

VERIFICAÇÃO DA CALIBRAÇÃO DE UMA BALANÇA ANALÍTICA UTILIZANDO VOLUMES DE ÁGUA MILLI-Q – UM MÉTODO ALTERNATIVO

Danilo Cavalcante Braz – Iniciação Científica.
Centro Federal de Educação Tecnológica do Piauí – CEFET-PI
Núcleo de Pesquisa em Materiais e Metrologia-N.PMM
Praça da Liberdade, 1597 Centro Norte CEP 64000-040 Teresina-PI.
E-mail: cavalte@yahoo.com.br

Carlos Alberto Fonteles- Prof. Esp. – Co-orientador
Universidade Federal do Piauí – UFPI-Departamento de Química –DQ
Laboratório de petróleo – lapetro
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga - Teresina - PI
CEP: 64.049-550
E-mail: carlosfonteles@ig.com.br

Ayrton de Sá Brandim – Prof. Dr. – Orientador
Centro Federal de Educação Tecnológica do Piauí – CEFET-PI
Núcleo de Pesquisa em Materiais e Metrologia-N.PMM
Praça da Liberdade, 1597 Centro Norte CEP 64000-040 Teresina-PI.
E-mail: brandim@click21.com.br

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de análises de combustíveis automotivos (LAPETRO) do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí (UFPI) em conjunto com o Núcleo de Pesquisa em Materiais e Metrologia (NPMM) do Centro Federal de Educação Tecnológica do Piauí (CEFET-PI), com o qual se manteve um convênio de cooperação técnica e científica. A técnica correta para a calibração de uma balança recomenda o uso de pesos-padrão. Na ausência destes, utilizaram-se volumes de água milli-Q medidos com uma proveta com certificado de calibração RBC, cujas massas foram teoricamente calculadas com base em equações de densidade (corrigida à temperatura do experimento), expansão de volume e fluabilidade. Cada réplica, calculada desta maneira, foi correlacionada à massa medida pela balança. Desta forma foram utilizadas 10 réplicas de cada volume nominal de 10mL, 30mL, 50mL, 70mL e 100mL. Calculou-se as médias de cada conjunto e os desvios padrão. Assim, geraram-se dois novos conjuntos de dados correlacionados: as médias de cada conjunto de 10mL, 30mL, 50mL, 70mL e 100mL obtidos pela proveta e as respectivas médias obtidas pela balança. Os cálculos de regressão linear, usando a técnica dos mínimos quadrados, acusaram uma perfeita correlação, demonstrando a correção dos procedimentos utilizados por esta nova técnica. Pode-se observar, através desta aferição, a confiabilidade na balança analítica (modelo: Shimadzu Aw, série: D 432300687) neste experimento. Ainda como conclusão do trabalho, cabe frisar a importância dos laboratórios que executam suas análises de realizar esforços de modo a evidenciar o grau de veracidade das respostas dos dados fornecidos e assim perceber e avaliar a qualidade dos produtos e também do laboratório que realiza o ensaio.

PALAVRAS CHAVES: Erros, Calibração, Química Analítica, Metrologia.

1. INTRODUÇÃO

Mudanças cada vez mais rápidas e significativas no ambiente competitivo demandam uma incessante busca por qualidade e produtividade. Dessa forma, indústrias, entre outros, têm procurado uma resposta para o aumento de sua competitividade basicamente em duas “frentes de ataque”: na otimização de seus processos produtivos, bem como no incremento dos seus processos de desenvolvimento de novos produtos¹.

É neste contexto que a confiabilidade adquire um elevado grau de importância, dado o seu enorme potencial para o aumento de produtividade e melhoria de qualidade dos serviços. Quando se trata de um laboratório de ensaio, o conceito de confiabilidade não é diferente. A confiabilidade de uma análise, por exemplo, está associada ao grau de veracidade da resposta dos dados fornecidos, ou seja, é algo obrigatório, óbvio. Assim, a noção de confiabilidade exerce grande influência na percepção e avaliação que os usuários fazem sobre a qualidade destes dados ou até mesmo sobre os laboratórios que realizaram o ensaio¹.

O laboratório deve ser aparelhado com todos os equipamentos para amostragem, medição e ensaio requeridos para o desempenho correto dos ensaios e/ou calibrações (incluindo amostragem, preparação dos itens de ensaio e/ou calibração, processamento e análise dos dados de ensaio e/ou calibração)².

A balança analítica é uma das mais importantes ferramentas do analista químico. Com o tempo foi sofrendo mudanças radicais, movidas pelo desejo de produzir um instrumento mais robusto, menos dependente da prática do operador, menos sensível ao ambiente e que pudesse tornar mais rápida a operação de pesagem. Para isto, o desenho das balanças analíticas foi substancialmente alterado, e a balança tradicional de oscilação livre, com braços iguais e dois pratos, acompanhados de sua caixa de pesos, são hoje em dia uma cena rara³.

Ultimamente, o instrumento padrão moderno é a balança eletrônica. Neste aparelho, a pesagem é mais conveniente, a possibilidade de falha mecânica é muito menor e a sensibilidade à vibração é muito reduzida. Esta balança elimina as operações de seleção e remoção de pesos, de liberação lenta do travessão da balança e do suporte de prato, de anotação das leituras das escalas de pesos e da escala óptica, de retorno do travessão ao repouso e de recolocação dos pesos que foram removidos³.

Com isso, a operação em uma única etapa permite a leitura, em um visor digital, a massa do objeto colocado no prato. A maior parte das balanças possui o recurso de tara, que permite cancelar o peso do recipiente, fazendo com que se possa ler diretamente o peso do material adicionado incorporando um sistema de auto-teste, que indica, cada vez que as mesmas são ligadas, e se estão funcionando corretamente, e um sistema interno de calibração de pesos⁴.

O princípio usado nas balanças eletrônicas é a aplicação de uma força restauradora eletromagnética ao suporte do prato da balança. Quando é colocado um objeto no prato da balança, o deslocamento do suporte é eliminado. A magnitude da força restauradora é controlada pela corrente que passa através das bobinas do sistema de compensação eletromagnética, que é, por sua vez, proporcional ao peso adicional. A intensidade de corrente é convertida em gramas por um microprocessador e seu resultado é mostrado no visor digital⁴.

Mesmo a balança analítica possuindo essa variedade de recursos, existe diversos tipos de fatores que podem provocar variações nos resultados das medições. Pode-se citar os erros sistemáticos que são definidos como uma componente do erro que, no decurso de um número de análises de um mesmo mesurando, permanece constante ou varia de uma forma previsível. É independente do número de medições feitas e, portanto não pode ser reduzido através do aumento do número de análises executadas nas mesmas condições⁵.

Os mais importantes são operacionais, os erros devidos aos equipamentos ou aos reagentes e os erros inerentes ao método empregado. Os erros operacionais estão relacionados com as manipulações feitas durante a realização das análises. Não dependem das propriedades físicas e químicas do sistema, nem dos instrumentos utilizados, mas somente da capacidade técnica do analista. São exemplos deste tipo de erro deixar o béquer destampado, permitindo a introdução de poeira na solução; deixar um líquido contido em um frasco sob forte aquecimento, sem cobri-lo com um vidro de relógio; quando da filtração em uma análise gravimétrica, não remover o precipitado completamente; entre outros⁶.

Os erros devido a instrumentos e reagentes são relacionados com as imperfeições dos instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes. A existência de pesos e aparelhos volumétricos, tais como buretas, pipetas e balões volumétricos, mal calibrados, é uma fonte de erro em uma análise quantitativa⁶. Os erros inerentes ao método empregado estão relacionados com o comportamento químico ou físico não ideal dos reagentes e de reações no qual uma análise está baseada, muitas vezes, introduz erros de método sistemáticos.

Essas fontes de não idealidade incluem a lentidão de algumas reações, a incompletude de outras, a instabilidade de algumas espécies, a falta de especificidade na maioria dos reagentes e a possível ocorrência de reações laterais que interferem no processo de medida⁷. Já o erro aleatório é caracterizado como sendo o resultado de uma medição menos a média que resultaria de um infinito número de medições do mesmo mesurando efetuadas sob condições de repetitividade⁸. O erro aleatório de um resultado analítico não pode ser alvo de compensação, mas pode geralmente ser reduzido aumentando o número de observações.

2. MÉTODOS

A necessidade da utilização de uma balança que a um determinado tempo inoperante, certificado de calibração de 2001, houve uma desconfiança de que a mesma poderia ocasionar erros durante as medições. Existem duas possibilidades dessa verificação: a) A utilização de pesos padrões para a verificação da aferição da balança e com isso a verificação da de sua acurácia ou b) A utilização de volumes de água milli-Q medidos com uma proveta com certificado de calibração RBC e cujas massas foram teoricamente calculadas com base em equações de densidade (corrigida à temperatura do experimento), expansão de volume e flutuabilidade. Cada réplica, calculada desta maneira, foi correlacionada à massa medida pela balança.

Desta forma foram utilizadas 10 réplicas de cada volume nominal de 10mL, 30mL, 50mL, 70mL e 100mL obtidos pela proveta e as respectivas médias obtidas pela balança. No início de cada seção de medição, lavou-se a proveta com detergente e riçou-se com água destilada e milli-Q. Após a lavagem, bem como após cada medição, colocou-se a proveta na estufa por 30 minutos a uma temperatura de 70 a 80°C e resfriou-se por 20 minutos a temperatura ambiente. Uma vez seca, determinou-se sua massa.

Logo a seguir, adicionou-se a proveta o volume nominal de água milli-Q correspondente ao que se deseja medir, esperando estabilizar o nível do menisco por 10 segundos e acertando o volume com devida técnica e acuidade com a ajuda de uma lupa, oferecendo assim uma maior precisão no ajuste do menisco. Os volumes nominais de 30mL a 100mL foram ajustados com uma pipeta de 10mL. O transporte da proveta sempre foi feito com o auxílio de luvas para evitar que placas de gordura ou outros contaminantes se depositem em suas paredes. Depois do ajuste do menisco, a proveta foi transportada para a balança descontando a massa de água medida pelo peso da proveta vazia antes do experimento.

Os resultados foram teoricamente calculados com base em equações de densidade (corrigida pela temperatura do experimento), expansão de volume e flutuabilidade. O cálculo dessas equações foi executado usando planilha do programa EXCEL e o gráfico feito no programa ORIGIN que ofereceram assim, uma maior rapidez na obtenção desses resultados. Sendo que todas essas medições foram feitas nas condições de repetibilidade⁸. No final de todas as medições, com os resultados das médias dos cinco conjuntos do processo calculado e da massa lida pela balança construiu-se uma reta de regressão linear usando a técnica dos mínimos quadrados⁵.

Para a determinação do volume corrigido⁹, utiliza-se a equação abaixo:

$$V' = V[1 + \alpha(T - 20)], (1).$$

Onde:

V é o volume da água a 20°C;

T é a temperatura atual;

α = coeficiente volumétrico de expansão térmica.

Para a determinação da densidade da água usou-se a seguinte equação de 4º grau⁹, equação 2, pois oferece um melhor ajustamento na curva de regressão linear:

$$d = [0,9999364 + (4,076 \times 10^{-5} x T)] + (-6,548 \times 10^{-6} x T^2) + (7,837 \times 10^{-6} x T^3) + 2,932 \times 10^{-10} x T^4 (2)$$

Quando se pesa um objeto e este desloca um volume particular de ar, a massa aparente do objeto é menor que a massa real por uma quantidade igual à massa do ar deslocado. O mesmo efeito ocorre durante a calibração de uma balança eletrônica ou mecânica com pesos-padrão. A força aparente que diminui a massa medida é chamada de flutuabilidade⁹. É necessária uma correção quando a densidade do objeto a ser pesado não for igual à densidade dos pesos-padrão. Se a massa m' é lida em uma balança, a massa verdadeira m do objeto pesado no vácuo é dada por:

$$\text{Equação de flutuabilidade: } m = \frac{\left\{ m' \left[1 - \left(\frac{d_a}{d_w} \right) \right] \right\}}{\left[1 - \left(\frac{d_a}{d} \right) \right]} (3)$$

Onde:

d_a = densidade do ar (0,0012g/mL próximo a 1atm e 25°C);

d_w =densidade dos pesos de calibração(em geral 8,0 g/mL);
 d = densidade do objeto a ser pesado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os volumes nominais e as médias das 10 réplicas de água milli-Q com os seus respectivos desvios padrões.

Tabela 1- Volumes nominais e as médias de 10 réplicas com suas incertezas padrões.

Volumes (mL)	MÉDIAS DE 10 RÉPLICAS DE ÁGUA MILLI-Q	
	Massas médias calculadas pelo volume da proveta (g)	Balança digital (g)
10,00	09,78087; S=(±0,0045)	09,78934; S=(±0,012)
30,00	29,76098; S=(±0,0012)	29,76753; S=(±0,0047)
50,00	49,75319; S=(±0,0019)	49,75645; S=(±0,0042)
70,00	69,77818; S=(±0,0061)	69,78436; S=(±0,0056)
100,00	99,81267; S=(±0,0059)	99,81443; S=(±0,0050)

Os resultados para os desvios padrões para a balança digital se mostraram satisfatórios. Observa-se através da Tabela 1, que com o aumento do volume de água milli-Q medida os devidos desvios padrões foram diminuindo, ou seja, foram se tornando mais precisos. Observa-se também, que somente para os 10 mL, os resultados foram pouco satisfatórios, isso se deve ao fato da quantidade de volume de água milli-Q medido ter sido pequeno, ocorrendo assim perdas por evaporação e alterando os resultados para esse volume nominal.

A maior fonte de erros observada foi em relação ao ajustamento do menisco, chamados erros de paralaxe, pois houve uma grande dificuldade em controlar a quantidade de água liberada pela pipeta durante o ajuste, isso mesmo sendo feito com a ajuda de uma lupa.

O gráfico de regressão linear (gráfico 1) foi construído com as médias dos cinco conjuntos do processo calculado (x) e da massa lida pela balança (y), de acordo com a tabela 2, obtendo-se assim uma correlação perfeita ($r = 0,99999...$) observando-se que o método foi adequado e consistente.

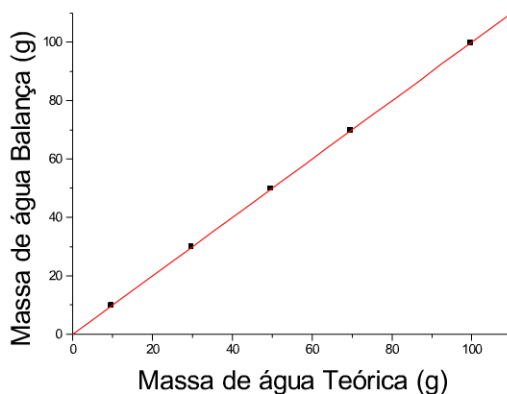


Gráfico 1 - Reta de Regressão linear das médias dos cinco conjuntos do processo calculado e da massa lida pela balança.

Tabela 2. Dados da reta de regressão linear fornecidos pelo programa ORIGIN.

Param	Value	Sd	R	SD	N	P
A	0,00854	0,00152	1	0,00176	5	$3,5242 \times 10^{-14}$
B	0,99994	0,00003				

4. CONCLUSÃO

A metodologia para a aferição da balança analítica utilizando volumes de água milli-Q, medidos com uma proveta com certificado de calibração RBC, com massas teoricamente calculadas com base em equações de densidade (corrigida à temperatura do experimento), expansão de volume e fluatibilidade, mostrou-se adequada. Mesmo esse não sendo um método validado, o mesmo mostrou-se bastante satisfatório e eficaz na falta do uso de pesos padrões.

Os desvios padrões e os cálculos de regressão apresentaram-se satisfatórios. Portanto, faz-se necessário aferir periodicamente a balança para que haja uma maior confiabilidade em seus resultados.

É importante frisar, a necessidade de conciliar as áreas da metrologia e da química analítica de modo a tratar dos problemas reais da química, facilitando assim, o cotidiano de muitos analistas e também dos educadores de química.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Confiabilidade metrológica em laboratório de ensaio. PUC-Rio-Certificação Digital Nº 0125205/CA.**
- [2] **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories – INTERNATIONAL STANDARD ISO/IEC 17025 – Second edition 2005-05-15.**
- [3] AFONSO, J. C. *Evolução da balança analítica*, Quím. Nova, Vol. 27. Nº 6, 1021-1027, 2004.
- [4] VOGEL, A. I. *Análise química quantitativa*, Livro Técnico e Científico Editora, S. A, 6ª edição, 2002.
- [5] EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. ISBN 0 948926 15 5.
- [6] BACCAN, N; ANDRADE, J.C; GODINHO, O. E. S. & BARONE, J.S., Química analítica quantitativa elementar, 3ª ed., Editora Edgar Blucher, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [7] SKOOG, Douglas A.: et al. Fundamentos de Química analítica. 8ª ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [8] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM. Portaria Inmetro 029 de 1995.
- [9] HARRIS, DANIEL C. *Análise química quantitativa*, Livro Técnico e Científico Editora, S. A, 5ª edição, 2001.

