

## 4 Parte experimental

### 4.1. Planejamento e desenvolvimento da solução candidata à material de referência certificado

#### 4.1.1. Preparo da solução de condutividade eletrolítica de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Foram preparados aproximadamente 10 L de solução de condutividade eletrolítica com valor nominal de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , o que corresponde a um lote de MR. O reagente utilizado foi o sal cloreto de potássio (NIST, SRM 918a, pureza de 99,9817%), o qual foi seco previamente a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  em forno mufla durante 4 h e pesado numa barça de vidro em uma balança (Mettler Toledo, modelo UMX5, resolução de 0,0001 mg) e transferido para um recipiente de vidro de 20 L, contendo 30 % (m/m) de 1-propanol (Merck) e 70 % de água desionizada. A água desionizada pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore), com condutividade eletrolítica  $\leq 0,054 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , pesada em uma balança (Sartorius, modelo LA640015, resolução de 0,1 g), foi adicionada gravimetricamente ao recipiente.

A solução foi homogeneizada durante 18 h, utilizando-se um agitador magnético. Logo após, toda a solução foi envasada em garrafas (frascos) de vidro de borossilicato de 250 mL (Boeco), contendo cada uma aproximadamente 250 mL de solução conforme pode ser observado na Figura 12. As garrafas, previamente limpas (com água desionizada) e secas [39], após envasadas, foram numeradas pela ordem de envase totalizando 40 garrafas, identificadas com os códigos C01, C02 ... até C40. Todas as garrafas foram hermeticamente fechadas com tampa de rosca e lacradas com filme de parafina. As garrafas foram armazenadas em uma câmara fria à temperatura de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

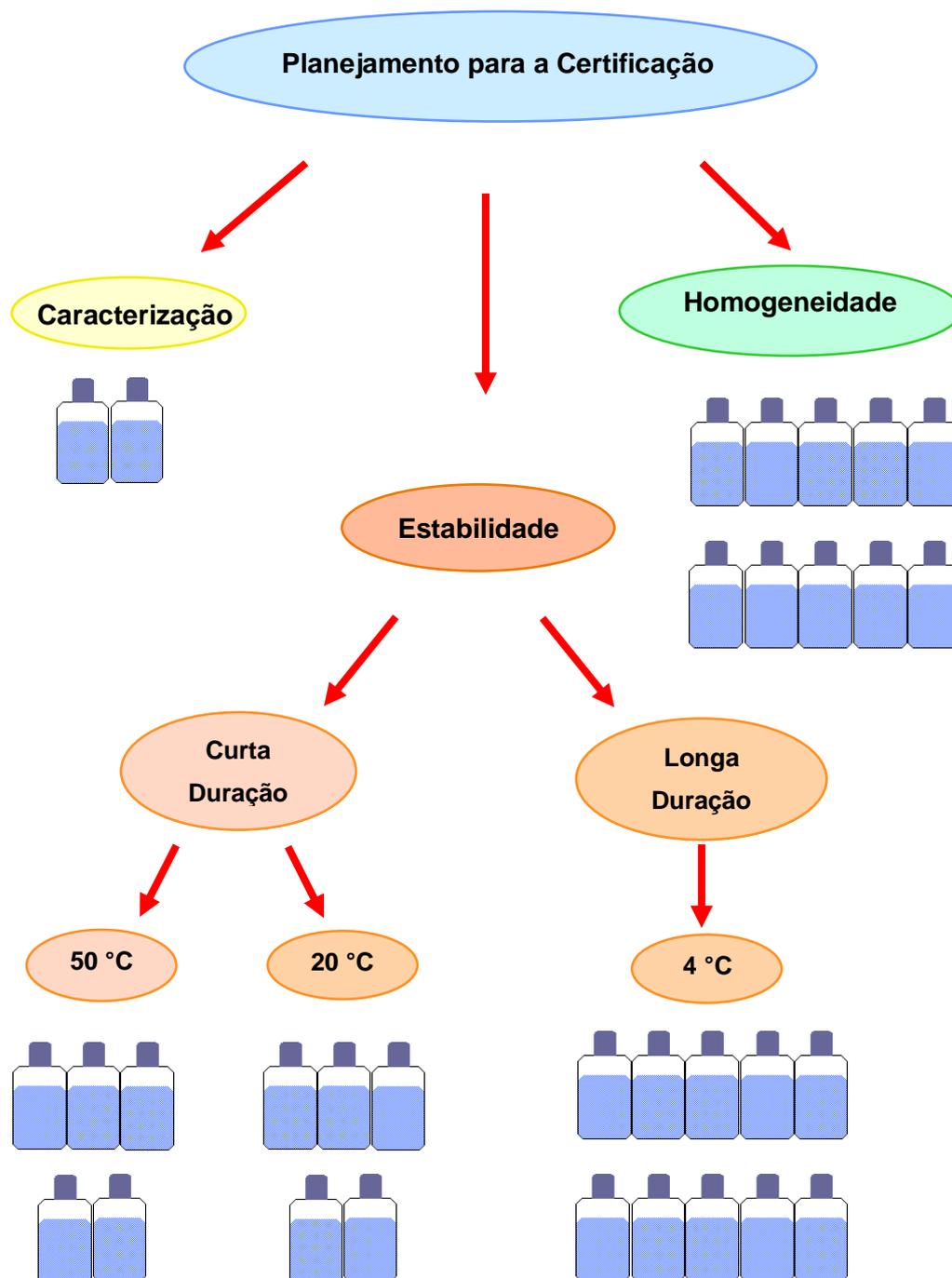


**Figura 12** - Envase da solução de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , candidata a MRC.

**Fonte:** Inmetro

#### **4.1.2. Amostragem**

A amostragem [29] pode ser randômica ou estratificada. Na primeira, os frascos a serem analisados são retirados aleatoriamente, através de um sorteio, enquanto na amostragem estratificada o lote é dividido em sub-lotes com quantidades iguais de frascos, e de cada sub-lote uma ou mais unidades são tomadas de forma aleatória. A amostragem estratificada é a mais usada, pois garante que os frascos escolhidos são igualmente distribuídos sobre todo lote produzido. Para os estudos de homogeneidade, caracterização e estabilidade de curta e longa duração as garrafas foram selecionadas abrangendo todo o lote (começo, meio e fim) aleatoriamente. A Figura 13 apresenta um diagrama esquemático do planejamento para a certificação de um MR.



**Figura 13** - Planejamento para a certificação de um MR.

**Fonte:** Elaboração Própria

Foram selecionados dois métodos para os estudos de certificação. Os testes de homogeneidade e estabilidade foram realizados pelo método terciário, através de um medidor de condutividade eletrolítica e a caracterização foi realizada pelo Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica.

Nos estudos de curta duração foi utilizado o método isócrono nas temperaturas de 20 °C e 50 °C, simulando tempo de bancada e transporte. Já no estudo de longa duração foi utilizado o método clássico na temperatura de 4 °C, essa temperatura foi escolhida, já que através de estudos anteriores observou-se que valores de baixa condutividade se mantêm mais estáveis em baixa temperatura, então as amostras foram mantidas na geladeira.

#### **4.1.3.**

#### **Procedimento de medição primária de condutividade eletrolítica**

A Medição Primária de Condutividade Eletrolítica foi realizada para se determinar o valor de caracterização da solução de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  candidata a MRC.

Aproximadamente 170 mL da solução de amostra foram colocados em um recipiente fechado dentro de um banho na temperatura de 25 °C. A célula de condutividade e os eletrodos foram lavados com água desionizada (Milli-Q), sendo a célula lavada várias vezes até que o valor de condutividade da água lido fosse menor do que  $1,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e deixando secar à temperatura ambiente. Em seguida, a célula foi lavada com um pequeno volume da solução amostra que estava a 25 °C e preenchida com aproximadamente 160 mL da mesma solução. A célula e a caixa de isolamento térmico foram fechadas para manter a temperatura de 25 °C dentro da célula.

Primeiramente, iniciou-se o monitoramento da temperatura da célula através do programa “Ponte de Temperatura” e aguardou-se a estabilização. Finalmente, as medições de impedância foram realizadas utilizando o programa “Controle e Medição” nas faixas de frequência de 100 a 5000 Hz e em duas distâncias diferentes entre os eletrodos. As medições duraram aproximadamente 1 h 30 min. Após as medições foram realizada a análise dos dados gerados e a célula foi esvaziada, desmontada e todas as suas partes foram lavadas com água desionizada. Nas Figuras 14 e 15 pode ser observada a tela do programa “Controle e Medição” de obtenção dos dados do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica.

The screenshot shows the main interface of the SPCE 007a.vi program. At the top, it displays the current measurement status: **Medição: 10**, **Posição: L2**, and **Corrida: 1**. Below this, there are three main buttons: **MEDIR NA POSIÇÃO L2**, **MEDIÇÃO MANUAL**, and **FINALIZAR MEDIÇÃO** (in red). The interface is divided into several control panels:

- LCR:** 17
- Nº de Dados:** 8
- Faixa de Medição:** AUTO
- Tipo de Dados:** RX
- Nível do Sinal (V):** 1,0000
- Tempo de Medição:** Longo
- Atuador:** COM1
- Baud rate:** 56000
- Handshake:** None
- Posição Inicial:** 23.9946
- Posição L1:** 20
- Posição L2:** 22
- Nº de Medições:** 10
- Nº de Corridas:** 1

At the bottom, there are fields for **Ponte de Temperatura** (22) and **Arquivo-modelo** (Radiometer\_1408\_u5cm-1\2008\_08).

**Figura 14** - Tela principal do programa de obtenção de dados do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica.

**Fonte:** Inmetro

**Figura 15** - Tela de inserção de dados do programa de obtenção de dados do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica.

**Fonte:** Inmetro

#### 4.1.4. Medições nos estudos de homogeneidade e estabilidade

Nos estudos de homogeneidade e estabilidade da solução de condutividade eletrolítica com valor nominal de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , foi utilizado um medidor de condutividade (Metrohm, modelo 712), calibrado pelo Inmetro, uma

célula de condutividade (Metrohm, modelo 6.0901.040) com constante de célula igual a  $0,090 \text{ cm}^{-1}$  e um termômetro de resistência, Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000). Todas as medições foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostaticado (Marconi), de acordo com os procedimentos referentes às Normas DIN EN 27 888/1993 [40] e ASTM D1125/2005 [41]. Para a verificação intermediária do medidor de condutividade, usou-se um MRC de  $25 \text{ } \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Radiometer). Na Figura 16 pode ser observado o medidor de condutividade eletrolítica utilizado neste estudo.



**Figura 16** - Medidor de condutividade eletrolítica utilizado nos estudos de homogeneidade e estabilidade.

**Fonte:** Inmetro