



CORREÇÃO DA TENDÊNCIA INSTRUMENTAL NAS MEDIÇÕES DE MASSA NA CALIBRAÇÃO DE VIDRARIAS VOLUMÉTRICAS PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Reinaldo Gomes Santana¹, Maurício Nogueira Frota²

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO - Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ – Volta Redonda, RJ, Brasil: reinaldo.santana@ifrj.edu.br

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO - Rio de Janeiro, RJ, Brasil: mfrota@puc-rio.br

Resumo: A calibração [1] de vidrarias volumétricas é indispensável para a confiabilidade de diversas análises e ensaios realizados nos laboratórios, especialmente nos laboratórios químicos. O método gravimétrico é o mais utilizado nestas calibrações, e proporciona excelente exatidão e incertezas de calibração reduzidas. Para a utilização do método gravimétrico, a balança é o principal instrumento de medição, e tem por função determinar a massa de líquido de calibração. A correção da tendência instrumental [1] da balança é indispensável para assegurar a medição correta e confiável da massa [2,3]. Nas rotinas de laboratórios observa-se que a correção das indicações da balança pode ser realizada de diferentes formas e que, em determinados casos, essa correção não é efetuada corretamente. Este trabalho demonstrará como a correção usualmente realizada da massa indicada por uma balança operando no modo peso líquido introduz erros consideráveis na calibração de vidrarias pelo método gravimétrico.

Palavras-chave: método gravimétrico; vidraria volumétrica; tara; balança; correção.

1. INTRODUÇÃO

A calibração de medidas volumétricas pelo método gravimétrico é amplamente difundida e praticada em todos os laboratórios de calibração da grandeza volume, sobretudo por sua exatidão e a capacidade de proporcionar incertezas de medição reduzidas.

No método gravimétrico, a medição da massa de líquido usado na calibração é a principal fonte de erros, que pode vir a comprometer a qualidade da calibração. Desta forma, a balança empregada nesta medição deve passar por um rigoroso controle metrológico, a fim de garantir a confiabilidade das medições. Este controle engloba a calibração periódica da balança, com a determinação de sua tendência instrumental (ou correção) e da incerteza de medição, para uma gama de pontos ao longo de sua faixa de utilização.

Entretanto, apenas a calibração da balança não assegura a confiabilidade das medições de massa do líquido durante a calibração de vidrarias volumétricas. Isso porque o método de medição também interfere diretamente.

Para a medição de massa de líquido durante a calibração de vidrarias volumétricas, dois métodos são alternativamente empregados: a subtração da massa medida da vidraria vazia e seca da massa medida da vidraria cheia

[2,4] ou a medição da massa líquida do líquido contido na vidraria após a mesma, quando vazia e seca, ser tarada (indicação da balança igualada a zero com a vidraria vazia sobre o prato da balança).

Em ambos os casos, a indicação da massa medida pela balança deve ser corrigida, isso porque a balança apresenta uma tendência instrumental, que representa a parcela sistemática do erro, que é determinada com a calibração da balança.

Quando a medição da massa de líquido de calibração, tanto da vidraria vazia quanto da vidraria cheia, são realizadas com a balança no modo peso bruto, a correção tende a anular o fator sistemático do erro da balança, uma vez que a correção é aplicada nas leituras da massa da vidraria vazia e na massa da vidraria cheia, e é baseada no certificado de calibração da balança, calibração esta realizada no modo peso bruto. Entretanto, quando o laboratório realiza a medição da massa do líquido no modo peso líquido, ou seja, com a massa da vidraria vazia e seca tarada anteriormente, esta correção pode não ser apropriada, pois há indícios consideráveis¹ de que as balanças eletrônicas apresentam desempenho distinto, para as mesmas indicações de massa, quando operam no modo peso bruto ou no modo peso líquido.

Mesmo sem aprofundarmos no princípio de funcionamento das balanças, basta considerarmos que as balanças eletrônicas possuem transdutores baseados em princípios mecânicos. Estes transdutores são responsáveis por transformar a força peso que atua sobre eles em variáveis elétricas (no caso das balanças usadas para esta finalidade, mais comumente em corrente elétrica) que são convertidos eletronicamente em indicação numérica. Entretanto, efeitos físicos como o atrito, acomodação elástica, perdas elétricas, interferências eletromagnéticas, além de imperfeições no processo de fabricação, causam erros cuja magnitude depende da carga suportada pela balança. Assim, considerando uma balança operando no modo peso bruto, a indicação coincide com a carga aplicada sobre este transdutor. Logo, o esforço mecânico sobre o mesmo, bem como sua resposta, é proporcional à indicação.

¹ As balanças empregadas nas calibrações são do tipo tara subtrativa, ou seja, o valor da tara é subtraído da capacidade da balança. Desta forma, qualquer combinação de tara e peso líquido deve obedecer à regra: $Tara + \text{Peso Líquido} \leq \text{Capacidade da balança}$.

Já com a balança operando no modo peso líquido, a carga aplicada sobre o transdutor equivale à soma da indicação (peso líquido) e da vidraria (tara), sendo a indicação, para um mesmo volume medido, inferior à do modo peso bruto e, portanto, sujeita a uma correção que não corresponde à carga percebida pela balança.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é demonstrar experimentalmente que as balanças eletrônicas usadas na medição da massa do líquido de calibração nas calibrações de vidrarias volumétricas pelo método gravimétrico apresentam desempenho diferenciado (tendências instrumentais distintas) em função do modo de pesagem empregado, e, ainda, que no modo peso líquido o desempenho varia para cada valor de tara e que, por consequência, a correção empregada nas medições de massa deve levar em conta a utilização da balança com a mesma tara utilizada no momento de sua calibração.

3. METODOLOGIA

A correção das indicações da balança usualmente é feita por três métodos:

Método 1 - Adotando a tendência instrumental do ponto calibrado mais próximo à leitura realizada e aplicando a equação 1:

$$L_c = L - T \quad (1)$$

Onde L_c corresponde à leitura corrigida da balança, L corresponde à leitura da balança e T corresponde à tendência instrumental da balança.

Método 2 - Utilizando regressão linear, com a determinação da equação de correção, que relaciona a leitura e a leitura corrigida a partir dos resultados da calibração:

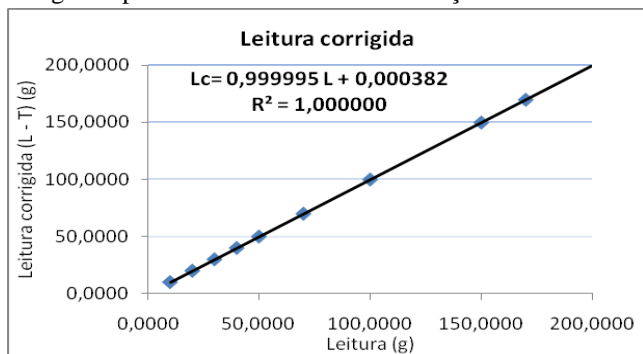


Gráfico 1 – Regressão linear para correção das indicações da balança

Método 3 - Utilizando interpolação, onde a tendência instrumental para a massa indicada é determinada a partir da consideração de que varia linearmente entre os pontos de calibração vizinhos à leitura, segundo a equação 2:

$$L_c = L - \left[T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L_2 - L_1} \cdot (L - L_1) \right] \quad (2)$$

Onde L_c corresponde à leitura corrigida da balança, L corresponde à leitura da balança, enquanto L_1 e L_2

correspondem a leituras nos pontos de calibração vizinhos a L . Já T_1 e T_2 correspondem aos valores de tendência associados a L_1 e L_2 , respectivamente.

Ao adotar uma das formas para corrigir as indicações de massa medida, o laboratório de calibração acredita estar corrigindo adequadamente o erro sistemático que a balança introduz na medição de massa.

Porém, dependendo do método empregado na medição da massa do líquido de calibração, a correção realizada pode não estar correta. Isso se deve ao fato de as balanças serem calibradas, via de regra, no modo peso bruto, ou seja, sem que uma pré-carga seja tarada.

Para este trabalho, foram selecionadas três balanças, de capacidades, resoluções, classe de exatidão e tecnologia de transdutores distintos, que representam fielmente as balanças utilizadas pelos laboratórios de calibração de vidrarias volumétricas.

Embora todas as balanças possuam transdutor do tipo eletromagnético [5], as balanças 1 e 3 possuem um modelo de bloco magnético especial, onde a compactação dos elementos mecânicos reduziu as 11 molas tradicionais (8 horizontais e 3 verticais), como as da balança 2, a apenas 3 molas verticais, o que minimiza a interferência de efeitos mecânicos no conjunto. Por este motivo, apenas a balança 2 será considerada com molas, entendendo-se que esta denominação se refere ao modelo de transdutor tradicionalmente utilizado nas balanças eletrônicas de laboratório.

Cada uma destas balanças foi calibrada por três vezes, conforme a tabela 1:

Tabela 1 – Descrição das balanças e programa de calibração

Descrição	Modo Peso Bruto	Modo Peso Líquido 1	Modo Peso Líquido 2	Modo Peso Líquido 3
Balança 1 – Analítica, capacidade 220 g, eletromagnética	3 calibrações em 26 pontos	Tara 20 g; 3 calibrações em 24 pontos	Tara 50 g; 3 calibrações em 21 pontos	Tara 100 g; 3 calibrações em 16 pontos
Balança 2 – capacidade 2200 g, resolução 0,01 g, eletromagnética com molas.	3 calibrações em 27 pontos	Tara 200 g; 3 calibrações em 25 pontos	Tara 500 g; 3 calibrações em 22 pontos	Tara 1 kg; 3 calibrações em 15 pontos
Balança 3 – capacidade 3200 g, resolução 0,01 g, eletromagnética	3 calibrações em 36 pontos	Tara 200 g; 3 calibrações em 34 pontos	Tara 500 g; 3 calibrações em 31 pontos	Tara 1 kg; 3 calibrações em 26 pontos

As calibrações foram realizadas no laboratório de química do IFRJ – Campus Volta redonda, em condições de repetitividade, através de procedimento documentado, em conformidade com requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 [6], ISO GUM [7] e recomendações do guia EURAMET/cg-18/v.02.1 [8].

Os resultados das calibrações foram analisados estatisticamente e comparados, com o objetivo de

determinar se há variações significativas no desempenho de cada balança quando operam nos modos peso bruto e peso líquido, além de comparar o desempenho para as diferentes taras do modo peso líquido.

4. RESULTADOS

Considerando que os sensores das balanças estão sujeitos a esforços mecânicos diferentes quando operam nas diferentes situações do experimento, ainda que as indicações sejam idênticas, estudamos modos para comprovar que o desempenho dos equipamentos é dependente do esforço mecânico a que o mesmo está submetido, ou seja, existe uma relação entre a carga bruta suportada pela balança e sua tendência instrumental, mesmo para indicações idênticas.

Assim, pretende-se demonstrar que as correções a serem aplicadas às medições de massa devem considerar o valor da tara, e que a prática corrente de corrigir as medições de massa obtidas no modo peso líquido a partir de tendências instrumentais obtidas na calibração das balanças no modo peso bruto introduz um erro considerável nas calibrações de vidrarias volumétricas pelo método gravimétrico.

O resultado das calibrações das balanças foi tratado obedecendo as seguintes etapas:

Primeiro, as três calibrações replicadas entre si foram comparadas, com a finalidade de verificar se os resultados eram compatíveis ou se havia alguma variação significativa entre as calibrações realizadas nas mesmas condições. Para realizar esta comparação, foi aplicado o teste de rejeição de Chauvenet nas três tendências declaradas para cada ponto calibrado, em cada situação descrita na tabela 1. Este teste indicou que não havia dados suspeitos, uma vez que nos resultados das 12 comparações de três calibrações semelhantes, num total de 303 pontos testados, todos os desvios estavam abaixo do desvio de Chauvenet. Este resultado já era esperado, pois as calibrações comparadas foram realizadas em condições de repetitividade.

Considerando o teste realizado, duas calibrações foram descartadas para cada situação estudada. Como as três calibrações foram realizadas em sequência, descartou-se a primeira e terceira calibração. Todos os resultados seguintes foram obtidos considerando a segunda calibração em cada situação, exceto alguma ressalva.

Para avaliarmos o desempenho das balanças em cada modo de operação, tendo em vista a quantidade de dados obtidos e uma vez que o objetivo é avaliar o desempenho da mesma balança nos modos peso bruto e peso líquido, com taras diferentes, a análise dos dados será apresentada por balança. Para cada balança, simulamos indicações, conforme apresentado na tabela 2, e suas possíveis correções. Como todas as indicações simuladas correspondem a pontos calibrados, empregaram-se os métodos de correção 1 e 2. Cabe salientar que os resultados apresentados levaram em conta a correção com base na calibração realizada no mesmo modo em que a carga simulada é aplicada. Para cada método de correção empregado, será comparada a leitura corrigida para a calibração no modo peso bruto e no modo peso líquido, considerando variações na tara.

Tabela 2 – Indicações simuladas para cada balança

Balança	Indicações Simuladas (g)
Balança 1	2,0000 – 5,0000 – 10,0000 – 15,0000 – 20,0000 – 50,0000 – 100,0000 – 200,0000
Balança 2	50,00 – 100,00 – 200,00 – 500,00 – 1000,00 – 1500,00
Balança 3	50,00 – 100,00 – 200,00 – 500,00 – 1000,00 – 2000,00

4.1 Balança 1 - Analítica de 220 g

Para cada valor simulado de leitura, foi realizada a correção a partir do certificado de calibração da balança no modo peso bruto. Esta correção foi realizada pelos métodos de correção 1 e 2, resultando nas leituras corrigidas apresentadas na tabela 3:

Tabela 3 – Leituras corrigidas para o modo peso bruto

Leitura Simulada (g)	Tendência Instrumental (g)	Leitura Corrigida 1 (g)	Leitura Corrigida 2 (g)
2,0000	0,0000	2,0000	2,0000
5,0000	0,0000	5,0000	5,0000
10,0000	0,0000	10,0000	10,0000
15,0000	0,0000	15,0000	15,0000
20,0000	0,0000	20,0000	20,0000
50,0000	-0,0001	50,0001	50,0001
100,0000	-0,0004	100,0004	100,0002
200,0000	-0,0004	200,0004	200,0003

Onde:

Leitura corrigida 1: Correção pelo método 1 – equação (1)

Leitura corrigida 2: Correção pelo método 2, utilizando a equação de correção $L_c = 1,00000157L + 0,00000523$

Como podemos observar na tabela 3, em alguns casos os métodos de correção apresentam uma pequena variação na leitura corrigida. Esta diferença ocorre uma vez que a equação de regressão linear considera que o comportamento da balança é perfeitamente linear, o que na realidade não ocorre. Por este motivo, os valores de leitura corrigida obtidos pela equação de correção (método 2) apresentam uma incerteza de medição em função do uso da regressão linear. Apesar desta incerteza, este método é bastante utilizado, já que apresenta a vantagem operacional de uma mesma equação corrigir qualquer indicação da balança, o que o torna bastante prático para o uso cotidiano. Além disso, o método 1 não apresenta uma correção perfeita para indicações que não correspondam aos pontos calibrados, situações onde o método de correção 3 (interpolação) é mais eficiente, embora mais trabalhoso.

As mesmas leituras simuladas foram corrigidas a partir das calibrações com a balança no modo peso líquido, primeiro utilizando o método de correção 1, a partir das tendências declaradas nos certificados de calibração com as diferentes taras, conforme mostra a tabela 4. Em seguida, pelo método 2, utilizando as equações de correção baseadas nestes mesmos certificados e resultando nas leituras corrigidas apresentadas na tabela 5.

Tabela 4 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 1

	Tara 20 g	Tara 50 g	Tara 100 g
Leitura Simulada (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
2,0000	2,0002	2,0000	2,0001
5,0000	5,0001	5,0001	5,0002
10,0000	10,0002	10,0000	10,0001
15,0000	15,0002	15,0000	15,0000
20,0000	20,0002	20,0000	19,9999
50,0000	50,0005	50,0001	50,0000
100,0000	100,0009	99,9999	99,9996
200,0000	200,0017	*	*

* Ver nota 1

Tabela 5 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 2

Tara	20 g	50 g	100 g
Equação de Correção	$L_c = 1,0000834L + 0,00010519$	$L_c = 0,99999758L + 0,00005986$	$L_c = 0,99999484L + 0,00013578$
Leitura Simulada (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
2,0000	1,9998	2,0001	2,0001
5,0000	4,9998	5,0000	5,0001
10,0000	9,9998	10,0000	10,0001
15,0000	14,9998	15,0000	15,0001
20,0000	19,9999	20,0000	20,0000
50,0000	49,9999	49,9999	49,9999
100,0000	100,0001	99,9998	99,9996
200,0000	200,0003	*	*

Como se percebe, muitas das leituras corrigidas originadas de uma mesma leitura simulada são diferentes, até quando utilizamos o mesmo método de correção, seja ele o método 1 ou 2 (comparação entre as tabelas 3, 4 e 5). Esta diferença se deve ao fato de que, em modos de operação diferentes, a mesma balança apresenta tendências instrumentais, e logo fatores de correção, também diferentes. Por isso, a correção determinada a partir de uma calibração com a balança no modo peso bruto não deve ser a mesma para a calibração da balança no modo peso líquido, e, ainda, mesmo para calibrações no modo peso líquido, a correção varia para cada valor de tara utilizado. Isto pode ser facilmente verificado nas equações de correção mostradas na tabela 5. As tabelas 6 e 7 abaixo sintetizam as diferenças entre as leituras corrigidas através de calibrações nos diferentes modos de operação, para um mesmo método de correção.

Tabela 6 – Diferenças entre as correções do modo peso bruto, em relação ao modo peso líquido, para correções realizadas pelo método 1

Tara	20 g	50 g	100 g
Leitura Simulada (g)	Diferença entre as leituras corrigidas no modo peso bruto e peso líquido (PB - PL), em gramas		
2,0000	-0,0002	0,0000	-0,0001
5,0000	-0,0001	-0,0001	-0,0002
10,0000	-0,0002	0,0000	-0,0001

15,0000	-0,0002	0,0000	0,0000
20,0000	-0,0002	0,0000	0,0001
50,0000	-0,0004	0,0000	0,0001
100,0000	-0,0005	0,0005	0,0008
200,0000	-0,0013	*	*

Tabela 7 – Diferenças entre as correções do modo peso bruto, em relação ao modo peso líquido, para correções realizadas pelo método 2

Tara	20 g	50 g	100 g
Leitura Simulada (g)	Diferença entre as leituras corrigidas no modo peso bruto e peso líquido (PB - PL), em gramas		
2,0000	0,0002	0,0000	-0,0001
5,0000	0,0002	0,0000	-0,0001
10,0000	0,0002	0,0000	-0,0001
15,0000	0,0002	0,0000	0,0000
20,0000	0,0002	0,0000	0,0000
50,0000	0,0001	0,0001	0,0002
100,0000	0,0001	0,0003	0,0005
200,0000	0,0000	*	*

Estas diferenças na correção da medição da massa de líquido, ocorridas em função da utilização da balança em modo diferente do qual foi calibrada, quando aplicadas à equação de volume [2], considerando fixas as demais variáveis, acarretam variações significativas no volume medido, como podemos observar nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Tabela 6 adaptada para diferenças na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta da massa (pelo método 1)

Tara	20 g	50 g	100 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
2,0000	-0,00020	0,00000	-0,00010
5,0000	-0,00010	-0,00010	-0,00020
10,0000	-0,00020	0,00000	-0,00010
15,0000	-0,00020	0,00000	0,00000
20,0000	-0,00020	0,00000	0,00010
50,0000	-0,00041	0,00000	0,00010
100,0000	-0,00051	-0,00051	0,00081
200,0000	-0,00132	*	*

Tabela 9 - Tabela 7 adaptada para diferenças na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta da massa (pelo método 2)

Tara	20 g	50 g	100 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
2,0000	0,00020	0,00000	-0,00010
5,0000	0,00020	0,00000	-0,00010
10,0000	0,00020	0,00000	-0,00010
15,0000	0,00020	0,00000	0,00000
20,0000	0,00020	0,00000	0,00000
50,0000	0,00010	0,00010	0,00020
100,0000	0,00010	0,00030	0,00051
200,0000	0,00000	*	*

Estes erros, que podem ultrapassar 1 μL , podem não parecer muito significativos, e talvez não comprometam a confiabilidade do resultado da calibração, uma vez que, em muitos casos, a incerteza expandida da calibração é suficientemente superior. Entretanto, uma vez conhecida sua existência, o laboratório deve trabalhar para que os mesmos, se não eliminados, sejam considerados na estimativa de incerteza. Para melhor interpretarmos estes valores, a tabela 10 apresenta a melhor capacidade de medição de seis laboratórios acreditados pelo INMETRO para calibração de vidrarias de laboratório, escolhidos aleatoriamente, para a calibração de vidrarias de valores nominais 2 mL, 5 mL, 20 mL e 100 mL.

Tabela 10 – Melhor capacidade de medição de seis laboratórios acreditados para calibração de vidrarias de valor nominal 2 mL, 5 mL, 20 mL e 100 mL

	2 mL	5 mL	20 mL	100 mL
Laboratório	Melhor capacidade de Medição (mL)			
1	0,00070	0,00175	0,00600	0,03000
2	0,00400	0,00150	0,00400	0,02000
3	0,00060	0,00150	0,00400	0,02000
4	0,00200	0,00100	0,00400	0,01000
5	0,00040	0,00065	0,00260	0,01600
6	0,00030	0,00075	0,00300	0,02000

Pela análise das tabelas 8, 9 e 10, podemos perceber que, em alguns casos, os erros em função da correção inadequada das medições de massa estão próximos à melhor capacidade de medição do laboratório. Desta forma, o laboratório que realiza as medições de massa com a balança em um modo de operação diferente do que foi calibrada pode estar emitindo resultados de calibração de vidrarias incorretos, o que confirma o pressuposto deste trabalho. Podemos observar, por exemplo, nas calibrações de valor nominal 2 mL do laboratório 6, onde a melhor capacidade de medição, que é de 0,0003 mL, o volume declarado está sujeito a erros de 0,0002 mL, para uma tara de 20 g, o que, ao contrário da primeira impressão, compromete seriamente a qualidade do resultado declarado por este laboratório caso ele não realize adequadamente as correções nas medições de massa.

Tendo sido concluída a análise para a balança analítica, que é geralmente usada nas calibrações de volumes até 150 mL, passamos à avaliação das balanças 2 e 3, que cobrem calibrações de vidrarias da faixa de até 2500 mL, e nas quais o erro de correção da massa pode ocasionar maior impacto ao resultado, uma vez que a resolução típica destas balanças é cem vezes superior à das balanças analíticas.

4.2 Balança 2 - Capacidade 2200 g e Resolução 0,01 g

Seguindo as mesmas etapas de tratamento dos dados de calibração, a tabela 11 apresenta as leituras simuladas e corrigidas para a balança operando no modo peso bruto, e as tabelas 12 e 13 apresentam as leituras simuladas e suas leituras corrigidas, para medições realizadas no modo peso líquido, pelos métodos de correção 1 e 2, respectivamente.

Tabela 11 – Leituras corrigidas no modo peso bruto

Leitura Simulada (g)	Tendência Instrumental (g)	Leitura Corrigida 1 (g)	Leitura Corrigida 2 (g)
50,00	-0,01	50,01	50,02
100,00	-0,01	100,01	100,02
200,00	-0,02	200,02	200,03
500,00	-0,06	500,06	500,05
1000,00	-0,08	1000,08	1000,08
1500,00	-0,11	1500,11	1500,12

Onde:

Leitura corrigida 1: Correção pelo método 1 – equação (1)

Leitura corrigida 2: Correção pelo método 2, utilizando a equação de correção $L_c = 1,000070L + 0,012098$

Tabela 12 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 1

	Tara 200 g	Tara 500 g	Tara 1000 g
Leitura Simulada (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
50,00	50,01	49,98	50,00
100,00	99,99	100,01	99,99
200,00	200,00	200,00	199,98
500,00	500,00	499,99	499,97
1000,00	1000,00	999,99	999,98
1500,00	1500,02	1500,01	*

Tabela 13 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 2

Tara	200 g	500 g	1000 g
Função de Correção	$L_c = 1,000018L - 0,008120$	$L_c = 0,999979L + 0,002201$	$L_c = 0,999987L - 0,011967$
Leitura Simulada (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
50,00	50,02	50,00	49,99
100,00	100,03	100,00	99,99
200,00	200,03	200,00	199,99
500,00	500,05	499,99	499,98
1000,00	1000,09	999,98	999,98
1500,00	1500,12	1499,97	*

Comparando as três tabelas anteriores, também aqui podemos perceber que as leituras corrigidas a partir de calibrações que foram realizadas com a balança em um modo diferente do modo utilizado na pesagem, ou com variações relevantes na tara, apresentam diferenças significativas.

Considerando apenas as variações das leituras corrigidas de massa em função do modo de pesagem (peso bruto ou peso líquido), ou seja, comparando leituras corrigidas pelo mesmo método de correção, e transformando para variações correspondentes em volume através da equação de volume [2], observamos a magnitude destes erros nas tabelas 14 e 15:

Tabela 14 - Erros na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta das medições de massa, pelo método 1

Tara	200 g	500 g	1000 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
50,00	0,000	0,030	0,010
100,00	0,020	0,000	0,020
200,00	0,020	0,020	0,041
500,00	0,061	0,071	0,091
1000,00	0,081	0,091	0,101
1500,00	0,091	0,101	*

Tabela 15 - Erros na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta das medições de massa, pelo método 2

Tara	200 g	500 g	1000 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
50,00	-0,010	0,010	0,030
100,00	-0,010	0,020	0,030
200,00	-0,010	0,030	0,041
500,00	-0,010	0,061	0,071
1000,00	0,000	0,101	0,112
1500,00	0,000	0,152	*

Confirmando as observações realizadas para a balança 1, estes erros são muito significativos, e comprometem a confiabilidade do resultado da calibração, uma vez que, em muitos casos, são superiores à incerteza expandida declarada para o objeto da calibração. Para melhor interpretarmos estes valores, a tabela 16 apresenta a melhor capacidade de medição de outros seis laboratórios acreditados pelo INMETRO para calibração de vidrarias de laboratórios, escolhidos aleatoriamente, desta vez considerando a calibração de vidrarias de valores nominais 200 mL, 500 mL, 1000 mL e 1500 mL.

Tabela 16 – Melhor capacidade de medição de seis laboratórios acreditados para calibração de vidrarias de laboratório

Laboratório	200 mL	500 mL	1000 mL	1500 mL
	Melhor capacidade de medição (mL)			
1	0,020	0,050	0,100	0,150
2	0,040	0,050	0,100	0,150
3	0,036	0,090	0,180	0,270
4	0,030	0,075	0,150	0,225
5	0,032	0,065	0,130	0,195
6	0,020	0,050	0,090	0,135

Como se pode observar, todos os laboratórios da tabela 16 podem estar declarando resultados incorretos para as calibrações que realiza, caso esteja realizando a correção das medições de massa inadequadamente. Em alguns casos, o erro no volume declarado pelo laboratório pode ser superior a 0,1 mL.

Como esta balança é dotada de um transdutor (bloco magnético) de um modelo convencional, modelo este que

equipa grande maioria das balanças de fabricação nacional, realizamos a mesma análise na balança 3, que apresenta características similares, porém é dotada de transdutor que utiliza tecnologia mais recente. Este tipo de transdutor, com algumas pequenas variações, é encontrado em diversos modelos de balança importadas.

4.3 Balança 3 - Capacidade 3200 g e Resolução 0,01 g

Conduzindo a análise pelo mesmo método da realizada para a balança 2, a tabela 17 apresenta as leituras simuladas e corrigidas para a balança 3 operando no modo peso bruto, e as tabelas 18 e 19 apresentam as leituras simuladas e suas respectivas leituras corrigidas, para medições realizadas no modo peso líquido, pelos métodos de correção 1 e 2.

Tabela 17 – Leituras corrigidas no modo peso bruto

Leitura Simulada (g)	Tendência Instrumental (g)	Leitura Corrigida 1 (g)	Leitura Corrigida 2 (g)
50,00	0,01	49,99	49,98
100,00	0,01	99,99	99,98
200,00	0,01	199,99	199,98
500,00	0,02	499,98	499,97
1000,00	0,04	999,96	999,96
2000,00	0,06	1999,94	1999,94

Onde:

Leitura corrigida 1: Correção pelo método 1 – equação (1)

Leitura corrigida 2: Correção pelo método 2, utilizando a equação de correção $L_c = 0,999982L - 0,020588$

Tabela 18 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 1

Leitura Simulada (g)	Tara 200 g	Tara 500 g	Tara 1000 g
	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
50,00	50,00	49,99	50,00
100,00	100,00	99,99	100,00
200,00	200,00	199,99	200,00
500,00	499,99	499,98	500,00
1000,00	999,96	999,97	1000,02
2000,00	2000,00	1999,94	2000,02

Tabela 19 – Leituras no modo peso líquido corrigidas pelo método 2

Tara	200 g	500 g	1000 g
Equação de Correção	$L_c = 0,999984L - 0,009543$	$L_c = 1,000017L - 0,042286$	$L_c = 1,000000L - 0,012424$
Leitura Simulada (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)	Leitura Corrigida (g)
50,00	49,99	49,96	49,99
100,00	99,99	99,96	99,99
200,00	199,99	199,96	199,99
500,00	499,98	499,97	499,99
1000,00	999,97	999,97	999,99
2000,00	1999,96	1999,99	1999,99

Aqui também são evidentes as diferenças entre as leituras corrigidas, seja pela variação do modo de pesagem no qual a calibração foi realizada, seja em função do método de correção. Entretanto, como já foi explicado, a correção pelo método 2 possui uma incerteza oriunda da correção pela equação [9], e os efeitos desta diferença não são tratados neste trabalho. Mantendo a avaliação voltada para as diferenças em função do modo de pesagem, as tabelas 20 e 21 abaixo apresentam as diferenças entre as leituras corrigidas a partir das informações contidas nos certificados de calibração para os diferentes modos de operação, para um mesmo método de correção.

Tabela 20 – Diferenças entre as correções do modo peso bruto, em relação ao modo peso líquido, para correções realizadas pelo método 1

Tara	200 g	500 g	1000 g
Leitura Simulada (g)	Diferença entre as leituras corrigidas no modo peso bruto e peso líquido (PB - PL), em gramas		
50,00	-0,01	0,00	-0,01
100,00	-0,01	0,00	-0,01
200,00	-0,01	0,00	-0,01
500,00	-0,01	0,00	-0,02
1000,00	0,00	-0,01	-0,06
2000,00	-0,06	0,00	-0,08

Tabela 21 – Diferenças entre as correções do modo peso bruto, em relação ao modo peso líquido, para correções realizadas pelo método 2

Tara	200 g	500 g	1000 g
Leitura Simulada (g)	Diferença entre as leituras corrigidas no modo peso bruto e peso líquido (PB - PL), em gramas		
50,00	-0,01	0,02	-0,01
100,00	-0,01	0,02	-0,01
200,00	-0,01	0,01	-0,01
500,00	-0,01	0,00	-0,02
1000,00	-0,01	-0,01	-0,03
2000,00	-0,02	-0,05	-0,04

Aplicando estas diferenças na equação de volume [2], ainda considerando fixas as demais variáveis, podemos observar nas tabelas 22 e 23 os erros no volume medido provenientes da correção inadequada das medições de massa.

Tabela 22 - Erros na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta das medições de massa, pelo método 1

Tara	200 g	500 g	1000 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
50,00	-0,010	0,000	-0,010
100,00	-0,010	0,000	-0,010
200,00	-0,010	0,000	-0,010
500,00	-0,010	0,000	-0,020
1000,00	0,000	-0,010	-0,061
2000,00	-0,061	0,000	-0,081

Tabela 23 - Erros na medição do volume ocasionadas pela correção incorreta das medições de massa, pelo método 2

Tara	200 g	500 g	1000 g
Peso Líquido (g)	Erros no volume medido provocados pela correção inadequada da massa de líquido medida, em mL		
50,00	-0,010	0,020	-0,010
100,00	-0,010	0,020	-0,010
200,00	-0,010	0,010	-0,010
500,00	-0,010	0,000	-0,020
1000,00	-0,010	-0,010	-0,030
2000,00	-0,020	-0,051	-0,041

As diferenças entre as leituras corrigidas observadas para a balança 3 foram inferiores às da balança 2, provavelmente em função das características construtivas do transdutor, já que este possui menor número de componentes mecânicos, sobretudo de molas, que são os principais elementos sujeitos a desgaste no transdutor. Consequentemente, a indicação apresenta uma dependência menor do desgaste mecânico provocado pelo aumento de carga sobre a balança. Assim, mesmo com a carga suportada sendo superior (no caso da leitura simulada 2000,00 g), os erros na leitura corrigida foram inferiores ao da balança 2 (para uma leitura simulada de 1500 g), considerando taras iguais.

Contudo, apesar de inferiores aos da balança 2, os erros apresentados ainda são bastante significativos, e também comprometem a confiabilidade dos resultados declarados pelo laboratório que incorre em erro na correção das medições de massa. Comparando as tabelas 22 e 23 com a tabela 16, podemos observar que, para a calibração de uma vidraria de volume nominal 200 mL, para os laboratórios 1 e 6 o erro em função da correção inadequada da massa medida já representa 50 % da melhor capacidade de medição. Supondo ainda a calibração de uma vidraria de 1000 mL, com uma tara de 1000 g e utilizando o método de correção 1, os laboratórios 1, 2 e 6 estariam comprometendo mais de 50 % de sua MCM só pela não observação deste erro.

4. CONCLUSÃO

Como podemos observar ao longo dos resultados, a prática comum de realizar a correção de medições de massa que foram realizadas com a balança operando no modo peso líquido, ou seja, com qualquer recipiente tarado, a partir de resultados de calibração provenientes de uma calibração realizada com a balança operando no modo peso bruto pode ocasionar erros significativos aos resultados de medição. Este trabalho tratou de provar que estes erros são bastante significativos para os laboratórios que realizam a calibração de vidrarias volumétricas pelo método gravimétrico, que é altamente dependente das medições de massa. Entretanto, estas observações se estendem a qualquer medição de massa realizada nestas condições, o que pode afetar também uma infinidade de ensaios e análises que são realizados por gravimetria.

Os resultados de medição de volume declarado por laboratórios de calibração de vidrarias que se utilizam desta

prática podem estar seriamente comprometidos, o que tem o potencial de trazer grandes transtornos, além de colocar em dúvida a confiabilidade nos resultados de calibração, o que, nos termos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 [6] tem graves consequências.

Além disso, foi mostrado que, embora as tecnologias construtivas que visam aperfeiçoar o desempenho dos transdutores das balanças reflitam em uma menor diferença entre as leituras realizadas nos diferentes modos de operação, ainda assim estas diferenças são bastante significativas, e não devem ser negligenciadas.

A partir dos resultados ora apresentados, estamos estudando alternativas para minimizar ou eliminar o erro ocasionado por estas correções indevidas, porém, até o momento, nenhum artifício se mostrou eficaz. Entretanto, é importante ressaltar mais uma vez que, para laboratórios que realizam a correção pelo método 2 (equação de correção a partir da regressão linear), é indispensável considerar a incerteza oriunda desta correção na leitura corrigida, mesmo que a balança esteja operando no modo no qual foi calibrada.

REFERÊNCIAS

[1] VIM 2008, *Vocabulário Internacional de Metrologia – conceitos fundamentais e gerais e termos associados*, INMETRO, 1ª edição brasileira do VIM 2008, Rio de Janeiro, 2009.

[2] DOQ-CGCRE-027 rev.01, *Orientações para a acreditação de laboratórios na área de volume*, INMETRO, Rio de Janeiro, 2011.

[3] R. G. Santana “*Medição de Massa: Análise dos Fatores de Influência*”, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Gestão da Produção e Metrologia, Nilópolis, Abril 2003

[4] E. Batista, A. Sabrosa, M.C. Ferreira, I. Castanheira, A.M.H. van der Veen, *Uncertainty Calculation in the Calibration of Volumetric Laboratory Glassware*, IX Congresso Internacional de Metrologia, Brasil (2000).

[5] G AFONSO, Júlio Carlos; MEDEIROS DA SILVA, Raquel “*A evolução da balança analítica*”, Revista Química Nova, p 1021-1027, Dezembro 2004.

[6] NBR ISO/IEC 17025, *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, 2005.

[7] *Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição*, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.

[8] EURAMET/cg-18/v.02.1, *Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments*, 2010

[9] MENDES, Alexandre; ROSÁRIO, Pedro Paulo “*Metrologia e Incerteza de Medição*”. São Paulo, Editora EPSE, 2005.