

Preparação de material de referência para uso interno do Laboratório de metrologia do IFRJ

Preparation of reference material for internal use metrology laboratory of IFRJ

Bianca de Souza Rossini Marques¹, Leonardo dos Santos Cescon¹, Thirza Roosevelt dos Santos¹

¹ Instituto Federal do Rio de Janeiro – Campus Volta Redonda

E-mail: bianca.marques@ifrj.edu.br

Resumo: A medida de pH é amplamente realizada em laboratórios de diversas áreas e para amostras de diversos tipos como alimentos, solo, cosméticos e medicamentos. Para uma medição adequada, é necessário que os aparelhos de medidores de pH sejam verificados antes de seu uso. Neste trabalho, serão apresentados os resultados de preparação e avaliação da homogeneidade e estabilidade dos MR's de pH com valor nominal de 4,00; 6,86 e 9,18 realizados pelo Laboratório de Metrologia do IFRJ *campus* Volta Redonda. Os materiais produzidos apresentaram homogeneidade e estabilidade satisfatórias.

Palavras-chave: material de referência certificado, medidas de pH, metrologia química

Abstract: The pH measurement is widely carried out in laboratories in various areas and for samples of various kinds such as food, soil, cosmetics and medicines. For proper measurement is necessary for the pH meter devices are checked before use. This paper will present the results of preparation and assessment of uniformity and stability of MR 's pH with a par value of 4.00; 6.86 and 9.18 performed by IFRJ the Metrology Laboratory *campus* Volta Redonda. The materials produced had satisfactory homogeneity and stability.

Keywords: certified reference material, pH measurements, chemical metrology.

1. INTRODUÇÃO

O pH é o principal índice utilizado para expressar a acidez de uma amostra. Dessa forma, a medida de pH é amplamente realizada em laboratórios de diversas áreas e para amostras de diversos tipos, como alimentos, solo, cosméticos e medicamentos. A medição de pH é realizada através de medições potenciométricas com a utilização de eletrodo de vidro combinado.

Para uma medição adequada, é necessário que os medidores de pH sejam verificados pela utilização de materiais de referência (MR).

A ISO Guia 34 [2] estabelece todas as etapas de desenvolvimento de um MR. As principais etapas podem ser divididas em escolha do material, preparação e avaliação dos requisitos de homogeneidade e estabilidade.

Uma das mais importantes características do MR é a homogeneidade. Ela é definida como o grau com que uma propriedade é aleatoriamente distribuída pelo material. Isso significa que diferentes alíquotas de um material têm a mesma composição química, apenas dentro de certos limites de confiança [3]. Na prática, um MR só é suficientemente homogêneo quando os conteúdos dos seus diversos frascos não diferem entre si o bastante para afetar seus usos previstos no Guia 33 [4]. Portanto, um estudo de homogeneidade é necessário na certificação de um lote de um MR para demonstrar que as unidades deste lote são suficientemente homogêneas entre si.

Outra característica muito importante para o MR é a estabilidade. Um MR é considerado estável [3] em relação a uma determinada propriedade se essa se mantiver inalterada nas condições ambientais em que o material for certificado, como, por exemplo, temperatura, umidade, dentre outros, e no período de tempo estabelecido no certificado. 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. Neste trabalho, serão apresentados os resultados de preparação e avaliação da homogeneidade e estabilidade dos MR's de pH com valor nominal de 4,00; 6,86 e 9,18 realizados pelo Laboratório de Metrologia do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ) *campus Volta Redonda*.

Além de eliminar os custos com a compra de soluções, a preparação dos MR's no Laboratório de Metrologia do IFRJ contribui muito para a formação dos alunos do Curso Técnico de Metrologia oferecido pela Instituição, uma vez que essa atividade oferece aos discentes a possibilidade de aprender as Normas, os procedimentos envolvidos na preparação de MR e, futuramente, o desenvolvimento de materiais de referência certificados (MRC).

2. METODOLOGIA

O MR de pH 4,00 foi preparado com Biftalato de Potássio ($C_8H_5O_4K$, fornecido por Próquímicos) pesado 101,13 g. O MR de pH 6,18 foi constituído de um tampão fosfato formado pela mistura de 33,81 g de dihidrogenofosfato de potássio anidro (KH_2PO_4 , fornecido por Próquímicos, PA) e 35,26 g de monohidrogenofosfato de sódio anidro (Na_2HPO_4 , fornecido por Próquímicos, PA); Por fim, o MR de pH 9,18 foi elaborado com 38,08 g sal de Tetraborato de Sódio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, fornecido por Próquímicos, PA). Os sais foram dissolvidos em água ultrapura e as soluções completadas com água suficiente para massa final de 10 kg. Cada MR foi distribuído em 35 garrafas de 300 mL. Foram utilizadas as balanças de modelo: AY220 e Marca: Martel, modelo: BL3200H e Marca: Shimadzu.

Para realizar as medições das amostras selecionadas para os estudos de homogeneidade e estabilidade, foi utilizado um medidor de pH (Metrohm, modelo 927) calibrado pela Visomes, um eletrodo combinado de pH com KCl $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com Pt 1000 (Metrohm, modelo 6.0258.010).

Todas as medições foram realizadas a 25 °C, sendo a temperatura controlada com o auxílio de um banho termostatizado (Julabo). Na verificação nos medidores, foram utilizados MRC do Inmetro: pH 4,0 (MRC 8832.001); pH 6,9 (MRC 03.2/10.0005) e pH 9,2 (MRC 03.3/09.0001).

Para a análise de homogeneidade, um conjunto de 10 garrafas foi analisado em triplicata de cada solução. Para cada garrafa, foram realizados os ensaios de rejeição de valores dispersos de Grubbs e Chauvenet. E, para comparar as 10 garrafas, foi realizada a análise de variâncias (ANOVA).

Para análise da estabilidade de curta duração, um conjunto de 4 garrafas foi armazenado nas temperaturas de 20 °C e 4 °C por até 3 semanas. No momento do estudo, o Instituto ainda não possuía uma estufa para a realização do estudo com a simulação de transporte do material ($\pm 50^\circ\text{C}$); isso também não foi julgado de suma importância, visto que as amostras de MR não saíram do controle do laboratório em momento algum. Além disso, os MR's foram produzidos para estudo e próprio consumo do laboratório. A cada semana, uma garrafa é colocada na temperatura determinada e, ao final das 3 semanas, foram realizadas 5 medições de cada garrafa (método isócrono). Para verificar a dependência do valor de pH com o tempo de armazenamento em cada temperatura, foi feita uma regressão linear para estabelecer a correlação entre as duas variáveis (tempo e pH). Foram separadas 15 garrafas para a realização do estudo de estabilidade de longa duração a 20°C das soluções de pH. As garrafas foram armazenadas no laboratório na temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ no período de 1 ano, quando foram realizadas 5 medições em cada garrafa (método clássico). Também foi utilizado o teste de regressão linear para verificar a relação entre tempo e pH.

3. RESULTADOS

Os resultados da média, desvio-padrão e da ANOVA de cada MR são apresentados na Tabela 1. Os resultados da análise de variância mostram que os valores de F calculado para os 3 MR's são menores que os valores de F tabelado para um nível de significância de 95 %. Dessa forma, o teste indica pouca variabilidade entre os valores médios das diferentes garrafas que compõem o lote, o que significa que os MR's apresentam boa homogeneidade.

Tabela 1: Análise de variância (ANOVA) das medidas de pH para o estudo de homogeneidade.

MR	Média	Desvio-padrão	F calculado	F tabelado
pH 4,00	4,00	0,006	0,692	2,393
pH 6,86	6,70	0,03	0,778	2,393
pH 9,18	9,16	0,01	0,914	2,393

Os resultados de estabilidade de curta duração (ECD) nas temperaturas de 4 e 20 °C estão apresentadas nas Tabelas 2. As soluções contidas em garrafas distintas armazenadas por tempos diferentes não apresentaram discordância nos valores de pH medidos.

Tabela 2: Regressão linear das medidas de pH para o estudo de estabilidade de curta duração.

MR	ECD 4°C	valor-P	ECD 20°C	valor-P
pH 4,00	4,00	0,225	4,00	0,225
pH 6,86	6,71	0,225	6,7	0,225
pH 9,18	9,17	0,546	9,16	0,578

Uma regressão linear dos valores de pH em função do tempo de armazenagem mostrou que os valores de *P* são maiores que 0,05 para um nível de confiança de 95%, mostrando que não existe influência do tempo de armazenagem no pH, o que comprova a estabilidade do material a 4 e 20°C. O mesmo também ocorreu com os valores de estabilidade de longa duração a 20 °C, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Regressão linear das medidas de pH para o estudo de estabilidade de longa duração.

MR	ELD 20 °C	valor-P
pH 4,00	4,00	0,151
pH 6,86	6,7	0,124
pH 9,18	9,17	0,28

4. CONCLUSÃO

Os MR'S produzidos com valor de pH nominal de 4,00; 6,86 e 9,18 apresentaram-se com homogeneidade satisfatória, uma vez que um conjunto de 10 garrafas analisadas apresentou resultados de medidas de pH concordantes.

As soluções também apresentaram estabilidade de curta duração satisfatória quando armazenadas em duas temperaturas distintas, 4 e 20 °C, o que é importante por satisfazer condições de mudança de temperatura do material dentro do laboratório (geladeira x bancada), por exemplo. No estudo de estabilidade de longa duração, as amostras também se mostraram satisfatórios por um período de 1 ano.

Os resultados obtidos são de grande importância por apontar o potencial do Laboratório de Metrologia do IFRJ *campus* Volta Redonda para a

produção de Materiais de Referência que serão utilizados para verificação de equipamentos de medição de pH do IFRJ, contribuindo assim para a diminuição dos custos das medidas de pH nas atividades de ensino e pesquisa no Instituto. Em próximas etapas, serão realizados os estudos de caracterização com estimativa da incerteza do Material de Referência produzido juntamente com elaboração do certificado.

5. AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ *campus* Volta Redonda, Jovens Talentos da Faperj e PFRH pelo apoio financeiro ao Projeto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABNT NBR ISO GUIA 34:2012. Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2012.
- [2] ABNT NBR ISO GUIA 35:2012. Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação. Rio de Janeiro, 2012.
- [3] ABNT NBR ISO GUIA 30:2011. Termos e definições relacionados com materiais de referência. Rio de Janeiro, 2011.
- [4] ABNT NBR ISO GUIDE 33:2002. Utilização de materiais de referência certificados. Rio de Janeiro, 2002.