



ZÉ PACEL RESPONDE UMA PERGUNTA MUITO INTERESSANTE

Pergunta: O que é um material de referência e como ele é produzido?

Resposta elaborada por: Juliana Ferreira de Oliveira (jfoliveira@ipt.br), Patricia Hama (phama@ipt.br), Patricia Hinata (phinata@ipt.br) – Unidade de Tecnologias Regulatórias e Metrológicas do Instituto de Pesquisas Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT.

Material de referência (MR), por definição, é um material suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas¹. Para ser considerado certificado (MRC) faz-se necessário a atribuição de valores de propriedades e suas incertezas, e o fornecimento de uma declaração de rastreabilidade metrológica dos valores certificados².

Há mais de 30 anos, um comitê da International Organization for Standardization (ISO) iniciou as discussões para padronizar o vocabulário, as atividades, as estatísticas e os documentos relacionados com a produção de materiais de referência, o que mais tarde ficou conhecido como a série de ISO Guias: 30 para terminologia, 31 para conteúdo de certificados, 32 para calibração em química analítica, 33 para uso de materiais de referência, 34 para definir os requisitos para a competência de produtores e, por fim, 35 com as estatísticas relacionadas com a produção.

Muito antes disso, o então National Bureau of Standards (NBS), atualmente conhecido como National Institute of

Standards and Technology (NIST), já iniciava a produção do seu primeiro lote de materiais de referência de ferro fundido, em 1905, como forma de contribuir com as fundições que forneciam materiais para as ferrovias e não conseguiam garantir a qualidade das análises³.

No Brasil, a partir de um convênio entre o NIST e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), em 1975 foram iniciadas as produções de materiais de referência em aços, seguidos por ferros fundidos, minerais, óleos padrão de viscosidade, entre outros. A Figura 1 apresenta alguns materiais de referência certificados do IPT. A produção dos MRCs segue, atualmente, de acordo com as diretrizes da norma ABNT NBR ISO 17034².

O projeto e desenvolvimento desses materiais se inicia por um planejamento detalhado, passando pela seleção de matéria-prima, embalagens, avaliação da infraestrutura para o processamento, estabelecimento das condições de armazenamento e transporte, validação de metodologias, que serão empregadas para a caracterização do material, e estratégia para estudos de homogeneidade e estabilidade.

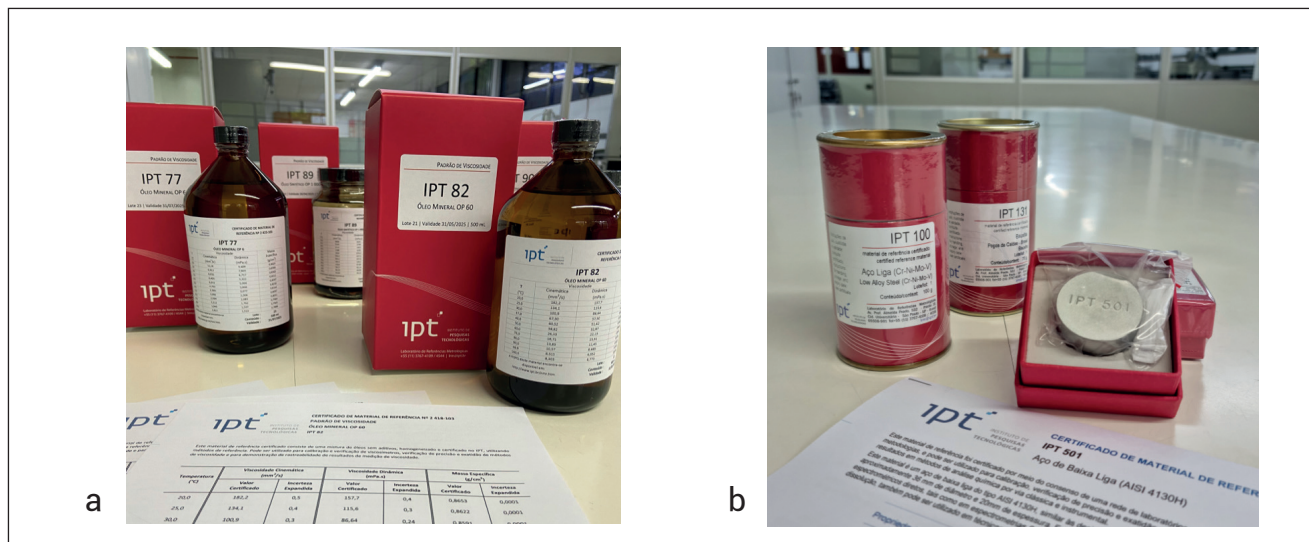


Figura 1. Materiais de referência certificados do IPT, com propriedades físicas e químicas certificadas: a) Viscosidade cinemática e dinâmica. b) Composição química em aços e minerais. Fotos do acervo do Laboratório de Referências Metrológicas do IPT.

Após o processamento e envase do material selecionado como candidato a material de referência, um número de unidades representativo do lote é caracterizado em condições de repetibilidade, por um método com precisão adequada para obtenção do grau de homogeneidade. A avaliação é realizada utilizando ferramentas estatísticas e o resultado da variabilidade entre frascos e dentro do frasco contribuem para o primeiro componente de incerteza do valor certificado.

Os materiais de referência podem ser desde estáveis, como os minerais, até perecíveis, como os materiais biológicos. Por isso, outra etapa da produção é a realização do estudo de estabilidade, fundamental para a garantia dos valores certificados durante o seu período de validade.

Os estudos de estabilidade são formas de demonstrar o comportamento das propriedades físicas, químicas ou biológicas do material em relação a variações de ambiente e ao longo do tempo. A execução desses estudos pode ser feita de duas formas distintas: pelo método clássico ou pelo isócrono, e a escolha dependerá, basicamente, da incerteza desejada e da disponibilidade de tempo.

O método clássico fornecerá resultados logo no início, sendo observado o comportamento do material à medida que o estudo avança.

No método isócrono, todas as amostras são analisadas em condições de repetibilidade, porém as medições são realizadas apenas ao final do estudo. Essa abordagem tem a vantagem de reduzir a dispersão dos resultados ao longo do tempo e, conseqüentemente, obter uma incerteza menor.

A avaliação estatística mais simples para esse estudo é baseada em um modelo de regressão linear. Os resultados obtidos contribuem para as incertezas de estabilidade de curto prazo, onde são avaliadas as condições do transporte, e a incerteza de longo prazo, onde avalia-se as condições de armazenamento.

Com a finalização dos estudos e a definição de que o material é suficientemente homogêneo e estável, a caracterização é realizada de acordo com o material, o tipo de propriedade, se é quantitativa ou qualitativa, e se o mensurando é depen-

dente do método. As abordagens mais comuns são: utilização de um único método de referência em um único laboratório; utilização de dois ou mais métodos e um ou mais laboratórios; utilização de uma rede de laboratórios para determinação de propriedades dependentes do método, como por exemplo o ponto de fulgor. Os resultados obtidos por um único laboratório ou por consenso de uma rede de laboratórios, geram os valores certificados da propriedade e a incerteza referente à caracterização.

A incerteza associada ao valor atribuído da propriedade certificada é estimada pela equação a seguir:

$$u_{MRC} = \sqrt{u_{homog}^2 + u_{est\ curto}^2 + u_{est\ longo}^2 + u_{carac}^2}$$

Sendo: incerteza do estudo de homogeneidade; incerteza do estudo de estabilidade de curto prazo; incerteza do estudo de estabilidade de longo prazo; incerteza da caracterização.

Ao final de todo o processo, o certificado do material é emitido de acordo com os requisitos descritos no documento ABNT ISO Guia 31⁴. A identificação do material, o uso pretendido, a validade e as informações sobre o armazenamento são alguns dos requisitos obrigatórios nos documentos de um MR ou do MRC. Outros requisitos, como valores de propriedade, incerteza e rastreabilidade metrológica, são conteúdos opcionais no documento de um MR, mas mandatórios para o MRC.

O uso de materiais de referência pode ter como objetivo a validação de metodologias analíticas, a calibração e verificação de instrumentos, a garantia da confiabilidade dos resultados e a rastreabilidade metrológica de medições, aplicado a diversas áreas. Para a indústria de papel e celulose, por exemplo, os materiais NIST SRM 8495 e SRM 8496 apresentam valores de referência para as propriedades físico-químicas de polpa Kraft branqueada. Inclusive, um deles foi preparado utilizando matéria-prima brasileira – produzida a partir de madeira de eucalipto. ■

1. Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012).

Duque de Caxias-RJ: INMETRO, 2012. 94 p.

2. ABNT NBR ISO 17034/2017 – Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência.

3. Rasberry, S. (2003), Standard Reference Materials-The First Century, Special Publication (NIST SP), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

4. ABNT ISO Guia 31/2017 – Materiais de referência – Conteúdo de certificados, rótulos e documentação associada.

Coluna Pergunte ao Zé Pácel

Envie suas dúvidas sobre o tema desta série especial (Metrologia) para as coordenadoras desta coluna: **Maria Luiza Otero D’Almeida**, pesquisadora na Unidade de Tecnologias Regulatórias e Metrológicas do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas –, e **Viviane Nunes**, coordenadora Técnica da ABTCP, pelos e-mails: malu@ipt.br e viviane@abtcp.org.br

