

ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA ÁGUA PURA NA CALIBRAÇÃO DO VOLUME DE UM RECIPIENTE

J.J. P. Santos Júnior.¹, D.M.E. Santo Filho¹

¹ Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia Mecânica, Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém, Duque de Caxias, R.J, CEP 25250-020, Brasil, e-mail laflu@inmetro.gov.br

Resumo: Aprimorando o processo para determinação do volume de um recipiente, sejam esses vasos padrões ou vidrarias de laboratórios, e consequentemente reduzindo-se a incerteza dos mesmos, consegue-se garantir uma qualidade melhor dos produtos e serviços em muitos processos produtivos, como nos ensaios e nas calibrações. Para se obter esta melhoria, necessita-se reduzir as contribuições de incerteza de cada parâmetro que define a grandeza volume.

Este trabalho busca avaliar a diferença entre o resultado da calibração do volume de um recipiente calibrado pelo método gravimétrico, utilizando o valor da massa específica da água bidestilada e deionizada, a partir das equações de Kell [1] e a de definida por Takenaka, Fujii e Musui [2].

Palavras chave: volume, calibração e método gravimétrico

1. INTRODUÇÃO

Para determinação do volume de vidrarias de laboratório e de vasos padrão (de conter ou de transferir), utiliza-se a água bidestilada e deionizada como fluido de trabalho. Logo, é necessário que seja determinada a sua massa específica a diferentes temperaturas, das seguintes maneiras:

Utilizando-se o valor da medição de uma amostra realizada com picnômetro de vidro, densímetro de vidro ou densímetro digital;

Utilizando-se tabelas de densidade relativa da água bidestilada isenta de ar, para uma faixa de temperatura compreendida de 0 °C a 40 °C, a uma pressão de 101325 Pa desenvolvida por Thiesen[3] e Chappuis[4], no começo do século XX.

Em 1971, a União Internacional de Geodésia e Geofísica(IUGG) adotou a recomendação da Associação Internacional para Ciência Física do Oceano e a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), com respeito à determinação da

massa específica da água. Em 1973, esses grupos resolveram definir os seguintes parâmetros:

A determinação da massa específica da água, composta com seus isótopos é possível a partir da água padrão do meio oceânico (“SMOW”), sendo que tal deve apresentar uma incerteza final nunca maior do que 0,001 kg.m⁻³ para duas ou três temperaturas bem definidas na faixa compreendida de 0°C a 40°C.

A densidade relativa da água deverá apresentar uma incerteza final na mesma ordem de grandeza da massa específica da água, para faixa compreendida de 0°C a 40°C.

A contribuição dos compostos isotópicos e dos gases existe na água à pressão de 101325 Pa, e deve ser suficientemente pequena, de tal forma que não contribua na incerteza final da massa específica da água.

A partir destas definições, diversos Institutos Nacionais de Metrologia (NMIs), desenvolveram trabalhos para definir a massa específica da água. Eles buscaram um método primário para a definição desta massa específica, a pesagem hidrostática. Este baseia-se na utilização de um corpo, com volume e massa definidos, para assim determinar a massa específica do líquido.

Neste trabalho, serão utilizadas duas equações para determinação da massa específica da água. A primeira será a equação de Kell[1], definida em 1975, no qual determina a massa específica da água padrão do meio oceânico (“SMOW”) deaerada, na pressão de 101325 Pa para faixa de temperatura compreendida de 5 °C a 40 °C(adotada pela ITS-90 [5]). A segunda equação a ser analisada será a desenvolvida por Takenaka, Fujii e Masui [2], desenvolvida em 1995, para o mesmo tipo de água para faixa de temperatura compreendida de 0 °C a 40 °C, à pressão de 101325 Pa.

Com estes resultados, pode-se avaliar as contribuições da massa específica da água definida por estas duas equações no resultado do volume.

2.PROCEDIMENTO

Na calibração, foi utilizado como recipiente um picnômetro de vidro do tipo Gay-Lussac, com capacidade nominal de 25 cm³.

Nesta calibração foi necessário utilizar os seguintes equipamentos: balança, picnômetro (padrão de referência), banho termostático, termômetros, barômetro e higrômetro.

O fluido de trabalho utilizado nesta calibração foi água bidestilada e deionizada.

A temperatura ambiente, pressão ambiente e umidade relativa foram monitoradas durante a calibração.

Nesta calibração utilizou-se o método gravimétrico, para determinação do volume.

Foram feitas onze medições e calculados a média e o desvio padrão experimental dos volumes de líquido contido no picnômetro.

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

$$V_L(T_r) = \frac{M_L}{\rho_L(T) - \rho_a} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right) \cdot [1 - \alpha_c \cdot (T - T_r)] + \delta V_r \quad (1)$$

Onde:

M_L é a indicação da balança da massa da água contida no picnômetro em gramas.;

ρ_{ab} é a massa específica do ar durante a calibração da balança em g.cm⁻³;

ρ_a é a massa específica do ar durante a medição da massa de água em g.cm⁻³;

ρ_b é a massa específica do peso padrão que calibrou a balança em g.cm⁻³;

$\rho_L(T)$ é a massa específica da água durante a medição da sua massa em g.cm⁻³;

α_c é o coeficiente volumétrico da expansão térmica do material do instrumento a calibrar em °C⁻¹;

T é a temperatura do líquido contido no picnômetro expressa em °C;

T_r é a temperatura de referência, no caso igual a 20°C;

δV_r é a contribuição aleatória.

Para determinação da massa específica do ar (ρ_a) utiliza-se a equação recomendada pelo documento do CIPM/BIPM [6], mostrada abaixo:

$$\rho_a = \frac{P_a \cdot M_a}{Z \cdot R \cdot T_a} \cdot \left(1 - x_v \cdot \left(1 - \frac{M_v}{M_a}\right)\right) \quad (2)$$

Onde:

ρ_a é a massa específica do ar em kg.m⁻³;

P_a é a pressão absoluta no local em Pa;

T_a é a temperatura ambiente em Kelvin (K);

M_a é a massa molar do ar úmido, que é igual a 0,028963512440 kg.mol⁻¹;

M_v é a massa molar de vapor da água, que é igual a 0,018015 kg.mol⁻¹;

R é a constante universal dos gases ideais, que é igual a (8,314510 ± 8,4 x 10⁻⁶) J. mol⁻¹.K ;

Z é o fator de compressibilidade;

x_v é a fração molar de vapor de água;

Para determinação da massa específica da água bidestilada e deionizada, foram utilizadas duas equações diferentes para o estudo dos casos:

A primeira equação foi a definida por Kell[1], como é mostrada abaixo:

$$\rho_L(T) = c_0 + c_1 \cdot T + c_2 \cdot T^2 + c_3 \cdot T^3 + c_4 \cdot T^4 \quad (3)$$

Onde:

$\rho_L(T)$ é a massa específica da água definida para faixa de temperatura compreendida de 5° C a 40 °C , à pressão ambiente de 101325 Pa, em kg.m⁻³;

T é a temperatura da água no interior do picnômetro , expressa em °C;

c_0 é igual a 999,853 08 kg.m⁻³;

c_1 é igual a 6,32693 x 10⁻² °C⁻¹.kg.m⁻³;

c_2 é igual a -8,523829 x 10⁻³ °C⁻².kg.m⁻³;

c_3 é igual a 6,943248 x 10⁻⁵ °C⁻³.kg.m⁻³;

c_4 é igual a -3,821216 x 10⁻⁷ °C⁻⁴.kg.m⁻³;

A incerteza expandida da massa específica da água, definida a partir da equação (3) é determinada da seguinte forma:

$$U(\rho_L(T)) = k \cdot u(\rho_L) \quad (4)$$

Onde:

k é o fator de abrangência, no caso igual a 2;

$u(\rho_L)$ é a incerteza padrão combinada da massa específica da água definida pela equação abaixo:

$$u(\rho_L) = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right) \cdot u_T \quad (5)$$

Sendo que:

u_T é a incerteza padronizada da temperatura do líquido;

$\frac{\partial \rho_L}{\partial T}$ é o coeficiente de sensibilidade referente a temperatura do líquido;

Onde:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial T} = c_1 + 2 \cdot c_2 \cdot T + 3 \cdot c_3 \cdot T^2 + 4 \cdot c_4 \cdot T^4 \quad (6)$$

A segunda equação foi definida recentemente por Takenaka, Fujii e Masui[6], como é mostrado abaixo:

$$\rho_L(T) = a_5 \cdot \left[1 - \frac{(T + a_1)^2 \cdot (T + a_2)}{a_3 \cdot (T + a_4)} \right] \quad (7)$$

Onde:

$\rho_L(T)$ é massa específica da água à temperatura (T), compreendida na faixa de temperatura de 0°C a 40°C, a uma pressão ambiente de 101325 Pa, expressa em $kg.m^{-3}$;

T é a temperatura da água no interior do picnômetro em °C ;

a_1 é igual a $(-3,983035 \pm 0,00067)$ °C

a_2 é igual a 301,797 °C

a_3 é igual a 522528,9 °C²

a_4 é igual a 69,34881 °C

a_5 é igual a $(999,974950 \pm 0,00084)$ $kg.m^{-3}$

A incerteza expandida da massa específica da água, expressa em $kg.m^{-3}$, é definida pela equação abaixo:

$$U(\rho_L(T)) = (b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3 + b_4 \cdot T^4) \cdot 0,001 \quad (8)$$

Onde:

b_0 é igual a 0,8394;

b_1 é igual a $-0,00128$ °C⁻¹. $kg.m^{-3}$;

b_2 é igual a $0,000110$ °C⁻². $kg.m^{-3}$;

b_3 é igual a $-0,00000609$ °C⁻³. $kg.m^{-3}$;

b_4 é igual a $0,000000116$ °C⁻⁴. $kg.m^{-3}$;

Esta incerteza é determinada para um fator de abrangência igual a 2, para um nível de confiabilidade de 95,45%.

Como a água bidestilada e deionizada (fluido de calibração) apresenta composição isotópica diferente da utilizada na determinação das equações (3) e (7); foi necessário medir sua massa específica com auxílio de um padrão de massa específica (picnômetro). Combinando-se a incerteza desta medição com as incertezas obtidas com as equações (3) e (7), determinou-se a incerteza padronizada da massa específica da água.

$$u(\rho_L(T)) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad (9)$$

Onde:

u_1 é a incerteza padronizada da massa específica da água obtida para as equações (3) ou (7);

u_2 é a incerteza padronizada da massa específica água bidestilada e deionizada obtida na medição com o picnômetro padrão.

3.RESULTADOS

A tabela 1 apresenta as grandezas de entrada para calibração do picnômetro com água bidestilada e deionizada, utilizando para determinação da massa específica da água a equação (3).

Tabela 1

Grandezas de Entrada	Valor Estimado	Incerteza Padrão	Distribuição de probabilidade	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para Incerteza
X_i	x_i	$u(x_i)$		c_i	$u_i(y)$
M_L	27,5612	$4,0633 \times 10^{-5}$	normal	$1,0029 \times 10^0$	$4,0751 \times 10^{-5}$
ρ_b	8,0	$5,7735 \times 10^{-2}$	retangular	$5,1833 \times 10^{-4}$	$2,9926 \times 10^{-5}$
ρ_{ab}	0,00120	$2,8868 \times 10^{-5}$	retangular	$-3,4555 \times 10^0$	$-9,9752 \times 10^{-5}$
T	20,004	$1,1867 \times 10^{-1}$	normal	$-1,2565 \times 10^{-3}$	$-1,4911 \times 10^{-4}$
ρ_L	0,998202	$2,5340 \times 10^{-5}$	normal	$-2,7723 \times 10^1$	$-7,1591 \times 10^{-4}$
ρ_a	0,00120	$6,2351 \times 10^{-6}$	normal	$2,7723 \times 10^1$	$1,7286 \times 10^{-4}$
α_c	0,000018	$4,6188 \times 10^{-6}$	retangular	$1,0302 \times 10^{-1}$	$4,7584 \times 10^{-7}$
δV_T	-	$5,4622 \times 10^{-4}$	-	$1,000 \times 10^0$	$5,4622 \times 10^{-4}$

A tabela 2 utiliza para determinação da massa específica da água a equação (7).

Tabela 2

Grandezas de Entrada	Valor Estimado	Incerteza Padrão	Distribuição de probabilidade	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para Incerteza
X_i	x_i	$u(x_i)$		c_i	$u_i(y)$
M_L	27,5612	$4,0633 \times 10^{-5}$	normal	$1,0029 \times 10^0$	$4,0751 \times 10^{-5}$
ρ_b	8,0	$5,7735 \times 10^{-2}$	retangular	$5,1833 \times 10^{-4}$	$2,9926 \times 10^{-5}$
ρ_{ab}	0,00120	$2,8868 \times 10^{-5}$	retangular	$-3,4555 \times 10^0$	$-9,9752 \times 10^{-5}$
T	20,004	$1,1867 \times 10^{-1}$	normal	$-1,2565 \times 10^{-3}$	$-1,4911 \times 10^{-4}$
ρ_L	0,998206	$2,5903 \times 10^{-5}$	normal	$-2,7723 \times 10^1$	$-7,1810 \times 10^{-4}$
ρ_a	0,00120	$6,2351 \times 10^{-6}$	normal	$2,7723 \times 10^1$	$1,7286 \times 10^{-4}$
α_c	0,000018	$4,6188 \times 10^{-6}$	retangular	$1,0302 \times 10^{-1}$	$4,7584 \times 10^{-7}$
δV_T	-	$5,4622 \times 10^{-4}$	-	$1,000 \times 10^0$	$5,4622 \times 10^{-4}$

Tabela 3 - Análise do volume calculado para os diferentes casos:

Equações de Referência para determinação da massa específica da água	Massa específica da água a T=20,004°C g.cm ⁻³	Volume Calculado cm ³	Incerteza Expandida cm ³	Fator de abrangência (k)
[3]	(0,998203 ± 0,000052)	27,6400	0,0022	2,016
[7]	(0,998206 ± 0,000052)	27,6399	0,0027	2,000

4. CONCLUSÕES

Todas as duas equações para determinação da massa específica da água podem ser utilizadas para o cálculo do volume de líquido contido no recipiente, mas, atualmente, a equação definida por Takenaka, Fujii e Masui[5] está sendo adotada pelo BIPM.

A massa específica da água é o parâmetro que mais contribuiu na determinação da incerteza do volume, com é mostrado nas tabelas (1) e (2). Logo, é necessário reduzir cada vez mais a incerteza deste parâmetro.

Pela equação definida por Takenaka, Fujii e Masui [2], a massa específica da água à temperatura de 20 °C é igual a $(998,2067 \pm 0,00083)\text{kg.m}^{-3}$, enquanto que pela equação de Kell [1] ela é igual $(998,2030 \pm 0,01)\text{kg.m}^{-3}$. Logo, observa-se uma redução da incerteza da massa específica, que é possível somente com o aprimoramento do processo primário de medição de massa específica de líquidos, no caso o sistema de pesagem hidrostática.

Pode-se utilizar a equação da massa específica da água definida por Takenaka, Fujii e Masui[2], para determinar o volume de um padrão de massa específica, no caso um picnômetro. Partindo do pressuposto que a massa específica da água já está definida e apresenta uma incerteza na ordem de $8,3 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-3}$, o resultado proporcionará um volume calculado com incerteza de aproximadamente 0,005%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. S. Kell, Journal Chem. Eng. Data 20, 97, 1975.
- [2] Masui R., Fujii K., Takenaka M., Metrologia, 1995/1996, 32, 333-362.
- [3] Chappuis P. Trav. Mém. Bur. Int. Poids et Mesures, 1907, 13, D1.
- [4] Thiesen M., Scheel k., Diesselholst H., Physik. Techn. Reichanst Wiss. Abho., 1900, 3, 1-70.
- [5] ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration – Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology – Volume 97, Number 3, May-June 1992
- [6] BIPM - "Formule pour la Détermination de la masse volumique de l'air humide"- 1981.
- [7] Tanaka M., Girard G., Davis R., Peuto A. and Bignell N., Recommended table for density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia 2001,38, 301-9.
- [8] ISO/TR 20461 Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method – First Edition 2000-11-01
- [9] MB3119 - Vidraria Volumétrica de Laboratório Método de Aferição da Capacidade e de Utilização - set/1989

[10] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, terceira edição, agosto de 2003.

[11] Vocabulário de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM , Portaria Inmetro, N- 029, de 10/3/95.

Autores: M.Sc. José Júlio dos Santos Júnior, Inmetro (Diretoria de Metrologia Científica e Industrial / Divisão de Metrologia Mecânica / Laboratório de Fluidos), Av. Nossa Senhora das Graças, 50, CEP 25250-020, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, Tel 55(21)2679-9028, jjjunior@inmetro.gov.br

M.Sc. Dalni Malta do Espírito Santo Filho, Inmetro (Diretoria de Metrologia Científica e Industrial / Divisão de Metrologia Mecânica/Laboratório de Fluidos), Av. Nossa Senhora das Graças, 50, CEP 25250-020, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, Tel 55(21)2679-9041, dsfilho@inmetro.gov.br