,y}(2,2)} \quad u(x,y) = V_{x,y}(1,2) \quad (5)$$

No caso de estudo apresentado foram considerados os dados experimentais  $(x_i, y_i)$  e as incertezas  $u(x_i)$  associadas a  $x_i$  e as incertezas  $u(y_i)$  associadas a  $y_i$ . As covariâncias associadas com os dados utilizados foram consideradas negligenciáveis. Este caso corresponde à descrição pelo modelo estatístico

$$x_i = X_i^* + d_i, \quad y_i = Y_i^* + e_i, \quad Y_i^* = A^* + B^* X_i^*, \quad i = 1, \dots, m \quad (6)$$

onde  $d_i$  e  $e_i$  são realizações de variáveis independentes aleatórias com expectativa zero e variâncias  $u(x_i)$  e  $u(y_i)$ , respectivamente. Neste modelo,  $(x_i, y_i)$  representam as coordenadas do ponto (não observado)  $(X_i^*, Y_i^*)$  assente na recta  $Y = A^* + B^* X$ .

O facto de haver incertezas associadas a  $x_i$ , para além das incertezas mais comuns associadas a  $y_i$ , foi naturalmente tomado em consideração no processo de determinação da função de calibração linear. O problema de determinar  $a$  e  $b$  neste contexto é conhecido por regressão ortogonal ponderada ou regressão generalizada [2]. As estimativas de  $a$  e  $b$  são aquelas que minimizam a soma dos quadrados

$$\sum_{i=1}^m [v_i^2 (x_i - X_i)^2 + w_i^2 (y_i - A - B X_i)^2] \quad (7)$$

em relação a  $A$ ,  $B$  e  $X_i$ , para uma ponderação de  $v_i = 1/u(x_i)$  e  $w_i = 1/u(y_i)$ . Cada solução estimada  $x_i^*$ , conjuntamente com  $a$  e  $b$ , especifica a estimativa  $(x_i^*, y_i^*)$ ,  $y_i^* = a + b x_i^*$ , de  $(X_i^*, Y_i^*)$  do modelo (6).

O processo de minimização associado ao cálculo referido acima, envolve um processo iterativo de dois passos, onde primeiro se determina um valor optimizado  $x_i^*$  com base em aproximações de  $a$  e  $b$ , e depois, em função destes  $x_i^*$  se determinam novas aproximações a  $a$  e  $b$  que reduzem a soma dos quadrados (2).

Depois de avaliadas as variáveis  $x$  e  $y$  nos vários pontos utilizados para a regressão, bem como as respectivas incertezas associadas, está-se então em posição de, aplicando o procedimento descrito antes, determinar os parâmetros de recta de regressão linear – intersecção e ângulo – e respectivas incertezas, com base nos quais se pode, depois, utilizar directamente ou propagar esses valores em cálculos posteriores. O procedimento estatístico correcto quando existem incertezas associadas aos pares de valores utilizados na regressão, implica a sua incorporação no processo de cálculo dos parâmetros da regressão, de forma a garantir que a quantidade requerida possa ser avaliada adequadamente em termos da sua incerteza.

Os principais resultados a obter na implementação deste procedimento, incluem o vector  $\mathbf{a}$  de dimensão  $2 \times 1$  com os parâmetros da regressão e a matriz de covariância associada  $\mathbf{U}_a$  de dimensão  $2 \times 2$ ,

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_a = \begin{bmatrix} u^2(a) & u(a,b) \\ u(a,b) & u^2(b) \end{bmatrix} \quad (8)$$

#### 4. Resultados

Neste problema de determinação da concentração de alumínio em águas limpas por espectrometria de absorção atómica em câmara de grafite, o processo compreende 3 etapas para determinar os dados de entrada para a curva de regressão, devido à solução padrão, micropipeta e balão volumétrico. As incertezas associadas à solução padrão comercial, micropipeta e balão volumétrico, são propagadas desde a solução mãe de 1000 mg/L, passando pela solução intermédia de 5 mg/L, até às soluções de trabalho  $V_{mp1}^* C_1 / V_{bal}$ ,  $V_{mp2}^* C_2 / V_{bal}$ ,  $V_{mp3}^* C_3 / V_{bal}$  e  $V_{mp4}^* C_4 / V_{bal}$ , de 10, 20, 30 e 40 µg/L. É de notar que em ensaios de química analítica a componente de incerteza associada à interpolação da curva de regressão é geralmente maioritária.

Os dados de entrada incluem a micropipeta  $V_{mp} = [0.2, 0.4, 0.6, 0.8]$  mL, a concentração (solução intermédia)

$C = [5, 5, 5, 5]$  mg/L e o balão volumétrico  $V_{bal} = [100, 100, 100, 100]$  mL e respectivas incertezas dadas por valores de certificados de calibração ou equivalente. No nosso caso, os valores utilizados foram  $u(V_{mp}) = [3.545E-4, 3.079E-4, 3.079E-4, 2.848E-4]$  µL,  $u(C) = 0.0196$  µg/L e  $u(V_{bal}) = 0.0577$  µL. No caso dos valores de absorvâncias temos  $A = [0.0263, 0.0502, 0.0786, 0.1019]$  e  $u(A) = [0.000693, 0.000548, 0.000231, 0.000289]$  Abs.

Os valores de incerteza foram obtidos considerando distribuições normais e rectangulares, neste último caso quando os únicos valores conhecidos eram valores limites de um intervalo de variação.

Os valores de incerteza a utilizar na curva de regressão são obtidos através da propagação dos valores individuais de incerteza usando a formulação matricial que multiplica a matriz da incerteza pelos vectores dos coeficientes de sensibilidade obtidos das derivadas parciais do modelo matemático fornecido [1], tal como descrito na secção anterior.

Aplicando o modelo descrito, que é baseado numa estrutura matricial do método GUM com os dados das variáveis referidas acima e respectivas incertezas, os dados de entrada para o modelo de regressão com incertezas em ambos os eixos, estão representados na Tabela 1

Tabela 1 – Dados de entrada para a regressão linear

x / mg/L	u(x) / mg/L	y / Abs	u(y) / Abs
0.01	0.000043	0.03	0.00063
0.02	0.000081	0.05	0.000548
0.03	0.000120	0.08	0.000231
0.04	0.000159	0.10	0.000289

Finalmente, com estes dados de x e y e respectivas incertezas associadas, fomos aplicar o modelo estatístico descrito em [3] tendo obtido os valores indicados na Tabela 2 para a equação genérica de regressão  $y = a + bx$ .

Tabela 2 – Parâmetros e incertezas associadas da regressão linear

a	u(a)	b	u(b)
0.0005	0.0026	2.5609	0.0877

A importância desta avaliação advém de se poder, agora, com estes elementos, avaliar a incerteza associada à utilização destes dados da interpolação em cálculos posteriores.

Vamos exemplificar uma possível situação de utilização dos dados da regressão, não necessariamente associada a ensaios de química analítica, mas de forma genérica, o uso dos parâmetros da regressão acima determinados em equações em que o seu valor e respectivas incertezas devem ser devidamente tomados em consideração.

Suponhamos que estes dados de a e b eram usados num modelo matemático definido pelas equações indicadas e onde era necessário avaliar as incertezas associadas a  $\alpha$  e  $\delta$ .

$$\begin{cases} \alpha = \arcsin(b) \\ \delta = a / \cos(\alpha) \end{cases} \quad (9)$$

Nesta situação iríamos propagar as incertezas da mesma forma que a descrita anteriormente, em que as matrizes do Jacobiano com os coeficientes de sensibilidade em relação a  $(\delta, \alpha)$  e  $(a, b)$  viriam,

$$J_y = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\delta \sin(\alpha) \\ 0 & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \quad J_x = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

e onde a matriz de covariância para  $(a, b)$  seria

$$V_x = \begin{bmatrix} u^2(a) & u(a, b) \\ u(a, b) & u^2(b) \end{bmatrix} \quad (11)$$

Donde a propagação de incertezas viria da resolução da equação (12) de modo a conseguir extrair as incertezas padrão e as covariâncias requeridas.

$$J_y \times V_y \times J_y^T = J_x \times V_x \times J_x^T \quad (12)$$

obtendo finalmente

$$u(\delta) = \sqrt{V_y(1,1)} \quad u(\alpha) = \sqrt{V_y(2,2)} \quad u(\alpha, \delta) = V_y(1,2) \quad (13)$$

## 5. Conclusões

O procedimento apresentado no documento normativo [2] tem a grande vantagem de incluir as incertezas dos pares de pontos da regressão dentro da modelação matemática que conduz à determinação dos parâmetros da regressão, estimando-os com uma incerteza associada que reflecte esses dados de entrada. Vimos, pelos exemplos apresentados, que a inclusão dos valores de incertezas associados aos pares de valores considerados na regressão, pode influenciar de forma significativa as incertezas atribuídas aos parâmetros da regressão, que são propagadas em cálculos posteriores.

Vimos igualmente, num exemplo genérico como utilizar os valores retirados da regressão linear, incluindo as estimativas das incertezas dos parâmetros da regressão, o que muitas vezes não contabilizado e pode representar uma parcela muito significativa do valor global final de incerteza. Daí que este factor tenha de ser considerado sempre que se pretende uma avaliação rigorosa das incertezas de medição, que não pode, assim, deixar de incluir as curvas de calibração.

## REFERÊNCIAS

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008.
- [2] ISO TS 28037:2010 The determination and use of straight-line calibration functions, Technical Specification, International Organization for Standardization, Geneva. To appear.
- [3] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML. Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method. Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 101:2008.

# ENSAIOS DE COMPARAÇÃO INTER-LABORATORIAL, ANÁLISE E ACTUAÇÕES PARA A ÁREA DE COMPRIMENTO

F. Saraiva, L. Eusébio, S. Gentil, E. Filipe

Unidade de Metrologia Científica e Aplicada, IPQ

## RESUMO

A realização de ensaios de comparações inter-laboratoriais (ECI) de medição de padrões permite-nos avaliar os graus de equivalência e é uma ferramenta essencial no estabelecimento da confiança mútua entre os serviços de calibração prestados pelos laboratórios de ensaio e calibração.

Como avaliar o sucesso final da série de medições e a qualidade das medições individuais? Quais as ECI a identificar como representativas dos serviços de calibração prestados? São questões que estão presentes quando se parte para a realização de Exercícios de Comparação e às quais procuraremos dar resposta neste trabalho.

A partir de resultados obtidos em ECI realizadas desde 2005, na área de Metrologia Dimensional, de documentos publicados pelo Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) organismo responsável a nível mundial pela rastreabilidade metrológica e de documentos publicados pela European Co-operation for Accreditation (EA), propõe-se a análise e a apresentação de actuações nacionais futuras para a área de Comprimento.

## 1. Introdução

A finalidade de uma comparação metrológica é estabelecer os graus de equivalência, i.e. o grau para o qual o valor de medição é coerente ou consistente com o valor de referência da comparação e as suas incertezas associadas, tendo como base os resultados de medição fornecidos pelos laboratórios participantes.

Em 2005, iniciou-se um procedimento para a realização de comparações de padrões e ou equipamentos de medição envolvendo o IPQ e a RELACRE. Desde o início deste protocolo foram entretanto realizadas e concluídas sete comparações na área de comprimento (metrologia dimensional) encontrando-se em fase de realização mais duas.

Nos processos de comparação realizados, um padrão itinerante, circulou por N laboratórios os quais realizaram medições para uma ou mais mensurandas, reportando o resultado de medição obtido ( $i = 1, \dots, N$ ), a incerteza de medição  $u(x_i)$  e o número de graus de liberdade  $\nu_i$ . Em função do teste de consistência seleccionado assim foram obtidos ou calculados os valores de referência da comparação,  $x_{ref}$  e  $u(x_{ref})$  e avaliado o desempenho do laboratório [1, 2]. Com base no trabalho realizado propõem-se futuras ECI a realizar na área de Metrologia Dimensional.

## 2. Avaliação da compatibilidade metrológica

São vários os testes de consistência para avaliação da compatibilidade metrológica (VIM 2.47), descritos na literatura, no entanto em todos é requerido modelos ou equações que relacionem os resultados  $x_i$ ,  $u(x_i)$  com o valor de referência,  $Y$ , da mensuranda.

### Resultados não correlacionados

#### - Erro normalizado

A introdução do critério “Erro normalizado” [1] na área dos laboratórios acreditados, embora sem justificação detalhada da sua aplicabilidade foi, e ainda é, um dos testes de consistência utilizados.

A utilização deste critério é tanto mais fiável quanto menores forem os valores das incertezas de medição das duas medições envolvidas. A declaração das incertezas deve ser cuidadosamente verificada quanto às correcções, devendo as mesmas ser explicitadas para um factor de expansão  $k=2$ .

Neste caso, o modelo ou equação que relaciona os resultados  $x_i$ ,  $u(x_i)$  com o valor de referência,  $Y$ , da mensuranda é:

$$E_n = \frac{x_i - x_{ref}}{\sqrt{u_i^2 + u_{ref}^2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{x_i - x_{ref}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{ref})}} \quad (1)$$

onde um laboratório de referência, fornece os valores de referência,  $x_{ref}$  e  $u(x_{ref})$  para avaliação da compatibilidade dos resultados da mensuranda apresentados pelos diferentes  $i$  laboratórios.

Para  $k = 2$ , na maioria das vezes o critério de consistência é:  $|E_n| \leq 1$ .

A melhor estimativa da mensuranda, diferença, é:  $d = x_i - x_{ref}$  e a incerteza-padrão associada é:

$u(d) = [u^2(x_i) + u^2(x_{ref})]^{1/2}$ , assumindo medições independentes.

Os valores que podem ser atribuídos à diferença caem no intervalo  $d \pm u(d)$ . Uma diferença igual a zero pode razoavelmente ser vista como resultado de duas estimativas diferentes da mesma grandeza,  $x_i$  e  $x_{ref}$ , e portanto compatíveis.

A condição  $d - u(d) < 0 < d + u(d)$  é equivalente a  $|d| < u(d)$  ou  $(|d|/u(d)) < 1$ .

Uma diferença,  $d$ , elevada entre  $x_i$  e  $x_{ref}$  é indicativo de um tratamento inapropriado dos efeitos sistemáticos de pelo menos um dos laboratórios.

Se os valores de referência e os obtidos pelos diferentes laboratórios são não correlacionados a aplicação de equação (1) é correcta. Este facto acontece, por exemplo, nos seguintes casos: quando o valor de referência é uma constante resultante de levantamentos bibliográficos ou quando o valor de referência é o resultado de uma série de medições realizadas ao nível metrológico mais elevado (quando a incerteza do valor de referência é melhor em um terço da incerteza dos laboratórios participantes).

## Resultados correlacionados

Na maioria dos casos não é possível a aplicação da equação (1), pois o valor de referência é calculado a partir dos resultados  $x_i$ ,  $u(x_i)$  dos diferentes laboratórios participante. Isto significa que os valores  $x_i$  e  $x_{ref}$  estão correlacionados.

## Teste de consistência - rastreabilidade como correlação

Quando a rastreabilidade aos laboratórios participantes é através de um mesmo laboratório nacional de metrologia, ou seja quando o padrão de referência dos diferentes laboratórios participantes, utilizado para a avaliação da grandeza em comparação, foi calibrado por um mesmo organismo, o denominador da equação (1) não é aplicável pois não existe independência completa entre os resultados. De acordo com o GUM a incerteza padrão da diferença,  $d$ , passa a ser  $u(d) = [u^2(x_i) + u^2(x_{ref}) - 2u(x_i, x_{ref})]^{1/2}$ .

## Teste de consistência

Se o padrão itinerante é estável, se cada participante apresentar resultados de medição independentes dos resultados de qualquer outro participante e se se assumir que a incerteza de medição calculada por cada participante é robusta e tem uma distribuição normal ou Gaussiana, podemos aplicar o teste de consistência conhecido como procedimento A descrito pelo autor M. G. Cox.<sup>[2]</sup>

Este procedimento é aplicado em situações para as quais o valor de referência da comparação é obtido a partir da série de medições efectuadas pelos diferentes laboratórios participantes.

## Método

Determinação da média ponderada  $y$  dos resultados dos laboratórios, usando como peso, os inversos dos quadrados das incertezas-padrão associadas. Isto é:

$$y = \frac{x_1/u^2(x_1) + \dots + x_N/u^2(x_N)}{1/u^2(x_1) + \dots + 1/u^2(x_N)} \quad (2)$$

O valor de  $y$  assim calculado é uma estimativa válida se os resultados de base forem consistentes.

Determinação do desvio padrão  $u(y)$  associado à média ponderada  $y$ :

$$\frac{1}{u^2(y)} = \frac{1}{u^2(x_1)} + \dots + \frac{1}{u^2(x_N)} \quad (3)$$

## Avaliação dos Resultados da Comparação

Um resultado é significativo, ou seja tem significância estatística, se não tiver ocorrido por acaso.

Um teste de hipóteses é um procedimento estatístico baseado na análise de uma amostra, através da teoria de probabilidades, usado para avaliar parâmetros que são desconhecidos. Um teste de Hipóteses pode ser paramétrico ou não-paramétrico. Testes paramétricos são baseados em parâmetros da amostra, resultam de medições, por exemplo média e desvio padrão.

Os testes de hipóteses são sempre constituídos por duas hipóteses, a hipótese nula  $H_0$  e a hipótese alternativa  $H_1$ .

- Hipótese nula (Ho) : é a hipótese que traduz a ausência do efeito que se quer verificar.
- Hipóteses alternativas (H1) : é a hipótese que o investigador quer verificar.

### Testes de hipótese ou significância a utilizar

Aplicação do teste de qui-quadrado,  $\chi^2$ , para avaliação da consistência dos resultados:

a) Obter o valor de  $\chi^2_{obs}$ :

$$\chi^2_{OBS} = \frac{(x_1 - y)^2}{u^2(x_1)} + \dots + \frac{(x_N - y)^2}{u^2(x_N)}$$

b) Calcular os graus de liberdade:

$$\nu = N - 1$$

c) Verificar a condição de validação dos resultados - consistência estatística:

$$\Pr\{\chi^2(\nu) > \chi^2_{OBS}\} < 0,05 \quad (4)$$

Sendo, Pr a "probabilidade de".

Se a hipótese nula for verdadeira, isto é, todos os N resultados são consistentes e independentes entre si, esta estatística segue uma distribuição de qui-quadrado com  $N-1$  graus de liberdade.

Caso se verifique a condição expressa pela Equação 4:

Aceita-se o valor  $y$  como valor de referência da comparação, passando a designá-lo por  $x_{ref}$ .

Aceita-se  $u(y)$ , passando a designá-lo por  $u(x_{ref})$ .

A incerteza expandida associada ao valor de referência, designar-se-á por  $U(x_{ref})$ , sendo o seu valor dado por  $U(ref) = 2 \cdot u(ref)$ .

### Valores discrepantes - Outliers

Caso não se verifique a condição expressa pela Equação 4, nos casos onde a estatística é superior ao valor crítico, significa que nem todos os resultados pertencem à mesma população estatística. Esta situação é frequente nas ECI e os valores discrepantes (*outliers*) devem ser identificados através do procedimento seguinte:

a) Calcular os graus de equivalência

Os graus de equivalência de um laboratório participante  $i$  é dado pelo par de valores  $(d_i, U(d_i))$ , onde  $d_i = x_i - x_{ref}$ ,  $U(d_i) = 2 u(d_i)$  e  $u(d_i)$  é dado por:  $u^2(d_i) = u^2(x_i) - u^2(x_{ref})$

b) Averiguar os valores discrepantes (inconsistentes) através da equação seguinte:  $|d_i| > 2 u(d_i)$  (5)

Classificando-se  $x_i$ , como discrepante com um nível de significância de 5 %.

Se após discussão com o laboratório ao qual foi calculado um valor discrepante, não foi efectuada nova reavaliação dos dados, retira-se esse valor do cálculo do teste do  $\chi^2_{obs}$ .

É calculada então a média ponderada sem considerar os valores discrepantes e os valores agora obtidos serão valores de referência da comparação, repetindo-se o processo de determinação da média ponderada  $Y$  dos resultados dos laboratórios, que não apresentaram valores discrepantes.

Como complemento ao tratamento estatístico referido é efectuada a avaliação de desempenho através do cálculo do erro normalizado,  $E_n$ , sendo neste caso, definido como:

$$E_n = \frac{x_i - x_{ref}}{\sqrt{[U(x_i)]^2 - [U(x_{ref})]^2}} \quad (6)$$

Dado que a mensuranda em avaliação é  $d_i$

Os resultados obtidos pelo laboratório participante  $i$ , é Satisfatório para  $|E_n| \leq 1$  e Insatisfatório para  $|E_n| > 1$ .

### 3. Comparações realizadas no âmbito da RELACRE na área de Comprimento

Em 2005, iniciou-se um protocolo para a realização de comparações de padrões e ou equipamentos de medição envolvendo o IPQ e a RELACRE. O IPQ actua, na realização das comparações, como Entidade Técnica Responsável efectuando a selecção do padrão itinerante, a avaliação do valor de referência da comparação, a calibração inicial e final do padrão itinerante, se aplicável, o protocolo de medição, esclarecimentos técnicos, a avaliação dos resultados (análise estatística), a emissão do relatório, e organização da reunião final. A RELACRE actua como entidade gestora e organizadora, divulgando o exercício e contactando os laboratórios participantes, caso seja necessária a prestação de esclarecimentos, e o estabelecimento da calendarização.

Desde o início deste protocolo foram entretanto realizadas e concluídas sete comparações na área de comprimento (metrologia dimensional) encontrando-se em fase de realização mais duas. No gráfico 1, pode ver-se a distribuição da realização das comparações desde 2005, verificando-se que durante estes anos houve regularidade de realização de comparações na área de comprimento.

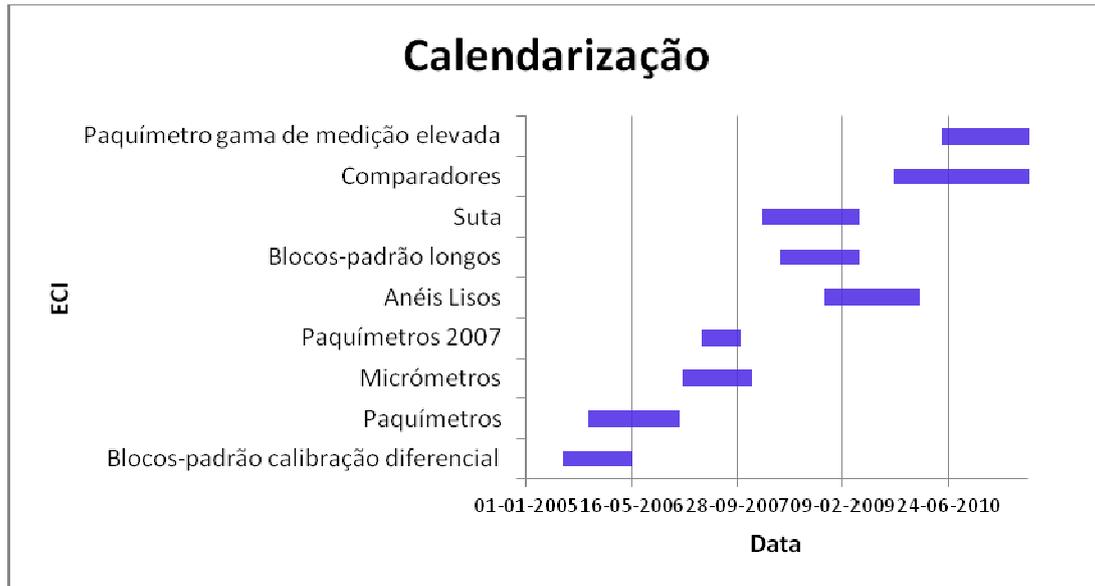


Figura 1- Calendarização de ECI de Metrologia Dimensional desde 2005.

### 4. Análise e avaliação dos resultados das comparações realizadas

A avaliação do desempenho dos laboratórios participantes tem, maioritariamente sido obtida através do cálculo do erro normalizado,  $E_n$ , obtido através da aplicação da equação 1. Os resultados, para cada ECI concluída e para as mensurandas em avaliação, podem ser consultados nos relatórios finais de cada comparação (edição RELACRE/IPQ).

Até à data não houve repetição de ECI (não foi ainda estabelecido um ciclo de periodicidade de realização de uma ECI) pelo que, cada uma tem a sua especificidade e os resultados de uma não influem no resultado das restantes, pois envolvem laboratórios, padrões itinerantes e procedimentos de medição distintos.

A experiência adquirida com a realização da análise estatística e aplicação de testes de consistência conduziu à evolução da realização dos programas de execução, sendo que presentemente a selecção do teste de consistência a utilizar é função do padrão itinerante (se é um padrão de referência, secundário, ou de trabalho), da incerteza do valor de referência (melhor em um terço da incerteza dos laboratórios participantes), e das grandezas ou mensurandas a avaliar.

### 5. Frequência e níveis de participação em exercícios de Comparação Inter-laboratorial

Como ponto de partida para definição ou estudo da frequência de participação em exercícios de comparação o documento DimVIM, estruturado e apresentado pelo Comité Consultivo de Comprimento (CCL) órgão do BIPM, é um documento de referência nesta matéria, pois estabelece para a área de comprimento, a lista de instrumentos ou objectos a calibrar e respectivas mensurandas <sup>[3]</sup>.

Por outro lado o documento EA-4/18 : 2010 estabelece indicações / recomendações para determinação da frequência e nível de participação em Exercícios de Comparação Inter-laboratorial, por parte dos laboratórios acreditados <sup>[4]</sup>. Destes dois documentos tem-se que é impossível ou inviável, a exigência de participação dos laboratórios de cali-

bração em ECI para cada instrumento de medição, técnica de medição ou para cada mensuranda.

Assim, os laboratórios devem definir as necessidades de participação em ECI identificando subdomínios. A caracterização dos subdomínios deve ter em conta os procedimentos de medição, as referências normativas, as grandezas e os produtos ou equipamentos comuns. Cada subdomínio identificado não deve conter competências técnicas distintas. As competências técnicas diferentes podem ser identificadas por necessidades diferentes de qualificação, treino ou formação, experiência e uso de equipamentos diferentes.

Para cada subdomínio é recomendada uma frequência de participação em ECI de modo a cobrir, no mínimo um ciclo de acreditação.

## 6. Proposta de actuação para futuras ECI na área de Metrologia Dimensional

Tendo em conta o anteriormente referido, o estabelecimento de propostas para a realização de comparações nacionais deve passar também por um parecer do serviço de acreditação, pois estes possuem a informação sobre as necessidades dos laboratórios acreditados nesta matéria.

A Classificação definida pelo CCL (DimVIM), considera os seguintes subdomínios na área de Comprimento:

Radiações em conformidade com a *Mise en Pratique*; Dimensões Lineares; Ângulo; Forma; Geometria Complexa; Dimensional (vários).

As ECI da área de Comprimento concluídas ou em fase de conclusão, englobam-se nos subdomínio: Dimensões lineares (Blocos-padrão -2005, Blocos-padrão longos- 2009), Ângulo (Suta – 2009), Forma (anel liso – 2010) e Dimensional (vários) (micrómetro, comparador, paquímetro – 2010).

Do exposto, a realização de novas ECI's deve passar pela selecção de um equipamento de medição ou padrão em outros subdomínios, nomeadamente: dimensões lineares; forma e/ou geometria complexa.

## 7. Conclusões

Como ponto de partida para definição ou estudo da frequência de participação em exercícios de comparação, o documento DimVIM, estruturado e apresentado pelo Comité Consultivo de Comprimento (CCL) órgão do BIPM e o documento EA-4/18: 2010, que estabelece indicações / recomendações para determinação da frequência e nível de participação em Exercícios de Comparação Interlaboratorial, por parte dos laboratórios acreditados, permitem a apresentação das propostas de actuação, para futuras ECI.

## REFERÊNCIAS

- [1] EAL-P7 - EAL interlaboratory comparisons, (1996)
- [2] M.G. Cox 'The evaluation of key comparison data' Metrologia 39 (2002) 589-595
- [3] F. Saraiva, S. Gentil "DimVIM-Length CMC Classification scheme" (2006): Disponível em: [www.euramet.org/index.php?id=tc-l-dimvim](http://www.euramet.org/index.php?id=tc-l-dimvim)
- [4] EA-4/18 - *Guidance on the level and frequency of proficiency testing participation*, (2010), Disponível em: [www.european-accreditation.org/n1/doc/EA\\_4-18.pdf](http://www.european-accreditation.org/n1/doc/EA_4-18.pdf)

## OUTRA BIBLIOGRAFIA

- F. Saraiva, S. Gentil; "CL-PA/1-06 - Comparação Interlaboratorial Calibração de Blocos-Padrão por Comparação Diferencial"; Relatório final (2005) IPQ, RELACRE
- F. Saraiva, S. Gentil; "ECI/CL/1-05- Comparação Interlaboratorial Calibração de Paquímetros"; Relatório final (2006)," CL-PA/1-07- Calibração de Paquímetros 2007" Relatório Final (2007) e " CL-MIC/1-07 - Calibração de - Micrómetros" Relatório Final (2008), IPQ-RELACRE
- F. Saraiva, L. Eusébio, S. Gentil "CL-BPL/1-08 - Calibração de Blocos Padrão Longos" (2009) IPQ-RELACRE
- F. Saraiva, L. Eusébio "CL-AL/1-09 - Calibração de anéis lisos" (2010) IPQ-RELACRE

# IMPLICAÇÕES ECONÓMICAS DA GESTÃO METROLÓGICA DA INSTRUMENTAÇÃO

A. Silva Ribeiro<sup>1</sup>, J. Alves e Sousa<sup>2</sup>, C. Sousa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Engenharia Civil

<sup>2</sup> Laboratório Regional de Engenharia Civil – R. A. Madeira

<sup>3</sup> Instituto Superior de Engenharia do Porto

**Palavras-chave:** instrumentação, gestão metrológica, confirmação metrológica, eficiência.

## 1. Introdução

A importância crescente das medições na Sociedade resulta destas assumirem, cada vez mais, um papel fundamental na garantia da Qualidade na actividade desenvolvida quer em Laboratórios quer em actividades de produção. Este seu papel associado ao seu carácter transversal motivam a necessidade de se analisar o impacto económico associado aos processos de gestão metrológica inerentes à medição [1], [2].

A Qualidade da medição depende de diversos factores, sendo um dos mais importantes o desempenho do equipamento de medição que constitui a interface para a obtenção dos resultados face a requisitos metrológicos estabelecidos em função das aplicações pretendidas. A análise requer, portanto, o conhecimento dos requisitos aplicáveis (de natureza normativa ou determinada pelos próprios processos) e a existência de ferramentas que permitam a concretização da caracterização e da avaliação da capacidade destas para cumprir os requisitos.

Refira-se que a actividade laboratorial e industrial se desenvolve, cada vez mais, num enquadramento de Sistemas de Gestão (da Qualidade), SGQ, no âmbito do qual se estabelecem os níveis de confiança que determinam os requisitos a cumprir [3].

No que se refere à análise e avaliação do desempenho metrológico de equipamentos de medição, existem métodos e ferramentas de gestão metrológica apropriados para esse efeito, salientando-se como particularmente relevantes os que se encontram associados à definição das cadeias de rastreabilidade, ao estabelecimento da periodicidade de calibração, à confirmação metrológica, a procedimentos de correcção de resultados de medição, à aplicação de processos de manutenção preventiva e à realização de ensaios de comparação interlaboratorial.

A aplicação destes processos tem, necessariamente, duas perspectivas de observação: a técnica e a económica. Com efeito, a sua aplicação num contexto de gestão constitui um suporte das decisões e, conseqüentemente, possui um impacto económico que poderá ser directo (por exemplo, inaptidão de instrumentação, aquisição de novos padrões, encargos com processos de calibração) ou indirecto (por exemplo, tempo de inoperacionalidade de instrumentação, aumento de actividade dos técnicos, defeitos e reclamações).

Neste contexto, torna-se particularmente relevante o estabelecimento de análises económicas de custo-benefício como elementos de apoio à gestão e, simultaneamente, dispor de meios apropriados para concretizar a aplicação dos métodos de gestão metrológica da instrumentação (incluindo as componentes de planeamento, de desenvolvimento dos processos e de adequação dos meios envolvidos). No quadro da gestão metrológica da instrumentação aplicada em laboratórios de calibração e ensaio, os processos principais (mas não únicos) com impacto económico directo e indirecto são a confirmação metrológica, a determinação da periodicidade das calibrações e os ensaios de aptidão e de comparação interlaboratorial, pelo que a análise desenvolvida neste documento se centra nestes.

O objectivo deste estudo consiste em apontar factores determinantes para uma adequada análise económica da gestão metrológica da instrumentação e algumas vias para o estudo e desenvolvimento de soluções de racionalização e de optimização desses métodos tendo como base a experiência desenvolvida pelos autores em laboratórios de calibração e ensaio.

## 2. Avaliação de risco em Metrologia

A actividade metrológica possui duas fontes potenciais de risco, uma das quais intrínseca, decorrente do contexto legal ou comercial em que é desenvolvido e outra, associada à sua natureza transversal, realizada frequentemente a montante de outras actividades científicas e técnicas cuja componente de risco é significativa (por exemplo, associado à Medicina, a ensaios nucleares, químicos e biológicos ou aos diversos ramos da Engenharia) [4].

O risco metrológico associado à aplicação da instrumentação tem duas vertentes que importa analisar: a que decorre do uso indevido de instrumentação (com conseqüências económicas e, eventualmente, para a integridade humana e de instalações) e a que decorre da rejeição de instrumentação adequada (com conseqüências económicas directas).

Uma forma de caracterizar o risco envolvido no processo metrológico consiste em introduzir dois parâmetros probabilísticos,  $\alpha_M$  e  $\beta_M$ , aplicados em contextos similares correspondendo aos conhecidos erros tipo I e tipo II, o

primeiro dos quais representa a probabilidade de decisão de rejeição de um processo cujo desempenho metrológico é adequado e o segundo, de decisão de aceitação de um processo sendo o desempenho metrológico é inadequado. O Quadro seguinte apresenta todas as diferentes possibilidades:

Quadro 1 – Probabilidades associadas à classificação de processos metrológicos

Desempenho	Decisão	Aceitação	Rejeição
Adequado		$1 - \alpha_M$	$\alpha_M$
Inadequado		$\beta_M$	$1 - \beta_M$

Num âmbito mais generalista, aplicável neste contexto, é habitual designar o erro tipo I,  $\alpha_M$ , como risco do fornecedor e o erro tipo II,  $\beta_M$ , como risco do cliente.

Considerando-se que o nível de confiança adoptado em processos metrológicos corresponde a 95 % (aproximadamente dois desvios-padrão de uma distribuição gaussiana), este valor deverá determinar os níveis de confiança (e de risco) reflectidos nos parâmetros mencionados.

Assim, se o critério de aceitação for demasiado restritivo, a consequência é o aumento da probabilidade,  $\alpha_M$ , traduzindo um acréscimo de custos associados ao fornecedor, enquanto que, no caso do critério de aceitação ser menos restritivo, aumentará a probabilidade,  $\beta_M$ , cuja implicação é o aumento do risco comercial potencial.

Em qualquer das situações, a consequência dos efeitos é prejudicial (embora o erro tipo II tenha consequências potencialmente mais gravosas, o que deve ser tido em conta), o que suporta a convicção de que o estabelecimento do critério de aceitação deverá ser baseado, tanto quanto possível, em métodos que optimizem a relação custo-benefício subjacente à definição da probabilidade de erro (tipo I e tipo II) que é assumida *a priori*.

Em regra, é expectável que este tipo de erros possua um margem definida de probabilidade, o que, traduzido no contexto da Metrologia científica, Legal e industrial, é da ordem de 5% (remanescente de intervalos de confiança de 95%) e nos casos em que a integridade humana está em causa, da ordem de 1% ou menos.

Tendo como pressuposto que se encontra previamente estipulado um determinado intervalo de confiança, torna-se desejável que as organizações desenvolvam métodos que permitam efectuar um controlo metrológico visando obter a melhor aproximação face aos limites de probabilidade estabelecidos, sendo evidente que ao afastar-se desses estará a incrementar ou o risco associado à actividade metrológica ou os encargos económicos associados à gestão da instrumentação.

### 3. Confirmação metrológica

Por definição, a calibração é uma operação que estabelece a relação entre os valores da grandeza provenientes de padrões e as correspondentes indicações obtidas em instrumentos de medição, sempre considerando as incertezas envolvidas. Este acto metrológico, realizado por imposição da qualidade, é aceite universalmente e já ninguém põe em dúvida ser absolutamente necessário para que as medições sejam de confiança.

À calibração está associado um custo, por vezes considerado elevado, que poderá levar alguns decisores a ponderar se vale a pena calibrar. Ora, entre não fazer calibração e calibrar tudo que existe na empresa, existe um ponto de equilíbrio que é importante ser bem definido, pois que a esse ponto de equilíbrio está associada a possibilidade de minimizar custos mantendo assegurada a confiança nas medições [5].

Com o resultado de uma calibração podem-se atribuir valores das mensurandas às indicações observadas no equipamento em calibração e fazer as correcções necessárias no acto de medir.

A calibração permite determinar erros associados aos instrumentos e, conseqüentemente, definir correcções a fazer perante as indicações obtidas durante o processo de medição. Outras propriedades metrológicas podem ser determinadas, nomeadamente efeito de grandezas de influência, linearidade ou desvio de zero.

Tudo isto se aplica não só a instrumentos de medição, mas também a medidas materializadas ou a materiais de referência.

Assim, verifica-se que estabelecer uma relação entre os valores da grandeza provenientes de padrões e as indicações correspondentes, não constitui uma declaração de que o instrumento está apto a medir aquilo que se pretende, nem as outras propriedades metrológicas determinadas na calibração são acompanhadas de qualquer declaração de conformidade. A entidade que realiza a calibração deve fazer evidência de que a calibração foi efectuada e quando o foi – é a conhecida etiqueta que diz que a calibração foi realizada em determinada data, mas aí nada é declarado acerca da sua conformidade.

Resulta então que a calibração por si própria não é conclusiva da conformidade do equipamento de medição! Esta conclusão contraria o facilitismo que poderia pensar-se estar associado à obtenção de um certificado de calibração. Facilmente nos apercebemos que os erros, incertezas e outras propriedades metrológicas podem ser adequados para determinadas medições e perfeitamente inaceitáveis para outras.

Há, portanto, que validar o certificado de calibração para a função que lhe é atribuída. Essa validação, suportada num acto de verificação, tem o nome de **Confirmação Metrológica** (CM), a qual é geralmente feita pelo utilizador, embora a norma ISO 17025 [6] preveja a emissão de certificados de calibração conclusivos (5.10.4.2 da ISO 17025).

A definição é dada pela norma NP EN ISO 10012 [7], onde o acto de comparar os resultados de uma calibração com os necessários para o trabalho a que se destina o instrumentos, bem como a protecção e marcação, incluindo o ajuste e eventuais reparações, se chama Confirmação Metrológica.

Pode ser afirmado que a calibração por si só não tem qualquer validade se não for objecto de análise que leve à conclusão de conformidade.

Os métodos seguidos para tomar a importante decisão de colocar ou retirar de serviço um instrumento de medição, são abordados no presente texto, podendo ser considerada como uma oportunidade extremamente actual (em tempo de crise) cuja consumação pode permitir uma redução de custos significativos quer seja ao nível da empresa quer ao nível da sociedade em geral.

O processo de confirmação metrológica tem 2 entradas (Figura 1):

os requisitos metrológicos do cliente (RMC);

as características metrológicas do equipamento de medição (CMEM).

e uma saída:

A evidência da Confirmação Metrológica

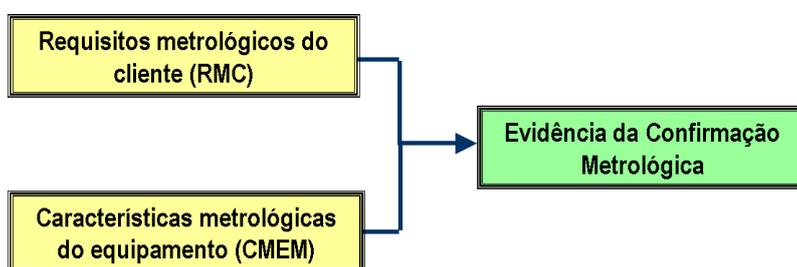


Figura 1 – Fluxograma do processo de confirmação metrológica

A simplicidade do processo de confirmação metrológica é notável, mas a sua compreensão e correcta aplicação é seguramente uma oportunidade de racionalização de custos com a medição.

O processo de confirmação metrológica pode ser efectuado usando abordagens distintas, as quais têm um impacto directo mensurável em custos da decisão.

O método mais difundido consiste na aplicação da seguinte relação:

$$|E| + |U| < EMA \quad (1)$$

onde  $E$  representa o erro máximo observado em calibração,  $U$  o valor positivo do intervalo da incerteza de medição expandida (para um nível de confiança de 95 %) e  $EMA$  o erro máximo admissível.

A utilização desta abordagem tem sido objecto de análise [8] havendo propostas alternativas que passam pela utilização de um enquadramento probabilístico mais consentâneo com a interpretação contemporânea do processo de medição. Uma dessas alternativas consiste, simplesmente, em substituir a componente de “Erro” associada ao desvio experimental pela variância,  $V(E)$ , de uma distribuição de probabilidade que represente adequadamente a distribuição dos desvios instrumentais (por exemplo, gaussiana ou rectangular) e um parâmetro probabilístico de avaliação, por exemplo, a incerteza (instrumental) alvo,  $U_A$  (cuja definição encontra-se exposta na versão actualizada do VIM [9]):

$$k_t(\nu) \cdot \sqrt{s^2(E) + u^2} < U_A \quad (2)$$

sendo  $k_t(\nu)$  o factor de expansão,  $s(E)$ , o desvio-padrão experimental dos desvios instrumentais (ou dos erros residuais, no caso de se aplicar uma correcção aos valores lidos) e  $u$  a incerteza de medição padrão.

A aplicação a um caso real da calibração de um termómetro de dilatação de líquido-em-vidro [10], que se segue, permite evidenciar quer o efeito na decisão resultante do processo de confirmação metrológica quer a análise comparativa num diagrama custo-benefício da utilização das diferentes abordagens.

Quadro 2 – Resultados obtidos nua calibração de um termómetro de dilatação de líquido em vidro

Temp. de referência $T_{ref} / ^\circ\text{C}$	Temp. lida no termómetro $T_i / ^\circ\text{C}$	Desvio instrumental $\delta T_i = T_i - T_{ref} / ^\circ\text{C}$	Incerteza de medição expandida $U_{95\%}(\delta T_i) / ^\circ\text{C}$
0,03	0,0	-0,03	0,10
5,08	5,1	0,02	0,10
10,15	10,1	-0,05	0,10
15,15	15,1	0,01	0,10
20,15	20,1	-0,05	0,10
25,11	25,2	0,09	0,10
30,09	30,2	0,11	0,10
35,14	35,1	-0,04	0,10
40,01	40,1	0,09	0,10

Considerando os dados apresentados no Quadro 2, verifica-se que, para um  $EMA$  de  $0,2\ ^\circ\text{C}$  e com a aplicação do critério exposto na expressão (1), a decisão seria a rejeição do equipamento em causa,

$$0,11^\circ\text{C} + 0,10^\circ\text{C} > 0,2^\circ\text{C}. \quad (3)$$

Em alternativa, admitindo que o valor da incerteza alvo assume um valor equivalente ao  $EMA$ , ou seja,  $U_A = 0,2\ ^\circ\text{C}$  e considerando que a distribuição dos desvios instrumentais admite uma distribuição gaussiana, então, os parâmetros dessa distribuição serão dados por:

$$\hat{E} = \delta\bar{T} = \frac{\sum \delta T_i}{n} = 0,016\ ^\circ\text{C} \approx 0,0\ ^\circ\text{C}; \quad (4)$$

$$s(\bar{E}) = \sqrt{\frac{\sum (\delta T_i - \delta\bar{T})^2}{n \cdot (n-1)}} \approx 0,020\ ^\circ\text{C}; \quad (5)$$

de que resulta,

$$k_t(\nu) \cdot \sqrt{s^2(E) + u^2} = 2,05 \cdot 0,053 \approx 0,11 < U_A. \quad (6)$$

A expansão do resultado obtido para um intervalo de confiança de 95% efectua-se usando a fórmula de Welch-Satterthwaite [11-13] (usando os factores de relação entre distribuições  $t$  de student e gaussiana, considerando oito graus de liberdade associados aos erros e 50 associados à incerteza de medição). Desta forma, verifica-se que a adopção do critério condiciona a decisão, à qual encontram-se associados custos.

O resultado de uma análise comparativa do custo devido à aplicação destas abordagens encontra-se exposto nas Figuras 2 e 3, onde se comparam as magnitudes das contribuições associadas à abordagem convencional (C) e à abordagem proposta neste documento, considerando o caso em que a função distribuição de probabilidade (FDP) do erro assume a forma Gaussiana (G) ou a forma rectangular (R).

A representação da curva de custos é sobreposta à representação gráfica de base que indica a probabilidade associada ao erro tipo II em função da magnitude do erro (Fig. 2) ou da magnitude do primeiro membro do critério de CM (Fig. 3), estabelecendo-se esta relação em virtude da transição entre a aceitação e a rejeição corresponder ao limite de confiança (probabilidade) de 95 %.

No primeiro caso, Fig. 2, a representação mostra que, consoante a abordagem adoptada, a magnitude da contribuição para o critério (correspondente à probabilidade de 95 %) se obtém em diferentes posições da escala (igual a  $0,45E$  com a FDP Gaussiana; igual a  $0,95E$  com a FDP rectangular; e igual a  $E$ , usando a abordagem convencional, sendo  $E$  o erro máximo). Assim, a maior contribuição resultará de se aplicar a abordagem convencional.

No segundo caso, Fig. 3, procura-se comparar a magnitude dos parâmetros do primeiro membro do critério de confirmação metrológica, tomando como máximo o valor correspondente à soma, em valores absolutos, do erro e da incerteza (C). Neste caso, também se verifica uma relação de magnitudes desfavorável à abordagem convencional.

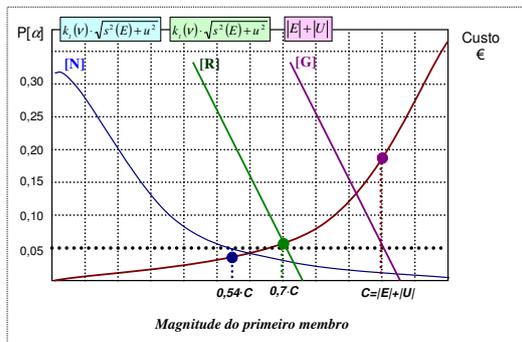
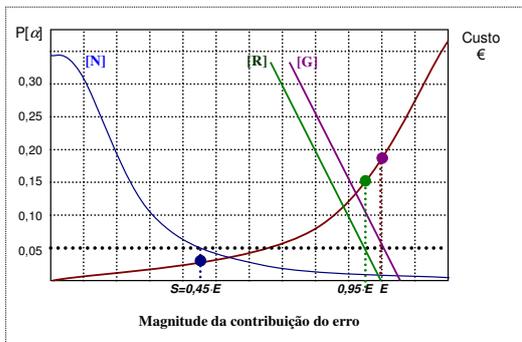


Figura 2 – Comparação de curva de custo com a contribuição associada ao erro máximo, em três casos distintos.

Figura 3 – Comparação de curva de custo com a magnitude do primeiro membro do critério de confirmação metrológica, em três casos distintos.

#### 4. Periodicidade de calibração

A definição dos intervalos de calibração aplicados ao equipamento de medição de uma organização constitui uma componente da gestão metrológica com elevado impacto na actividade das organizações.

O processo de calibração envolve diversos aspectos que concorrem para esse impacto, nomeadamente, os encargos directos decorrentes da realização interna ou externa da sua concretização, e os encargos indirectos decorrentes da duração do seu estado de inoperacionalidade. Assim, numa perspectiva de gestão, importa minimizar os riscos inerentes à aplicação inadequada do equipamento e, simultaneamente, minimizar os encargos associados a essa actividade.

A decisão da periodicidade de calibração, de acordo com o entendimento actual normativo aplicável a laboratórios de calibração e ensaios [6], é uma atribuição da organização, devendo esta **recolher a informação** relevante, **estabelecer um plano** e **seleccionar métodos** de modo a estabelecer intervalos de calibração adequados. Estes constituem os três enquadramentos a ter em consideração:

- recolher a informação de base disponível *a priori*;
- definir um plano com base na actividade e na exigência associadas à aplicação dos equipamentos;
- promover a selecção do(s) método(s) adequado(s) à definição otimizada do intervalo de calibração e concretizar a sua aplicação.

O objectivo desta secção será o de caracterizar algumas das opções incorporadas em cada um destes enquadramentos e apresentar vias de análise e selecção de métodos baseadas na experiência dos autores relacionada com a actividade de laboratórios de Metrologia.

##### 4.1 Recolha da informação de base

A definição do intervalo de calibração de um equipamento de medição depende da informação disponível relativamente a aspectos tão distintos como, por exemplo, a natureza e exigências da sua aplicação, as suas características metrológicas e a sua robustez, e o seu historial de calibração. Naturalmente que, quanto mais vasto for o seu historial e o conhecimento das contribuições envolvidas, mais detalhado e adequado poderá ser o processo de concretização do estudo que conduz à optimização do intervalo de calibração. Da diversidade de fontes de informação a considerar para a definição do intervalo de calibração, indicam-se as mais comuns:

- a. Natureza da aplicação e de serviço,
  - grandeza mensurável e tolerância permitida;
  - nível de esforço a que o equipamento é sujeito (número e tipo de utilização, condições ambientais);
  - exactidão da medição requerida;
  - formação dos recursos humanos.

Historial de calibrações,

- estabilidade / deriva observada no historial de calibrações;
- incerteza e depreciação da incerteza ao longo do tempo.

Requisitos da qualidade,

- requisitos de garantia da qualidade;

informação de taxas de falha.

#### 4.2 Plano de gestão das calibrações

A aplicação de métodos na optimização dos intervalos de calibração favorecendo a redução de encargos com esse processo, envolve encargos próprios que decorrem da análise prévia, desenvolvimento do método e a sua manutenção (em regra, operações de monitorização e ajustamento de parâmetros temporais).

A experiência evidencia que, em muitos casos, apenas uma parte da instrumentação é responsável por uma parte significativa dos riscos e dos encargos associados. Em laboratórios de metrologia, por exemplo, verifica-se uma concentração substancial nos padrões de referência que ocupam o topo das cadeias internas de rastreabilidade internas.

Neste enquadramento, considera-se ajustado desenvolver um plano de optimização dos intervalos de calibração que aplique a conhecida regra de Pareto, com eventuais correcções de parametrização adequadas, considerando que cerca de 20 % dos EMM serão responsáveis por cerca de 80 % do risco e dos custos. A racionalidade do plano implica que exista um maior esforço de rigor na definição dos intervalos de calibração desses 20 % traduzível

na aplicação de métodos que promovem uma convergência mais rápida para o intervalo optimizado, devendo aplicar-se métodos menos exigentes nos restantes casos. Desta forma, poder-se-á maximizar a rentabilidade do plano de acção, minimizando o esforço aplicado nos estudos e na implementação das abordagens adoptadas.

#### 4.3 Selecção de métodos de optimização dos intervalos de calibração

Existe uma diversidade considerável de métodos que podem ser aplicados na optimização dos intervalos de calibração, desde os mais simples envolvendo uma relação directa com uma periodicidade estabelecida com base em histórico pessoal ou externo, até métodos mais complexos associados a uma capacidade preditiva apoiada na utilização do método da máxima verosimilhança aplicado à função de fiabilidade.

Os métodos mais comuns encontram-se descritos em [14] e [15], sendo apresentados em seguida, numa sequência dos mais simples para os mais complexos.

*Método dos intervalos genéricos;*

*Método dos intervalos adaptados;*

*Método de análise de Engenharia (baseado em especificações de Engenharia);*

*Métodos reactivos:*

*Ajustamento automático "staircase";*

*Cartas de controlo;*

*Tempo de utilização;*

*Teste caixa-negra "black-box" (incorporando avaliações intermédias entre calibrações sucessivas) ;*

*Abordagens estatísticas e probabilísticas:*

*Método da máxima verosimilhança (MLE).*

Os três primeiros tipos de métodos são mais simples de concretizar, sendo facilmente aplicáveis a equipamentos e padrões de trabalho com menores requisitos de exactidão e, frequentemente, envolvendo menores custos associados à calibração. A sua análise é menos exigente e possui uma convergência mais lenta para o intervalo óptimo de calibração.

Os restantes são mais exigentes e rigorosos, nomeadamente, nos requisitos de informação de entrada mas a convergência é, em regra, muito mais elevada tornando-os recomendáveis para equipamentos de referência e para os que envolvem custos de calibração mais significativos para a organização.

No que se refere ao processo de ajustamento do intervalo de calibração, os métodos mencionados enquadram-se em duas abordagens alternativas:

Métodos reactivos (para os quais o ajustamento do intervalo de calibração resulta de dados históricos de calibração e é realizado *a posteriori*);

Métodos estatísticos e probabilísticos, suportados na função de fiabilidade e com recurso ao método da máxima verosimilhança.

O método reactivo mais simples designa-se por "método de resposta simples", cujo modelo matemático é o seguinte:

$$t_{n+1} = t_n (1 + \Delta t_a) y_n + t_n (1 - \Delta t_b) \bar{y}_n \quad (7)$$

sendo  $n = 0, 1, \dots$  o contador,  $t_n$  a duração do enésimo intervalo de calibração,  $\Delta t_a > 0$  e  $\Delta t_b > 0$  parâmetros de cor

recção dos intervalos de tempo,  $y_n$  uma variável booleana igual a 1 se o resultado da calibração se encontra dentro da tolerância e 0 se o resultado se encontra fora de tolerância ( $\bar{y}_n$  representa o complemento de  $y_n$ ).

A abordagem estatística tem como objectivo efectuar a modelação da função fiabilidade que melhor é ajustada aos dados de calibração. Essa função será utilizada para se obter uma estimativa do intervalo de calibração optimizado que corresponde à sua intersecção com o parâmetro “fiabilidade-alvo” (Fig. 4) [14] e [16].

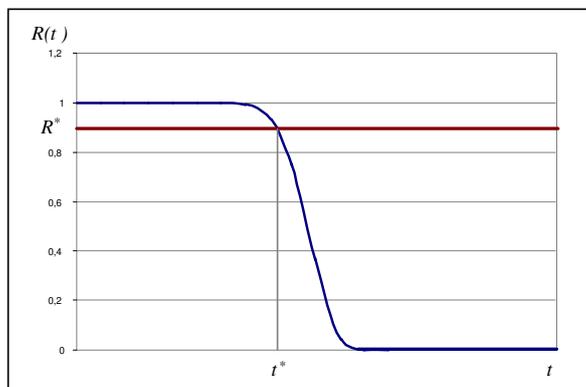


Figura 4 – Determinação do intervalo de calibração óptimo usando uma distribuição de probabilidade de Weibull.

O procedimento aplicado consiste em se estabelecer previamente o parâmetro “fiabilidade-alvo”,  $R^*$ , usando as regras estabelecidas em [14], sendo os intervalos atribuíveis a esse parâmetro dependentes de condições como, por exemplo, o impacto da incerteza no resultado da medição. O Quadro 3 [16] expressa a relação proposta.

Quadro 3 – Condições para se seleccionar um valor para o parâmetro: fiabilidade-alvo.

Condição	Fiabilidade-alvo %
Baixo impacto no resultado final (medição) ou intervalo de tolerância alargado.	≤ 60
Aplicação com redundância ou com criticidade média (SIL 2-3).	60 to 90
Aplicação crítica ou ausência de procedimentos de recuperação (backup).	≥ 90

O procedimento subsequente envolve a aplicação deste parâmetro no contexto do método da máxima verosimilhança de modo a se obter a função de fiabilidade,  $R(t, \hat{\theta})$ , que produz o melhor ajustamento dos dados. A determinação do intervalo de calibração optimizado resulta, então, de se obter a solução da equação:

$$R(t, \hat{\theta}) = R^* \tag{8}$$

A solução da equação implícita anterior pode ser efectuada por duas vias [10] e [14]: aplicar uma abordagem analítica ou o método numérico de Newton-Raphson; se não se obtiver uma convergência apropriada, poder-se-á optar por se aplicar uma abordagem de tentativa e erro. Da diversidade de funções que podem ser ajustadas à função de fiabilidade, algumas são mais comuns e como tal, recomendadas [14]: Exponencial; Weibull; Exponencial mista; Random Walk; Restricted Random Walk; Gamma modificada; curva de mortalidade; curva de garantia; e Log-normal. A selecção da abordagem mais adequada para a determinação do intervalo de calibração óptimo deve ser baseada nos requisitos, encargos e capacidades associadas a cada caso concreto. O Quadro seguinte apresenta um conjunto de critérios de selecção e o desempenho expectável dos diversos métodos apresentados, permitindo auxiliar o decisor acerca de qual a abordagem mais indicada tendo em conta essa relação.

Quadro 4 – Critérios de selecção e desempenho associado aos diversos métodos apresentados.

Critérios	Intervalos genéricos	Intervalos adaptados	Análise de engenharia	Ajustam. Automático	Cartas de controlo	Tempo de utilização	Teste Caixa-negra	MLE
	M1	M2	M3	A1	A2	A3	M4	M5
Cumprimento de requisitos da Qualidade	Reduzido	Reduzido – Médio	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Elevado	Elevado
Requisitos de dados	Nulo	Nulo	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Médio
Custos de desenvolvimento	Nulo	Nulo	Reduzido – Médio	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Médio	Elevado
Custos de manutenção (anual)	Nulo	Nulo	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Médio	Reduzido	Reduzido
Custos de operação (anual)	Nulo	Nulo	Reduzido	Médio – Elevado	Médio - Elevado	Elevado	Elevado	Reduzido
Requisitos recursos humanos (desenvolvimento)	Reduzido	Reduzido	Elevado	Médio	Médio	Médio	Médio	Elevado
Requisitos recursos humanos (utilizador)	Reduzido	Reduzido	Elevado	Médio	Médio	Elevado	Elevado	Médio
Requisitos de formação	Nulo	Nulo	Elevado	Reduzido	Reduzido	Médio	Médio	Reduzido
Requisitos de capacidade de processamento autom.	Nulo	Nulo	Nulo	Reduzido	Reduzido – Médio	Médio	Médio	Médio
Eficiência do processo	Reduzido	Reduzido	Médio	Reduzido	Reduzido – Médio	Reduzido – Médio	Elevado	Elevado
Poupança de recursos	Nulo	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Reduzido – Médio	Reduzido	Reduzido	Elevado
Requisitos de fiabilidade do equipamento	Médio	Médio	Médio	Médio	Elevado	Elevado	Elevado	Médio
Disponibilidade do equipamento	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Elevado	Médio
Aplicabilidade a equipamentos específicos	Médio	Médio	Reduzido	Médio	Reduzido	Médio – Elevado	Elevado	Reduzido
Work-load balance	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio - Elevado	Médio - Elevado	Reduzido

## 5. Ensaio de aptidão e de comparação interlaboratorial

O requisito 5.9, da norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, *Garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração*, obriga a procedimentos de controlo da qualidade para monitorizar a validade dos ensaios e calibrações realizados, de forma planeada e sistemática, nos quais se inclui a participação em programas de comparação interlaboratorial ou ensaios de aptidão. Por sua vez o documento ILAC P9 [17] impõe como condição para a acreditação de laboratórios a participação em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI) por categoria de ensaio a acreditar, como forma primordial de validação de métodos.

De facto, a participação em ECI configura um controlo externo de qualidade, por oposição a um controlo interno de qualidade que pode ser obtido, por exemplo, através da repetição ocasional de ensaios e/ou calibrações, o que conduz a um acréscimo significativo da credibilidade do laboratório nessa área, cuja contabilização não deve ser menosprezada e deve ser ponderada em relação aos custos que a apresentação de resultados incorrectos acarreta. A finalidade da participação em ECI é não só detectar tendências aplicando técnicas estatísticas apropriadas, prevenindo desta forma potencial trabalho não conforme, mas igualmente, e de forma mais imediata, como analisar os erros sistemáticos e a incerteza de medição do laboratório no tipo de ensaio particular em estudo.

Ao nível internacional, a participação em ECI está muito ligada à validação de métodos e de estimativas de incertezas de medição no âmbito da actividade dos Laboratórios de Medição Primários (NMI), e.g., IPQ no caso português, por um lado, e à eliminação de barreiras técnicas e de outra natureza numa vertente mais comercial, por outro, no âmbito das actividades de Mutual Recognition Agreement (MRA), que tiveram um impacto superior a € 4 biliões (KPMG report 2002) [18]. No caso dos NMI as poupanças totais resultantes da participação em ECI são estimadas em cerca de € 85 milhões.

Os benefícios imediatos da participação dos laboratórios em ECI podem ser resumidos nos seguintes pontos principais:

- Economia relativamente à aquisição de instrumentação primária para atingir os mesmos fins;
- Validação da periodicidade de calibração adoptada;
- Validação dos métodos e procedimentos de ensaio ou calibração utilizados;
- Validação da confirmação metrológica da instrumentação utilizada para a exactidão requerida no ensaio ou calibração analisado;
- Validação da qualificação do pessoal;
- Garantia da qualidade da instrumentação utilizada;

- Melhor controlo do processo de medição;
- Menor índice de rejeição de itens, isto é, diminuição do trabalho não conforme;

Maior satisfação dos clientes.

As mais-valias associadas à participação em ECI, cujos benefícios são aparentes da lista acima, podem, por vezes, ser contabilizadas mais facilmente se pensarmos nos custos que adviriam da não participação, como uma análise baseada na seguinte ponderação:

- Consequências técnicas e custos associados de manter um sistema de medição hierarquicamente superior para validar os ensaios em causa;
- Custos anuais para manter esse sistema alternativo (económicos e técnicos);
- Custos comparativos de implementação dos sistemas actual e alternativo;

Custos associados a trabalho não conforme, com repetição de ensaios ou calibrações, diminuição da confiança dos clientes e eventual perda da acreditação.

A diferença entre os vários cenários, em termos de custos, pode ser estimada utilizando diferentes expressões da ciência económica, como (a) Internal Rate of Return (IRR); (b) Benefit-to-Cost Ratio; (c) Net Present Value (NPV).

## 6. Conclusões

No contexto dos Sistemas de Gestão e da Qualidade Total, a avaliação de custo-benefício associado aos processos é considerada particularmente relevante para um exercício concordante com os princípios subjacentes a este enquadramento.

Os processos identificados neste estudo constituem, inequivocamente, fontes de encargos para as organizações, pelo que, a aplicação de métodos que permitam reduzir esses custos mantendo elevados níveis de Qualidade possuem um interesse particular enquanto ferramentas de gestão.

Neste sentido, considera-se que o presente documento constitui uma contribuição quer para uma melhor compreensão da diversidade de soluções aplicáveis a cada tipo de processo quer no desenvolvimento de planos de gestão e na selecção dos métodos apropriados à natureza dos processos envolvidos.

O estudo de diferentes metodologias aplicáveis na definição da Periodicidade da Calibração, da Confirmação Metrológica e de Comparação Interlaboratorial, permite concluir que é possível estabelecer estratégias racionais de gestão, planeamento e monitorização da instrumentação.

A aplicação de ferramentas de gestão apropriadas, como a análise de Custo-Benefício, permite otimizar os recursos envolvidos nessas actividades melhorando a sua eficiência e eficácia.

Salienta-se, ainda, que a abordagem apresentada poderá ser aplicada a outras vertentes da gestão metrológica, como por exemplo, aos processos de **validação de software**, de **verificação intermédia** e de concretização de **correções decorrentes de processos de calibração**, quando estas calibrações determinam encargos significativos para os Sistemas de Gestão da Organização.

## REFERÊNCIAS

- [1] Carlos Sousa, A Calibração e Confirmação Metrológica – visão da nova norma ISO 10012, Workshop A Medição em Processos Industriais, RELACRE, Lisboa, 1 de Abril de 2003.
- [2] Carlos Sousa, Gestão de Equipamentos de Medição - Relatos de Experiências de Certificação da Qualidade, Publicação de NPF – Pesquisa e Formação, Agosto de 2001.
- [3] NP EN ISO 9001:2008 – Sistemas de Gestão da Qualidade – Requisitos.
- [4] EURAMET, Metrology – in short, 3rd edition, July 2008.
- [5] Víctor Aranda, CONFIRMACIÓN METROLÓGICA – El proceso de confirmación metrológica de instrumentos de medición en laboratorios e industria, III Congreso Iberoamericano de Laboratorios, Bilbao, España, 16 y 17 de marzo del 2005
- [6] NP EN ISO/IEC 17025:2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- [7] NP EN ISO 10012:2005. Sistemas de gestão da medição. Requisitos para processos de medição e equipamento de medição.
- [8] Sousa, C., Lourenço, A. e Ribeiro, A. S. – Erro mais Incerteza ?. 3º encontro Nacional da sociedade Portuguesa de Metrologia, 10 Out. 2008, ISEP, Porto.

## Carotenóides em alimentos: incerteza analítica, variabilidade natural e planos de amostragem

M. Graça Dias<sup>1</sup>, M. Filomena Camões<sup>2</sup>, Luísa Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Alimentação e Nutrição, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA, I.P.), Av. Padre Cruz, 1649-016 Lisboa

<sup>2</sup> CCMM/DQB – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

### Resumo

Determinaram-se os carotenóides,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\beta$ -criptoxantina, licopeno, luteína e zeaxantina, em frutos e legumes cultivados em Portugal, laranja, maçã, tomate, couve galega e couve tronchuda, com o objectivo de avaliar a incerteza analítica, a variabilidade natural e contribuir para a definição de planos de amostragem para a obtenção de dados do teor de carotenóides para as Tabelas da Composição de Alimentos. As determinações foram feitas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), utilizando duas colunas de fase inversa, uma fase orgânica baseada em acetonitrilo, metanol e diclorometano e um detector UV-vis com uma rede de fotódodos. A identificação foi feita através do tempo de retenção e de análise espectral e a quantificação com base nas áreas dos picos a 450 nm, por calibração externa. Os legumes folhosos analisados são muito ricos em luteína (0,52 a 7,2 mg/100 g) e em  $\beta$ -caroteno (0,46 a 6,4 mg/100 g), enquanto os frutos analisados têm um conteúdo em carotenóides consideravelmente mais baixo (luteína, 0,0032 a 0,16 mg/100 g e  $\beta$ -caroteno, 0,010 a 0,17 mg/100 g) e uma composição em carotenóides complexa e qualitativa e quantitativamente variável. Para a maioria das medições as incertezas analíticas relativas estimadas das medições variaram entre 0,05 e 0,15. Os resultados indicam que o conteúdo em carotenóides dos alimentos analisados pode variar com as espécies, variedades, local geográfico de produção (região, sítio) e altura da colheita, o que deve ser tido em conta na produção de dados para Bases de Dados de Composição de Alimentos.

### Introdução

Os carotenóides são pigmentos naturais cuja importância na saúde humana está relacionada com as suas acções como pró-vitamina A, anti-oxidantes, reguladores da diferenciação e proliferação de células, indutores da melhoria da comunicação entre as células e da resposta imunitária, intervenientes no metabolismo dos xenobióticos, e filtros da luz azul [1]. Diversos estudos epidemiológicos têm evidenciado que às pessoas que consomem frutos e legumes, está associado um menor risco de várias doenças, particularmente de determinados cancros, doenças cardiovasculares e doenças dos olhos [2]. Considerando que os frutos e legumes são uma fonte rica em carotenóides, tem sido sugerido que estes componentes dos alimentos são agentes bioactivos benéficos para a saúde humana. A determinação analítica destes compostos nos alimentos, nomeadamente para a obtenção de dados para as Tabelas/Bases de Dados da Composição de Alimentos, envolve a definição de planos de amostragem que deverão ter em consideração a variabilidade natural relacionada designadamente com a variedade, as condições climáticas/geográficas, ou o estado de maturação. Para avaliar a variabilidade natural e para interpretar um resultado analítico é necessário estimar a sua incerteza. Neste trabalho determinaram-se os carotenóides, relevantes para a saúde humana, presentes em frutos e legumes cultivados e tradicionais em Portugal e avaliou-se a incerteza da medição, com o objectivo de obter valores indicativos e contribuir para a definição de planos de amostragem para produção posterior de dados de carotenóides para a Tabela Portuguesa da Composição de Alimentos. Utilizou-se um método analítico baseado na literatura [3, 4], que consistiu na extracção da matriz através de solventes combinado com um método de HPLC, após validação no laboratório. Para evitar identificações erróneas dos carotenóides utilizou-se um detector UV-Vis com uma rede de díodos que permitiu a produção de espectros de absorção tri-dimensionais para cada composto individual.

### Materiais e Método

#### 3.1 Amostras e amostragem

Fez-se a determinação de carotenóides em oito variedades de três espécies de frutos, laranja *navel lane late* do Algarve, maçã *royal gala*, *starking*, *golden delicious*, *jonagold* e *reineta parda* de Alcobaça, maçã *starking* e *golden delicious* da Cova da Beira, maçã *starking* da Beira Alta e maçã *bravo esmolfe* de Mangualde, todas com Indicação

Geográfica Protegida (IGP), excepto a última que tinha Denominação de Origem Protegida (DOP), e em tomate *lido* da região Centro. Analisaram-se cinco lotes de laranja de cinco locais diferentes e adicionalmente seis lotes de um local para avaliar as diferenças entre os locais; um total de nove lotes de maçã (seis variedades), cinco de Alcobaça, dois da Cova da Beira e dois de Mangualde foram analisados para avaliar o conteúdo em carotenóides e a variação; com o mesmo objectivo foram analisados 12 lotes de tomate da mesma variedade provenientes do mesmo local e um lote de tomate de outra variedade e local. Em cada local os frutos foram apanhados em diferentes árvores/plantas para se ter em consideração possíveis diferenças. Com excepção do tomate, todos os frutos foram adquiridos embalados e com os respectivos rótulos a atestar as designações IGP/DOP de acordo com as regras da União Europeia.

No que diz respeito aos legumes folhosos analisou-se um lote de couve galega da região do vale do Tejo (Ribatejo) e três lotes de couve tronchuda de três regiões diferentes, *glória de Portugal*, *penca* e *Valhascos* respectivamente da Beira Alta, Minho e Ribatejo. Considerando a especificidade da couve galega (uma planta produz folhas ao longo de vários meses e as folhas mais velhas são colhidas ao longo da vida da planta) foram analisados mais dois lotes em épocas do ano diferentes.

Os elementos de cada amostra, composta por 1 a 5 kg do produto, e provenientes de diferentes árvores/plantas, foram cortados aos quartos de acordo com os seus eixos de simetria e foram preparados de acordo com os hábitos caseiros, descartando as partes não edíveis (talos grossos, sementes, casca). Cada amostra foi depois imediatamente moída num moinho de facas (Grindomix GM200, Retsch), e cuidadosamente homogeneizada para preparar a amostra analítica que foi analisada imediatamente, em duplicado.

### Método analítico

Todos os reagentes utilizados eram de grau pelo menos analítico; todos os solventes utilizados no HPLC eram de grau HPLC.

O método analítico baseado na literatura [3,4] foi previamente validado no laboratório [5] e foi descrito em pormenor [6]. De uma forma resumida a amostra analítica foi extraída com uma mistura de solventes (metanol e tetra-hidrofurano), evaporada, reconstituída e analisada através de um método de HPLC de fase reversa. A fase móvel era constituída por acetonitrilo:metanol:diclorometano, 75:20:5, v/v/v, contendo butil-hidroxitouleno, trietilamina e acetato de amónio e a fase estacionária era composta por duas colunas C<sub>18</sub>, ligadas em série. Utilizou-se um fluxo de 1,5 mL/min, um volume de injeção de 50 µL e um tempo de corrida de 30 min, excepto para a laranja (105 min). A detecção foi feita através de um detector UV/Vis a 450 nm através do tempo de retenção e do espectro de absorção dos compostos. A quantificação foi feita por calibração externa recorrendo aos compostos puros, com base na área dos picos. Os resultados obtidos foram corrigidos com a recuperação do padrão interno adicionado no início do processo analítico.

### 3.3 Incerteza analítica

A incerteza de medição foi estimada para cada matriz utilizando a metodologia descrita por Dias *et al.* [5], com base nos dados de validação intralaboratorial, que incluem estudos de precisão, dados de desempenho do método analítico, e na quantificação, através do método passo a passo, das componentes da incerteza não cobertas pelos estudos de precisão. A incerteza padrão combinada foi obtida por junção de todos os termos através das respectivas leis de combinação e a incerteza expandida foi calculada utilizando o factor de cobertura 2 [7].

### 3.4 Análise estatística dos resultados

Para avaliar as diferenças no teor de carotenóides dentro de cada espécie, calculou-se a diferença mínima significativa ( $LSD = t s \sqrt{(2/n)}$ ), em que  $s$  é o desvio padrão resultante da combinação da incerteza da medição analítica com o desvio padrão obtido para a variedade estudada em determinado local de produção,  $t$  é o valor da distribuição- $t$  para o intervalo de confiança de 95% e para os graus de liberdade de  $s$  e  $n$  é a dimensão da amostra [8]. O cálculo da estimativa da dimensão da amostra  $n'$ , necessária para estimar o teor de carotenóides com uma determinada exactidão foi feito utilizando a seguinte equação baseada nos limites de confiança da média:  $n' \geq (t_{\alpha, n'-1})^2 s^2 / (\text{média estimada} \times \text{exactidão})^2$ , em que  $t$  é o valor da distribuição- $t$  a um nível de significância de 0,05 e  $s$  é o desvio padrão da média.

## Resultados e discussão

O teor em carotenóides assim como a incerteza expandida relativa da medição, o desvio padrão relativo das amostras e a diferença mínima significativa apresentam-se no quadro 1.

Quadro 1. Teor de carotenóides em frutos e legumes produzidos em Portugal (mg/100 g, cru, edível)

	Altura da colheita	Local	$\alpha$ -caroteno	$\beta$ -caroteno	$\beta$ -criptoxantina	Luteína	Licopeno	Zeaxantina
<b>Maçã</b>								
<i>Malus domestica</i> Borkh.								
var. <i>bravo esmolte</i>	Outubro	Mangualde	(0,0013)	0,010	(0,0009)	0,017	ND	(0,0019)
var. <i>golden delicious</i>	Outubro	Alcobaça	ND	0,034	ND	0,0032	ND	ND
var. <i>golden delicious</i>	Outubro	Cova da Beira	ND	0,063	ND	(0,0016)	ND	(0,0018)
var. <i>jonagold</i>	Outubro	Alcobaça	ND	0,026	ND	0,0035	ND	ND
var. <i>reineta parda</i>	Outubro	Alcobaça	ND	0,017	0,004	0,010	ND	(0,0020)
var. <i>royal gala</i>	Outubro	Alcobaça	ND	0,011	ND	(0,0022)	ND	0,0030
var. <i>starking</i>	Outubro	Alcobaça	ND	0,013	ND	0,0097	ND	ND
var. <i>starking</i>	Outubro	Cova da Beira	ND	0,048	ND	0,016	ND	(0,0018)
var. <i>starking</i>	Outubro	Mangualde	ND	0,036	ND	0,010	ND	(0,0022)
Incerteza expandida relativa da medição (Ur)			0,18	0,25	0,31	0,27	—	0,24
LSD, $P < 0,05$			—	0,011	0,0018	0,0041	—	0,0024
<b>Laranja</b>								
<i>Citrus sinensis</i> (L.)								
var. <i>navel lane late</i>	Abril	Algoz	0,013	0,017	0,11	0,035	ND	0,066
var. <i>navel lane late</i>	Abril	Faro	0,027	0,018	0,15	0,038	ND	0,10
var. <i>navel lane late</i>	Abril	Silves	0,011	0,049	0,21	0,034	ND	0,072
var. <i>navel lane late</i>	Abril	Tavira	0,012	0,043	0,23	0,072	ND	0,19
Incerteza expandida relativa da medição (Ur)			0,44	0,30	0,13	0,18	—	0,13
LSD, $P < 0,05$			0,010	0,020	0,037	0,0051	—	0,018
<b>Tomate</b>								
<i>Lycopersicon esculentum</i> M.								
var. <i>lido</i>	Setembro	Ribatejo	ND	1,0	ND	0,10	8,1	ND
var. "para salada"	Setembro	—	ND	0,39	ND	0,076	2,3	ND
Incerteza expandida relativa da medição (Ur)			—	0,14	—	0,17	0,25	—
LSD, $P < 0,05$			—	0,078	—	0,018	0,65	—
<b>Couve galega</b>								
<i>Brassica oleracea</i> L.								
var. <i>acephala</i> DC. <sup>b,**</sup>	Junho	Ribatejo	ND	2,6	ND	3,7	ND	ND
var. <i>acephala</i> DC. <sup>b</sup>	Outubro	Ribatejo	ND	4,2	ND	5,9	ND	ND
var. <i>acephala</i> DC. <sup>b</sup>	Dezembro	Ribatejo	ND	6,4	ND	7,2	ND	ND
Incerteza expandida relativa da medição (Ur)			—	0,20	—	0,26	—	—
LSD, $P < 0,05$			—	1,3	—	2,1	—	—
<b>Couve tronchuda</b>								
<i>Brassica oleracea</i> L..								
var. <i>costata</i> DC.								
Glória Portugal	Dezembro	Beira Alta	ND	0,46	ND	0,52	ND	ND
Penca	Dezembro	Minho	ND	2,8	ND	3,3	ND	ND
Valhascos	Dezembro	Ribatejo	ND	3,6	ND	4,7	ND	ND
Incerteza expandida relativa da medição (Ur)			—	0,21	—	0,19	—	—
LSD, $P < 0,05$			—	0,84	—	0,87	—	—

ND – não detectável (limites de detecção:  $\alpha$ -caroteno-0,0009 mg/100 g,  $\beta$ -criptoxantina-0,0006 mg/100 g, licopeno-0,0008 mg/100 g, zeaxantina-0,0008 mg/100 g); valores entre ( ) – abaixo de limite de quantificação.

A luteína e o  $\beta$ -caroteno são os carotenóides predominantes nos legumes folhosos verdes analisados e apesar das variações na composição quantitativa (superior a uma ordem de magnitude) são fontes muito boas de luteína ( $0,5 \pm 0,1$  mg/100 g para a couve tronchuda glória de Portugal a  $7 \pm 2$  mg/100 g para a couve galega). Os frutos apresentam, em geral, teores de carotenóides inferiores, mas os perfis são mais diversificados. A  $\beta$ -criptoxantina está apenas presente em quantidades consideráveis na laranja ( $0,11 \pm 0,01$  a  $0,23 \pm 0,03$  mg/100 g). O licopeno é o carotenóide predominante no tomate ( $2,3 \pm 0,6$  mg/100 g, variedade "salada" e  $8 \pm 2$  mg/100 g, variedade *lido*).

A grande maioria dos alimentos analisados apresentou resultados com uma incerteza padrão combinada relativa da medição analítica entre 0,050 e 0,15, mas incertezas relativas de 0,50 podem ocorrer na vizinhança dos limites de quantificação ( $1,4 \mu\text{g}/100$  g).

Foram observadas diferenças significativas na composição em carotenóides de diferentes variedades de tomate e couve e considerando uma dada variedade foram encontradas diferenças estatisticamente significativas com o local de produção, para o tomate var. *lido* ( $\beta$ -caroteno e luteína), a laranja var. *lane late* ( $\beta$ -criptoxantina) e a couve tronchuda (luteína e  $\beta$ -caroteno) e com a época de colheita para a couve galega (luteína e  $\beta$ -caroteno). No caso das maçãs de Alcobaça e para o  $\beta$ -caroteno as cinco variedades não apresentam diferenças estatisticamente significativas.

Na figura 1 apresenta-se um gráfico comparativo da incerteza do resultado analítico ( $u_{\text{anal}}$ ) com a da amostragem ( $s_{\text{amt}}$ ) num local (tomate e laranja), numa região (laranja e couve tronchuda), no país (couve tronchuda), ao longo da época de colheita (couve galega) ou com a variedade (maçã), podendo ver-se que a componente da incerteza referente à referida à variabilidade natural e consequentemente associada à amostragem é muito maior que a analítica excepto para o tomate (área do local estudado relativamente reduzida). Na grande maioria dos casos a contribuição da amostragem para a variância total é superior a 80%.

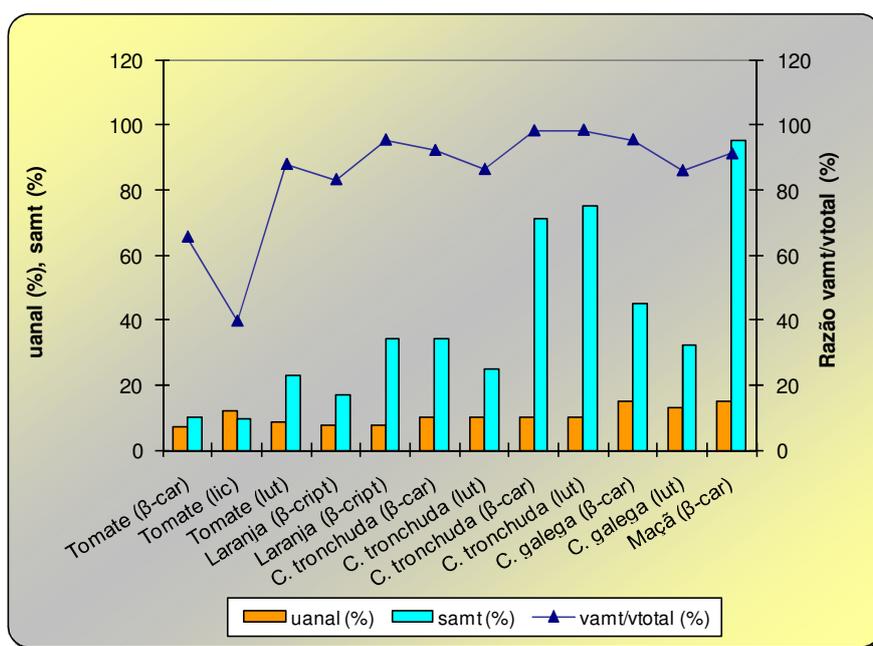


Fig. 1. Componentes da incerteza total (analítica e amostragem).

Com base nos resultados, a estimativa da dimensão da amostra, para uma exactidão da média de 10%, e para um nível de confiança de 0,05, para a  $\beta$ -criptoxantina na laranja *lane late*, seria 20 ou 91, respectivamente para um local ou para a região do Algarve. Para as mesmas condições estatísticas, no que se refere ao licopeno e ao  $\beta$ -caroteno no tomate var. *lido* na localidade estudada a dimensão da amostra seria 5; para a luteína e  $\beta$ -caroteno na couve tronchuda e para o grupo *penca e Valhascos* a dimensão da amostra seria respectivamente 44 e 20. Tendo em consideração que o teor de luteína de  $\beta$ -caroteno na couve galega variou significativamente ao longo da época de colheita, a dimensão da amostra seria de tal modo elevada que seria mais racional a obtenção de diferentes valores para as diferentes épocas do ano. A variação observada neste produto poderá estar relacionada com idade da planta e/ou temperatura.

racional a obtenção de diferentes valores para as diferentes épocas do ano. A variação observada neste produto poderá estar relacionada com idade da planta e/ou temperatura.

## Conclusões

Os resultados deste trabalho mostram que o teor em carotenóides dos frutos e legumes pode variar com a espécie, variedade, área geográfica de produção (região, local), e altura da colheita. Isto evidencia a necessidade de descrição completa (incluindo variedade, local de produção e época variabilidade natural dos carotenóides nos frutos e legumes deverão ser tidos em conta na definição de planos de amostragem para a produção de dados para as Tabelas de Composição de Alimentos no que se refere à determinação de carotenóides. Aquela definição constitui uma das tarefas mais difíceis na produção de dados representativos, tendo em conta as limitações metodológicas em termos de tempo e custos, quer na recolha das amostras quer nos processos analíticos. Estas limitações podem obrigar à análise de amostras compostas ("pools") representativas.

## Referências

- [1] Rao, A.V., Rao, L. (2007). *Pharmacological Research* 55, 207-216.
- [2] Krinsky, N.I., Johnson, E.J. (2005). *Molecular Aspects of Medicine* 26, 459-516.
- [3] Hart, D.J., Scott, K.J. (1995). *Food Chemistry* 54, 101-111.
- [4] Scott, K.J., Finglas, P.M., Seale, R., Hart, D.J., Froidmont-Görtz, I. (1996). *Food Chemistry*, 57(1), 85-90.
- [5] Dias, M. Graça, Camões, M. Filomena, Oliveira, Luísa (2008). *Food Chemistry* 109, 815-824.
- [6] Dias, M. Graça, Camões, M. Filomena, Oliveira, Luísa (2009). *Food Chemistry* 113, 808-815.
- [7] EURACHEM/CITAC Guide CG4 (2000), 2ª edição. [www.eurachem.ul.pt](http://www.eurachem.ul.pt).
- [8] Miller, J.C., Miller, J.N. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd edition. Ellis Harwood Limited, West Sussex, Great Britain, 233p.

# CALIBRAÇÃO PRIMÁRIA DE ACELERÓMETROS-PADRÃO POR INTERFEROMETRIA LASER: MEDIÇÃO DE AMPLITUDES SUB-MICROMÉTRICAS

Vítor Oliveira; Isabel Godinho; Luís Ribeiro; Eduarda Filipe

Instituto Português da Qualidade, Rua António Gião, 2 - 2829 Caparica

## RESUMO

Na calibração primária de acelerómetros-padrão por interferometria laser, a determinação da amplitude do movimento é o aspecto mais crítico na caracterização daquele tipo de transdutores. No caso da interferometria homodina e utilizando o método de contagem de franjas, o limite superior é da ordem de 1 kHz<sup>[1]</sup>, correspondente às actuais capacidades de medição e calibração do laboratório, inscritas no Anexo C do Acordo de Reconhecimento Mútuo do CIPM.

Com o objectivo de aumentar o intervalo de medição para valores de frequência até 5 kHz e amplitude de aceleração até 100 m·s<sup>-2</sup>, foi implementado um sistema experimental, baseado num interferómetro de *Michelson* e introduzindo no ramo de detecção um prisma de *Wollaston*, possibilitando a medição de amplitudes de fase correspondentes às componentes fraccionárias de uma franja óptica. Foram desenvolvidas e implementadas aplicações em linguagem de programação gráfica *LabView*® para o controlo e a automatização do sistema experimental, bem como para o processamento e a análise dos respectivos sinais interferométricos.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos com o sistema interferométrico implementado, considerando o intervalo de medição de frequência entre 40 Hz e 5 kHz e de aceleração de pico entre 10 m·s<sup>-2</sup> e 100 m·s<sup>-2</sup>, e comparados com os resultados obtidos através do método de contagem de franjas.

## 1. Introdução

O método de calibração absoluta de acelerómetros-padrão por interferometria laser e com detecção homodina, até agora utilizado no LME, permite a determinação do valor da sensibilidade de carga no intervalo de frequência entre 40 Hz e 1 kHz, com valores de incerteza-padrão combinada da ordem de 0,5 %.

Dada a limitação associada ao método de contagem de franjas, da ordem de 1/2, foi considerada a implementação de um sistema experimental com base em interferometria relativa com detecção em quadratura da amplitude de fase, possibilitando a calibração primária de acelerómetros num intervalo de frequência entre a dezena de Hz e alguns kHz.

Habitualmente, em interferometria com detecção homodina é suficiente a existência de um detector para a aquisição do sinal óptico, sinal de frequência DC, permitindo a determinação do valor do deslocamento em função de um número de máximos e mínimos de franjas de interferência. Neste caso, para a detecção da amplitude de fase são necessários dois detectores ópticos para o processamento dos feixes interferométricos de frequência AC. O valor do deslocamento é assim proporcional à amplitude de fase, calculada com base nestes dois sinais ópticos e considerando a diferença de fase entre dois extremos do deslocamento<sup>[2]</sup>.

## 2. Método de Amplitude de Fase

Na Figura 1 encontra-se representado o diagrama de blocos simplificado do sistema experimental utilizado para a calibração de acelerómetros-padrão e considerando a medição da amplitude de fase. Este sistema é constituído por um excitador de movimento sinusoidal, um interferómetro e um sistema de aquisição e processamento de dados. Todo o sistema experimental é automaticamente controlado através de uma placa de aquisição PCI de 12 bit (DAC), taxa de amostragem de 10 MS/s e 4 canais. Foi efectuada a implementação de módulos aplicativos, para a aquisição dos dois sinais ópticos provenientes dos fotodetectores, do sinal de excitação, através do controlador de vibração, e da amplitude do sinal de aceleração, obtido à saída do condicionador, através de um voltímetro digital de elevada exactidão.

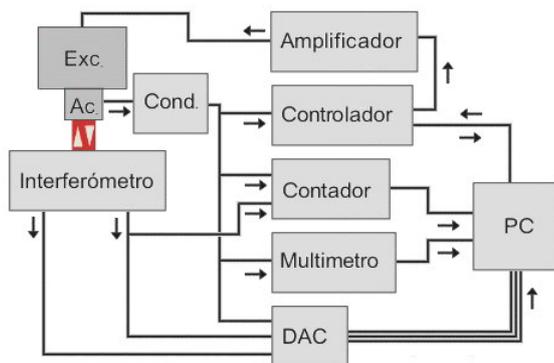


Figura 1 – Sistema de calibração de acelerómetros-padrão.

O sistema interferométrico, esquematicamente apresentado na Figura 2, é baseado num interferómetro de *Michelson*, em que no braço de detecção é introduzido um prisma de *Wollaston*. Este divide o feixe recombinado após o divisor de feixe, separando as duas polarizações ortogonais existentes. A partir destes dois feixes ópticos, é possível obter dois sinais interferométricos desfasados entre si de  $90^\circ$ , nos detectores DI1 e DI2 do interferómetro [3]. A avaliação das componentes fraccionárias relativas à contagem de franjas ópticas é efectuada através do processamento destes dois sinais. Esta técnica permite a medição de amplitudes de deslocamento inferiores a  $\lambda/2$ .

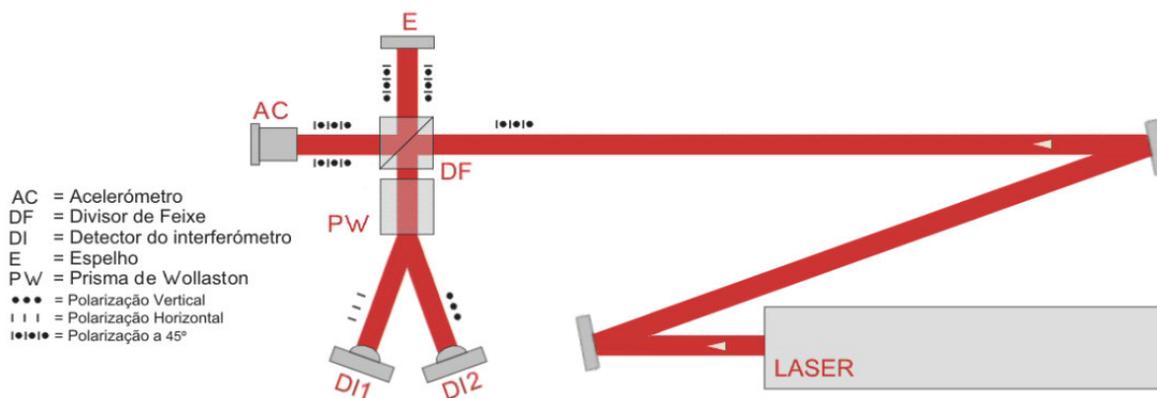


Figura 2 – Sistema Interferométrico com detecção em quadratura da amplitude de fase.

A Figura 3 apresenta a forma associada a um padrão de interferência correspondente a um sinal de excitação com frequência de 3 kHz e amplitude de aceleração de pico de  $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .

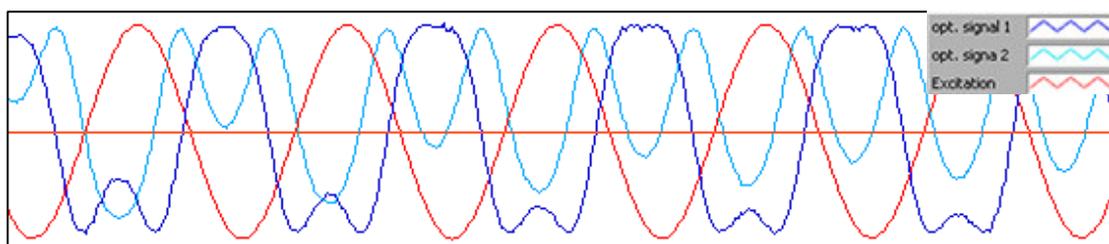


Figura 3 – Sinais interferométricos considerando  $a = 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  e  $f = 3 \text{ kHz}$ .

Para o estudo da diferença de fase e da intensidade dos sinais interferométricos, revelou-se de grande utilidade a análise das respectivas figuras de *lissajous* [4]. Este aspecto permite analisar de uma forma expedita o respectivo desfasamento e determinar qual a melhor posição associada à colocação dos detectores, evitando a introdução de polarizadores suplementares. A Figura 4 ilustra exemplos de desproporção entre as amplitudes e os desfasamentos entre os dois sinais ópticos.

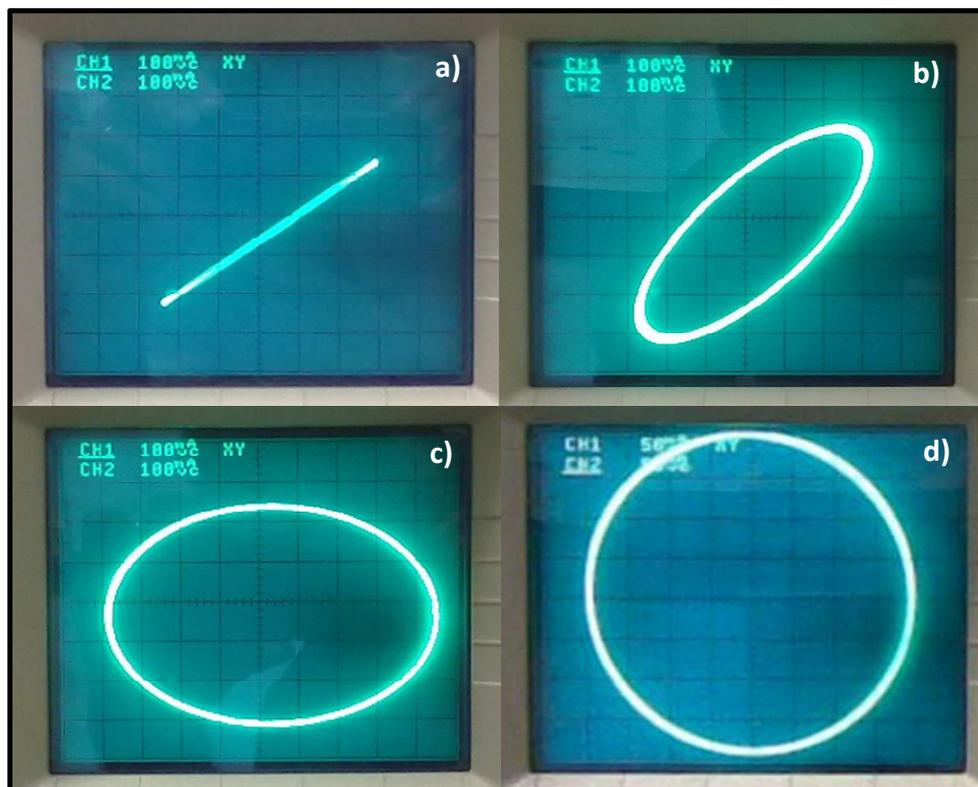


Figura 4 – Sinais interferométricos considerando  $a = 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  e  $f = 3 \text{ kHz}$ : a) diferença de fase quase nula e pequena diferença de intensidades; b) diferença de fase da ordem de  $45^\circ$  e pequena diferença de intensidades; c) diferença de fase de  $90^\circ \pm 5^\circ$  e diferentes intensidades; d) diferença de fase relativamente a  $90^\circ$  da ordem de  $1/50$  e intensidades idênticas.

Considerando uma excitação sinusoidal aplicada ao acelerómetro, a equação do movimento é dada pela seguinte expressão:

$$d(t) = \text{seno}(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t) \quad [1]$$

A determinação da amplitude do deslocamento utilizando o método de contagem de franjas é efectuada pela seguinte relação:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{4} \quad [2]$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação laser e  $n$  o número de franjas entre os extremos do movimento. A amplitude do movimento pode também ser obtida em função da amplitude de fase através da seguinte relação [5]:

$$d = \frac{\Delta\phi}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{4} \quad [3]$$

em que  $\Delta\phi$  corresponde à amplitude de fase entre os extremos de cada ciclo da oscilação obtida a partir da função:

$$\Delta\phi = \tan^{-1}\left(\frac{S.Opt.1}{S.Opt.2}\right) \tag{4}$$

sendo *S.Opt. 1* e *S.Opt. 2* os dois sinais ópticos. Assim, obtém-se o valor da aceleração do movimento dado por:

$$a = d \cdot (2\pi f)^2 = \frac{\Delta\phi \cdot \pi \cdot \lambda \cdot f^2}{2} \tag{5}$$

e da sensibilidade *S* de um acelerómetro-padrão, calculada com base na razão entre a amplitude do sinal de tensão *V*, medido à saída do condicionador, e a amplitude da aceleração determinada de modo absoluto, dada por:

$$S = \frac{V}{a} = \frac{2 \cdot V}{\Delta\phi \cdot \pi \cdot \lambda \cdot f^2} \tag{6}$$

### 3. Algoritmos de Aquisição de Dados e Processamento de Sinal

O sistema experimental implementado é controlado automaticamente através de interface de comunicação GPIB IEEE-488 e de algoritmos desenvolvidos em linguagem de programação gráfica *LabView®*, para a parametrização e o controlo da instrumentação, aquisição, análise e processamento de dados.

O módulo aplicacional para a aquisição de dados, cujo painel frontal se apresenta na Figura 5, determina a frequência de amostragem e o número total de amostras, considerando a frequência de excitação, a amplitude da aceleração do movimento, o número de ciclos e o número de pontos por franja. Permite a visualização dos sinais digitalizados, bem como a sua análise prévia, facilitando uma pré-validação da aquisição efectuada. Este módulo adquire e visualiza também os dados referentes à amplitude da aceleração, permitindo a sua comparação com os valores determinados através da razão de frequências (frequência óptica / frequência de excitação).

O critério de validação utilizado para a aquisição dos sinais baseia-se na avaliação do ângulo da diferença de fase, que segundo a norma ISO 16063-11 [2] não deve exceder 5º relativamente a 90º, considerando valores de deslocamento pico-a-pico inferiores a 2 µm. Através de um cálculo geométrico aplicado às figuras de *lissajous* é possível avaliar o ângulo de desvio e considerar apenas as medições cujas diferenças de fase se situam no intervalo 85º ≤ *p* ≤ 95º.

Os sinais interferométricos e de excitação, bem como os dados obtidos e as respectivas condições de parametrização são gravados em ficheiros de texto, devidamente formatados para processamento posterior.

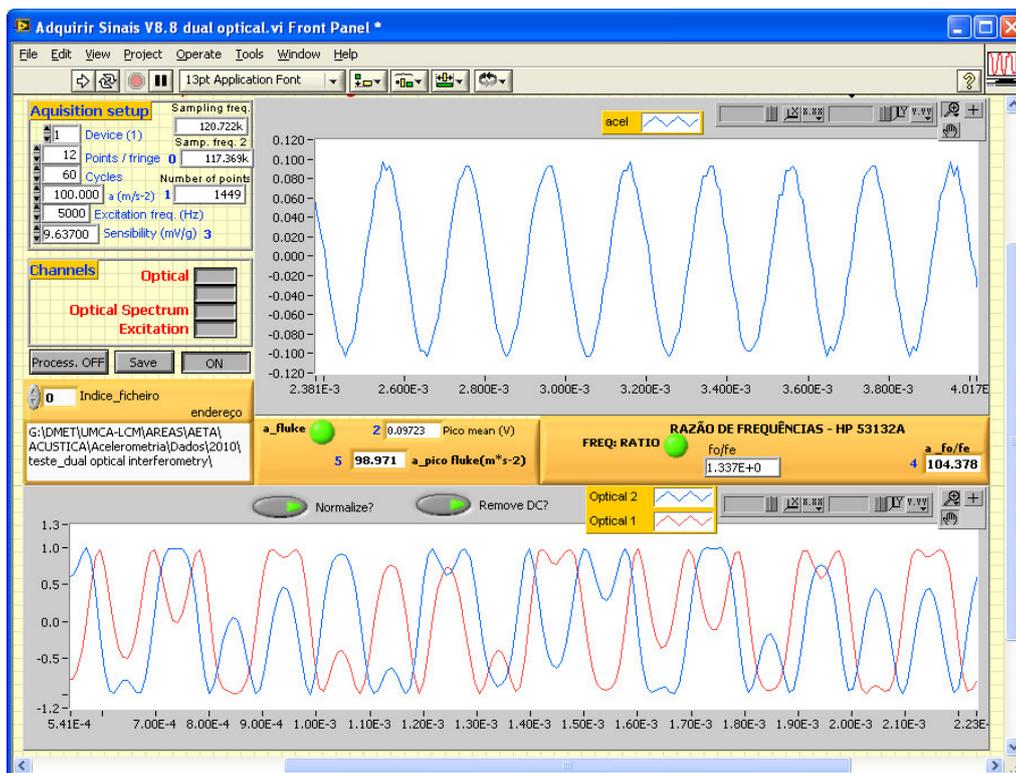


Figura 5 – Painel frontal do módulo aplicacional de parametrização, aquisição e registo de dados.

O módulo aplicativo utilizado para o processamento de dados, cujo painel frontal se apresenta na Figura 6, considera quatro métodos alternativos para a determinação do valor da amplitude de aceleração. O primeiro considera o método de contagem de franjas, ilustrado na parte superior desta figura. Este método determina o número de passagens por zero do sinal interferométrico depois de normalizado.

O segundo método (parte central da Figura 6) baseia-se no ajuste do seno e utiliza segmentos de velocidade média, obtida a partir do intervalo de tempo associado a cada passagem por zero. O terceiro método (canto inferior direito da parte superior da Figura 6) recorre à razão entre a frequência de excitação e a frequência óptica, medida através de um contador. O quarto método (parte inferior da Figura 6) consiste na medição da amplitude de deslocamento, tendo como base a amplitude de fase obtida a partir da equação [4] e considerando a razão entre os dois sinais ópticos. A diferença de intensidade entre os dois sinais ópticos é corrigida através da normalização e o seu desnível através da subtração do nível médio dos respectivos sinais.

Após estas correcções, é efectuada a medição da posição dos extremos relativos do deslocamento, representados no terceiro gráfico da Figura 6, e determinada a respectiva aceleração. Este gráfico permite visualizar a representação do movimento calculado, bem como os limites esperados para a amplitude de deslocamento tendo em conta a frequência nominal de excitação e a aceleração estimada. No último gráfico é possível verificar a dispersão dos valores de aceleração calculada em torno do valor nominal.

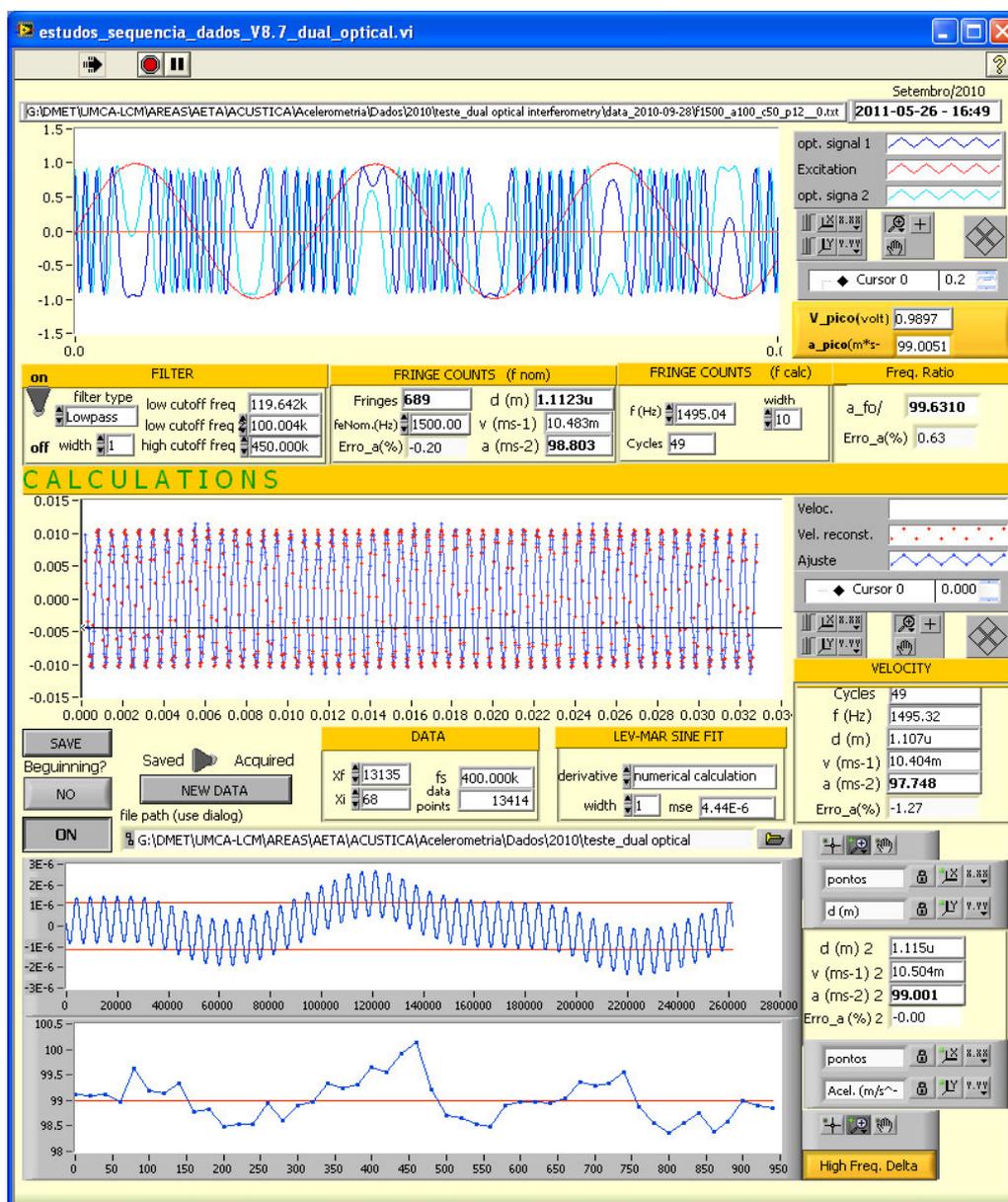


Figura 6 – Algoritmo de análise e processamento de dados.

### 4. Resultados Obtidos

Foi efectuada a calibração de um acelerómetro-padrão através do método de amplitude de fase, tendo sido efectuada a sua validação através da comparação com os resultados obtidos pelo método de contagem de franjas, de acordo com as seguintes condições:

- Frequência: (40, 80, 160, 300, 500, 800, 1 500, 3 000, 5 000) Hz;
- Aceleração: (10, 20, 50, 100) m·s<sup>-2</sup>.

A tabela 1 apresenta os desvios relativos dos valores de sensibilidade, considerando estes dois métodos, bem como as respectivas incertezas-padrão combinadas e os valores de erro normalizado, graficamente representados na Figura 7.

f (Hz)	10 m·s <sup>-2</sup>				20 m·s <sup>-2</sup>				50 m·s <sup>-2</sup>				100 m·s <sup>-2</sup>				
	S <sub>(AF-CF)/CF</sub> /%	U <sub>AF</sub> /%	U <sub>CF</sub> /%	E <sub>n</sub>	S <sub>(AF-CF)/CF</sub> /%	U <sub>AF</sub> /%	U <sub>CF</sub> /%	E <sub>n</sub>	S <sub>(AF-CF)/CF</sub> /%	U <sub>AF</sub> /%	U <sub>CF</sub> /%	E <sub>n</sub>	S <sub>(AF-CF)/CF</sub> /%	U <sub>AF</sub> /%	U <sub>CF</sub> /%	E <sub>n</sub>	
40	0,08	0,21	0,23	0,25													
80	-0,08	0,11	0,17	0,41	-0,06	0,09	0,13	0,37	0,06	0,09	0,05	0,54					
160	-0,07	0,09	0,19	0,33	0,01	0,12	0,05	0,04	0,02	0,08	0,07	0,20	-0,02	0,07	0,05	0,24	
300	0,02	0,16	0,17	0,11	-0,02	0,14	0,08	0,10	0,04	0,08	0,07	0,33	0,01	0,05	0,04	0,15	
500	0,05	0,11	0,63	0,08	-0,16	0,43	0,10	0,37	0,07	0,12	0,05	0,59	0,04	0,05	0,03	0,67	
800	0,23	0,18	0,18	0,90	0,02	0,21	0,34	0,05	0,02	0,09	0,04	0,17	0,07	0,07	0,05	0,75	
1500					-0,79	0,83	0,24	0,91	0,21	0,28	0,20	0,61	0,10	0,13	0,16	0,49	
3000									1,27	0,97	1,14	0,85	0,44	0,45	0,66	0,56	
5000													0,27	0,99	1,17	0,18	

Tabela 1 – Valores de desvio relativo de sensibilidade, obtida através do método de amplitude de fase (AF) e da contagem de franjas (CF), da incerteza-padrão combinada e do respectivo erro normalizado.

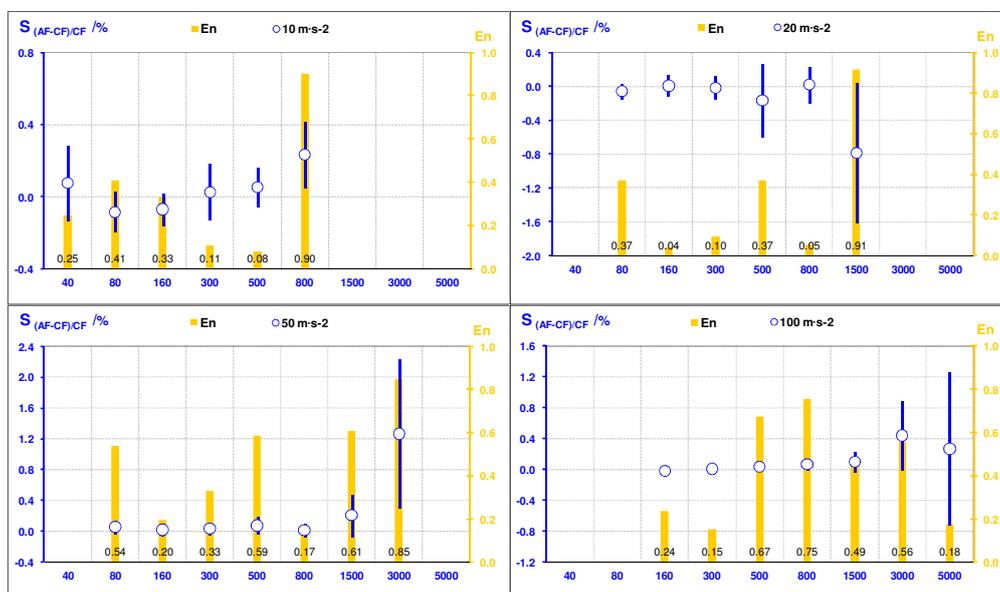


Figura 7 - Desvio relativo de sensibilidade do método de amplitude de fase (AF) e contagem de franjas (CF), da incerteza-padrão combinada e do erro normalizado.

O valor máximo do erro normalizado obtido, é da ordem de 0,9 %, considerando  $f= 800$  Hz e  $a = 10$  m·s<sup>-2</sup>,  $f= 1500$  Hz e  $a = 20$  m·s<sup>-2</sup>, e  $f= 3000$  Hz e  $a = 50$  m·s<sup>-2</sup>, corresponde ao limite do intervalo de funcionamento do método de contagem de franjas para cada aceleração em causa, justificando-se assim o valor elevado.

As incertezas-padrão combinadas são progressivamente mais elevadas para maiores valores de frequência e menores valores de aceleração, o que corresponde a amplitudes de deslocamento de aproximadamente uma centena do nanometro.

## 5. Conclusão

O método de medição implementado além de possibilitar a obtenção de menores valores de incerteza para o intervalo de medição correspondente no método de contagem de franjas, possibilita também alargar o intervalo de medição até valores de frequência de 5 kHz, com uma incerteza-padrão combinada máxima da ordem de 1 %.

Dado o reduzido investimento e o equipamento necessário para a sua implementação, a razão *custo-benefício* é consideravelmente vantajosa, possibilitando o alargamento do actual intervalo de medição para a calibração absoluta de acelerómetros-padrão.

## REFERÊNCIAS

- [1] Godinho, I. Rebordão, J. Nunes, M.; Ribeiro, L.; "Calibração de Acelerómetros por Interferometria Laser – Interferómetro de Michelson", Ref. 646/160, 1º Congresso Nacional da Qualidade, Cidade Universitária, Lisboa, Junho 2000.
- [2] ISO 16063-11 Methods for the Calibration of Vibration and Shock Transducers- Part 11: Primary vibration calibration by laser interferometry, pag 6.
- [3] Bilgiç, Eyiip; Primary Accelerometer Calibration in UME by sine approximation Method, XIX World Congress Fundamental and Applied Metrology - IMEKO, Lisbon – Portugal, 2009
- [4] Heydemann, Peter L., M. Determination and correction of quadrature fringe measurement errors in interferometers, Applied Optics, V. 20, Nº 19,3382-3384, 1981.
- [5] Maria Isabel Godinho, Mário Costanzo Nunes, Alexandre Cabral, José Manuel Rebordão, Vitor Oliveira, "Absolute Calibration of Standard Accelerometers with Optical Interferometry" - 7th Intl Conference on Vibration Measurements by Laser Techniques, Ancona - Italy, 19 - 22 June 2006.





## Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science

14<sup>th</sup> - 18<sup>th</sup> October 2013  
Funchal

A SPMet, em colaboração com a RELACRE, irá realizar no Auditório do Centro de Congressos do hotel CS Madeira, no Funchal, de 14 a 18 de outubro de 2013, o TEMPMEKO 2013- *Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*. Este evento conta com o apoio do IPQ e das Autoridades do Governo da Região Autónoma da Madeira.

O primeiro convite à participação e submissão de comunicações está previsto para o próximo mês de outubro.



[www.tempmeko2013.pt](http://www.tempmeko2013.pt)

