

## 3 Metodologia

### 3.1. Produção e certificação de material de referência

A produção e certificação de MR devem ser baseadas no conjunto de normas ISO da série 30. A *International Organization for Standardization* (ISO) é a responsável por promover a harmonização em todos os campos. A ISO delega aos seus sub-comitês a produção de normas técnicas que detalham diversas atividades, como a produção de MRC. O ISO REMCO é o comitê responsável por elaborar e revisar os ISO Guias 30 a 35 que fornecem orientações sobre termos e definições relacionados com MR (ISO Guia 30); conteúdo de certificados e rótulos de materiais de referência (ISO Guia 31); calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados (ISO Guia 32); utilização de materiais de referência certificados (ISO Guia 33); requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência (ISO Guia 34); e, princípios gerais e estatísticos para certificação de materiais de referência (ISO Guide 35).

Os ISO Guias foram desenvolvidos com o objetivo de orientar quanto às melhores práticas na produção e caracterização de MR, porém utilizá-los sem considerar cuidadosamente se as orientações são aplicáveis para um MRC em particular, podem acarretar que seus valores de propriedade, com as respectivas incertezas, sejam estabelecidos em uma base errônea [27].

De acordo com o ISO Guia 34<sup>1</sup> [23], o produtor de MR deve ter estabelecido, implementado e estar atuando em um sistema de gestão da qualidade (SGQ) apropriado ao escopo de suas atividades, o qual deve conter, dentre outros:

- Medidas que garantam a escolha adequada (ex.: faixa de tamanho de partículas, faixa de concentração, etc.) dos candidatos a MR;
- Procedimentos de preparação;
- Obtenção do grau requerido de homogeneidade do MR;

---

<sup>1</sup> Vale ressaltar que existe uma nova versão do ISO Guia 34:2009, ainda em inglês, porém a dissertação foi elaborada a partir do ISO Guia 34:2004 em português.

- Avaliação da estabilidade do MR, inclusive aquela em curso, onde necessário;

- Procedimentos para realizar a caracterização;

- Estabelecimento, na prática, da rastreabilidade em relação aos padrões nacionais ou internacionais de medição;

- Atribuição de valores de propriedade, incluindo a preparação de certificados ou declarações de acordo com o ABNT ISO Guia 31, quando apropriado;

- Medidas que garantam instalações adequadas para armazenamento;

- Medidas que garantam instalações adequadas para identificação, rotulagem e embalagem, assim como acondicionamento, procedimentos de entrega e assistência ao cliente.

E ainda, a documentação envolvendo todo o processo, incluindo recursos humanos, procedimentos, clientes e colaboradores; ações preventivas e corretivas; auditorias internas; metodologias validadas; equipamentos calibrados; dados protegidos e planilhas de cálculo validadas.

A acreditação para PMR envolve não apenas a garantia de competência técnica e de boas práticas de gerenciamento de qualidade, mas adiciona a verificação do gerenciamento crucial da produção realizado pelos PMR. A qualificação para a certificação envolve não apenas a conformidade com os requisitos do Guia 34 da ISO, mas também dos Guias 30 a 35. Além disso, esta certificação funciona normalmente em conjunto com a ABNT ISO/IEC 17025 [2].

A ISO Guia 34 [23] estabelece todas as etapas para o desenvolvimento e certificação de um MR. A etapa inicial no processo de certificação de um MR é o planejamento, o qual deve contemplar procedimentos e instalações para:

- Seleção de materiais (inclusive, se apropriado, amostragem);

- Manter ambientes adequados para todos os aspectos da produção;

- Preparação de material;

- Medição/ensaio;

- Calibração/validação de equipamentos/métodos de medição;

- Avaliação da homogeneidade do material;

- Avaliação da estabilidade do material;

- Organização de estudos interlaboratoriais com seus colaboradores;

- Atribuição de valores de propriedade baseados nos resultados de medições;

- Elaboração de planilhas para cálculo de incertezas e intervalos de confiança para os valores de propriedade atribuídos;
- Garantir instalações e condições de armazenamento adequadas;
- Garantir instalações adequadas para acondicionamento;
- Garantir condições de transporte apropriadas;
- Garantir um serviço pós-distribuição adequado.

Após o planejamento inicia-se a fase de desenvolvimento, na qual estão envolvidas as etapas de amostragem, preparação da amostra, escolha dos métodos apropriados para a caracterização, estudos de homogeneidade e de estabilidade. Uma vez que o MR esteja desenvolvido, segue-se a etapa de certificação, que é o processo de obtenção dos valores das propriedades e suas incertezas, que inclui os testes de homogeneidade, de estabilidade e de caracterização [27]. Segundo a NBR ISO Guia 30 [28], a certificação de um MR é o procedimento que estabelece o(s) valor(es) de uma ou mais propriedades de um material ou substância por um processo que assegure a rastreabilidade à realização exata das unidades nas quais são expressos, e que levam à emissão de um certificado.

Com base nas etapas envolvidas no desenvolvimento e certificação de um MR, fica caracterizado que todo este processo é totalmente dependente do preparo, da determinação analítica e das características físico-químicas do material, culminando basicamente em duas grandes fases: a caracterização do MR e o estabelecimento da sua incerteza de medição.

### **3.1.1. Homogeneidade de um material de referência**

Um MR é considerado homogêneo em relação a uma determinada propriedade, se a diferença entre os valores desta propriedade entre as diferentes porções do material é desprezível se comparada com uma das componentes de incerteza do material, como por exemplo, a caracterização.

A homogeneidade é uma das mais importantes características do MRC. Ela é definida como o grau com que uma propriedade é aleatoriamente distribuída pelo material. Isto significa que, diferentes alíquotas de um material têm a mesma composição química apenas dentro de certos limites de confiança [28].

Na prática um MR só é suficientemente homogêneo quando o conteúdo dos seus diversos frascos não difere entre si o bastante para afetar seus usos previstos no Guia 33 “Usos de materiais de referência certificados” [26].

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. A *ISO Guide 35* [27] recomenda um número mínimo de amostras (garrafas, frascos, ampolas, cilindros, dentre outros) para um estudo de homogeneidade, seja entre 10 e 30, mas não menor do que 10 amostras. No entanto, também ressalta que o número de amostras para o estudo de homogeneidade depende do tamanho de lote, devendo ser representativo de todo o lote, de acordo com a abordagem estatística a ser utilizada.

Caso o material não apresente a homogeneidade desejada ele deve ser reprocessado. Se ainda assim a homogeneidade requerida não for obtida, o material é descartado e uma nova amostra processada [29].

### **3.1.2. Estabilidade de um material de referência**

Um MR é considerado estável em relação a uma determinada propriedade, se esta 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. O estudo de estabilidade de um MR deve contemplar as condições de transporte e de armazenamento do material. As condições nas quais o MRC pode ser transportado são determinadas através de um estudo de estabilidade de curta duração. Neste estudo, o material é submetido a pelo menos duas condições de temperatura, sendo uma a temperatura de referência, que é aquela na qual o material se mantém estável (por exemplo 4 °C), e a outra a temperatura estimada para o transporte (por exemplo 50 °C). Caso seja necessário, pode-se estudar diferentes temperaturas para o transporte do MRC (por exemplo 25 °C, 40 °C e 50 °C). As condições que o MRC pode ser armazenado são determinadas através de um estudo de estabilidade de longa duração. Neste estudo o material é submetido a pelo menos duas condições de temperatura, sendo uma a temperatura de referência e a outra a temperatura na qual se estima armazenar o material. O tempo total de cada um destes estudos, curta ou longa duração, deve ser estimado pelo produtor, que deve levar em consideração as características e as necessidades de transporte e armazenamento do MRC.

Tanto o estudo de estabilidade de curta duração, quanto o de longa duração podem ser realizados através de dois tipos de metodologia, o estudo de estabilidade clássico e o estudo de estabilidade isócrono.

No estudo de estabilidade clássico, amostras individuais são preparadas ao mesmo tempo (mesma batelada), sob condições idênticas, porém as amostras são analisadas em tempos separados, caracterizando uma condição de reprodutibilidade.

Já no estudo de estabilidade isócrono, amostras individuais são preparadas ao mesmo tempo (mesma batelada ou lote), sob condições idênticas, porém as amostras são analisadas no mesmo experimento, ocorrendo portanto sob condição de repetitividade, em “uma única corrida”, ou seja, com a mesma calibração. O fato do estudo de estabilidade clássico ser realizado sob condição de reprodutibilidade, conduz a incertezas maiores que o estudo de estabilidade isócrono, pois na condição de reprodutibilidade, a instabilidade do equipamento de análise contribui para a incerteza de medição.

Na Tabela 2 podemos observar as principais diferenças e características dos estudos de estabilidades dos dois métodos (clássico e isócrono).

**Tabela 2** - Principais diferenças entre os métodos clássico e isócrono.

ESTABILIDADE: PLANEJAMENTO		
CLÁSSICO	X	ISÓCRONO
• Medições sob condições de reprodutibilidade		• Medições sob condições de repetitividade
• A instabilidade do sistema contribui para a incerteza		• A instabilidade do sistema não é preponderante para a incerteza
• Em geral conduz a incertezas elevadas		• Em geral conduz a incertezas inferiores daquelas no planejamento clássico
• A estabilidade do material é conhecida a cada análise		• A estabilidade do material é conhecida somente no final do estudo

### 3.1.3.

#### Caracterização de um material de referência

A ISO Guia 30 [28] define a caracterização de um MR como a determinação de um ou mais valores de propriedades físicas, químicas, biológicas ou tecnológicas, que são relevantes para o uso proposto. A ISO Guia 34 [23] e a ISO *Guide* 35 [27] estabelecem quatro alternativas distintas para a caracterização de um MR, que são:

- Medições através de um único método primário de medição, preferencialmente em duplicata, por um único laboratório;
- Medições através de dois ou mais métodos de referência independentes em um único laboratório;
- Medições realizadas por uma rede de laboratórios, utilizando um ou mais métodos de exatidão comprovada, que sejam aptos a medir a incerteza de medição do processo;
- Medições envolvendo uma rede de laboratórios utilizando um método de medição específico.

#### **3.1.4.**

##### **Estimativa da incerteza de um material de referência**

A incerteza é definida como “parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas” [5]. A incerteza da medição não implica em dúvida quanto à validade de uma medição; pelo contrário, o conhecimento da incerteza implica numa maior confiança na validade do resultado de uma medição.

A incerteza de medição inerente à caracterização do MR é estimada com base nas orientações do ISO GUM - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição [30] e do Guia EURACHEM/CITAC [17]. Esta incerteza é completamente dependente da metodologia do processo, sendo, portanto específica para cada MR em certificação. As etapas para a estimativa da incerteza da caracterização de um MR são: o estabelecimento do mensurando, que é a propriedade a ser certificada; a construção do diagrama de causa e efeito, com a identificação das fontes de incerteza do processo; o cálculo da contribuição da incerteza de cada fonte do processo; o cálculo do fator de abrangência; o cálculo da incerteza padrão combinada; e, finalizando, o cálculo da incerteza expandida.

#### **3.1.5.**

##### **Certificado e rótulo de um material de referência**

Para que uma instituição possa emitir um certificado, isto é, atuar como um órgão certificador, o produtor deve demonstrar que é competente para realizar todas as etapas relativas ao programa de certificação. Estas etapas, previstas no Guia 34 da ISO [23] devem ser empreendidas em todos os programas de certificação.

Portanto, uma vez que o MR foi caracterizado, os estudos de homogeneidade e estabilidade foram realizados, e que a incerteza sobre o valor da propriedade certificada do MR foi estimada, tem-se a última etapa no processo de certificação do MR, que é a confecção do rótulo e do certificado. O certificado de um MR é o documento que garante a origem e atesta a rastreabilidade deste material.

A ISO Guia 31 [31] estabelece que no rótulo do MRC esteja declarado o nome e o código do MRC, assim como a identificação do produtor e seu endereço. Em relação ao certificado, a ISO Guia 31 define que este deve conter as seguintes informações:

- Nome do material de referência;
- Produtor do material de referência;
- Código do material de referência;
- Descrição geral do material;
- Finalidade;
- Instruções para a utilização;
- Instruções para as condições de armazenamento;
- Valores certificados com as respectivas incertezas de medição;
- Metodologias utilizadas;
- Período de validade.

### **3.2. Condutividade eletrolítica**

A condutividade eletrolítica [32] é a medição da quantidade de transporte de carga dos íons presentes em solução, ou seja, a condutividade eletrolítica ( $\kappa$ ) é conhecida como a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. Portanto, medidas de condutividade são ferramentas excelentes para estudar o comportamento de íons em soluções aquosas. Quando as fontes dos íons são impurezas, a condutividade se torna uma medida de pureza, isto é, quanto menor a condutividade, mais pura é a solução, e desta forma, deve ser realizada com confiabilidade.

A condutividade da água depende de suas concentrações iônicas e da temperatura, fornecendo uma boa indicação das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade eletrolítica da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

Na Figura 4 podem ser observados alguns produtos onde são de suma importância, os resultados da medição de condutividade eletrolítica, destacando entre eles, água potável, refrigerantes, cervejas, efluentes industriais lançados ao meio ambiente, entre outros nas áreas da saúde e ambiental.



**Figura 4** - Produtos que necessitam da medição de condutividade eletrolítica.

**Fonte:** Elaboração Própria

A Tabela 3 mostra a faixa de condutividade eletrolítica encontrada em diferentes meios aquosos a 25 °C.

**Tabela 3** - Diferentes tipos de soluções com seus respectivos valores de condutividade eletrolítica [33].

Solução	Condutividade eletrolítica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a 25 °C
Água ultra pura	0,055
Água deionizada	1
Água da chuva	50
Água potável	500
Rejeito industrial	5.000
Água do mar	50.000
1 mol/L NaCl	85.000
1 mol/L HCl	332.000

A capacidade de uma solução eletrolítica sustentar a passagem da corrente elétrica depende da mobilidade de seus íons no campo elétrico formado entre os eletrodos imersos na solução.

A condutividade eletrolítica é calculada através da Equação 1, sendo inverso da resistividade (R) igual à condutância (G).

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} = G \cdot C \quad (1)$$

Onde:

$\kappa$  é a condutividade (S/m)

R é a resistência elétrica da solução ( $\Omega$ )

L é o comprimento efetivo da célula (m)

A é a área da seção transversal ( $\text{m}^2$ )

G é a condutância (S)

C é a constante de célula ( $C = \ell / A$ ) ( $\text{m}^{-1}$ )

A constante da célula, C, é a quantidade que caracteriza um recipiente de uma dada forma e dimensão, para uma dada posição do nível de líquido com relação aos eletrodos (característica geométrica da célula), ou seja, a razão entre a condutividade medida e a solução de condutividade conhecida fornece a constante da célula. A constante da célula é calculada pela Equação 2.

$$C = \frac{\ell}{A} \quad (2)$$

Onde:

$\ell$  é a distância entre os eletrodos da célula de condutividade (m)

$A$  é a área da seção transversal da coluna de eletrólito situada entre os eletrodos (m<sup>2</sup>).

A Figura 5 mostra uma célula de condutividade eletrolítica usada em medições de rotina.



**Figura 5** - Célula de condutividade eletrolítica comercial.

**Fonte:** Inmetro

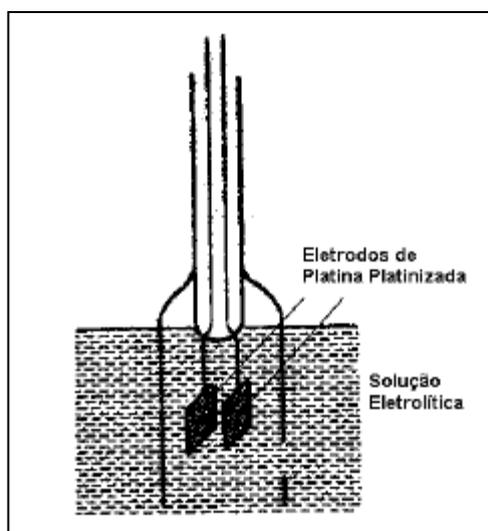
Não se mede a condutividade diretamente na solução, mede-se a condutância,  $G$ , ou a resistência,  $R = \frac{1}{G}$ , de uma amostra.

A condutância,  $G$ , mede a capacidade de conduzir uma corrente elétrica. A condutância é o inverso da resistência elétrica e é medida em  $\text{ohm}^{-1}$ , sendo proposto o nome Siemens (S) para esta unidade.

A condutividade eletrolítica,  $\kappa$ , é o valor da condutância medida entre as fases opostas de um cubo de um metro cúbico. Os valores da condutividade, no SI, são expressos em Siemens por metro (S/m).

As medições de condutividade eletrolítica são realizadas em uma célula com eletrodos retangulares de área conhecida,  $A$ , posicionados a uma distância  $\ell$  um do outro. A Figura 6 mostra o desenho de uma célula de condutividade comum. Os medidores de condutividade eletrolítica atuais possuem circuitos que

transformam os valores de resistência da solução em valores de condutividade, os quais são apresentados nos mostradores [34].



**Figura 6** - Desenho de uma célula de condutividade eletrolítica comum [34].

### 3.2.1.

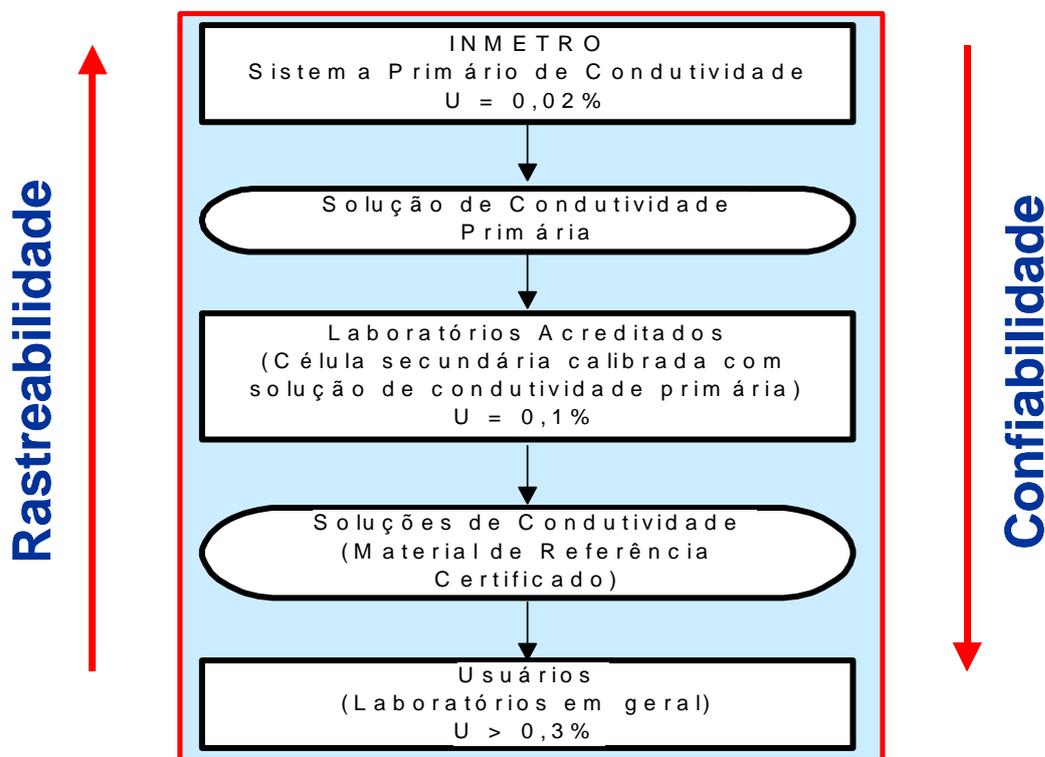
#### **A rastreabilidade nas medições de condutividade eletrolítica**

A rastreabilidade [35] é o pré-requisito para a comparabilidade e a uniformidade das medições. Em medições de condutividade eletrolítica, a cadeia de rastreabilidade é iniciada através do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica que dará origem aos MRC primários, os quais serão utilizados nos laboratórios acreditados<sup>2</sup> de PMR 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 7 mostra, esquematicamente, a cadeia de rastreabilidade para a medição de condutividade eletrolítica que assegura a qualidade e confiabilidade dos resultados das medições. Vale ressaltar, que as incertezas mostradas na Figura são alcançadas quando o sistema já está

---

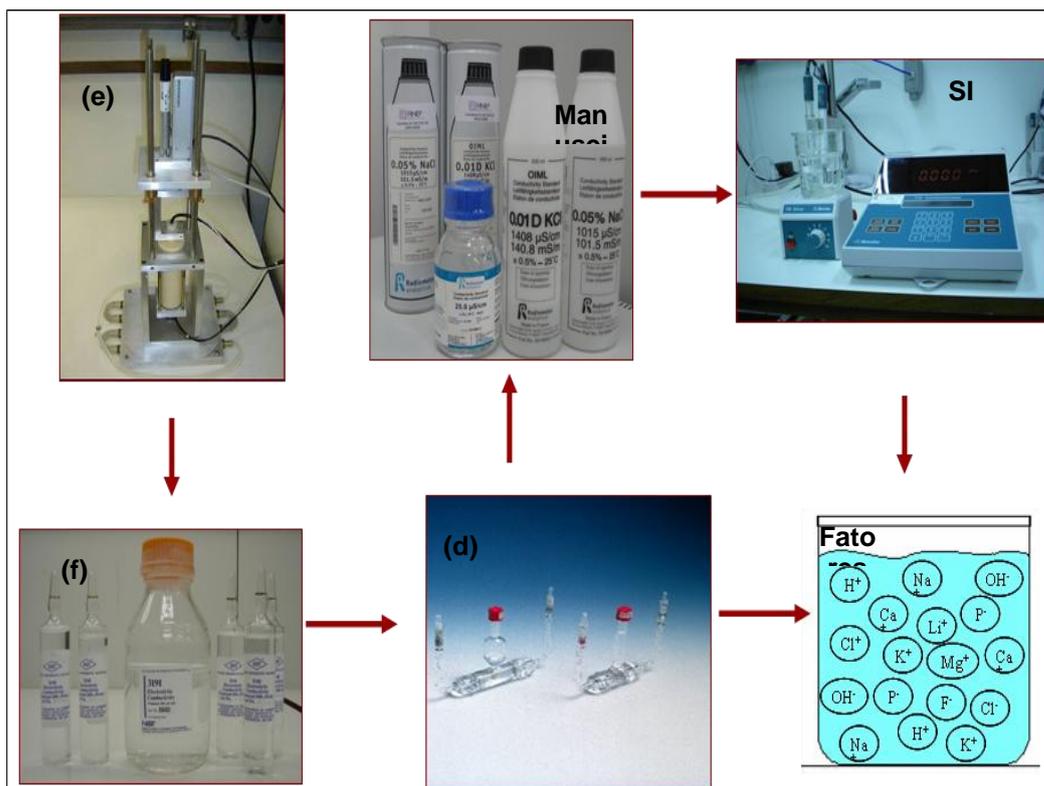
<sup>2</sup>A acreditação de laboratórios pela Cgcre/Inmetro é realizada pela Divisão de Acreditação de Laboratórios (Dcla), que realiza as atividades relacionadas à concessão e manutenção da acreditação, de acordo com os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, aplicável a [laboratórios de calibração e de ensaio](#).

implementado e o processo estável, nesta dissertação a incerteza de 0,02% referente ao Sistema de Condutividade não foi alcançado.



**Figura 7** - Cadeia de rastreabilidade para medições de condutividade eletrolítica.

A Figura 8 ilustra a cadeia de rastreabilidade descrita acima com o uso de fotografias: (a) da célula primária de condutividade eletrolítica, a qual certifica materiais de referência primários, tais como os do NIST (b), os quais irão calibrar uma célula secundária de condutividade (c) que certificará um material de referência de nível secundário (d) que calibrará um medidor de condutividade (e) que medirá uma solução desconhecida (f).



**Figura 8** - Fotografias ilustrativas da cadeia de rastreabilidade para medições de condutividade eletrolítica.

Fonte: Elaboração Própria

### 3.2.2.

#### A importância de materiais de referência certificados em condutividade eletrolítica

A calibração é o processo fundamental para o estabelecimento da rastreabilidade. Frequentemente, instrumentos analíticos são calibrados com padrões sintéticos, os quais possuem valores rastreáveis a outros padrões ou às unidades do SI. Portanto todos os resultados destas medições são diretamente rastreáveis aos valores do material usado na calibração e indiretamente rastreáveis aos valores de referências dos padrões usados na calibração [17].

Para MRC, a demonstração da rastreabilidade objetiva o estabelecimento de uma sólida ligação entre os valores certificados e valores internacionalmente reconhecidos como as unidades base do SI, ou a valores de outros MRC [26].

Os MRC produzidos são utilizados para calibrações de medidores de condutividade eletrolítica que são muito usados na determinação de condutividade eletrolítica em amostras provenientes da área de fármacos, bioetanol, análises de água, análise clínicas, cervejarias, entre outros.

### 3.2.3.

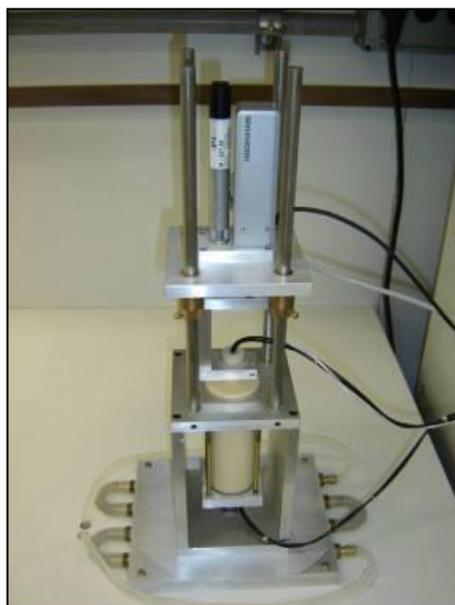
#### **Sistema primário de condutividade eletrolítica (SPCE)**

Em 2007, foi implantado na Dquim do Inmetro, o Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica [36], tendo como principal objetivo a certificação de Materiais de Referência Primários (MRP). Este Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica é semelhante ao implantado também no PTB (Instituto Metrológico da Alemanha) e CENAM (Instituto Metrológico do México). A implantação desse sistema abrangeu várias etapas, desde a aquisição e calibração dos equipamentos que o compõe e instalação até os estudos preliminares das melhores condições de desempenho do sistema que influenciaram nos resultados das medições de condutividade eletrolítica.

Na Figura 9, pode ser observado o Sistema Primário que consiste de uma célula primária de medição, cilíndrica, de material cerâmico, contendo dois eletrodos de platina, conforme apresentada, em detalhes na Figura 10; 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 9** - Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica do Inmetro.



**Figura 10** - Célula Primária de Condutividade Eletrolítica do Inmetro.

A Figura 11 apresenta uma planilha de dados oriunda de um programa, de automação desenvolvido no Inmetro, para registrar os dados do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica, utilizando o software *Labview*, entre eles, o monitoramento do tempo de estabilização da temperatura, a medição das resistências em diferentes deslocamentos do eletrodo de Pt dentro da célula de condutividade e os valores de condutividade eletrolítica, segundo os cálculos, baseados na Equação 3.

$$k = \frac{4 * \Delta L}{(R_h - R_l) * \pi * D^2} \quad (3)$$

Onde:

$k$  é a condutividade eletrolítica (S/m);

$\Delta L$  é a variação da posição do eletrodo (m);

$R_h$  é a resistência da solução medida na posição superior ( $\Omega$ );

$R_l$  é a resistência da solução medida na posição inferior ( $\Omega$ );

$D$  é o diâmetro da célula (m).

Data da medição		Temperatura Ambiental		Cálculo da Condutividade	
27/Jul/08	16:25	Inicial	21,3 °C	$L_1$	11,997200 mm
		Final	21,5 °C	$L_2$	15,998645 mm
		Pressão	1017,77 hPa	$\Delta L$	0,004001 m
				D	0,05000030 m
				K	2,0389 m <sup>-1</sup>
				$R_0$	6,155 $\Omega$
				$R_1$	5,772 $\Omega$
				k	5,3251 S/m
					53261,128 $\mu$ S/cm

FREQUÊNCIA (Hz)	TEMPO (s)	RESISTENCIA (Ω) NA POSIÇÃO I <sub>1</sub>										
		Média	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
100	1,000E-02	7,517	7,522	7,518	7,516	7,515	7,515	7,515	7,515	7,516	7,517	7,519
400	2,500E-03	6,610	6,607	6,609	6,609	6,610	6,611	6,611	6,611	6,612	6,612	6,612
1000	1,000E-03	6,349	6,347	6,348	6,348	6,349	6,350	6,350	6,350	6,350	6,350	6,350
1500	6,667E-04	6,276	6,274	6,275	6,275	6,276	6,276	6,276	6,276	6,276	6,276	6,276
2000	5,000E-04	6,232	6,231	6,232	6,232	6,232	6,232	6,233	6,233	6,233	6,233	6,233
2500	4,000E-04	6,202	6,201	6,202	6,202	6,202	6,202	6,202	6,203	6,203	6,203	6,203
3000	3,333E-04	6,180	6,179	6,179	6,179	6,180	6,180	6,180	6,180	6,180	6,180	6,180
3472	2,880E-04	6,162	6,162	6,162	6,162	6,162	6,162	6,163	6,163	6,163	6,163	6,163
4000	2,500E-04	6,146	6,146	6,146	6,146	6,146	6,146	6,147	6,147	6,147	6,147	6,147
5000	2,000E-04	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122	6,122
∞	0,000E+00	6,156	6,153	6,154	6,155	6,155	6,155	6,155	6,156	6,156	6,156	6,156
Posição I <sub>1</sub>	(mm)	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200	11,997200
Temperatura	(°C)	24,945220	24,944540	24,945420	24,946200	24,946390	24,944070	24,944070	24,946080	24,944900	24,946980	24,944690

FREQUÊNCIA (Hz)	TEMPO (s)	RESISTENCIA (Ω) NA POSIÇÃO I <sub>2</sub>										
		Média	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
100	1,000E-02	7,152	7,152	7,150	7,149	7,149	7,150	7,151	7,152	7,153	7,154	7,156
400	2,500E-03	6,232	6,229	6,231	6,231	6,232	6,232	6,232	6,233	6,233	6,233	6,234
1000	1,000E-03	5,968	5,967	5,967	5,968	5,968	5,968	5,968	5,968	5,969	5,969	5,969
1500	6,667E-04	5,894	5,893	5,893	5,894	5,894	5,894	5,894	5,894	5,894	5,894	5,894
2000	5,000E-04	5,850	5,849	5,850	5,850	5,850	5,850	5,850	5,850	5,850	5,851	5,851
2500	4,000E-04	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820	5,820
3000	3,333E-04	5,797	5,797	5,797	5,797	5,797	5,797	5,797	5,797	5,797	5,798	5,798
3472	2,880E-04	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780	5,780
4000	2,500E-04	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764	5,764
5000	2,000E-04	5,740	5,739	5,740	5,740	5,740	5,740	5,740	5,740	5,740	5,740	5,740
∞	0,000E+00	5,772	5,771	5,772	5,772	5,772	5,772	5,772	5,772	5,772	5,772	5,772
Posição I <sub>2</sub>	(mm)	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645	15,998645
Temperatura	(°C)	24,942532	24,942560	24,942840	24,941950	24,942940	24,942180	24,942820	24,943110	24,942470	24,942620	24,941630

Figura 11 - Planilha de dados do Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica.

Fonte: Inmetro

### 3.3 Análise de dados

Após a coleta dos dados de uma determinada medida, é necessário que se analise estes dados, em termos de não-conformidades, distribuição, etc. Dá-se a este, tratamento estatístico dos dados o nome de análise descritiva dos dados. Nesta primeira análise busca-se identificar graficamente ou através de testes estatísticos, as observações (valores) discrepantes com relação à amostra como um todo.

O objetivo da inferência estatística é tirar conclusões ou tomar decisões a respeito de uma população baseada em uma amostra selecionada da população. A inferência estatística utiliza valores calculados a partir de observações na amostra. Os parâmetros básicos que caracterizam uma população (universo) de amostras ou medidas são a média ( $\mu$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ).

#### 3.3.1. Teste de Grubbs

Após as medições dos estudos de certificação da solução candidata a MRC: caracterização, homogeneidade e estabilidade (cura e longa duração) foi realizada a identificação de possíveis valores suspeitos (*outliers*), o que é indispensável para o sucesso de qualquer estudo, pois a sua presença aumenta a probabilidade do material ser reprovado [37].

Valores suspeitos são indicados por uma grande divergência entre resultados de uma amostra [38]. Esta diferença pode resultar de fontes não controladas de variação relativas ao procedimento analítico.

Os resultados são ordenados em ordem crescente e a hipótese de que o menor valor,  $x_1$ , ou o maior valor,  $x_n$ , são suspeitos como valores *outliers*, é considerada. Os valores de T foram calculados através das Equações 4 ou 5, e o risco de falsa rejeição foi considerado como 5% e os valores comparados com os valores tabelados de acordo com o Anexo A.

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (4)$$

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (5)$$

Onde:

$\bar{x}$  = média

$s$  = desvio padrão

### 3.3.2. Análise de variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) é a técnica estatística recomendada pelo ISO *Guide* 35 para a avaliação e a estimativa da incerteza da homogeneidade de um lote de MR, uma vez que é necessário realizar um conjunto de comparações múltiplas e esta técnica facilita o trabalho, além de ser estatisticamente robusta e confiável [27]. A homogeneidade pode ser avaliada através da concordância dos resultados de um grupo de garrafas (entre garrafas), que trata da variação da propriedade de garrafa para garrafa e das replicatas de análises das garrafas (dentro das garrafas). A ANOVA compara a dispersão dos valores de medição de uma mesma amostra com a dispersão do resultado obtido para as medições entre as amostras, as quais devem ser representativas do lote.

### 3.3.3. Regressão linear

A regressão linear é a técnica estatística utilizada para avaliar os dados e estimar a incerteza obtida no estudo de estabilidade. Na regressão linear univariada, existe sempre uma variável simples dependente e uma ou mais variáveis independentes. Nos estudos de estabilidade verifica-se a existência de uma tendência significativa do valor do MRC ao longo do tempo. A estabilidade é aceita quando o valor de  $p^3$  é maior que 0,05.

### 3.3.4. Gráficos de controle

No processo de certificação do MR, foi utilizado o Controle Estatístico de Processo (CEP), utilizando os gráficos de controle ou também chamados, cartas

---

<sup>3</sup> Na [estatística](#) clássica, o valor  $p$ ,  $p$ -valor ou *nível descritivo*, é uma estatística utilizada para sintetizar o resultado de um [teste de hipóteses](#). Formalmente, o valor- $p$  é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto aquela observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula.

de controle, que é um método para análise e ajuste da variação de um processo em função do tempo.

### 3.3.5. Teste F

O Teste F é utilizado para verificar se variância de amostras distintas podem ser consideradas iguais, através da Equação 6.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (6)$$

Onde  $s_1^2$  e  $s_2^2$  são as variâncias de cada amostra, com a maior variância no numerador. Ao mesmo tempo obtém-se o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , com  $(n_1-1)$  graus de liberdade no numerador e  $(n_2-1)$  graus de liberdade no denominador (Anexo B). Usualmente adota-se um nível de confiança de 95% de confiança. Se  $F_{\text{calculado}}$  for menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , as variâncias podem ser consideradas iguais.

### 3.3.6. Teste T

O Teste T é utilizado para verificar a igualdade das médias de dois conjuntos de amostras distintas pela distribuição de t de Student.

Tem-se dois casos:

(I) Quando  $F_{\text{calculado}}$  for menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , utiliza-se a Equação 7 e 8.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s^2 \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (7)$$

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (8)$$

Onde:

$n_1$  e  $n_2$  = tamanho das amostras

$\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  = média das amostras

O valor de  $T_{\text{tabelado}}$  é obtido a partir da tabela da distribuição de Student para  $(n_1 + n_2 - 2)$  graus de liberdade e 95 % de nível de confiança (Anexo C). Se  $T_{\text{calculado}}$  for menor que o  $T_{\text{tabelado}}$ , as variâncias podem ser consideradas iguais.

(II) Quando  $F_{\text{calculado}}$  for maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , utiliza-se a Equação 9.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (9)$$

Neste caso, para obtenção do  $T_{\text{tabelado}}$ , o número de graus de liberdade ( $\nu$ ) é igual a Equação 10.

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 + 1}} - 2 \quad (10)$$

Se  $T_{\text{calculado}}$  for menor que o  $T_{\text{tabelado}}$ , as médias podem ser consideradas iguais.