

Revista

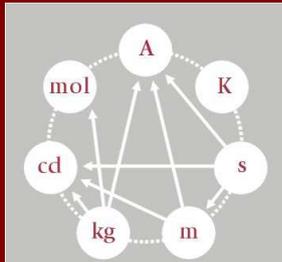
MEDIÇÕES E ENSAIOS

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 res-
ponsabilidade dos seus autores.

Índice

EDITORIAL 2

SOBRE O CONCEITO DE INCERTEZA EM FÍSICA E NA METROLOGIA

Álvaro Silva Ribeiro

Investigador do LNEC 3

A METROLOGIA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES NA INDUSTRIA METALURGICA

Carlos Oliveira, Luís Portugal, Isabel Paiva, Mário Reis, Carlos Cruz,
Romão Trindade

Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear (IST/ITN) 14

VIABILIDADE TÉCNICA E IMPACTO ECONÓMICO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO BOOTSTRAP EM ESTUDOS DE REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Álvaro Silva Ribeiro, Luís Lages Martins

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, IP 19

MEDIÇÃO DE HUMIDADE PARA CALIBRAÇÃO COM HIGRÓMETRO DE CONDENSAÇÃO

Januário da Torre, Luís Gonçalves

Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) 30

INDÚSTRIA FARMACÊUTICA – CALIBRAÇÃO EM PRESSÃO DIFERENCIAL E ALTO VÁCUO

David de Faria e Silva, Luís Gonçalves

Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) 38

NOTÍCIAS DA METROLOGIA 43

Editorial

Caros leitores/as,

Este quinto número da Revista “Medições e Ensaio” é publicado numa data importante para a SPMet, pois a 30 de maio comemoramos dez anos da fundação desta Sociedade, criada com o objetivo de promover o estudo, o desenvolvimento e a divulgação da Metrologia, contribuir para a expansão do ensino desta disciplina, estimular a investigação científica e a difusão de conhecimentos, estabelecer relações com outras sociedades científicas nacionais e internacionais, dinamizar a realização de conferências e encontros científicos em Portugal e editar publicações de interesse geral.

Ao longo deste percurso temos realizado diversas atividades, nomeadamente sessões técnicas, reuniões científicas - Conferências e Encontros, no continente e nas regiões autónomas, a edição de publicações de interesse geral, destacando-se esta revista e o sítio internet www.spmet.pt, onde se pode encontrar informação sobre estas e outras atividades.

Abrimos este número com um artigo do Doutor Álvaro Ribeiro, Presidente da RELACRE, Vice-Presidente da SPMet e Investigador do Laboratório Nacional de Engenharia Civil para o qual chamo a vossa atenção. Com o tema “Sobre o conceito de incerteza em Física e na Metrologia” o Doutor Álvaro Ribeiro apresenta um contributo para uma melhor compreensão do conceito de incerteza, escrevendo alguns dos passos da sua evolução no contexto da física e da sua ligação à abordagem probabilística no âmbito da Metrologia.

Neste número publicamos o último grupo de artigos do 4º Encontro Nacional da SPMet realizado em novembro de 2011 sob o tema “Metrologia – Suporte da Competitividade na Indústria”. Fechamos com a secção “Notícias da Metrologia” que inclui pequenas notas sobre os próximos eventos e referência à publicação de documentos de interesse para a nossa comunidade.

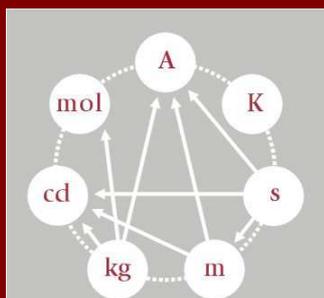
O Conselho Editorial agradece aos autores que nos facultaram os seus trabalhos e à Comissão Científica que desde sempre tem zelado pela qualidade das publicações da SPMet.

Desejamos uma leitura proveitosa deste quinto número cheio de interesse da Revista Medições e Ensaio.

Lisboa, 24 de maio de 2013

Eduarda Filipe

Presidente do Conselho Diretivo da SPMet



SPMet

Sociedade Portuguesa
de Metrologia

SPMet

ISSN 2182-5424

| nº 5 | maio 2013

FAÇA-SE SÓCIO

A SPMet tem quatro categorias de associados:

- **ASSOCIADOS HONORÁRIOS** - pessoas singulares ou coletivas às quais, pela sua categoria científica, a SPMet entenda dever conferir este testemunho de consideração.
- **ASSOCIADOS EFETIVOS** - pessoas singulares cuja atividade se processe no domínio da Metrologia ou das Ciências.
- **ASSOCIADOS INSTITUCIONAIS** - as entidades com atividade no domínio do ensino, da investigação, da indústria ou outros de algum modo relacionados com a Metrologia
- **ASSOCIADOS ESTUDANTES** - as pessoas singulares que frequentam o ensino superior e se interessam pelo estudo da Metrologia ou das Ciências afins

O número de associados de qualquer das categorias mencionadas nos números anteriores não será limitado.

Estão disponíveis no seguinte endereço http://www.spmet.pt/inscricao_1024.htm

As respetivas fichas de inscrição que, depois de devidamente preenchidas e enviadas para o secretariado de direção, serão analisadas para validação.

Sobre o conceito de incerteza em Física e na Metrologia

Álvaro Silva Ribeiro

Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC)

1. Introdução e Enquadramento Histórico

A adoção do termo “incerteza” como a forma de expressar a inexatidão associada ao processo de medição tem sido objeto de discussão no meio científico quer pela sua definição comum quer pela diversidade de aplicações que tem tido nos mais variados domínios, nomeadamente, nos científicos.

A definição do termo “incerteza” num contexto linguístico comum é a seguinte¹:

Nome feminino

- i. falta de certeza, dúvida;*
- ii. estado de espírito caracterizado pela dúvida e pela indecisão; irresolução; perplexidade;*
- iii. situação possível mas que não se sabe se vai ocorrer; contingência;*
- iv. situação cuja resolução é imprevisível, incógnita.*

A interpretação do termo “incerteza” no modo colquial traduz enquadramentos distintos, em regra subjetivos, apontando para uma condição, comportamento ou característica cuja interpretação se associa a algo indesejável, justificando a impressão negativa que o termo frequentemente induz.

Num caminho distinto, pode-se afirmar que o desenvolvimento da Ciência foi construído ao longo dos tempos com o intuito de que o conceito de causalidade seria o suporte da previsibilidade dos fenómenos naturais. Neste contexto surge com alguma naturalidade a corrente de pensamento designada por “Determinismo causal” que se consolidou com a criatividade de Newton (ao estabelecer as três Leis do Determinismo), defendendo o princípio de que os fenómenos naturais observáveis resultam das circunstâncias.

A evolução do pensamento no Século XIX é determinada por dois fatores que alteram significativamente este quadro:

- por um lado, verifica-se um crescente interesse pelo estudo da Estatística e pela Teoria das Probabilidades, com inúmeras aplicações desde o cálculo atuarial, às teorias dos jogos e a métodos numéricos;
- por outro lado, o desenvolvimento científico e tecnológico que se encontra no Século XIX levou a que se procurassem entender os fenómenos não apenas na sua perspetiva macroscópica, onde as Teorias estabelecidas conseguiam apresentar respostas plausíveis (por exemplo, no contexto da Mecânica Clássica) mas, também, numa perspetiva microscópica (onde a mesma abordagem não produzia resultados tão satisfatórios).

¹ Fonte: Porto Editora.

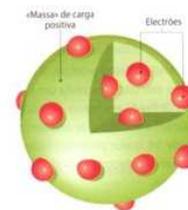
Estes são alguns dos argumentos que podem justificar a evolução ocorrida em diferentes domínios e em diferentes momentos. Nos primórdios dessa revisão das ideias encontramos figuras como a de Maxwell que, em 1873, partindo das premissas mecânicas, desenvolve um conjunto de equações fundamentais da teoria electromagnética de alguma forma divergentes dos fundamentos da mecânica newtoniana, Clausius que introduz uma primeira descrição matemática do conceito de entropia e Boltzmann, que desenvolve a definição estatística da entropia pela análise do comportamento estatístico dos componentes microscópicos de um sistema termodinâmico, ambos contribuindo para a evolução do estudo da Termodinâmica no seu percurso de associação à Estatística. Neste domínio o conceito de **entropia** será entendido como uma medida da **incerteza** associada aos estados microscópicos que permanecem após a avaliação das propriedades macroscópicas.

Esta evolução do pensamento científico torna-se particularmente evidente quando se observa a evolução cronológica do modelo atômico (figuras seguintes):

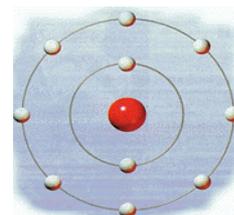
1803 **Modelo atômico de Dalton** – partículas pequenas indivisíveis e indestrutíveis.



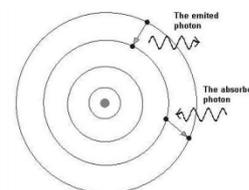
1897 **Modelo atômico de Thomson** – partículas negativas (elétrões) mais pequenas que os átomos. Modelo: esfera com carga elétrica positiva e elétrões dispersos de modo que a carga total fosse nula.



1911 **Modelo atômico de Rutherford** – a maior parte do átomo é espaço vazio, encontrando-se a carga positiva (protões) concentrada no núcleo (contendo a maior parte da massa). Os elétrões gravitam em torno do núcleo.



1913 **Modelo atômico de Bohr** – Modelo em que os elétrões ocupam níveis de energia. No estado fundamental os elétrões possuem os níveis masi baixos de energia.



1927 - Heisenberg associou distribuições de probabilidade à descrição da localização dos elétrões, conduzindo à ideia de “nuvem electrónica”.

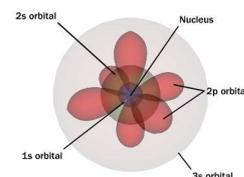


Figura 1 – Evolução do modelo atômico

Encontrando-se também aqui a utilização da **incerteza** no célebre **princípio de Incerteza de Heisenberg** que determina a impossibilidade de se efetuar a medição com exatidão, em simultâneo, da posição e da velocidade de uma partícula atômica. Neste princípio encontrar-se-á, de alguma forma, um argumento válido para a Metrologia (Ciência da Medição) que consiste em considerar que a medição, ao perturbar o fenómeno observado, impossibilita a obtenção de resultados exatos.

Como afirmaria posteriormente Bohr [1], este princípio aplicado num contexto mais vasto da Mecânica Quântica, contrapõe às bases do pensamento determinístico da causalidade, onde se admite que os fenómenos naturais se explicam por uma relação entre a causa e o efeito por uma abordagem estatística e de probabilidades como base para suportar a capacidade de previsão admitindo-se uma margem de incerteza.

Esta revolução no pensamento científico não é pacífica, havendo outros vultos da Ciência, com destaque para Einstein, que a contestaram e se mantiveram fieis à herança newtoniana originando um diferendo entre correntes de pensamento científico distintas que se verifica ainda existir na atualidade.

Duas afirmações ilustram estas duas visões opostas uma defendendo a causalidade² e outra a fundamentação estocástica [2]:

“I will never believe that God plays dice with the universe.”

Albert Einstein

“The conception of chance enters in the very first steps of scientific activity in virtue of the fact that no observation is absolutely correct. I think chance is a more fundamental conception than causality; for whether in a concrete case, a cause-effect relation holds or not can only be judged by applying the laws of chance to the observation.”

Max Born

A preocupação emergente na década de 40 com a problemática associada à transmissão de mensagens e dos conceitos associados a esse processo, suscitou o desenvolvimento de estudos que tiveram como resultado a introdução dos fundamentos da **Teoria da Informação**, de que Shannon foi precursor.

Nestes estudos, re-emerge a ideia de incerteza como elemento inserido no formalismo teórico de suporte matemático que pretende contribuir para a compreensão dos fenómenos de transmissão de informação por sistemas de comunicações. Shannon (1948) encontra uma interpretação onde esta componente se inclui, associando-a a uma ideia fundamental: *o que é importante numa mensagem que se recebe é a alteração de incerteza que existia antes de receber a mensagem.*

A relação estabelecida entre a informação e a incerteza assume um papel central na explicação, como admitem os autores Peixoto e Rodrigues [3] no texto que se transcreve “... a nossa expectativa sobre a realização de um acontecimento futuro está

² Correspondência trocada entre Albert Einstein e Niels Bohr

associada a um certo grau de incerteza, ou a uma falta de informação . . . O efeito da mensagem depende, portanto, do nosso estado de conhecimento em relação a um dado acontecimento. Logo, o conteúdo de informação recebido é, portanto, dado pelo decréscimo da falta de informação, isto é, pela diferença entre a incerteza que existia antes de receber a mensagem e a incerteza que resta depois de receber a mensagem”.

Refira-se que esta associação promovida por Shannon resulta da sua interpretação (por sugestão de von Neumann) de semelhança do conceito com o de “entropia” – “desordem” – com o de “incerteza” – representando a “falta de informação”, caracterizando um sistema com elevada entropia como correspondendo a um sistema do qual se possui pouca informação.

No quadro dessa analogia estabelece-se, igualmente, uma lei de conservação aplicada às duas quantidades (*incerteza, H*, e *informação I*), bem como, considerar-se que existem estados de *informação* máxima, I_{\max} , e de *incerteza* máxima, H_{\max} .

2. A Incerteza Associada à Medição

A transição de uma perspectiva determinística da medição para uma perspectiva probabilística ocorreu na Metrologia com a mesma naturalidade observada noutros ramos da Ciência.

O desenvolvimento tecnológico e industrial do final do Século XIX, permitiu um crescente interesse no estudo dos fundamentos e nos conceitos da medição, entendendo-se que esses estudos poderiam beneficiar o rigor associado à atividade experimental, suporte determinante para a investigação científica. Esse interesse foi promovido por diversas figuras de relevo da Ciência moderna que contribuíram para o enriquecimento e consolidação deste ramo da Ciência.

Encontram-se neste processo H. Von Helmholtz que, em 1887, publicava textos visando estruturar um enquadramento epistemológico da medição, J. Hölder, que publica em 1901 um estudo no qual apresenta uma abordagem axiomática da medição, N. Campbell, que edita em 1920 “*Physics. The Elements*”, onde se apresenta o conceito representacional como elemento de base da construção filosófica da medição, a que se seguiram Stevens [1946, 1951 e 1959], Torgerson [1958], Tarski [1954], Suppes e Zinnes [1965], Pfanzagl [1968] e Krantz [1971], tratando questões como a formulação axiomática, os fundamentos e a Teoria Representacional da medição que se aceita atualmente como o suporte do Formalismo da medição, apoiado nos trabalhos percursos de Leaning, Finkelstein e Sydenham, os quais, a partir dos anos 70, estabeleceram as bases da Teoria e da Filosofia da Medição.

A Teoria Representacional da medição, apresentada em esquema na Figura 2, contém os elementos de base associados à relação que se estabelece num processo de medição onde, em regra, se faz corresponder a determinados estados físicos (qualitativos) representações numéricas (quantitativas) equivalentes, sendo essa representação formal apoiada em quatro condições:

- a) sistema relacional empírico, $\mathcal{D} = \langle Q, \mathcal{R} \rangle$;

- b) sistema relacional numérico, $\mathcal{N} = \langle N, \mathcal{P} \rangle$;
- c) condição de representação, $M : Q \rightarrow N$ com $F : \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{P}$;
- d) condição de unicidade (imposição da representação em escalas de medição distintas da mesma grandeza possuírem uma correspondência unívoca para cada estado dessa grandeza).

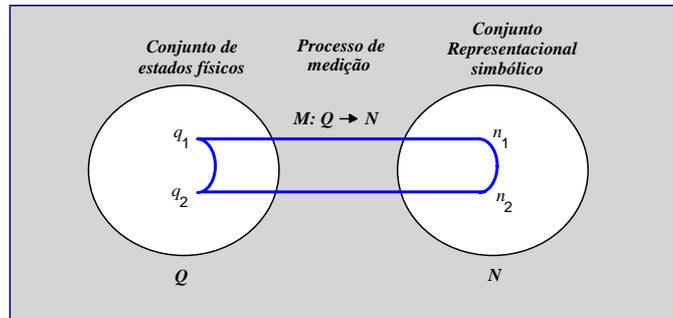


Figura 2 – Esquema associado à Teoria Representacional da medição

A transição da perspectiva determinística para a perspectiva probabilística ocorre pela introdução, em 1979 por Leaning e Finkelstein [2], de uma quinta condição designada por “incerteza”, representada por um sistema relacional probabilístico.

Esta transição na interpretação do processo de medição corresponde ao entendimento de que a sua representação centrada no erro como diferença entre o valor verdadeiro da grandeza e o valor observado (Fig. 3) se enquadra apenas num plano conceptual (ideal e inatingível),

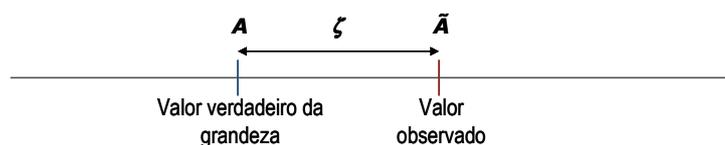


Figura 3 – Representação conceptual da medição

enquanto que a representação real (fig. 4) interpreta-se entendendo que quer o valor convencional da grandeza quer o valor observado são representados por funções de distribuição de probabilidade, de cuja comparação resulta um desvio sistemático associado à diferença entre os valores mais prováveis (tipicamente, os valores médios) e uma incerteza associados ao conjunto de desvios de natureza aleatória.

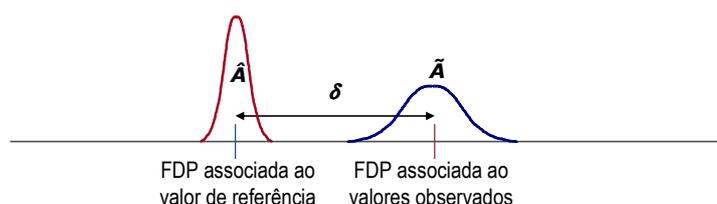


Figura 4 – Representação probabilística da medição

Neste enquadramento, definem-se os Postulados da medição, conforme são apresentados por Rabinovich [3]:

- O valor verdadeiro da grandeza mensurável existe.
- O valor verdadeiro da grandeza mensurável é constante.
- O valor verdadeiro da grandeza mensurável não se pode determinar.

A introdução deste formalismo associado à medição tem como consequência a redefinição do que se entende como **resultado da medição**, assumindo que o mesmo deverá ser constituído e expresso por duas componentes:

- a estimativa da mensuranda corrigida de acordo com as componentes sistemáticas do erro que foram observadas;
- a incerteza de medição que se associa a essa estimativa, traduzindo o conjunto de componentes aleatórias do erro que a afetam.

A sua expressão deverá ter a forma,

$$(\hat{y} \pm U_{95}(\hat{y})) \cdot [\text{unidade de } Y]$$

onde se faz notar que a indicação da incerteza de medição deverá corresponder, em regra, a um intervalo de confiança (da distribuição de probabilidade) de 95% e que essa indicação deverá ser associada a uma unidade (sempre que possível, do SI).

3. Princípio e Métodos de Avaliação de Incertezas de Medição

No recente enquadramento probabilístico da medição considera-se de particular importância a quantificação da incerteza de medição como elemento chave para a expressão da qualidade da medição. Neste contexto, assumiu relevância a necessidade de se dispor de métodos simultaneamente eficazes e amigáveis que permitissem a difusão deste conceito.

Tradicionalmente, era conhecida uma via para resolver a questão da propagação de incertezas de medição, entendendo que essa propagação de funções de distribuição de probabilidade se traduzia num problema genérico de convolução de funções tratável seguindo uma abordagem matemática convencional [4].

Contudo, esta abordagem revela um elevado grau de complexidade quando se observa o número e a variedade de funções de distribuição de probabilidade associadas a fontes de incerteza a considerar num processo de medição.

Atendendo a esta situação, a necessidade de se desenvolver um método alternativo para a avaliação de incertezas de medição é apresentado³ em 1977 ao

³ De acordo com a ata da primeira reunião do *WG on the Statement of Uncertainties* do CIPM de outubro de 1980, o assunto foi apresentado em agosto de 1977 pelo Físico Dr. Ernest Ambler do NBS (National Bureau of Standards, E.U.A.).

Comité International des Poids et Mesures (CIPM) e posteriormente ao BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) que viria a apresentar uma recomendação. Em 1979 foram analisadas as respostas que apontavam a necessidade de se elaborar um documento reconhecido internacionalmente, que permitisse estabelecer um procedimento capaz de estabelecer a forma de expressão da incerteza de medição e, também, de permitir combinar as componentes individuais de incertezas de modo a se determinar uma incerteza de medição total.

O BIPM estabeleceu, então, o propósito de se criar um *procedimento uniforme e aceite universalmente visando a especificação da incerteza*, tendo este objetivo sido apresentado a um conjunto de 11 peritos de laboratórios primários nacionais. Este Grupo de Trabalho da Declaração das Incertezas (*Working Group on the Statement of Uncertainties*) elaborou um documento apresentado em 1980 e designado por INC-1.

Neste documento, verifica-se a percepção, já existente na época, da necessidade de atribuir incertezas a dados obtidos por via experimental e de estabelecer um procedimento aceite internacionalmente que permitisse encontrar critérios de comparação e a definição objetiva de conceitos aplicados à medição.

Do desenvolvimento dos trabalhos que se sucederam criaram-se as condições para que se desenvolvesse um documento guia sobre este assunto, denominado "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" [5] (abreviadamente designado por ISO-GUM) publicado em 1993³. Em particular, refira-se que a concretização do ISO-GUM resultou da actividade do Grupo de Trabalho ISO/TAG 4 (ISO Technical Advisory Group on Metrology).

O método apresentado parte de se considerar uma relação funcional que determina uma grandeza de saída, y , a partir de N grandezas de entrada, X_i , com a forma:

$$y = f(x_1, \dots, x_N),$$

à qual se aplica o desenvolvimento em série de Taylor de 1ª ordem,

$$y = f(\mu_1, \dots, \mu_N) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot (x_i - \mu_i) + r_2(x_i).$$

A reorganização desta relação na forma seguinte,

$$y - \mu_y \approx \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot (x_i - \mu_i),$$

Permite estabelecer uma ponte com a Estatística pela aplicação do operador *esperança* (E), o qual, elevado ao quadrado, permite obter o estimador *variância* associado à grandeza de saída,

³ Documento revisto e re-editado pela ISO em 1995, com o patrocínio de 7 das principais organizações internacionais reguladoras de assuntos de Metrologia (BIPM – Bureau International des Poids et Mesures, IEC – International Electrotechnical Commission, IFCC – International Federation of Clinical Chemistry, ISO – International Organization for Standardization, IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAP – International Union of Pure and Applied Physics and OIML – International Organization of Legal Metrology).

$$\hat{\sigma}_y^2 = E[(y - \mu_y)^2] \approx E\left[\left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \cdot (x_i - \mu_i)\right)^2\right],$$

obtendo-se, finalmente, a conhecida Lei de Propagação de Incertezas:

$$s^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \cdot s_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) \cdot s_{ij}.$$

A facilidade de aplicação desta expressão a um número muito significativo de processos de medição foi um fator determinante para a rápida disseminação do conceito de incerteza e da sua vasta aplicação nos mais diferentes domínios. Sendo ainda hoje, seguramente, o método mais vulgar de avaliação de incertezas de medição.

Esta visibilidade contribuiu, também, para a evolução dos métodos de avaliação de incerteza, devido à rápida percepção de que, nalguns contextos particulares, esta aproximação não correspondia à realização de estimativas adequadas da incerteza de medição. As razões para esse inadaptação a alguns processos de medição estão associados aos pressupostos do próprio método e à natureza dos modelos matemáticos envolvidos, podendo destacar-se:

- a necessidade do modelo matemático ser diferenciável;
- tratar-se de uma aproximação linear (de primeira ordem) decorrente do desenvolvimento em série de Taylor de 1ª ordem⁴ sendo aplicável adequadamente como aproximação apenas a modelos matemáticos cuja não linearidade não seja demasiado significativa;
- partir do pressuposto de normalidade da distribuição de probabilidade da grandeza de saída, assumindo a sua simetria;
- ser aplicável a relações onde existe apenas uma grandeza de saída.

A constatação de algumas destas fragilidades motivou o estudo de métodos alternativos a partir de finais da década de 1990, tendo surgido em 1997 um primeiro artigo de Weise e Zhang [6] apontando a utilização do método de Monte Carlo como uma alternativa válida para a avaliação de incertezas de medição.

Desde então, têm-se sucedido os estudos procurando consolidar o conhecimento deste tipo de métodos e o desenvolvimento de outras alternativas, sendo uma terceira via, reconhecida mais recentemente, a aplicação da inferência Bayesiana.

A crescente percepção da diversidade de condicionalismos associados aos modelos matemáticos descritivos de processos de medição tem sido preponderante no desenvolvimento de estudos que visam apresentar soluções dedicadas, havendo já um acervo significativo de abordagens devidamente documentadas relativamente a

⁴ O ISO-GUM apresenta uma formulação complementar de 2ª ordem para modelos matemáticos não lineares, embora aumentando significativamente o grau de complexidade da formulação.

algumas das matérias de interesse, destacando-se nestas os suplementos guia do ISO-GUM, publicados ou em elaboração pelo BIPM:

- *Evaluation of measurement data – An introduction to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" and related documents*, JCGM 104:2009.
- *Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method* JCGM 101:2008.
- *Evaluation of measurement data – Supplement 2 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Extension to any number of output quantities* JCGM 102:2011.
- *Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment* JCGM 106:2012.
- *Evaluation of measurement data – Concepts and basic principles*.
- *Evaluation of measurement data – Supplement 3 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Modelling*.
- *Evaluation of measurement data – Applications of the least-squares method*.

4. Notas Finais

Na abordagem de avaliação de incertezas de medição identificam-se duas fases distintas (Fig. 5): a fase de experimentação e formulação e a fase de propagação de distribuições de probabilidade e análise de resultados.

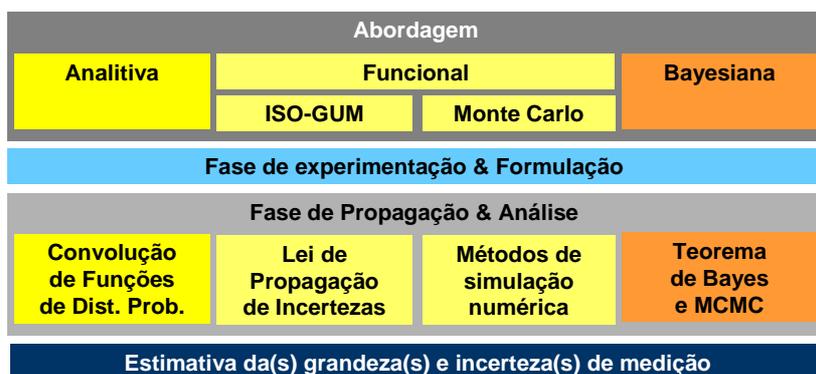


Figura 5 – Métodos de avaliação da incerteza da medição

A primeira fase envolve o estabelecimento do modelo matemático associado ao processo de medição, a realização experimental e a definição de fontes de incerteza e sua quantificação. Esta fase é comum a todas as abordagens de avaliação de incertezas de medição.

A segunda fase de propagação e análise encontra-se associada aos diferentes métodos de avaliação de incertezas mencionados, os quais devem ser aplicados consoante a natureza do modelo matemático.

A contribuição desta segunda fase é relevante essencialmente na perspetiva de reduzir eventuais enviesamentos dos resultados da medição devido ao método de cálculo, sendo a contribuição da primeira fase fundamental para a qualidade do processo de avaliação de incertezas de medição, uma vez que nela reside o fator determinante da qualidade dessa avaliação: a qualidade do modelo matemático adoptado e a caracterização metrológica apropriada das suas grandezas de entrada.

Quanto à importância da incerteza da medição no contexto actual, refira-se que esta traduz um factor de confiança intrínseco à medição. Contudo, no contexto particular da avaliação de conformidade ela assume já hoje uma importância central.

A avaliação da conformidade tem uma importância elevada na economia (nos contextos industrial, da metrologia legal, da acreditação de laboratórios, da certificação de produtos, da segurança, da saúde e da protecção ambiental, entre outros), centrando-se num processo de avaliação que, em regra, resulta da comparação de requisitos estabelecidos em tolerâncias (intervalos de conformidade) e valores observados de medições, ilustrado na figura seguinte.

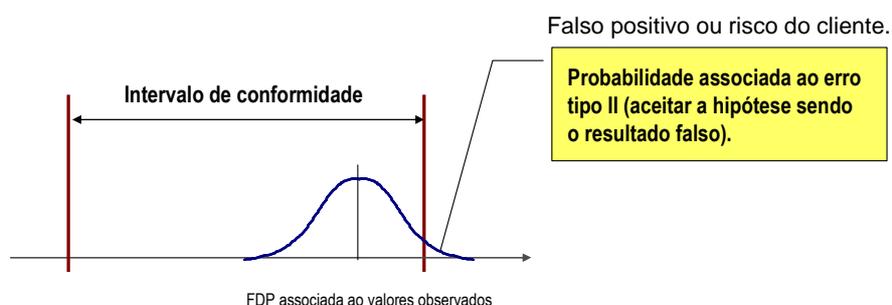


Figura 6 – Comparação de uma distribuição de probabilidade de valores observados de uma grandeza genérica e um intervalo de conformidade

A decisão que decorre de um processo de avaliação de conformidade depende, por isso, da informação que a incerteza de medição fornece e, simultaneamente, constitui o elemento do resultado de informação que permite quantificar, nessa avaliação, o “erro tipo II” (que corresponde à aceitação da hipótese sendo o resultado falso) associado ao risco do cliente.

A evolução dos conceitos e dos métodos associados à avaliação da incerteza da medição tem tido, nos anos mais recentes, um papel essencial na disseminação dos princípios da medição, a compreensão da sua importância para a Economia e para a Sociedade e, nesse sentido, tem desempenhado um papel relevante na consolidação da Metrologia como Ciência da medição e das suas aplicações.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Bohr, N. – *Sobre a Constituição de Átomos e Moléculas*. 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian (Trad. de Egídio Namorado) do original “On the Constitution of Atoms and Molecules”, 1963, Munksgaard International Booksellers and Publishers, Ltd., Copenhagen (Denmark).
- [2] Born, M, Blin-Stoyle, R. J. and Radcliffe, J. M. – *Física Atómica*. 4ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian (Trad. de Egídio Namorado) do original “Atomic Physics”, 8th Ed., 1969, Blackie & Son Ltd., London – Glasgow (UK).

- [3] Peixoto, J. P. e Rodrigues, F. C. (1991) – *Sistemas, Entropia, Coesão*. Discórdia Editores. Lisboa (Portugal).
- [4] Dietrich, C. F. (1991) – *Uncertainty, Calibration and Probability*, 2nd Ed. Adam Hilger (UK).
- [5] JCGM. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008.
- [6] Weise, K and Zhang, H. – Uncertainty Treatment in Monte Carlo Simulation. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1997, **30**, 5971-5980.

A METROLOGIA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES NA INDUSTRIA METALURGICA

Carlos Oliveira, Luís Portugal, Isabel Paiva, Mário Reis, Carlos Cruz e Romão Trindade

Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear

RESUMO

Nos últimos anos a comunidade internacional tem aumentado o controlo e a segurança das fontes radioactivas em particular as que apresentam maiores riscos para a saúde. No entanto, estas fontes assim como materiais contaminados podem ser ainda inadvertidamente incorporadas em sucatas metálicas. A utilização involuntária desta sucata pelas siderurgias como matéria-prima, na produção de aço, pode ter consequências graves a nível ambiental e económico, tal como foi demonstrado aquando do acidente resultante da fusão de uma fonte de ^{137}Cs , na siderúrgica Acerinox, em Algeciras, Espanha, em 1998. Uma das consequências mais visíveis deste acidente foram as várias toneladas de resíduos radioactivos que daí resultaram e que levaram a comunidade internacional a adoptar medidas mais severas na monitorização das cargas de sucata à entrada das siderurgias, nomeadamente através da instalação de pórticos para detecção de substâncias radioactivas. Posteriormente, assistiu-se à extensão destas medidas aos parques de sucata. No entanto, a detecção da radiação nos pórticos não é totalmente segura, pois a blindagem da fonte pelo seu próprio invólucro ou pela restante carga de sucata, pode tornar difícil ou mesmo impedir a sua detecção. Por isso, é necessário um controlo adicional realizado, *a posteriori*, para garantir e certificar a ausência de contaminantes radioactivos nos aços produzidos, nas escórias e nos fumos/poeiras. Com o propósito de estudar o que é actualmente feito nesta área e propor novas metodologias e procedimentos mais eficazes, o IST/ITN participa no projecto EMRPⁱ "Ionizing Radiation Metrology for Metallurgical Industry" que se iniciou em Dezembro de 2011 e tem uma duração de 3 anos. Além do IST/ITN participam outras 14 instituições europeias.

1. INTRODUÇÃO

A reciclagem de metais tem vindo a tornar-se uma actividade industrial cada vez mais importante.

Anualmente são consumidas 500 milhões de toneladas de sucatas a nível mundial, representando cerca de 70% da matéria-prima usada para a produção de aço. Em Portugal, este valor é estimado em cerca de 1 milhão de toneladas de sucata por ano recicladas nas duas siderurgias existentes.

Apesar da maior sensibilização da indústria de reciclagem e do aumento do controlo sobre as sucatas metálicas e produtos acabados, foi reportada, em Setembro de 2011, a fusão de uma fonte de ^{137}Cs numa siderurgia na Bélgica, que teve de ser temporariamente encerrada para descontaminação. Em Fevereiro de 2012 ocorreu um incidente semelhante, numa siderurgia Finlandesa, mas desta vez envolvendo uma fonte de ^{241}Am . Nos últimos 6 meses foram ainda reportados vários casos de detecção de produtos acabados em aço contaminados com ^{60}Co , nomeadamente peças para automóveis, material e utensílios de cozinha, entre outros.



Figura 1 – Sucata metálica.

Existe, no Reino Unido, desde 1996, uma base de dados internacional, gerida pela Health Protection Agency, e denominada *Ionising Radiation Incident Database*, IRID, especificamente concebida para registar os acidentes e incidentes radiológicos envolvendo situações de exposição ocupacional, real ou potencial. Esta base de dados tem sido fundamental pois, permite, por um lado, a identificação e a classificação do tipo de acidentes/incidentes que ocorrem com fontes seladas e sucatas metálicas, permitindo estabelecer relações causas/ocorrência, e, por outro, informar o público de forma rápida e eficaz sobre acidentes ocorridos com fusão de fontes ou outros. Na IRID, foram já identificados vários casos de detecção de radioactividade em carregamentos de sucata no Reino Unido, ao longo dos anos, envolvendo ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{238}U e ^{226}Ra [3].

Ao longo dos anos, a União Europeia tem envidado esforços no sentido de que todos os Estados-membros desenvolvam bases de dados compatíveis entre eles, de modo a rapidamente se disseminar a informação de ocorrências, do modo como foram detectadas e da fiabilidade dos sistemas de detecção. Este aspecto tem também em conta o aumento do transporte transfronteiriço (por terra e por mar) de sucatas metálicas nas últimas décadas.

A nível nacional não foi até ao momento reportado qualquer acidente nas duas siderurgias existentes no país. No entanto, entre 2000 e 2011 ocorreram 119 detecções de materiais radioactivos ou contaminados em pórtilos à entrada das siderurgias nacionais e parques de sucata. A maioria destes materiais é constituída por equipamentos com matérias radioactivas incorporadas (para-raios, detectores de fumo, dispositivos luminescentes, entre outros) e sucatas contaminadas com matérias radioactivas naturais, internacionalmente designados por NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials). Os NORM representam cerca de 80% das detecções registadas e são maioritariamente materiais refractários e tubagens industriais com depósitos de NORM.



Figura 2 - Pórticos para detecção de substâncias radioactivas em camiões.

No entanto, a maior preocupação vai para a detecção de fontes radioactivas seladas que têm o potencial de provocar impactes mais significativos na saúde dos trabalhadores e no ambiente. Tem sido este tipo de fontes que está na origem dos acidentes mais graves. Em Portugal já foram detectadas algumas destas fontes à entrada das siderurgias.

2. OBJECTIVOS DO PROJECTO

O facto da detecção de materiais radioactivos, nos pórticos instalados nas siderurgias, não ser completamente segura levou a que as mesmas implementassem métodos de monitorização da radioactividade *a posteriori*, nomeadamente em amostras do aço produzido, para garantir e certificar a ausência de contaminantes radioactivos. No entanto, essa monitorização não tem o nível adequado de rastreabilidade.

Os subprodutos do processo de fabrico do aço, as escórias e as poeiras, são também eles reaproveitados como matérias-primas para outras indústrias e actividades. Assim sendo, é também importante fazer o controlo do conteúdo radioactivo desses materiais. Tal como para o aço, esta monitorização deverá ser feita com exactidão e seguir procedimentos rastreáveis ao SI.

Neste âmbito, o conhecimento rigoroso do teor radioactivo dos materiais é também fundamental para a decisão sobre o destino a dar a esses materiais. Existem valores de actividade específica, estabelecidos internacionalmente, que permitem decidir da utilização ou não dos materiais contaminados em função do seu impacte na saúde pública e no ambiente

Estão instalados actualmente nas siderurgias, na Europa, vários sistemas comerciais de detecção gama para monitorar o aço e os seus subprodutos. Esses sistemas

apresentam, no entanto, diferenças tanto ao nível da geometria de medição como nos níveis de sensibilidade. Não existem, para esses sistemas, materiais de referência específicos ou padrões de calibração de modo a assegurar a rastreabilidade das medidas ao SI.

Para dificultar estas questões existem, além disso, diferenças entre as normas e regulamentações nacionais dos diferentes Estados- membros da UE, nas questões de monitorização da radioactividade. A consequência disto é que os resultados dessa monitorização obtidos pelas diferentes siderurgias não podem ser comparados o que pode levar a disputas comerciais. Torna-se por isso importante produzir um padrão europeu que possa ser usado por todos os países da UE. A necessidade desta harmonização foi o tema de alguns relatórios e recomendações [5] e regulamentações da UE [6].

O projecto EMRP "Ionizing Radiation Metrology for Metallurgical Industry" abordará estas questões e propõe-se desenvolver materiais de referência, amostras padrão para calibração dos sistemas de medição e procedimentos de medição no sentido de proporcionar rastreabilidade ao SI da radioactividade eventualmente presente nas sucatas, no aço e nas escórias e poeiras. Além disso o projecto induzirá a produção de Normas europeias que poderão ser usadas pelas siderurgias na Europa, evitando ou contribuindo para a redução de disputas no comércio do aço.

Em resumo, o projecto pretende atingir os seguintes objectivos:

- Criação de métodos de medição rastreáveis, optimizados para o controlo de sucatas, aços, escórias e poeiras de acordo com a UE, regulamentações nacionais e AIEAⁱⁱ.
- Desenvolvimento de fontes padrão de referência para aço e escória com:
 - Radioisótopos contaminantes mais frequentes ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{192}Ir e ^{226}Ra ;
 - Diferentes composições do aço, diversos tipos de escórias e poeiras;
 - Diferentes geometrias de acordo com as sondas usadas nas siderurgias para retirar amostras para as medições quase em contínuo.
- Caracterização das fontes de referência recorrendo a métodos experimentais e de simulação de Monte Carlo e a comparações inter-laboratoriais.
- Optimização dos dispositivos experimentais baseados em sistemas de espectrometria com detectores do tipo cintilador plástico, detectores que utilizam um cristal cintilador, geralmente iodeto de sódio activado com tálio NaI(Tl), germânio híper-puro, ou outros.

Do projecto deverão ainda surgir procedimentos técnicos para o controlo da sucata e calibração dos sistemas de medição.

Como primeiro passo do projecto foi elaborado um questionário distribuído às siderurgias nos países membros do projecto no sentido de se obter uma caracterização da situação actualmente existente. Será a partir da análise dos dados

recolhidos que o projecto se irá desenvolver no sentido de conseguir atingir os objectivos acima mencionados.

Espera-se que o impacte deste projecto na indústria metalúrgica ocorra a vários níveis. Desde logo na própria industria disponibilizando métodos de medição mais exactos e rastreáveis; na normalização, desenvolvendo procedimentos técnicos, materiais de referência certificados e normas internacionais tecnicamente harmonizadas para a certificação do aço; na redução dos riscos de exposição a radiações ionizantes com tudo o que isso significa em termo dos cuidados de saúde da população; na redução dos riscos de contaminação ambiental e, finalmente, na redução de custos adicionais originados pelas disputas devido a certificados inconsistentes entre companhias diferentes.

3. CONCLUSÕES

Com o propósito de alcançar os objectivos mencionados, o IST/ITN, participa no projecto EMRP “MetroMetal” “Ionizing Radiation Metrology for Metallurgical Industry” que se iniciou em Dezembro de 2011 e tem uma duração de 3 anos. Além do IST/ITN participam outras 14 instituições europeias, CEA-LIST/LNHB (França), ENEA (Itália), BEV/PTP (Áustria), SMU (Eslováquia), STUK (Finlândia), CMI (República Checa), PTB (Alemanha), CMI (República Checa), IJS (Eslovénia) e JRC (Comissão Europeia), IFIN-HH (Roménia), MKEH (Hungria), POLATOM (Polónia) e CIEMAT (Espanha) que tem a coordenação do projecto. Participam também no projecto como colaboradores reguladores, siderurgias e organizações responsáveis pela gestão de resíduos nos diferentes países.

REFERÊNCIAS

- [1] Consejo de Seguridad Nuclear, *Meltdown of a source of cesium-137 at Acerinox Plant (Algeciras)*, Madrid, 1998
- [2] International Atomic Energy Agency, *The radiological accident in Goiânia*, Vienna, 1988
- [3] International Atomic Energy Agency, *The radiological accident in Istanbul*, Vienna, 2000
- [4] Spanish Protocol for Collaboration on the Radiation Monitoring of Metallic Materials
- [5] Council Regulation (EU) NO. 333/2011 - *Establishing criteria determining when certain types of scrap metal cease to be waste under Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council*
- [6] Relatório da Comissão Económica da Nações Unidas para a Europa, *Recommendations on monitoring and response procedures for radioactive scrap metal*, 2006.

ⁱ European Metrology Research Program

ⁱⁱ Agência Internacional de Energia Atómica

VIABILIDADE TÉCNICA E IMPACTO ECONÓMICO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO BOOTSTRAP EM ESTUDOS DE REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Álvaro Silva Ribeiro, Luís Lages Martins

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, IP

RESUMO

A repetibilidade e a reprodutibilidade são duas características metrológicas que, frequentemente, constituem relevantes contribuições para a incerteza de medição associada aos resultados de ensaios laboratoriais realizados em contexto industrial e técnico-científico. A sua quantificação permite uma análise diferenciada e combinada do efeito que os principais fatores intervenientes no processo de medição (designadamente, a instrumentação, o método e o operador) têm na qualidade dos resultados, promovendo a melhoria da qualidade dos processos laboratoriais e industriais e, por essa via, constituir uma ferramenta de apoio para a garantia da qualidade de produtos e serviços.

Numa fase inicial, a presente comunicação pretende clarificar a definição destes dois conceitos [1] abordando-se, em seguida, o dimensionamento de ensaios laboratoriais de repetibilidade e reprodutibilidade, comparando a aplicação de métodos estatísticos clássicos (por exemplo, o método ANOVA) [2,3] com a exploração do método de simulação numérica Bootstrap [4], procurando avaliar a capacidade destes métodos para garantir resultados com elevado nível de confiança e para reduzir os custos económicos para os laboratórios decorrentes da necessidade de se promover este tipo de ensaios.

A aplicação dos métodos acima mencionados é exemplificada em ensaios laboratoriais de medição dimensional sendo efetuada uma comparação de resultados experimentais, suportando a discussão da aplicação da abordagem alternativa constituída pela utilização de método de simulação numérica neste e noutros contextos onde a informação resulta essencialmente das amostras experimentais, como é o caso dos ensaios de comparação interlaboratorial.

1. Introdução

De acordo com o VIM [1], ambos os conceitos de repetibilidade e reprodutibilidade estão relacionados com o conceito de *fidelidade da medição*, isto é, a *aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas do mesmo objeto*¹ *ou objetos semelhantes em condições especificadas*. No caso da repetibilidade, a condição de medição especificada estipula o recurso ao mesmo procedimento, operador, sistema de medição, condições operativas e localização para o conjunto das medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares, efetuadas num reduzido espaço de tempo. Por sua vez, a condição de medição associada à reprodutibilidade da medição inclui diferentes locais, operadores e sistemas de medição aplicados na concretização das medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares.

Estes dois conceitos metrológicos possuem um significativo potencial de aplicação enquanto ferramentas de apoio técnico à caracterização e avaliação de

¹ Entenda-se materialização física ou fenómeno observável.

desempenho na realização de ensaios laboratoriais em contexto industrial e técnico-científico. A sua quantificação pode permitir a identificação de fatores de influência relevantes para a qualidade dos resultados obtidos e a avaliação do efeito de ações de melhoria desenvolvidas no âmbito de políticas de controlo de qualidade.

É reconhecido que, no âmbito dos sistemas de gestão (da qualidade), o conhecimento da repetibilidade e da reprodutibilidade das medições pode contribuir significativamente para uma análise rigorosa dos resultados obtidos em ensaios de aptidão de operadores e programas de comparação interlaboratorial. Em particular, a dispersão de valores obtidos pela realização de medições repetidas pode identificar desvios sistemáticos, criando condições para a sua correção e para quantificar as contribuições associadas a estas componentes de incerteza que devem ser incorporadas no respetivo balanço de incertezas de medição.

Sendo inquestionável a importância destes estudos de repetibilidade e reprodutibilidade no contexto da qualidade, a sua realização apresenta implicações económicas para a entidade que os realiza, nomeadamente, no que respeita à ocupação de equipamentos, recursos humanos, técnicos e de energia. Justifica-se, por isso, analisar as formas de equilíbrio entre os custos inerentes à sua realização e o resultado traduzido no conhecimento das contribuições para a incerteza, sendo o elemento chave desta análise o dimensionamento deste tipo de ensaios.

Tendo em consideração que a base destes estudos é necessariamente experimental, devendo fornecer informação convenientemente robusta e fiável e representar, no contexto da reprodutibilidade, todos os fatores (instrumentação, método, operador, local, etc.) que podem afetar a medição, a avaliação comparativa terá que ser concretizada relativamente aos processos de análise de dados que permitem constituir a informação.

Nesta linha, o presente estudo tem como suporte o conhecimento das abordagens clássicas, os métodos estatísticos convencionais com recurso a cartas de controle e o método ANOVA como vias para obter estimativas da repetibilidade e reprodutibilidade em ensaios laboratoriais, sendo a principal motivação do estudo avaliar a viabilidade técnica do recurso ao método Bootstrap, constituindo esta abordagem uma alternativa aos métodos mencionados.

O interesse por este método numérico justifica-se pelo seu desempenho adequado na determinação de estatísticas de interesse (neste caso, a repetibilidade e a reprodutibilidade) e respetivas incertezas de medição, em circunstâncias em que as amostras que o suportam são de reduzida dimensão por oposição aos métodos estatísticos convencionais, onde a redução dos valores de incerteza de medição das estimativas de repetibilidade e reprodutibilidade encontra-se frequentemente associada ao incremento do número de ensaios realizados, que pode ser elevado, com impacto direto nos custos associados à sua concretização.

Esta motivação prende-se com o facto de que a aplicação do método Bootstrap considera-se particularmente adequada a casos em que a dispersão de valores atribuídos à mensuranda não é necessariamente da família paramétrica de distribuições gaussianas, sendo este um pressuposto que sustenta os fundamentos da aplicação dos métodos estatísticos convencionais mencionados.

Na perspectiva económica, um objetivo a atingir consistiu em avaliar a hipótese de se recorrer a um número de ensaios inferior ao que é habitualmente necessário para a obtenção de dados consistentes aplicáveis pelos métodos estatísticos convencionais, procurando garantir o mesmo nível de confiança dos resultados obtidos. O programa experimental concebido para este efeito consistiu na realização de medições dimensionais de um bloco-padrão com recurso a dois métodos de medição (sistema de medição unidimensional por contacto e sistema ótico de medição dimensional sem contacto) e dois operadores distintos.

2. Métodos para determinação da repetibilidade e reprodutibilidade

2.1 Método clássico de análise da capacidade de processos de medição

Nos processos de medição em meio laboratorial e industrial, a dispersão de valores obtida resulta de uma diversidade de fatores de influência, por vezes indissociáveis, sendo extenso e dispendioso efetuar experiências que possibilitem a avaliação individualizada dos efeitos associados a cada um deles. Esta realidade potenciou a importância do que se designa por “desenho de experiências” que consiste na definição de uma matriz cruzada de experiências adequada à identificação e quantificação dos efeitos destas no resultado da medição, caracterizando dessa forma a sua capacidade.

Esta abordagem de controlo estatístico de processos estabelece como regra que a variabilidade total de um processo (de produção) resulta de duas contribuições essenciais – o produto e o instrumento de medição – admitindo-se que a componente do instrumento de medição tem duas contribuições para a sua variabilidade – a repetibilidade e a reprodutibilidade – assumindo estas uma relevância determinante para a quantificação da variabilidade total.

São conhecidas diversas abordagens de tratamento dos dados experimentais no contexto da análise suportada em cartas de controlo, identificadas pelas variáveis de referência: médias e amplitudes, médias e desvios-padrão, medianas e amplitudes, valores individuais e amplitudes móveis. O método mais corrente é o que envolve as médias e amplitudes (\bar{X}, R) , cujo formulário segue o seguinte preceito:

- Definir a experiência, designadamente, equipamento, método, número de ciclos de medição, m , dimensão da amostra (peças, componentes ou medições), n , e número de operadores, r ;
- Determinar a média aritmética da amplitude de valores associada a cada operador, \bar{R} ;
- Determinar a média aritmética das médias associadas aos operadores, $\bar{\bar{X}}$;
- Determinar o fator d_2 , tabelado, conhecendo duas variáveis de entrada (m e $g = n \cdot r$); este fator visa efetuar a expansão do intervalo de confiança e corrigir a aproximação da distribuição *t-student* para a distribuição normal quando a dimensão da amostra é reduzida e, conseqüentemente, menos representativa da população;

- Determinar a repetibilidade como o quociente entre \overline{R} e o fator d_2 ;
- Determinar a variação associada à repetibilidade, VE , efetuando a expansão do resultado anterior (estimativa da repetibilidade) para um intervalo de confiança pretendido mediante multiplicação pelo respectivo fator de expansão, k_p ;
- Determinar a variação associada ao operador, VO , deduzindo a contribuição associada à repetibilidade, ou seja,

$$VO = \sqrt{k_p \left(\frac{X_{\text{dif}}}{d_2} \right)^2 - \frac{VE}{n \cdot r}} = \sqrt{k_p \left(\frac{\overline{X}_{\text{max}} - \overline{X}_{\text{min}}}{d_2} \right)^2 - \frac{VE}{n \cdot r}}; \quad (1)$$

- Determinar a reprodutibilidade como o quociente entre VO e o fator de expansão adotado, k_p .

2.2 Método ANOVA

A aplicação do método ANOVA (**AN**alysis **Of** **VA**riance) na determinação da repetibilidade e reprodutibilidade de um ensaio laboratorial é suportada no modelo estatístico linear onde y_{ijk} representa a variável aleatória associada à medição k (de um total de n repetições da medição), do objeto i (de um total de a objetos analisados) e pelo operador j (de um total de b operadores disponíveis). Segundo este modelo, cada medição realizada pode ser representada pela soma de quatro elementos: a média global, μ , o fator *objeto*, τ_i , o fator *operador*, β_j , a interação objeto/operador, $(\tau\beta)_{ij}$, e uma componente de erro aleatório, ε_{ijk} , para a qual se atribui uma distribuição normal com valor médio nulo e variância σ^2 .

Note-se que, este modelo poderia ser adaptado ao contexto da realização de ensaios interlaboratoriais mediante a substituição do fator *objeto* pelo fator *local de medição* visto que os programas experimentais definidos nesse tipo de contexto implicam, em regra, o recurso ao mesmo objeto de medição, porém, em locais distintos. Em qualquer dos casos, os fatores de influência analisados são considerados fixos, ou seja, existe um número finito de níveis que cada fator pode assumir. Este tipo de abordagem estatística – análise de variância das médias com dois fatores fixos – é suportado no cálculo de variáveis de interesse associadas às fontes de variação analisadas (objeto, operador, interação objeto/operador e erro aleatório) sendo geralmente exposta sob a forma de uma tabela idêntica à apresentada no Quadro seguinte.

Quadro 1 - Tabela ANOVA para dois fatores fixos.

Fonte de variação	Soma dos quadrados*	Graus de liberdade	Desvios quadráticos médios	Estatística de teste
Objeto	SQ_p	$a - 1$	$DQM_p = \frac{SQ_p}{a - 1}$	$F_0 = \frac{DQM_p}{DQM_e}$
Operador	SQ_o	$b - 1$	$DQM_o = \frac{SQ_o}{b - 1}$	$F_0 = \frac{DQM_o}{DQM_e}$
Interação objeto/operador	SQ_{po}	$(a - 1)(b - 1)$	$DQM_{po} = \frac{SQ_{po}}{(a - 1)(b - 1)}$	$F_0 = \frac{DQM_{po}}{DQM_e}$
Erro aleatório	SQ_e	$a \cdot b (n - 1)$	$DQM_e = \frac{SQ_e}{a \cdot b (n - 1)}$	
Total	SQ_t	$a \cdot b \cdot n - 1$		

* As fórmulas de cálculo de soma dos quadrados encontram-se em [2].

Os elementos contidos nesta tabela permitem efetuar, por um lado, testes de hipóteses do efeito do objeto, operador e interação objeto/operador mediante o conhecimento da estatística de teste F_0 , e por outro lado, asseguram também a determinação das estimativas de repetibilidade, $\hat{\sigma}_{repet}$, e reprodutibilidade, $\hat{\sigma}_{repro}$, usando as expressões

$$\hat{\sigma}_{repet} = \sqrt{\hat{\sigma}_e^2} = \sqrt{DQM_e}, \quad (2)$$

$$\hat{\sigma}_{repro} = \sqrt{\hat{\sigma}_p^2 + \hat{\sigma}_o^2 + \hat{\sigma}_{po}^2} = \sqrt{\frac{DQM_p - DQM_{po}}{b \cdot n} + \frac{DQM_o - DQM_{po}}{a \cdot n} + \frac{DQM_{po} - DQM_e}{n}}. \quad (3)$$

Para o estabelecimento de uma base comparativa com métodos alternativos, é necessário determinar os respetivos intervalos de confiança associados às estimativas acima mencionadas. Para este efeito, existe um conjunto de métodos aplicáveis (MLS - *Modified Large-Sample*, Inferência Generalizada, Inferência Bayesiana, entre outros), conforme mencionado em [5].

2.3 Método Bootstrap

Proposto por Efron em 1979, o método Bootstrap [4] corresponde a um processo de simulação numérica computacional de reamostragem utilizado para estimar a distribuição probabilística de estatísticas de interesse (por exemplo, métricas de localização, de dispersão ou de simetria) associadas a amostras constituídas por um conjunto finito de observações independentes e identicamente distribuídas de uma dada população. Para tal, recorre ao método de Monte Carlo para concretizar um processo de amostragem pseudo-aleatória, com reposição, da amostra original de valores observados de modo a obter um número elevado de sequências numéricas com igual dimensão.

Torna-se, assim, possível calcular a estatística de interesse para cada uma das amostras Bootstrap geradas, sendo a amostra observada vista como uma população e a distribuição de frequência relativa da estatística de interesse uma aproximação empírica da distribuição de probabilidade da estatística da amostra original, que, em regra, melhora à medida que se utiliza um número mais elevado de amostras Bootstrap.

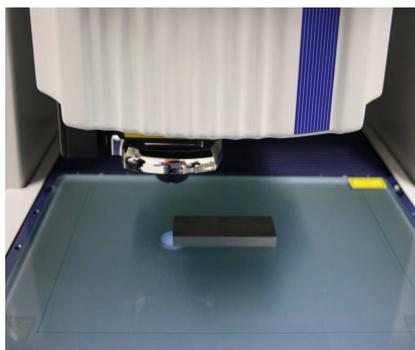
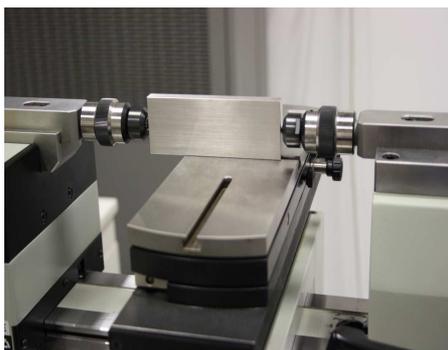
Embora não possua um formalismo matemático completamente consolidado e seja sempre uma aproximação à obtenção de amostras de valores observados (a qual espera-se que seja devidamente representativa da população em estudo), o método Bootstrap é conhecido como um método numérico de concretização computacional simples que permite avaliar o nível de exatidão de estatísticas de interesse de amostras de uma população mediante a definição de intervalos de confiança. Com efeito, constitui uma alternativa ao recurso a abordagens analíticas complexas, para além de permitir realizar testes de hipóteses e inferência estatística de amostras com reduzida dimensão cuja distribuição de probabilidade é desconhecida ou apresenta uma parametrização de reduzida confiança.

Frequentemente, a distribuição de probabilidade da estatística obtida por Bootstrap apresenta enviesamento e assimetria relativamente à distribuição empírica da amostra original (de valores observados). No conjunto de métodos referidos para a minimização desses efeitos, o método $BC\alpha$ (*bias-corrected and accelerated bootstrap*) [4] é conhecido por geralmente apresentar um desempenho adequado na sua correção.

3. Programa experimental

O estudo experimental aplicado a um processo de medição de um padrão dimensional com valor nominal de 100 mm foi desenvolvido de forma a permitir a comparação dos resultados obtidos por dois operadores distintos e aplicando dois métodos diferentes, usando uma matriz de dados com dois fatores de reprodutibilidade (operadores e métodos). No que se refere aos métodos de medição, procurou-se que estes seguissem abordagens distintas, sendo um deles uma medição não-invasiva usando um meio de projeção ótica (método A) e a outra uma medição clássica com contacto mecânico (método B). No primeiro caso (Fig. 1), a resolução do sistema de medição é de 0,000 01 mm; e no segundo caso (Fig. 2), a resolução do sistema de medição é de 0,000 1 mm.

O desenho da experiência consistiu em promover a medição de três séries de amostras com dez observações cada, por cada operador e para cada um dos métodos, perfazendo um total de 120 valores experimentais. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 2.



Figuras 1 e 2 – Medição de padrão dimensional – método A (à esquerda) e método B (à direita).

Quadro 2 – Dados experimentais.

Medição sem contacto (A)											
Operador	Ensaio	Amostras (medições) / mm									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	# 1	99,999 37	100,001 24	100,000 03	99,999 37	100,001 22	100,000 51	100,000 73	99,998 76	100,000 75	100,000 24
	# 2	100,000 26	100,000 11	100,000 69	100,000 03	99,999 93	100,000 78	100,001 24	100,001 34	100,001 90	100,001 24
	# 3	99,999 27	100,000 12	100,001 33	100,000 12	99,999 20	99,999 71	100,001 15	100,000 03	100,000 41	100,000 78
B	# 1	99,999 96	100,000 10	100,00 07	100,000 10	99,999 95	99,999 95	99,999 29	99,999 85	99,999 39	99,999 40
	# 2	99,999 35	100,000 70	99,999 91	99,999 91	100,000 70	100,000 10	100,000 70	100,000 60	100,000 10	99,999 35
	# 3	99,999 97	100,000 60	99,999 42	100,000 20	100,000 60	100,001 30	100,001 30	100,001 30	100,000 50	100,000 10
Medição com contacto (B)											
Operador	Ensaio	Amostras (medições) / mm									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	# 1	100,009 0	100,002 0	100,002 5	100,002 3	100,001 3	100,001 5	100,001 9	100,001 9	100,000 3	100,000 3
	# 2	100,000 0	100,000 2	100,000 5	100,001 3	100,000 3	100,000 3	100,001 9	100,002 8	100,000 6	100,000 3
	# 3	100,002 0	100,001 7	100,001 9	100,000 7	100,012 3	100,001 0	100,001 7	100,001 9	100,001 8	100,001 7
B	# 1	100,001 1	100,001 5	100,000 7	100,000 8	100,000 0	99,999 3	100,000 0	99,999 6	99,999 9	99,999 7
	# 2	100,000 0	100,000 6	100,000 3	100,000 0	99,999 7	100,000 3	100,001 3	100,000 7	99,999 9	100,001 2
	# 3	100,000 0	99,999 8	99,999 9	100,000 3	100,000 8	100,000 2	100,000 7	100,000 8	99,999 3	100,001 2

No processo de simulação numérica do método Bootstrap foi utilizada a aplicação computacional R, versão 2.13.1 (2011-07-08), disponibilizada pela *R Foundation for Statistical Computing*, a qual é uma plataforma de colaboração *freeware* que incorpora soluções de análise estatística e probabilística, bem como, técnicas gráficas de visualização de informação. Deve-se salientar que a simulação

por Bootstrap foi estruturada com base na abordagem segundo o método estatístico clássico de controlo de processos usando cartas de controlo.

4. Resultados

O estudo desenvolvido permitiu obter um conjunto de resultados que permitem efetuar uma análise comparativa do desempenho das várias vias consideradas visando a obtenção de estimativas para a repetibilidade e reprodutibilidade dos ensaios experimentais. O Quadro seguinte resume os resultados obtidos para os três métodos em análise.

Quadro 3 - Estimativas de repetibilidade e reprodutibilidade.

Método	Medição sem contacto (A)			Medição com contacto (B)		
	(X, R)	ANOVA	BOOTSTRAP	(X, R)	ANOVA	BOOTSTRAP
Repetibilidade / mm	0,000 65	0,000 66	0,000 70	0,000 63	0,000 70	0,000 65
Reprodutibilidade / mm	0,000 23	0,000 20	0,000 26	0,000 97	0,000 83	0,000 97

A comparação das estimativas obtidas permite observar valores comparáveis para os três métodos no que se refere à magnitude destas, bem como uma previsível diferença significativa relativamente à estimativa da reprodutibilidade, observada para cada método isolado, uma vez que este parâmetro é determinado pela influência do operador, a qual é significativa no caso da medição com contacto.

Foi efetuado um estudo complementar visando avaliar a convergência dos resultados obtidos (estimativas e percentis que determinam o intervalo de confiança de 95%) com a dimensão da amostra de simulação. Os resultados obtidos encontram-se expostos nos Quadros 4 e 5, evidenciando um desempenho positivo no que se refere à convergência desses resultados desde dimensões da amostra relativamente reduzidas, constituindo um indicador de robustez do método Bootstrap aplicado neste contexto particular.

Quadro 4 – Estudo de convergência do método Bootstrap - número de simulações.

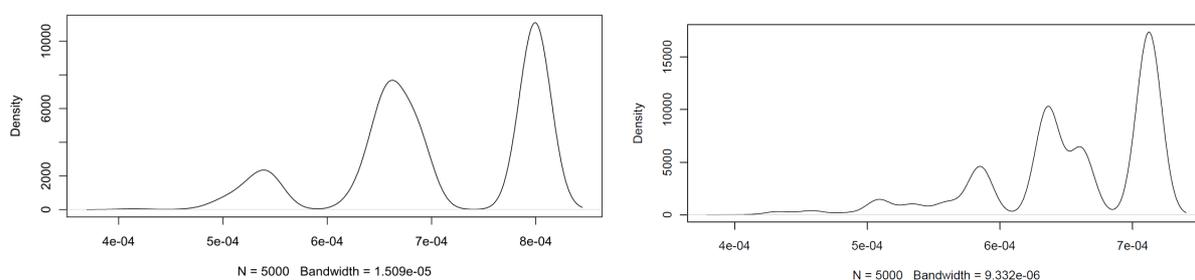
Método A		Repetibilidade (mm)			Reprodutibilidade (mm)		
Nº simulações	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	
5	0,000 72	0,000 64	0,000 80	0,000 28	0,000 19	0,000 41	
50	0,000 70	0,000 53	0,000 80	0,000 28	0,000 05	0,000 57	
500	0,000 70	0,000 51	0,000 80	0,000 27	0,000 04	0,000 57	
5000	0,000 70	0,000 52	0,000 80	0,000 26	0,000 04	0,000 56	
50000	0,000 70	0,000 52	0,000 80	0,000 26	0,000 04	0,000 57	
Método B		Repetibilidade (mm)			Reprodutibilidade (mm)		
N.º simulações	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	
5	0,000 62	0,000 56	0,000 71	0,000 95	0,000 77	0,001 10	
50	0,000 66	0,000 53	0,000 71	0,000 95	0,000 62	0,001 25	
500	0,000 65	0,000 51	0,000 71	0,000 97	0,000 62	0,001 28	
5000	0,000 65	0,000 51	0,000 71	0,000 97	0,000 62	0,001 31	
50000	0,000 65	0,000 51	0,000 71	0,000 97	0,000 62	0,001 31	

Quadro 5 – Estudo de convergência do método Bootstrap – dimensão da amostra replicada (n.º de simulações – 5000).

Método A		Repetibilidade (mm)			Reprodutibilidade (mm)		
Dimensão da amostra replicada	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	
10	0,000 56	0,000 31	0,000 80	0,000 33	0,000 04	0,000 82	
20	0,000 65	0,000 48	0,000 80	0,000 29	0,000 04	0,000 65	
30	0,000 70	0,000 52	0,000 80	0,000 26	0,000 04	0,000 56	
40	0,000 73	0,000 54	0,000 80	0,000 25	0,000 04	0,000 53	
50	0,000 75	0,000 55	0,000 80	0,000 24	0,000 04	0,000 49	
Método B		Repetibilidade (mm)			Reprodutibilidade (mm)		
Dimensão da amostra replicada	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	Estimativa	Percentil 2,5 %	Percentil 97,5%	
10	0,000 55	0,000 38	0,000 71	0,000 97	0,000 35	0,001 57	
20	0,000 62	0,000 43	0,000 71	0,000 97	0,000 55	0,001 39	
30	0,000 65	0,000 51	0,000 71	0,000 97	0,000 62	0,001 31	
40	0,000 67	0,000 53	0,000 71	0,000 97	0,000 66	0,001 27	
50	0,000 69	0,000 59	0,000 71	0,000 97	0,000 69	0,001 23	

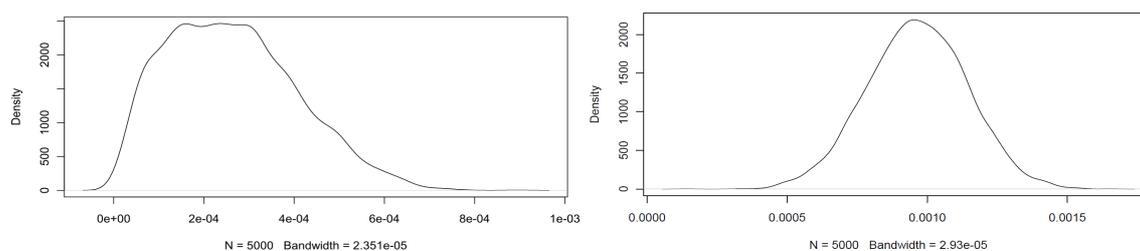
Havendo algum grau de confiança acerca do desempenho do método no que se refere à estimativa dos parâmetros, confirmada pelos estudos de convergência, considerou-se necessário avaliar o desempenho relativamente ao intervalo de incerteza e à configuração da função de distribuição de probabilidade (FDP). Os resultados obtidos mostraram comportamentos distintos consoante o parâmetro em causa.

No caso da determinação da repetibilidade, as FDPs não-paramétricas apresentadas nas Figuras 3a e 3b mostram a existência de três máximos que se podem explicar pela forma de obtenção do estimador em causa. Com efeito, usando a abordagem do controlo estatístico verifica-se que a repetibilidade é obtida a partir do valor médio de duas médias associadas a duas amostras. Considerando que cada uma delas encontra-se centrada num valor médio, a média combinada possuirá três situações predominantes: valores médios próximos; afastados; ou intermédios, justificando a configuração que se observa.



Figuras 3a e 3b – Representações não-paramétricas das FDPs associadas à repetibilidade com o método Bootstrap: medição sem contacto (esq.) e medição com contacto (dir.).

No caso da determinação da reprodutibilidade (*vide* Figuras 4a e 4b), a situação é distinta, uma vez que se observa uma forte assimetria resultante da proximidade do estimador de zero. Com efeito esta situação induz a presença de erros numéricos que são particularmente visíveis na Figura 4a, com uma concentração anormal de pontos junto à origem enquanto que a Figura 4b, associada a uma estimativa mais afastada da origem, mostra uma FDP não-paramétrica com uma configuração mais apropriada assemelhando-se a uma FDP gaussiana.



Figuras 4a e 4b – Representações não-paramétricas das FDPs associadas à reprodutibilidade com o método Bootstrap: medição sem contacto (esq.) e medição com contacto (dir.).

Os resultados obtidos em ambos os casos mostram que, embora a método Bootstrap tenha permitido obter resultados consistentes com os que foram determinados pela via analítica, podem ser significativamente afetados por influência de comportamentos de natureza numérica, impondo a necessidade de se efetuar uma análise e eventual validação destes resultados (nomeadamente, pela observação das FDPs não-paramétricas).

5. Conclusões

O método Bootstrap constitui uma via aplicável para a determinação de intervalos de confiança, desde que se assegure uma análise da qualidade apropriada a esse efeito. Contudo, nem sempre os resultados obtidos com o método Bootstrap podem-se considerar representativos da função de distribuição de probabilidade dos parâmetros estudados, em particular, porque evidenciam, nalguns casos, enviesamento e outros tipos de incorreções que se podem considerar intrínsecos ao método e decorrem de comportamentos de natureza numérica. Esta circunstância implica a necessidade de sujeitar sempre os resultados obtidos por esta via a um processo de validação.

O estudo da relação entre a dimensão de replicados da simulação por Bootstrap e as estimativas e incertezas obtidas para a repetibilidade e a reprodutibilidade mostram que os resultados não se alteram significativamente com o incremento do número de replicados.

A representação das distribuições de probabilidade empíricas fornecidas pela aplicação computacional R revelaram-se úteis para a interpretação estatística dos resultados, sendo este enquadramento inovador no contexto dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade.

Como perspetivas de estudos futuros refira-se que se pretende efetuar: a validação da determinação da incerteza de medição obtida por Bootstrap com base na realização experimental de uma matriz de ensaios experimentais e da sua análise pelo método de média e amplitude; a comparação de estimativas de repetibilidade e reprodutibilidade obtidas por abordagens distintas (ANOVA vs. Bootstrap, considerando como fator adicional o método de medição); a comparação de valores de incerteza de medição obtidos usando a ANOVA e o Bootstrap; e o desenvolvimento de estudos visando a implementação de métodos Bootstrap avançados, nomeadamente, $BC\alpha$, incorporando a correção do enviesamento e incorreções de efeitos intrínsecas ao método.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vocabulário Internacional de Metrologia, 3ª Ed., Instituto Português da Qualidade (IPQ), Novembro de 2008.
- [2] Montgomery, D.C. e Runger, G.C., Applied Statistics and Probability for Engineers, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 2003.
- [3] Montgomery, D.C., Introduction to Statistical Quality Control, 2ª Ed., John Wiley & Sons, 1991.
- [4] Efron, B. e Tibshirani, R., An introduction to the Bootstrap, Chapman & Hall / CRC, 1993.
- [5] Wang, F. e Li, E., "Confidence intervals in repeatability and reproducibility using the Bootstrap method", *Total Quality Management*, Vol. 14, N.º 3, pp. 341-354, 2003.

MEDIÇÃO DE HUMIDADE PARA CALIBRAÇÃO COM HIGRÓMETRO DE CONDENSAÇÃO

Januário da Torre e Luís Gonçalves

ISQ – INSTITUTO DE SOLDADURA E QUALIDADE

RESUMO

A medição da grandeza humidade é uma das competências do Laboratório de Metrologia Física do ISQ. O Laboratório de Humidade durante estes últimos 15 anos acompanhou os industriais, sempre à procura de melhores soluções, afim de responder às necessidades dos clientes.

Medir a taxa de humidade do ar é uma operação metrológica delicada, o Laboratório seguiu a evolução durante estes anos (como 1º Laboratório acreditado em humidade em Portugal), de maneira a responder às exigências cada vez maiores da parte de alguns sectores industriais, como por exemplo o ramo da indústria do papel, da eletrónica ou farmacêutica que chegam a solicitar incertezas entre os $\pm 2,0$ %hr e os $\pm 1,5$ %hr decorrente de várias regulamentações como por exemplo da Americana FDA.

1. Introdução

O LABMETRO, como laboratório de calibração rastreado à referência nacional Francesa - CETIAT, utiliza como equipamentos padrão de medição de humidade, o espelho arrefecido (Higrómetro de condensação). Os padrões do Laboratório estão associados às câmaras climáticas. Nestes últimos 2 anos, com o desenvolvimento que efetuamos em parceria com o nosso fornecedor nacional de câmaras climáticas conseguimos diminuir os critérios de estabilidade e de uniformidade na temperatura e humidade. Ao acreditar este ano também um outro método de medição de humidade, através da temperatura de orvalho e da temperatura ambiente, conseguimos diminuir as incertezas de medição e ganhar na exatidão da medição.

Pretende-se assim, divulgar a importância deste método desenvolvido para calibrações de equipamentos de humidade. O método de calibração cumpre os requisitos exigidos pela norma ISO 17025. [1]

Este novo método, com material padrão com maior performance permite responder às necessidades das Indústrias e dos Laboratórios, afim de cumprir com os requisitos dos critérios de aceitação dos equipamentos.

2. Resultados

A calibração de higrómetros, é baseado no método de comparação com um instrumento de referência rastreado aos padrões nacionais, dos organismos dos países reconhecidos pela EA.

Para a grandeza humidade a comparação é realizada com um instrumento de referência ou um gerador de referência.

No topo da cadeia metrológica de medição de humidade, surge o *Gerador de referência*.

Bancos gravimétricos (NPL, NIST, NMIJ) - utilizam a proporção da mistura ar/água (relação entre a massa de vapor de água e a massa de ar seco). A medida direta da proporção de mistura, realizada através de um banco, consiste em separar o ar seco e vapor de água e pesá-los separadamente. Os bancos são usados para validar os **geradores de ar húmido** que constituem as referências secundárias.

Além disso, o instrumento utilizado para comparar as referências secundárias e as rastreabilidades ao mais alto nível da cadeia metrológica é o **higrómetro de condensação**. Este instrumento, rastreado metrologicamente às referências secundárias (gerador de ar húmido), mede a temperatura do ponto de orvalho. Na prática, o parâmetro utilizado em laboratórios de calibração secundários não será a razão de mistura, mas sim a temperatura de orvalho. [2]

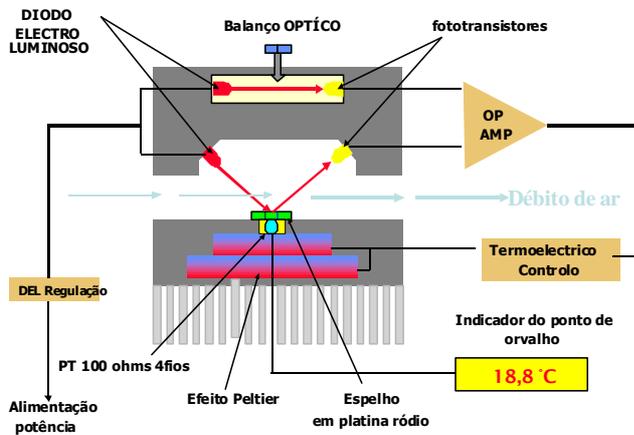
Higrómetro de condensação:

O ar que se deseja medir a humidade, circula no sensor de medição, nas proximidades de uma superfície que é arrefecida. Quando a diminuição da temperatura é suficiente para aparecer um condensado (orvalho ou gelo) nesta superfície, as condições de saturação são então alcançadas. A temperatura atingida naquele momento, de acordo com a natureza do condensado corresponde ao ponto de orvalho, ou ao ponto de congelação.

Deteção de condensado:

A mudança do sinal luminoso causado pela condensação do vapor no espelho, leva a uma variação de intensidade de luz intercetada pelo detetor e age sobre o sistema de controlo, mantendo a superfície do espelho na temperatura, para a qual uma camada bem fina de orvalho é preservada. Deste modo, o espelho é controlado no ponto de orvalho e busca a temperatura ascendente ou descendente conforme o ponto de orvalho muda. Um termómetro de resistência platina, encaixado bem abaixo da superfície do espelho, mede a temperatura.

PRINCIPIO DO ESPELHO ARREFECIDO



O Laboratório de Humidade do ISQ, utilizava até ao momento só como método de calibração acreditado, as medições diretas da humidade relativa (% hr) na saída dos higrómetros de condensação. Este ano, estendemos a acreditação com um método de calibração que utiliza as saídas de temperatura ambiente (T) e de temperatura de orvalho (T_d ou T_f) do Higrómetro de condensação, determinando a humidade relativa através dos valores de referência das pressões de vapor saturante em fase pura em cima duma superfície de água (e_w), e duma superfície de gelo (e_i), estabelecidas por A. Wexler (1976) EIPT-68 e corrigidas por D. Sonntag (EIT-90). [2]

$$\ln(e_w) = -6096,9385 \cdot \frac{1}{T} + 21,2409642 - 2,711193 \cdot 10^{-2} T + 1,673952 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,433502 \cdot \ln(T)$$

$$\ln(e_i) = -6024,5282 \cdot \frac{1}{T} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,49382577 \cdot \ln(T)$$

A quantidade de vapor de água no ar húmido varia de zero (ar seco) até um máximo que depende de temperatura e pressão. Este máximo é a saturação (ar saturado), um estado de equilíbrio neutro entre o ar húmido e as fases condensadas da água (líquida e sólida).

A temperatura de orvalho ou de gelo é a temperatura para a qual a pressão de vapor saturante é igual a pressão parcial de vapor no ar húmido, para uma pressão atmosférica constante (p). Temos então:

- Pressão parcial para a temperatura de orvalho T_d : $e' = e'_w(p, T_d) = f_w(p, T_d) \cdot e'_w(T_d)$

- Pressão parcial para a temperatura de gelo T_f : $e' = e'_i(p, T_f) = f_w(p, T_f) \cdot e'_i(T_f)$

A humidade é então determinada em relação à água (U_w):

$$U_w = 100 \cdot \left(\frac{e'}{e_w} \right)_{p,T} = 100 \cdot \frac{e'_w(p, T_d)}{e'_w(p, T)}$$

A humidade é então determinada em relação ao gelo (U_i):

$$U_i = 100 \cdot \left(\frac{e'}{e_i} \right)_{p,T} = 100 \cdot \frac{e'_i(p, T_f)}{e'_i(p, T)}$$

Ao utilizar este método com as saídas T e T_d/T_f nos medidores de ponto de orvalho conseguimos leituras mais estáveis e exatas.

Seguem, os resultados dos estudos. Apresentamos em 4 etapas diferentes o balanço das incertezas [3] na medição em percentagem, relativamente ao peso total (*Padrão – Calibração+deriva; H – Homogeneidade; E – Estabilidade na câmara climática*), utilizando como padrões os higrómetros à condensação e as câmaras climáticas. Na primeira etapa, fizemos a comparação entre dois padrões; na segunda etapa entre dois tipos de câmara climáticas; na terceira etapa entre os dois métodos de leituras de humidade na calibração; na última etapa as diferentes caracterizações numa câmara.

Tabela 1 - Dois tipos de Higrómetros à condensação (valores em percentagem face ao peso total)

Padrão	HIGRÓMETRO EDGETECH		HIGRÓMETRO MBW	
Posição na Câmara	2ª prateleira		2ª prateleira	
Fontes Incertezas	T, Td	H, E Câmara	T, Td	H, E Câmara
Gama (%hr)	Padrão	N	Padrão	N
5 ≤ h ≤ 20	32	68	23	77
20 < h ≤ 40	53	47	43	57
40 < h ≤ 60	54	46	48	52
60 < h ≤ 90	66	34	65	35
90 < h ≤ 98	66	34	61	39

H – Homogeneidade; E – Estabilidade na câmara climática

Para incertezas de calibrações da mesma ordem, podemos concluir que a deriva dum MBW sendo menor que um Edgetech tem um peso menor na incerteza essencialmente em valores de baixa humidade, ou seja, temperaturas de gelo (frost point).

Tabela 2 - Dois tipos de Câmaras Climáticas (valores em percentagem face ao peso total)

Padrão	HIGRÓMETRO EDGETECH		HIGRÓMETRO EDGETECH	
Posição na Câmara	2ª prateleira		2ª prateleira	
Fontes Incertezas	T,Td	H,E Câmara	%hr	H,E Câmara
Gama (%hr)	Padrão	N	Padrão	A
5 ≤ h ≤ 20	32	68	23	77
20 < h ≤ 40	53	47	37	63
40 < h ≤ 60	54	46	49	51
60 < h ≤ 90	66	34	56	44
90 < h ≤ 98	66	34	65	35

H – Homogeneidade; E – Estabilidade na câmara climática

A evolução das câmaras com incorporação de tecnologia mais recente permite obter diferenças significativas nos gradientes de estabilidade e de homogeneidade, permitindo baixar as incertezas e obter calibrações mais exatas.

Tabela 3 - Higrómetro de condensação sinal saída diferente (valores em percentagem face ao peso total)

Padrão	HIGRÓMETRO EDGETECH		HIGRÓMETRO EDGETECH	
Posição na Câmara	2ª prateleira		2ª prateleira	
Fontes Incertezas	T,Td	H,E Câmara	%hr	H,E Câmara
Gama (%hr)	Padrão	A	Padrão	A
5 ≤ h ≤ 20	23	77	47	53
20 < h ≤ 40	37	63	54	46
40 < h ≤ 60	49	51	71	29
60 < h ≤ 90	56	44	80	20
90 < h ≤ 98	65	35	80	20

H – Homogeneidade; E – Estabilidade na câmara climática

O método de leitura num Higrómetro de condensação com os sinais de saída temperatura ambiente T e temperatura de orvalho Td/Tf , utilizando os valores de referência das pressões de vapor saturante para determinar a humidade relativa, tem

um peso bem menor na incerteza que o método de leitura direta da humidade relativa, permitindo baixar às incertezas, em algumas gamas de maneira significativa.

Tabela 4 - Três Zonas diferentes na mesma Câmara Climática (valores em percentagem face ao peso total)

Padrão	HIGRÓMETRO MBW		HIGRÓMETRO MBW		HIGRÓMETRO MBW	
Posição na Câmara	Todas		2ª prateleira		Central	
Fontes Incertezas	T,Td	H,E	T,Td	H,E	T,Td	H,E
	Padrão	Câmara	Padrão	Câmara	Padrão	Câmara
Gama (%hr)		N		N		N
5 ≤ h ≤ 20	22	78	23	77	46	54
20 < h ≤ 40	32	68	43	57	46	54
40 < h ≤ 60	40	60	48	52	55	45
60 < h ≤ 90	55	45	65	35	72	28
90 < h ≤ 98	53	47	61	39	75	25

H – Homogeneidade; E – Estabilidade na câmara climática

Após diferentes estudos realizados nas Câmaras, e além das melhorias e otimização do fabricante Aralab como seja:

1- Controlo

Algoritmo de controlo com função “softcool” e offset dinâmico de frio;

2- Refrigeração

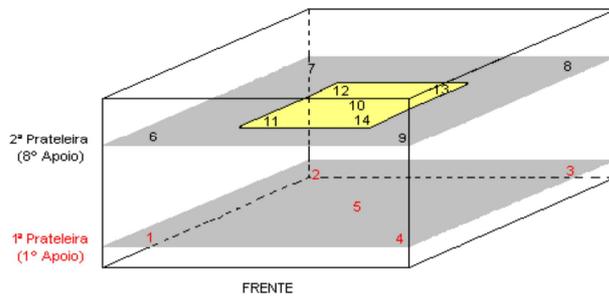
Simetria de entrada de refrigerante no evaporador para anular efeito de + frio no lado esquerdo da câmara;

3- Ventilação

Introdução de “plenum” difusor de pavimento para uniformização de pressão e distribuição de ar.

Conseguiu-se, assim obter uma maior afinação dos parâmetros das câmaras, podendo caracterizar 3 zonas de calibração (diferenças de posicionamento entre o padrão e o equipamento em calibração dentro da câmara). Concluímos que para a zona central da 2ª prateleira, a caracterização da distribuição espacial e temporal deu gradientes bem mais pequenos em relação às outras zonas, que permite reduzir consideravelmente o peso dos critérios de homogeneidade e de estabilidade na incerteza final.

Posicionamento dos higrómetros capacitivos no interior na câmara climática para determinar a caracterização da mesma:



3. Conclusões

Este estudo demonstra que:

- A escolha dum Higrómetro de condensação padrão é importante quer em termos de exatidão para obter leituras estáveis em toda a gama de medição, quer em termos de deriva.
- Ao caracterizar as câmaras em várias zonas, conseguimos especificar junto do fornecedor e com ele as melhorias a realizar com vista a diminuir os gradientes de estabilidade e homogeneidade, e demonstrar que a zona central da câmara tem o melhor nível de desempenho.
- Verificamos que as calibrações com leituras da temperatura de orvalho num higrómetro de condensação através das equações de referência das pressões de vapor saturante, além de darem resultados mais exatos, permitem também diminuir as incertezas de medição, em comparação às calibrações de leituras direta de humidade nos mesmos higrómetros padrões.

Como continuidade do nosso trabalho, podemos no futuro utilizar um novo método de ensaio às Câmaras Climáticas, afim de caracterizar com mais exatidão os perfis espacial e temporal de humidade na área de trabalho, partindo do princípio que a temperatura de orvalho é considerada uniforme no volume interno da câmara. Esta característica permite utilizar um único sensor afim de determinar a temperatura de orvalho na área de trabalho ($V \leq 20m^3$). [4]

Este método permitirá obter incertezas mais baixas, utilizando o mesmo princípio de medição de humidade apresentado acima, ou seja, utilizando sondas Pt100's para medição da temperatura do ar e o higrómetro de condensação para medição de temperatura de orvalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Norma NP EN ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- [2] Collège Français de Métrologie, "La mesure de l'humidité dans les Gaz", BNM, numéro 18, 2000
- [3] Guia EA-4/02 - Expressão da Incerteza de Medição para a Calibração
- [4] Norma AFNOR NF X 15-140 - Mesure de l'humidité de l'air Enceintes climatiques et thermostatiques (Caractérisation et vérification), 2002

INDÚSTRIA FARMACÊUTICA – CALIBRAÇÃO EM PRESSÃO DIFERENCIAL E ALTO VÁCUO

David de Faria e Silva e Luís Gonçalves

Instituto de Soldadura e Qualidade - ISQ

RESUMO

Com o objectivo de acompanhar as necessidades da Indústria Farmacêutica, nomeadamente ao nível do cumprimento dos requisitos necessários à sua actividade, (“Guia do Bom Fabrico de Medicamentos”^[1]), o Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) desenvolveu métodos actualmente acreditados pela norma ISO 17025^[2], no âmbito da calibração de equipamentos de medição de Pressão Diferencial e de Alto Vácuo.

1. Introdução

O documento “Guia do Bom Fabrico de Medicamentos”, que enquadra a actividade da indústria farmacêutica em Portugal estabelece, entre outros, requisitos para as instalações e para os equipamentos de medição utilizados. Assim, as instalações da unidade industrial devem situar-se num ambiente que não apresente riscos de contaminação das matérias-primas e dos produtos, e o equipamento de medição utilizado deve estar calibrado e ser verificado, em intervalos regulares.

Com o objectivo de evitar possíveis contaminações, são criados diferenciais de pressão entre o interior e o exterior das salas (Fig. 1). As condições de pressão nas salas, são monitorizadas por instrumentos de medição de pressão diferencial que devem ser periodicamente calibrados.



Fig. 1

Esta exigência levou ao desenvolvimento de um método de calibração de equipamentos de medição de Pressão Diferencial, que procurou também responder à necessidade de calibração *in situ*.

A produção de medicamentos envolve em alguns casos, ambientes com pressão absoluta inferior a 10^{-3} mbar (Fig. 2).



Fig. 2

A monitorização destes processos implica a utilização de equipamento com capacidade de medição de vácuo superior a 10^{-3} mbar. A necessidade da calibração de equipamentos que monitorizem a pressão nestes processos, levou ao desenvolvimento de um método para a calibração de instrumentos de medição de vácuo até 10^{-5} mbar. De realçar que devido às exigências da indústria farmacêutica, o método foi igualmente desenvolvido para a calibração *in situ*.

2. Resultados

Os métodos de calibração utilizados nos dois âmbitos descritos anteriormente recorrem à comparação directa de leituras entre o equipamento de referência e o equipamento a calibrar, nos vários patamares de pressão.

Considerando a calibração no âmbito da Pressão Diferencial o equipamento de referência é simultaneamente gerador de pressão. O equipamento padrão e o equipamento a calibrar dispõem de 2 tomadas de pressão, identificados como “+” e “-“, através do quais se faz a ligação pneumática entre os equipamentos (Fig. 3). A indicação dada pelo equipamento é a diferença entre as pressões existentes nas tomadas de Pressão.

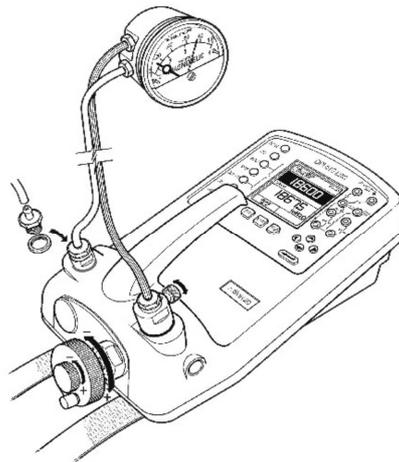


Fig. 3

A calibração é efectuada em patamares de pressão distribuídos ao longo do intervalo de indicação do equipamento, compreendendo vários ciclos de leituras no sentido crescente e decrescente. A incerteza combinada da calibração resulta da combinação das várias fontes de incerteza, do tipo A e do tipo B. A incerteza expandida é calculada multiplicando a incerteza combinada pelo coeficiente de expansão (k). Para um intervalo de medição de -25 mbar até 25 mbar, a melhor incerteza expandida obtida foi de 5,8 Pa.

A calibração no âmbito do Alto Vácuo é executada recorrendo-se a um sistema portátil gerador de vácuo, constituído por uma bomba rotativa e uma bomba turbomolecular, ligadas a uma câmara de vácuo onde o equipamento de referência e o equipamento a calibrar se encontram montados horizontalmente, em posições opostas (Fig. 4).



Fig. 4

Para se estabelecer a pressão final, inferior a 10^{-5} mbar, a bomba rotativa gera um primeiro patamar de vácuo, de aproximadamente 10^{-2} mbar, criando as condições para o arranque da bomba turbomolecular que estabelecerá o vácuo a partir do qual se iniciará a calibração. Durante o ensaio são calibrados 3 patamares de pressão por década, no sentido crescente de pressão.

O equipamento de referência utilizado foi um transdutor “*Pirani Cold Cathode*” com intervalo de indicação de 5×10^{-9} mbar até 1000 mbar. Neste equipamento padrão a leitura do vácuo é feita indirectamente através da condutividade térmica e da corrente de ionização do gás utilizado, ar.

Este método, baseado na norma técnica ISO/TS 3567^[3], permite a calibração de equipamentos de medição de vácuo até 10^{-5} mbar. O cálculo de incerteza expandida foi realizado tendo em conta as várias contribuições de tipo A e tipo B, tendo-se obtido a melhor incerteza expandida relativa da ordem dos 10%.

3. Conclusões

Os elevados padrões de qualidade que garantem a segurança e a eficácia dos medicamentos produzidos pela Indústria Farmacêutica dependem de um rigoroso controlo de todas as grandezas físicas envolvidas no processo, assegurado por instrumentos de medição que devem apresentar características metrológicas adequadas. Neste contexto, o método de calibração dos instrumentos de medição

revela-se de particular importância no controlo de qualidade da produção de medicamentos.

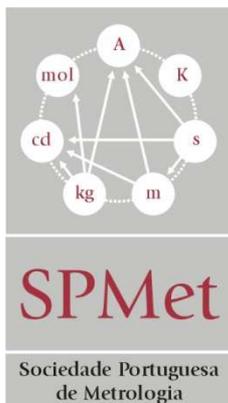
Os métodos desenvolvidos são métodos acreditados, pelo que a rastreabilidade e a confiança das medições efectuadas se encontra assegurada. Estes métodos permitem a realização de serviços de calibração, no laboratório e *in situ*, que satisfazem as exigências da Indústria Farmacêutica.

Procurando a melhoria contínua dos serviços prestados pelo ISQ, estão previstas para 2013 melhorias na incerteza de medição no âmbito das acreditações em Alto Vácuo e Pressão Diferencial.

REFERÊNCIAS

- [1] Transposição de documento da CEE para o direito interno português, “Guia do Bom Fabrico de Medicamentos”, 1992
- [2] International Organization for Standardization, ISO 17025:2005
- [3] International Organization for Standardization, ISO/TS 3567:2005

Notícias da Metrologia



10^o Aniversário da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Celebrou-se a 30 de maio de 2013 o 10^o Aniversário da Sociedade Portuguesa de Metrologia - SPMet.

A Metrologia é um ramo da ciência dedicado à medição e às suas aplicações, o que lhe confere um caráter transversal relativamente às atividades de ciência e tecnologia na Sociedade.

A sua crescente relevância deve-se à perceção do cidadão comum quanto à importância da medição em grande parte das ações diárias, desde as de natureza comercial às atividades de rotina diária.

O desenvolvimento da atividade no âmbito da Metrologia, bem como o apoio do Instituto Português da Qualidade e da RELACRE entre outras entidades, criou as condições para que fosse concretizada, em 30 de maio de 2003, a fundação da SPMet, tendo como objetivo promover o estudo, o desenvolvimento e a divulgação da Metrologia, competindo-lhe promover a expansão do ensino desta disciplina, estimular a investigação científica e a difusão de conhecimentos, estabelecer relações com outras sociedades científicas nacionais e internacionais, promover a realização de reuniões científicas em Portugal e editar publicações de interesse geral.

No contexto desta missão salientam-se:

- as ações de divulgação da Metrologia em eventos nacionais, destacando-se as comemorações do dia da Metrologia (20 de maio) e o apoio ao “Forum da Metrologia”;
- as relações com outras sociedades nacionais e com entidades internacionais, com particular destaque para a IMEKO (International Measurement Confederation) onde, por delegação da RELACRE, tem a representação nacional no contexto científico;
- a realização de Conferências e Encontros científicos em Portugal;
- a edição de publicações de interesse geral, destacando-se a presente revista.

Atualmente a Sociedade Portuguesa de Metrologia conta com cerca de cem Associados Individuais e diversos Associados Institucionais (LIQ, Dec. Medida, MRA Instrumentação, IPQ, V. P. do Governo Regional da Madeira / LREC da R. A. Madeira, RELACRE, SRHE / LREC da R. A. dos Açores, IEP, CATIM, LNEC, IT (IST), Cachapuz e ISQ.

O Conselho Diretivo da SPMet agradece assim a colaboração e o apoio de todos aqueles que têm ao longo destes anos contribuído e tornado possível o sucesso da atividade desenvolvida.

De la Mesure @ la Metrologie - O LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais) disponibiliza uma formação *e-learning* em Metrologia em:

<http://e-formation.lne.fr/>

De 20 a 21 de maio realiza-se no MIKES, Espoo - Finlândia o **Eurachem**
Workshop on Quality Assurance of Measurements from Field to
Laboratory, tendo como temas principais:

- Challenges related to on-site/on-line measurements
- Challenges of measurements related to nanotechnology.

<http://www.eurachem2013.com/>

Congressos, Conferências, Simpósios



12th IMEKO TC10 Workshop on Technical Diagnostics

New Perspectives in Measurements, Tools and Techniques for Industrial Applications



Florence, Italy



June 6 - 7, 2013

De 6 a 7 de junho de 2013: **12th Workshop on New Perspectives in Measurements, Tools and Techniques for Industrial Applications**, no âmbito do **TC10 - Technical Diagnostics**, Florença – Itália.

<http://www.imeko.org/>



Realiza-se a 7 de Junho de 2013, em Tróia , o **IV Encontro de Investigadores da Qualidade**

http://www.apq.pt/detalhe.aspx?ido=3073&id=100&title=iv_encontro_de_investigadores_da_qualidade_%7C_apelo_a_submissao_de_resumos



Realiza-se de 12 a 14 de Junho de 2013, na Universidade de Aveiro o **XXIII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química**:

http://www.spq.pt/texto_congressos_eventos1.asp



De 18 a 19 de julho de 2013: **19th IMEKO TC4 Symposium Measurements of Electrical Quantities**, organização conjunta com **17th TC4 - IWADC Workshop on ADC and DAC Modelling and Testing**, Barcelona – Espanha.

<http://www.imeko.org/>



De 22 a 26 julho 2013: **Mathematical Methods in Engineering International Conference**, ISEP, Portugal.

https://www.dema.isep.ipp.pt/mme2013/mme_index.html



De 4 a 6 de setembro de 2013: **Joint International Symposium IMEKO** em_Genoa - Itália, no âmbito do **TC1 - Education and Training in Measurement and Instrumentation**, **TC7 - Measurement Science (1975-1993: Measurement Theory)** e **TC13 - Measurements in Biology and Medicine**.

<http://www.imeko.org/>



Proteção Radiológica na Saúde



18-20 de Setembro, 2013
Lisboa, Portugal

Conferência Proteção Radiológica na Saúde, de 18 a 20 de setembro de 2013, INFARMED, Lisboa.

Datas Importantes:

- Data limite para submissão de *abstracts*: 20 de Maio de 2013
- Programa preliminar: 31 de Maio de 2013
- Limite para inscrições: 15 de Junho de 2013
- Programa Final: 31 de Julho de 2013
- Conferência: de 18 a 20 de Setembro de 2013

<http://www.itn.pt/prs2013/index.html>



De 22 a 25 de setembro de 2013: **Joint IMEKO TC8, TC23, TC24 – Symposium on Traceability in Chemical, Food and Nutrition Measurements**, INSA, Lisboa:

<http://conferences.imeko.org/index.php/tc8-23-24/index/schedConfs/current>



Realiza-se, de 24 a 26 de setembro de 2013, a **16th International Flow Measurement Conference – FLOMEKO 2013**, em Paris, no âmbito do **TC9 - Flow Measurement** da IMEKO.

Datas importantes:

- Submissão de comunicações *on line* – 1 junho 2013

<http://www.flomeko2013.fr/>



Em **outubro de 2013: 16th International Metrology Congress, em Paris**, organizado pelo *Collège Français de Métrologie* em colaboração com as universidades, organizações internacionais (BIPM, EURAMET, NCSLI, OIML), laboratórios nacionais de metrologia e parceiros da indústria.

<http://www.cfmetrologie.com/international-metrology-congress.html>



A SPMet, em parceria com a RELACRE e com o apoio do IPQ, do LREC, da Universidade da Madeira, Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira e das Autoridades Regionais, está a organizar o Congresso TEMPMEKO - 2013 no âmbito do **TC12 - Temperature and Thermal Measurements** da IMEKO. Este evento será realizado no Centro de Congressos do hotel CS Madeira, no Funchal, de 14 a 18 de outubro de 2013.

<http://www.tempmeko2013.pt/>



De **28 a 31 de outubro de 2013: 4^o Fórum Africano de Metrologia**, organizado pela CAFMET :

http://www.ac-metrology.com/index.php?S_file=contenu.php&menu=17



De 10 a 15 de novembro de 2013: *International Conference on Acoustics*, em Nova Deli – Índia, organizada pela Acoustical Society of India (ASI) e French Acoustical Society (SFA) sob a égide do CSIR-National Physical Laboratory.

Datas importantes:

- Submissão de resumos: 15 jun. 2013
- Notificação aceitação de resumos e convite p/ submissão de artigos: 22 jun. 2013
- Notificação de aceitação de artigos: 7 sept. 2013
- Data limite de inscrição: 1 sept. 2013

<http://www.acoustics2013newdelhi.org/>



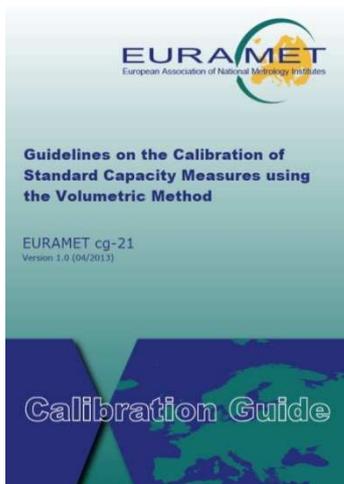
De 3 a 5 fevereiro de 2014: *Conferência Internacional IMEKO* no âmbito do **TC3, TC5 e TC22** nos domínios da Massa, Força, Torque, Dureza e Vibração, realizada em **Cape Town – África do Sul**.

Datas importantes:

- Submissão de resumos – 28 junho 2013
- Notificação de aceitação – 22 julho 2013
- Submissão de artigos para publicação – 18 outubro 2013

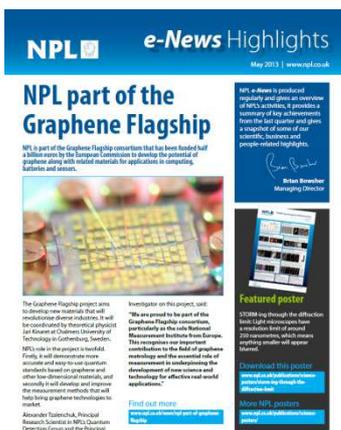
<http://conferences.imeko.org/index.php/tc3-5-22/2014>

Publicação de Documentos



Novo Guia EURAMET - *Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method*, abril 2013

http://www.euramet.org/fileadmin/docs/Publications/calguides/EURAMET_cg-21__v_1.0_Guidelines_in_volumetric_calibrations_01.pdf



NPL e-news publicada em maio de 2013 e disponível em:

http://www.npl.co.uk/upload/pdf/e-news-may-2013.pdf?utm_source=newshighlights&utm_medium=email&utm_campaign=may2013

Fórum Metrologia e Calibração

Metrologia_e_Calibracao · [Fórum Metrologia & Calibração]

Continuamos a contar com o Fórum Metrologia & Calibração como espaço da SPMet para a divulgação de notícias, troca de informações técnicas e resposta a questões sobre Metrologia, Instrumentação, Incertezas, Acreditação, Qualidade, Normalização e temas relacionados.

<http://www.spmet.pt>



Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science

14th - 18th October 2013
Funchal

A SPMet, em colaboração com a RELACRE, irá realizar no Auditório do Centro de Congressos do hotel *Vidamar Resorts 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

RELACRE
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

SPMet
Sociedade Portuguesa
de Metrologia