



CARACTERIZAÇÃO PRIMÁRIA E ESTUDOS PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE BAIXA CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

Bianca de S. Rossini Marques¹, Jéssica C. Lopes², Wiler B. da Silva Junior², Isabel Cristina S. Fraga², José Marcus Godoy³

¹Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ – Campus Volta Redonda – Rua Antônio Barreiros, 212, Atterrado, Volta Redonda, RJ
bianca.marques@ifrj.edu.br

²Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro, Av. N. Sra. das Graças 50, Prédio 4, Xerém, Caxias, RJ

³Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO - Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea - Rio de Janeiro, RJ

Resumo: A condutividade eletrolítica é a capacidade de medir o transporte de íons de uma solução. A rastreabilidade metrológica é o pré-requisito para a comparabilidade e a uniformidade das medições. No caso das medições de condutividade eletrolítica em soluções, a rastreabilidade é obtida por um sistema primário de condutividade que dará origem aos materiais de referência certificados (MRC) primários. Os MRC são usados para o controle e garantia da qualidade de resultados analíticos, além disso, são essenciais para calibração de instrumentos. A principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho é a carência de MRC primário de baixa condutividade eletrolítica devido a sua relevância no controle da pureza da água, matéria-prima para a produção de medicamentos e vacina, além da qualidade do etanol combustível. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e certificar um material de referência primário de condutividade eletrolítica de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C . Na etapa de certificação, os estudos de homogeneidade, caracterização e estabilidade, foram realizados com base nos Guias ISO série 30. Os resultados dos estudos para a certificação do material de referência de baixa condutividade eletrolítica serão apresentados nesta publicação.

Palavras-chave: material de referência certificado; rastreabilidade metrológica; condutividade eletrolítica.

1. INTRODUÇÃO

A condutividade eletrolítica [1] é a medição da quantidade de transporte de carga dos íons presentes em solução, ou seja, a condutividade eletrolítica (k) é conhecida como a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica.

As medições de condutividade eletrolítica devem ser realizadas com rastreabilidade e confiabilidade metrológica, tendo em vista a sua aplicação em diferentes áreas e, principalmente, no monitoramento da pureza da água e atualmente nas medições de etanol combustível. Para o controle rigoroso da pureza da água a ser utilizada como matéria-prima na área de saúde, durante a produção de vacinas e medicamentos e ainda, na determinação da condutividade no etanol, a fim de se determinar a diluição

do etanol em água, faz-se necessário o uso de solução de baixa condutividade eletrolítica, que contenha rastreabilidade metrológica, denominada de material de referência certificado (MRC). O desenvolvimento de um MRC deve ser baseado no ISO Guia 34 [2] e no ISO Guide 35 [3], os quais estabelecem as diretrizes necessárias aos estudos de certificação de um material de referência (MR). Esses estudos compreendem a homogeneidade, caracterização e estabilidade do MR candidato a certificação.

O estudo de homogeneidade é necessário na certificação de um lote de um MR para demonstrar que as unidades deste lote (garrafas) são suficientemente homogêneas entre si.

A estabilidade de um MR é avaliada através de um estudo de estabilidade, que tem como objetivo determinar o grau de instabilidade de um material candidato a ser um MR ou confirmar a sua estabilidade. O estudo de estabilidade de um MR deve contemplar as condições de transporte e de armazenamento do material.

A determinação dos valores de referência é considerada a etapa mais importante da produção de um MRC. Valores de referência são calculados a partir de resultados analíticos de comprovada rastreabilidade e confiabilidade metrológica, essa etapa é chamada de caracterização.

A rastreabilidade [4] é o pré-requisito para a comparabilidade e a uniformidade das medições. Em medições de condutividade eletrolítica, a cadeia de rastreabilidade é iniciada por meio do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica (SPCE) que dará origem aos MRC primários, os quais serão usados nos laboratórios acreditados pelo Inmetro, para calibrar a sua célula secundária e atribuir valor à solução de condutividade produzida pelo laboratório (MRC secundários). Esses MRC secundários serão utilizados na calibração dos medidores de condutividade nos laboratórios que executam essas medições no seu dia-a-dia (usuário final). A Figura 1 mostra, esquematicamente, a cadeia de rastreabilidade metrológica para a medição de condutividade eletrolítica que assegura a qualidade e confiabilidade dos resultados das medições.

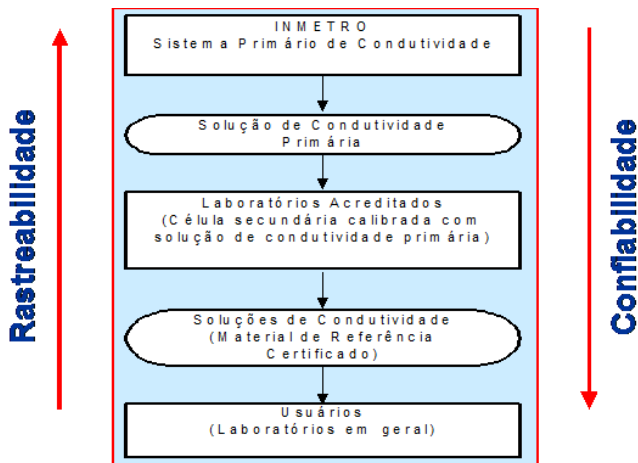


Figura 1. Cadeia de rastreabilidade para medições de condutividade eletrolítica

Além de serem importantes na calibração, os MRC são uma das principais ferramentas na determinação de muitos aspectos da qualidade de medição e são usados para fins de validação de métodos, no desenvolvimento de metodologias, no cálculo da incerteza de medição, na calibração de equipamentos analíticos, no acompanhamento e avaliação do desempenho de analistas, no controle e garantia da qualidade, no controle de processos, na avaliação da proficiência laboratorial, bem como no controle e atribuição de valores a outros materiais e principalmente, manter e estabelecer rastreabilidade metrológica a escalas convencionais.

2. OBJETIVO

O presente trabalho visa apresentar os estudos de caracterização primária e certificação do material de referência de condutividade eletrolítica de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, abrangendo os estudos de homogeneidade, caracterização por meio do SPCE e estabilidade (de curta e longa duração).

3. MATERIAIS E MÉTODO

3.1. Sistema primário de medição de condutividade eletrolítica (SPCE)

O SPCE consiste de uma célula primária de medição e de equipamentos calibrados, de alta precisão, os quais garantem a rastreabilidade metrológica das medições. O procedimento [5] utilizado para a medição nesse sistema foi estabelecido e validado em comparações internacionais.

Na Figura 2, pode ser observado o sistema primário que consiste de uma célula primária de medição,; uma ponte de temperatura (Fluke 1590), para o controle da temperatura do sistema; um medidor de impedância de alta precisão (Agilent HP 4284A), um sistema de microposicionamento da célula Heidenhain CT250, com controle eletrônico do microposicionamento da célula; um banho termostaticado (Fluke 7011), uma caixa de isopor de alta densidade de isolamento térmico, um suporte metálico e um computador, no qual se mantêm todos os registros envolvidos nas etapas das medições, assim como o armazenamento dos cálculos da

condutividade eletrolítica e, suas respectivas estimativas de incerteza de medição.



Figura 2. Sistema primário de medição de condutividade eletrolítica do Inmetro.

A célula primária de medição de condutividade eletrolítica é cilíndrica, confeccionada com um material cerâmico e contém dois eletrodos de platina, conforme apresentada, em detalhes na Figura 3.

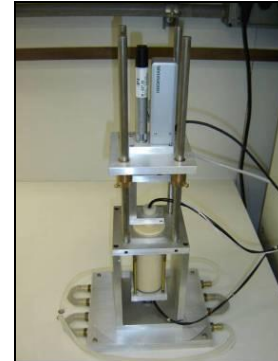


Figura 3. Célula primária de condutividade eletrolítica do Inmetro.

3.2. Estudos de certificação

A solução foi produzida a partir do sal cloreto de potássio em 30% (massa/massa) de 1-propanol para um volume de 10 L de água desionizada Tipo 1.

Os testes de homogeneidade e estabilidade foram realizados pelo método terciário, medidor de condutividade eletrolítica, e a caracterização foi realizada pelo SPCE.

No estudo de homogeneidade, das amostras do MR foram selecionadas aleatoriamente 10 garrafas, sendo realizadas 4 medições em cada garrafa.

Após a confirmação da homogeneidade do lote do MR de condutividade eletrolítica usando-se o teste estatístico de análise de variância (ANOVA), realizou-se a caracterização do MR, onde foi utilizada somente uma garrafa.

Em seguida, foram iniciados os estudos de estabilidade do MR. O estudo de curta duração foi realizado com as

amostras mantidas nas temperaturas de 20 °C e de 50 °C durante 4 semanas, simulando tempo de bancada e transporte e o de longa duração, com amostras mantidas na temperatura de 4 °C durante 117 semanas, essa temperatura foi escolhida para o armazenamento, já que por meio de estudos anteriores observou-se que valores de baixa condutividade se mantêm mais estáveis em baixa temperatura, então as amostras foram mantidas em geladeira. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático do planejamento para a certificação de um MR.

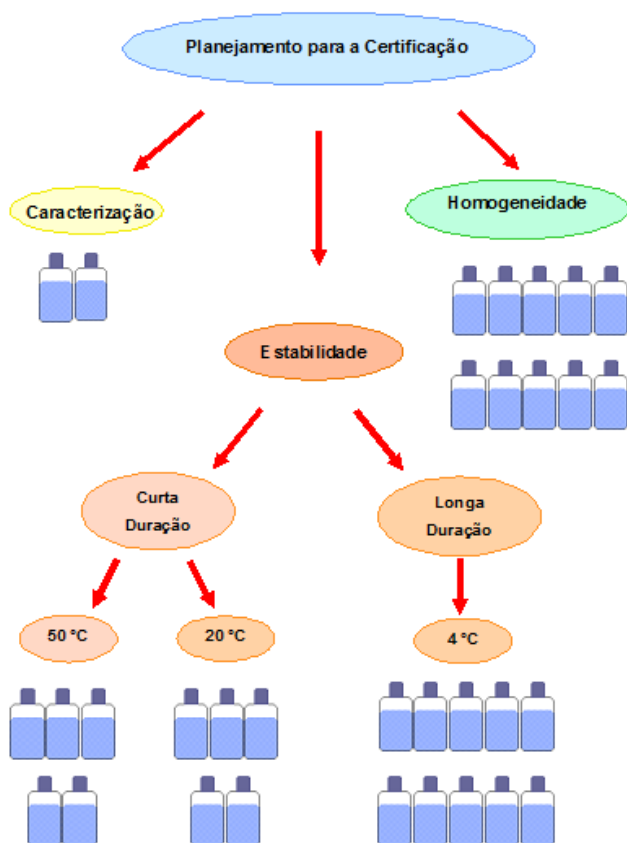


Figura 4. Planejamento para a certificação de um MR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente 10 (dez) garrafas, sendo que para cada garrafa foram realizadas 4 (quatro) medições. Os resultados das médias de cada garrafa e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados do estudo de homogeneidade da solução de valor nominal de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Garrafa	Média	Desvio padrão
C03	4,883	0,0158
C05	4,870	0,0147
C08	4,837	0,0059
C10	4,852	0,0221
C15	4,851	0,0246
C17	4,875	0,0254
C24	4,867	0,0269
C28	4,845	0,0372
C33	4,860	0,0382
C40	4,849	0,0074

No estudo de homogeneidade foi aplicado o teste estatístico ANOVA, cujo resultado encontrado de $F_{\text{calculado}}$ foi 1,4426 que é menor do que o valor de F_{tabelado} , equivalente a 2,2107 para 95 % de nível confiança (NC). Isto demonstra que não há diferença significativa entre e dentro do lote e que o lote da solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ candidato a MRC é homogêneo.

Após os resultados obtidos da medição do SPCE para a caracterização do MR de baixa condutividade, foi realizado um estudo para determinar a influência do CO_2 nesse resultado. O estudo consistiu em medir a condutividade eletrolítica da solução “virgem” (1) da garrafa no medidor de condutividade e medir a mesma solução (2) depois de lida no SPCE [6], os resultados encontrados são mostrados na Tabela 2. A diferença obtida entre as duas médias, soluções 1 e 2, foi 0,065 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Portanto, o valor de caracterização foi corrigido para 5,004 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabela 2 - Resultados do estudo de influência do CO_2 .

Solução “Virgem” (1) ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Solução após medição no SPCE (2) ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
4,878	4,947
4,880	4,945
4,881	4,945
4,882	4,945

Nos cálculos da estimativa de incerteza de medição do SPCE utilizado para a caracterização do candidato a MRC, foram contempladas várias fontes de incerteza, entre elas, a influência da presença de CO_2 na amostra proveniente do estudo realizado em laboratório (que foi detalhado anteriormente); a temperatura de medição da amostra, oriundos do certificado de calibração da ponte de temperatura e da repetitividade das medições; medidor de impedância e resistência, originado do certificado de calibração e da repetitividade das medições; deslocamento do microposicionador da célula, proveniente do certificado de calibração; diâmetro da célula, que se originou do certificado de calibração da célula. O diagrama de causa e efeito pode ser observado na Figura 5. Todo cálculo da estimativa de incerteza de medição foram realizadas de acordo com o ISO GUM [7].

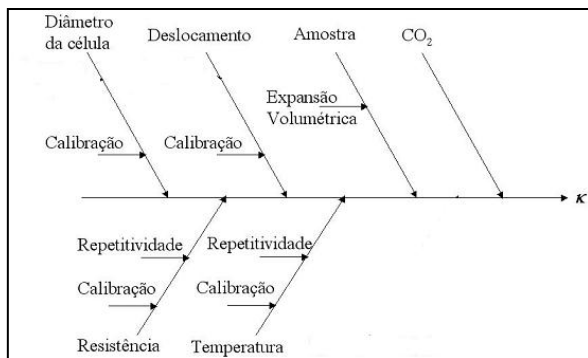


Figura 5. Diagrama de causa e efeito das medições primárias de condutividade eletrolítica.

No estudo de estabilidade de curta duração, a solução se manteve estável nas temperaturas estudadas (20 °C e 50 °C)

A Tabela 3 apresenta os valores dos resultados das medições para o MR de condutividade eletrolítica de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, referentes ao estudo de longa duração.

Tabela 3. Resultados das medições do estudo de estabilidade de longa duração a 4 °C da solução de valor nominal de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tempo (semanas)	Garrafa	Nº de repetições	Média	Desvio padrão
0	C38	3	4,852	0,099
17	C35	3	4,870	0,057
22	C21	3	4,933	0,086
33	C12	3	4,841	0,057
50	C39	3	4,927	0,045
72	C04	3	4,906	0,115
97	C16	3	4,912	0,008
117	C37	3	4,933	0,010

Tendo em vista, que no resultado da regressão linear, o valor de p calculado, 0,1175, foi maior que 0,05, pode-se verificar que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma a solução de condutividade eletrolítica de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ é considerada estável para o estudo de longa duração na temperatura de 4 °C.

A contribuição referente à incerteza dos estudos de estabilidade de curta e longa duração de 0,06 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi incluída na incerteza do MRC.

A incerteza final de um MR deve incluir todos os componentes que significativamente contribuem para a incerteza do valor de referência, tais como a incerteza da caracterização, e dos componentes obtidos nos estudos de homogeneidade e estabilidade. Para o cálculo da incerteza combinada, a lei de propagação de erros especifica que cada componente da incerteza total deve ser estimado separadamente como incerteza padrão, e combinado aplicando-se a raiz quadrada da soma dos quadrados de cada componente. A incerteza foi calculada através das Equações 1 e 2:

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad (1)$$

$$U = u_{\text{combinada}} \cdot k \quad (2)$$

Onde:

$u_{\text{combinada}}$ = incerteza combinada referente à certificação

u_c = incerteza combinada referente a caracterização

u_h = incerteza combinada referente a homogeneidade

u_e = incerteza combinada referente a estabilidade

Após os cálculos acima descritos, o valor de referência e a incerteza expandida da solução é de: (5,00 ± 0,16) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($k=2$; $NC=95$).

5. CONCLUSÕES

A certificação do MR de baixa condutividade eletrolítica obtida por meio dos estudos de homogeneidade, caracterização e estabilidade deu origem ao MRC de condutividade eletrolítica de (5,00 ± 0,16) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; ($k=2$, $NC=95\%$) a 25 °C.

O MRC primário pode ser usado no controle e garantia de qualidade de resultados, em calibrações de equipamentos, porque o valor de referência proveniente da caracterização possui rastreabilidade metrológica comprovada. Além disso, esse MRC é de grande valia para garantir a rastreabilidade das medições de condutividade eletrolítica no País e na América do Sul, na produção de MR secundários e ainda, contribui para a competitividade do produto no Brasil possibilitando o aumento das exportações.

AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro da Finep, Faperj e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] I. C. S. FRAGA, et al., Avaliação Metrológica da Calibração de Medidores de Condutividade, Metrochem, Curitiba, 2002.
- [2] NBR ISO Guia 34, Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, ABNT, 2004.
- [3] ISO Guide 35, Reference materials – General and statistical principles for certification, 2006.
- [4] B. S. R. MARQUES, et. al., A Importância dos Materiais de Referência Certificados para Garantir a Qualidade das Medições de Condutividade Eletrolítica, Sibee, Fortaleza, 2009.
- [5] I. C. S. FRAGA, et al., Implantação do Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica do Inmetro, Enqualab, São Paulo, 2008.
- [6] B. S. R. MARQUES, et. al., Desenvolvimento e Certificação por Método Primário de Material de Referência de Condutividade Primária, Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, 2010.
- [7] Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.