

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Ciências
ULisboa**

**Estudos em Densimetria de Tubo Vibrante:
Compatibilidade Metrológica com Refratometria e
Efeito da Viscoelasticidade**

Andreia Napoleão

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Doutora Cristina Oliveira (DQB-FCUL)
Dra. Andreia Furtado (IPQ)

2018

“Measure what is measurable, and make measurable what is not so”
Galileo Galilei

Esta dissertação de mestrado em Química Tecnológica do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa foi realizada no Instituto Português da Qualidade (IPQ)

Agradecimentos

A realização dessa dissertação académica é uma grande conquista na minha vida e sem o apoio das seguintes pessoas não haveria sido possível.

Em primeiro lugar quero agradecer a essa pessoa incrível, amiga e orientadora, Andreia Furtado, que admiro como profissional e pessoa, sempre com o seu constante apoio, ensinamentos e atenção em todos os momentos, indicando-me todos os caminhos certos a seguir, permitindo que eu realizasse esse grande sonho. Meu muitíssimo obrigada por tudo.

Também agradeço imensamente ao Jorge Pereira, meu coorientador e amigo pela atenção e acompanhamento durante esse percurso e que em todos os momentos solicitados ele estava lá para me ajudar. Quero também agradecer ao Olivier pela disponibilidade de me deixar trabalhar no seu laboratório. Queria também agradecer ao Doutor João Alves e à Doutora Isabel Godinho por me terem permitido fazer o trabalho para esta dissertação no IPQ.

Agradeço à coordenadora do Mestrado de Química tecnológica, professora Maria José Lourenço.

À minha querida orientadora e Professora Cristina Oliveira, por toda a paciência e compreensão, e ter aceitado caminhar comigo durante esse ano, me ensinado valores.

Meus sinceros agradecimentos aos amigos que eu fiz durante essa jornada, minha amiga Joana Gavina que sempre esteve presente para tudo o que precisei, e faz parte das minhas conquistas. Ao Miguel, à Adelaide, à Rita e à Sandra por todo o carinho, à Raquel pelos meses que estivemos a trabalhar juntas.

À minha amiga e advogada Fabiana Kist por todos os conselhos e risos, nos momentos mais difíceis.

Agradeço em especial ao Yann Guezou por todos esses anos ao meu lado acompanhando-me com esse meu objetivo.

E por fim um agradecimento especial à minhas irmãs, Fernanda Mamedio, e Márcia Napoleão por toda a calma durante esses meses, sem a sua ajuda teria sido mais difícil, e à minha família por estar sempre presente, mesmo estando longe.

RESUMO

A salinidade da água do mar é geralmente determinada através de análise química. No entanto este método para além de moroso é de baixa precisão. Porém, existem métodos indiretos capazes de determinar a salinidade, como a densimetria de tubo vibrante e a refratometria, através da massa volúmica (ρ) e do índice de refração (n), respetivamente.

No presente trabalho, que teve como objetivo estudar a compatibilidade metrológica de medições através do uso de densímetro de tubo vibrante e da refratometria, usaram-se catorze soluções aquosas de NaCl em água ultra-pura e também padrões de água do mar sintética (OSIL e ERM), com adição de NaCl em treze concentrações diferentes para cada padrão, para posterior estudo do efeito matriz e da compatibilidade metrológica dos resultados obtidos. Na segunda parte do trabalho estudou-se a influência da viscoelasticidade das amostras nos resultados obtidos pelo uso das técnicas de reologia e de densimetria de tubo vibrante através do uso de seis líquidos não-newtonianos.

A compatibilidade metrológica dos resultados de salinidade obtidos por medição da massa volúmica e pela medição do índice de refração foi verificada. Os densímetros de tubo vibrante são considerados instrumentos robustos e confiáveis, e que podem ser usados para medir a massa volúmica de amostras não-newtonianas, com uma incerteza de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ a $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$; estes valores de incerteza são possíveis de alcançar desde que os resultados obtidos pelos densímetros sejam corrigidos com recurso a uma curva de calibração adequada. Também se verificou que o efeito da viscoelasticidade das amostras nos resultados obtidos pelo método do picnómetro é limitado pela incerteza do picnómetro $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$, sendo que os densímetros são capazes de produzir uma menor incerteza. De entre as amostras analisadas apenas para a maionese, a massa volúmica apresentou uma incerteza de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$, i.e., uma ordem de grandeza superior à incerteza do picnómetro.

Com todo o conhecimento obtido durante o estudo é possível afirmar que existe compatibilidade metrologica, quando a salinidade é determinada através da massa volúmica ou do índice de refração e também se pode afirmar que a massa volúmica, de amostras viscoelásticas pode ser determinada através da técnica de densimetria de tubo vibrante.

Palavras-chaves: Densimetria, Refratometria, compatibilidade metrológica, não newtoniano, viscoelasticidade, Reologia.

ABSTRACT

The salinity of sea water is usually determined through chemical analysis. This method is time consuming and gives results with a low accuracy. However, there are indirect methods capable of determining salinity, such as oscillating-tube densimetry and refractometry, by the density (ρ) and the refractive index (n), respectively.

In the present work, aimed at studying the metrological compatibility of measurements through the oscillating-tube density meter and the refractometry, fourteen aqueous NaCl solutions were used in ultra pure water and also synthetic sea water (OSIL and ERM), with addition of NaCl in thirteen different concentrations of each standard, for the study of the matrix effect and the metrological compatibility of the obtained results. In the second part of the work the influence of the viscoelasticity of the samples on the results obtained by the use of rheology and densimetry techniques of vibrating tube through the use of six non-Newtonian liquids was studied.

The metrological compatibility of the salinity results obtained by measurement of the density and by the measurement of the refractive index was verified. Oscillating-tube densimeters are considered robust and reliable instruments that can be used to measure the density of non-Newtonian samples with an uncertainty of $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; these uncertainty values are achievable as long as the results obtained by the densimeters are corrected using an appropriate calibration curve. It was also found that the effect of the viscoelasticity of the samples on the results obtained by the pycnometer method is limited by the uncertainty of the pycnometer $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and the densimeters are capable of producing a lower uncertainty. Of the samples analyzed only for mayonnaise, the density had an uncertainty of $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, i.e., an order of magnitude greater than the uncertainty of the pycnometer.

With all the knowledge obtained during the study it is possible to state that there is metrological compatibility when salinity is determined by the density or the refractive index and it can also be stated that the density of viscoelastic samples can be determined by the densimetry technique of oscillating-tube

Keywords: Densimetry, Refractometry, metrological compatibility, non-Newtonian, viscoelasticity, Rheology.

Índice

Índice de tabelas.....	VI
Índice de figuras	VIII
Abreviaturas e Símbolos.....	X
1. Enquadramento Teórico	2
1.1. METROLOGIA.....	3
1.1.1. Sistema Internacional de Unidades	3
1.1.3. Importância da qualidade no mercado atual.....	4
1.2. QUALIDADE EM PORTUGAL.....	5
1.2.1. Sistema Português da Qualidade	5
1.2.2. Instituto Português da Qualidade	5
1.2.3. Metrologia em Portugal.....	6
1.2.4. Laboratório Nacional de Metrologia	6
1.2.4.1. Laboratório de Propriedades dos Líquidos.....	6
1.2.4.2. Laboratório de Fotometria Radiometria e Refratometria	7
1.2.4.3. Líquidos Alvo de Estudo neste trabalho.....	7
1.3. ÁGUA DO MAR E SOLUÇÕES SALINAS.....	8
1.3.1. A salinidade e a sua importância	8
1.4. LÍQUIDOS ALIMENTARES.....	10
1.4.1. Ketchup	10
1.4.2. Maionese	10
1.4.3. Sumo de Laranja.....	10
1.5. MÉTODOS DE MEDIÇÃO USADOS.....	11
1.5.1. Medição da Massa Volúmica de Líquidos	11
1.5.1.1. Densimetria de Tubo Vibrante	11
1.5.1.2. Medição do Índice de Refração de Líquidos.....	13
1.5.2. Determinação do comportamento reológico de líquidos.....	14
1.5.2.1. Reologia	14
1.5.2.2. Comportamento reológico.....	14
1.5.2.3. Material não-newtoniano ou viscoelástico	15
1.5.2.3.1. Dependência da viscosidade em relação à velocidade de deformação.....	15
1.5.2.3.1.1. Fluidos reofluídificantes ou pseudoplásticos.....	16
1.5.2.3.1.2. Fluidos reoespessantes ou dilatantes	17
1.5.2.3.1.3. Fluidos plásticos ou de plásticos de Bingham.....	17
1.5.2.3.2. Dependência da viscosidade em relação ao tempo.....	18
1.5.2.4. Testes oscilatório em reometria.....	18
1.6. COMPATIBILIDADE METROLÓGICA	20

2. MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1. ESTUDO DA COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DE MEDIÇÕES DE SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE	23
2.1.1. Preparação das soluções aquosas de cloreto de sódio	23
2.1.2. Fontes de incerteza da determinação da fração mássica em NaCl por refractometria e por densimetria de tubo vibrante	24
2.1.3. Análise da compatibilidade metrológica	25
2.2. ESTUDO DO EFEITO DA MATRIZ ÁGUA DO MAR NA DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE	26
2.2.1. Determinação da fração mássica em cloreto de sódio em soluções aquosas por densimetria de tubo vibrante e por refractometria	27
2.2.1.1. Densimetria de tubo vibrante	27
2.2.1.2. Rastreabilidade das medições.....	28
2.2.1.2.1. Balanço da incerteza de medição da massa volúmica	29
2.2.1.3. Refractometria.....	29
2.2.1.3.1. Medições de controlo	30
2.2.1.3.2. Limpeza da célula de medição	30
2.2.1.3.3. Rastreabilidade das medições do índice de refração	30
2.2.1.3.4. Balanço da incerteza de medição do índice de refração.....	30
2.2.1.4. Conversão de massa volúmica e índice de refração em fração mássica.....	30
2.2.2. Líquidos não-newtonianos em estudo	32
2.2.2.1. Soluções poliméricas.....	32
2.2.2.1.1. Soluções aquosas de PVA e de borato de sódio (Borax).....	32
2.2.2.1.2. Solução aquosa de celulose	33
2.2.2.2. Líquidos Alimentares	33
2.2.3. Medição da massa volúmica dos líquidos não-newtonianos	33
2.2.3.1. Densimetria de Tubo Vibrante	34
2.2.3.2. Medição de massa volúmica por picnometria	34
2.2.3.2.1. Calibração do volume do picnómetro	35
2.2.3.2.2. Validação do método picnométrico.....	35
2.2.3.2.3. Balanço da incerteza de medição do método picnométrico	35
2.2.4. Preparação das soluções poliméricas e caracterização reológica.....	36
2.2.4.1 Solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio.....	36
2.2.4.2 Solução aquosa de carbometilcelulose	36
2.2.4.3 Solução aquosa de carbopol	37
2.2.5 Caracterização reológica das soluções poliméricas	37
3. RESULTADOS	39
3.1. ESTUDO DA COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DE MEDIÇÕES DE SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE	40

3.2.	ESTUDO DO EFEITO DA MATRIZ ÁGUA DO MAR NA DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE	44
3.3.	ESTUDO DE INFLUÊNCIA DA VISCOELASTICIDADE DAS AMOSTRAS NO RESULTADO DA MEDIÇÃO DA MASSA VOLÚMICA POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE	46
3.3.1.	Líquidos não-newtonianos	46
3.3.1.1.	Medição da massa volúmica dos líquidos não-newtonianos	46
3.3.1.1.1.	Densimetria de tubo vibrante	46
3.3.1.1.2.	Picnometria.....	48
3.3.1.1.3.	Comparação dos resultados de massa volúmica obtidos por densimetria de tubo vibrante e por picnometria.....	48
3.3.1.2.	Ensaio Reológico	50
3.3.1.2.1.	Solução aquosa de Carbopol	50
3.3.1.2.2.	Solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio.....	51
3.3.1.2.3.	Solução aquosa de Carbometilcelulose	53
3.3.1.2.4.	Sumo de Laranja.....	55
3.3.1.2.5.	Maionese	55
3.3.1.2.6.	<i>Ketchup</i>	56
3.3.1.3.	Comparação dos valores de viscosidade estimados por densimetria e determinados por reometria	58
5.	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	Anexo I- Comunicações Científicas resultantes deste trabalho	ii

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 - Composição química da água do mar com uma salinidade $S= 35 \text{ ‰}$	18
Tabela 2-1 – Tabela resumo das propriedades físicas (massa volúmica ρ , índice de refração n e viscosidade dinâmica η , a 20 °C^* - valores retirados de (Handbook, 1998)) das soluções de NaCl de fração mássica de $2,0 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $26 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ preparadas para o estudo.....	33
Tabela 2-2 – Tabela resumo da composição das soluções de NaCl de fração mássica $2,0 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$..	34
Tabela 2-3 - Composição das soluções sintéticas de água do mar (OSIL e ERM-CA403) com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de $3,7 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $4,3 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $26 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ preparadas para o estudo	36
Tabela 2-4 - Composição das soluções sintéticas de água do mar OSIL com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de $5 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $20 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$	36
Tabela 2-5 - Composição das soluções sintéticas de água do mar ERM-CA403 com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de $5,0 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $20 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$	37
Tabela 2-6 – Especificações técnicas do densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.....	37
Tabela 2-7 – Resumo dos agentes de limpeza a utilizar de acordo com o tipo de amostra analisada.....	38
Tabela 2-8 – Balanço de incertezas da determinação da massa volúmica de líquidos a 20 °C pelo densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.....	39
Tabela 2-9 – Balanço de incertezas da determinação do índice de refração de líquidos a 20 °C pelo refratómetro Abbemat 550 da Anton Paar.....	40
Tabela 2-10 – Balanço de incertezas da determinação da massa volúmica pelo método gravimétrico com utilização de picnómetros de Gay-Lussac.....	46
Tabela 2-11 - Composição da solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio testada.....	46
Tabela 2-12 - Composição da solução aquosa de carbometilcelulose testada e condições utilizadas para a sua preparação.....	46
Tabela 2-13 - Composição da solução aquosa de Carbopol testada e condições utilizadas para a sua preparação.....	47
Tabela 3-1 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C , e respetivas incertezas expandidas (U), das soluções aquosas de NaCl.....	51
Tabela 3-2 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C , das soluções aquosas de NaCl.....	51
Tabela 3-3 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ) a 20 °C e respetivas incertezas expandidas (U), das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL.....	52
Tabela 3-4 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C , das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL.....	52
Tabela 3-5 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C , e	

respetivas incertezas expandidas (U), das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.....	53
Tabela 3-6 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m_{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.....	53
Tabela 3-7 – Resumo dos resultados da medição da massa volúmica das amostras em estudo por densimetria de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000).....	56
Tabela 3-8 – Correções da curva de calibração do densímetro de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000) para o efeito da viscosidade no intervalo de viscosidade dinâmica de 6 mPa·s a 795 mPa·s.....	57
Tabela 3-9 – Resumo dos resultados da medição da massa volúmica das amostras em estudo por densimetria de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000).....	57
Tabela 3-10 – Resumo dos resultados de massa volúmica(ρ) dos líquidos em teste obtidos por gravimetria com uso de picnómetros de Gay-Lussac.....	58
Tabela 3-11 – Resumo dos desvios dos resultados de massa volúmica dos líquidos em teste obtidos por densimetria de tubo vibrante em comparação com os resultados obtidos por gravimetria com uso de picnómetros de Gay-Lussac.....	59
Tabela 3-12 – Resumo dos valores de viscosidade dinâmica estimados através das medições de massa volúmica com o densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar), η' , e os valores de viscosidade complexa medidos pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), $ \eta^* $	68
Tabela 3-13 – Resumo dos valores de viscosidade complexa estimados por extrapolação das curvas de $\log(\eta^*)$ em função de $\log(f)$ determinados pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), para os valores de frequência medidos pelo densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar) para cada amostra testada.....	69
Tabela 3-14 – Resumo dos valores de viscosidade estimados pelos resultados do densímetro de tubo vibrante, $\eta_{estimada\ dtv}$, e dos valores de viscosidade complexa estimados por extrapolação das curvas de $\log(\eta^*)$ em função de $\log(f)$ determinados pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), para os valores de frequência medidos pelo densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar) para cada amostra.....	69
Tabela 4-1 - Estimativa dos custos relacionados com o trabalho desenvolvido.....	72

Índice de Figuras

Figura 1-1 - Esquema da célula de um densímetro de tubo vibrante.....	22
Figura 1-2 – Classificação do comportamento reológico de fluidos.....	25
Figura 1-3 – Curvas de escoamento típicas (tensão de corte, τ , em função da velocidade de corte, D , das várias classificações reológicas de fluidos.....	26
Figura 1-4 - Variação da viscosidade, η , com a velocidade de deformação, $\dot{\gamma}$, de uma solução reofluidificante e respectivas mudanças estruturais. I : zona de equilíbrio Browniano; II : zona de diminuição da viscosidade devido ao alinhamento de partículas e quebra de ligações ou de entrelaçamentos (ligações físicas) entre as moléculas; III : partículas alinhadas com ligações destruídas.....	27
Figura 1-5 – Curvas de escoamento (tensão de corte, τ , em função da velocidade de corte, D , (A e A') e representação esquemática da viscosidade, η , com o tempo, t , a velocidade de deformação constante (B) de um fluido tixotrópico e de um fluido antixotrópico.....	28
Figura 2-1 – Diagrama de causa-efeito representando as fontes de incerteza da determinação da fração mássica em NaCl por refratometria $X_m(n)$ e por densimetria de tubo vibrante $X_m(\rho)$	34
Figura 2-2 - Esquema da metodologia experimental utilizada para obter o valor da fração de massa em NaCl $X_m(\rho)$ a partir dos resultados de medição da massa volúmica ρ , obtidos com um densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.....	41
Figura 2-3 - Esquema da metodologia experimental utilizada para obter o valor da fração de massa em NaCl $X_m(n)$ a partir dos resultados da medição do índice de refração n , obtidos com um refratômetro Abbemat 550 da Anton Paar.....	41
Figura 2-4 - Reação química entre o PVA e o Borax e conformação polimérica do produto final.....	43
Figura 2-5 - Estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$); distribuição da cadeia molecular de forma linear.....	43
Figura 2-6 apresenta-se uma foto do picnómetro usado, cheio com sumo de laranja.....	45
Figura 3-1 – Representação gráfica da incerteza expandida relativa $U_{X_{mNaCl}(n)}$ e $U_{X_{mNaCl}(\rho)}$, com $k=2,00$	54
Figura 3-2 – Representação gráfica da incerteza expandida relativa $U_{X_{mNaCl}(\rho)}$, com $k=2,00$, dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (X_{mNaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de X_{mNaCl} , para as soluções de NaCl em água do tipo I, em OSIL e em ERM.....	55
Figura 3-3 – Representação gráfica das diferenças relativas (%) entre os valores de fração mássica em cloreto de sódio (X_{mNaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de X_{mNaCl}	55
Figura 3-4 -Teste de varrimento de amplitude, a 20 °C, com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de [0,01; 100] %, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s ⁻¹ , aplicado na solução de Carbopol. G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso) G''	60
Figura 3-5 -Teste de varrimento de amplitude, a 20 °C, no intervalo de taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de [0,01; 100] %, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s ⁻¹ , aplicado na solução de Carbopol. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); τ - tensão de deformação.....	61
Figura 3-6 -Teste de varrimento de amplitude, a 20 °C, com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de [0,01; 100] %, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s ⁻¹ aplicado na solução de	

álcool polivinílico e borato de sódio (PVA a $0,040 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e Borax a $0,040 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$). G' – módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso) G''61

Figura 3-7-Teste de varrimento de amplitude, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, no intervalo de taxas de deformação (γ) de $[0,01; 100] \%$, com uma frequência angular (ω) constante de $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, aplicado nas soluções de PVA e Borax (PVA a $0,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e Borax a $0,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); τ - tensão de deformação.....62

Figura 3-8-Teste de amplitude da solução aquosa de carbometilcelulose ($0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de deformação (γ) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ e com uma frequência angular, ω , constante de $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).....63

Figura 3-9-Teste de frequência da solução aquosa de carbometilcelulose ($0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para a taxa de deformação, γ , constante de 1% , no intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); f - frequência.....64

Figura 3-10-Teste de amplitude de uma amostra de maionese, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de deformação (γ) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ e com uma frequência angular, ω , constante de $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).....65

Figura 3-11-Teste de frequência de uma amostra de maionese, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para a taxa de deformação, γ , constante de 1% , no intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); f - frequência.....66

Figura 3-12-Teste de amplitude da amostra de *ketchup*, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de deformação (γ) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ e com uma frequência angular, ω , constante de $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).....66

Figura 3-13-Teste de frequência da amostra de *ketchup*, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para a taxa de deformação, γ , constante de 1% , no intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); η^* - viscosidade complexa; f - frequência.....67

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BIPM - *Bureau International de Poids et Mesures*
Borax - borato de sódio
C - constante do oscilador.
CEN - Comité Europeu de Normalização
CENELEC - Comité Europeu de Normalização Eletrotécnica
CGPM - Conferência Geral de Pesos e Medidas (*Conférence Générale des Poids et Mesures*)
D – velocidade de corte
Dif – diferença entre dois valores
DMET - Departamento de Metrologia
Dtv e dtv- densimetria de tubo vibrante
f - frequência
G' - comportamento elástico
G'' - comportamento viscoso
GUM - Guide to the expression of uncertainty in measurement
IPQ- Instituto Português da Qualidade
ISO - Organização Internacional de Normalização
k - fator de expansão da incerteza
LFR - Laboratório de Fotometria, Radiometria e Refratometria
LNM - Laboratório Nacional de Metrologia
LPL - Laboratório de Propriedades de Líquidos
LVE - região de viscoelasticidade linear (linear viscoelasticity)
MRC – Material de Referência Certificado
m – massa
n -índice de refração
NIST- National Institute of Standards and Technology
ONN - Organismo Nacional da Normalização
OIML - Organização Internacional de Metrologia Legal
p – pressão
pic – picnómetro
PTB - Physikalisch-Technische Bundesanstalt – Instituto Nacional de Metrologia Alemão
PVA - álcool polivinílico
 ρ - massa volúmica
S- salinidade
SI – Sistema Internacional de Unidades
SPQ - sistema Português da Qualidade
t -tempo
T - temperatura
u - incerteza-padrão
 u_c - Incerteza padrão combinada relativa
U - incerteza expandida
 $U_{X_{mNaCl}}$ - incerteza expandida relativa da fração mássica de NaCl
 $U_{X_{mNaCl}(\rho)}$ - incerteza expandida relativa da fração mássica de NaCl obtida através da massa volúmica
 $U_{X_{mNaCl}(n)}$ - incerteza expandida relativa da fração mássica de NaCl obtida através do índice de refração
V – volume
 V_t - volume do picnómetro
 X_m - fração mássica
 X_{mNaCl} - fração mássica em cloreto de sódio
 $X_m(n)$ - fração mássica obtida por refratometria
 $X_m(\rho)$ - fração mássica obtida por densimetria de tubo vibrante

γ' - taxa de deformação
 γ_p - coeficiente de temperatura do borossilicato
 η_{ap} - viscosidade aparente
 η - viscosidade dinâmica
 η^* - viscosidade complexa
 η_∞ - viscosidade limite
 Ω - frequência angular
 ρ_{ar} - massa volúmica do ar
 ρ_c - massa volúmica corrigida
 ρ_{nc} - massa volúmica não corrigida
 $\sigma/(n)^{1/2}$ - repetibilidade das medições de índice de refração
 σ - velocidade de deformação
 τ - tensão de corte
 τ_f - tensão de escoamento
 σ_c e τ_y - tensão de cedência
 τ_0 - tensão crítica
 ν_{eff} - Graus de liberdade efetivos

Capítulo 1 – Introdução

1. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

O seguinte enquadramento teórico visa apresentar os temas que serão abordados nos diferentes capítulos. O capítulo 1 numa primeira parte define o que é a Metrologia, uma breve abordagem do Sistema Internacional de Unidades bem como a importância da qualidade no mercado atual, e descreve a qualidade em Portugal, o sistema português da qualidade e os laboratórios nos quais se realizou o presente trabalho. Numa segunda parte descreve os métodos de medição de massa volúmica e índice de refração e o estudo do comportamento reológico de soluções alimentares e poliméricas e de materiais newtonianos e não-newtonianos ou viscoelásticos, usando a densimetria de tubo vibrante, a refratometria e a reologia. No capítulo 2, abordou-se os materiais e métodos usados; a preparação das soluções e a sua caracterização; o estudo da compatibilidade metrológica, a identificação das fontes de incerteza, o estudo do efeito matriz das soluções de NaCl, comparando as técnicas de refratometria e densimetria de tubo vibrante e efectuando os balanços das incertezas de medição. No capítulo 3 apresentam-se os resultados obtidos para a compatibilidade metrológica, a influência viscoelástica de líquidos não-newtonianos, analisando os resultados das técnicas de picnometria, densimetria de tubo vibrante e reologia. E por fim os resultados obtidos através do estudo da salinidade usando as técnicas mencionadas. O capítulo 4 apresenta uma breve descrição de alguns dos custos envolvidos na realização deste trabalho. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões que se puderam retirar deste trabalho, assim como propostas de trabalho futuro. Finalmente a bibliografia utilizada para a realização do trabalho encontra-se descrita no capítulo 6.

1.1. METROLOGIA

A Metrologia é a ciência da medição que, sendo essencial nos mais diversos setores das sociedades modernas, desde a economia, à saúde, à segurança e/ou ao meio ambiente, fornece o suporte fiável ao sistema de medições, constituindo uma infraestrutura tecnológica essencial nas sociedades modernas (IPQ, 2018).

A metrologia pode dividir-se em três categorias que se diferenciam pelo seu grau de complexidade e exatidão (IPQ, 2018):

- Metrologia científica que tem como principal objetivo a organização, o desenvolvimento e a manutenção dos padrões de medida;
- Metrologia industrial ou aplicada que tem como objetivo assegurar o funcionamento adequado dos instrumentos de medição utilizados na indústria bem como os processos de produção e ensaio.
- Metrologia legal que está relacionada com a exatidão das medições quando estas têm influência na transparência das transações comerciais;

Também segundo os métodos e objetos de estudo, é possível dividir a metrologia em áreas de atuação como sejam a metrologia física (a primeira a ser desenvolvida, desde os fins do sec. XIX) e a metrologia química a mais recentemente criada, nos anos 70 do sec. XX). Com as novas tecnologias, é ainda possível considerar outros tipos de metrologia (nanometrologia, metrologia na saúde, etc.).

1.1.1. Sistema Internacional de Unidades

O *Bureau International de Poids et Mesures* (BIPM) foi criado através do Artigo 1.º da *convention du Mètre*, em 20 de maio de 1875, tendo como objetivo o fornecimento de fundamentos para que pudesse ser usado apenas um único sistema internacional de unidades de medida, facilitando as trocas económicas, financeiras e científicas entre os povos.

O sistema métrico decimal original, que data da época da revolução francesa, em 1792, foi baseado no metro, no litro e no quilograma, concretizado no século seguinte pela Convenção do Metro, que desenvolveu os novos protótipos internacionais para o metro e para o quilograma, aprovados em 1889 na primeira *Conférence Générale des Poids et Mesures* (CGPM). Mas apenas na 11.ª CGPM ficou definido o Sistema Internacional (SI), sempre em evolução segundo os avanços tecnológicos e o desenvolvimento humano (BIPM, 2006).

Por convenção, as sete unidades de base do SI são o metro (para a grandeza comprimento), o quilograma (para massa), o segundo (tempo), o ampère (corrente elétrica), o kelvin (temperatura termodinâmica), a mole (quantidade de matéria) e a candela (intensidade luminosa). Também houve refinamento dos métodos de medições com o avançar da ciência, que são necessariamente revisados e melhorados, havendo muito cuidado com a sua realização (BIPM, 2006). As restantes grandezas são designadas por grandezas derivadas e são expressas em unidades derivadas definidas como produtos ou potências das unidades de base.

1.1.2. Qualidade

A qualidade pode ser definida segundo o Decreto-lei nº140/2004, 8 de junho de 2004, “Como o conjunto de atributos e características de uma entidade ou um produto que ajuda a determinar as necessidades e expectativas da sociedade determinando a sua aptidão” (Decreto-lei nº140/2004 , 2004).

1.1.3. Importância da qualidade no mercado atual

A qualidade tem uma importância elevada, pois o seu objetivo é melhorar, para que não haja prejuízo para o consumidor. E para que possa haver sucesso é necessário que implemente um sistema concebido para que possa melhorar o desempenho, sem deixar de ter em conta as considerações necessárias para o seu objetivo final. Este sistema deve ser idealizado, sempre levando em consideração os oito princípios básicos que constituem a ‘ISO 9000 (norma que descreve os fundamentos de sistemas de gestão da qualidade e especifica a terminologia que lhes é aplicável): focando sempre no cliente, liderança, envolvimento das pessoas, abordagem por processos, abordagem da gestão como um sistema, melhoria contínua, abordagem à tomada de decisão baseada nos factos e relações mutuamente benéficas com os fornecedores (Chambel, 2000).

1.2. QUALIDADE EM PORTUGAL

1.2.1. Sistema Português da Qualidade

De acordo com o Decreto-lei nº 140/2004, 8 de junho de 2004, podemos definir o Sistema Português da Qualidade (SPQ) como: “Estrutura de âmbito nacional, que engloba, de forma integrada, as entidades que congregam esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e que assegura a coordenação dos três subsistemas: a normalização, a qualificação e a metrologia.” (Decreto-lei nº140/2004, 2004).

Instituído em 1983 pelo Decreto-Lei nº 165/83, o “Sistema Nacional de Gestão da Qualidade (SNGQ), como era inicialmente denominado, foi substituído em 1993, através do Decreto-Lei nº 234/93, passando a adotar a sua atual designação, SPQ (Sousa, 2008). Este Sistema, gerido e coordenado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ), é responsável por garantir e desenvolver a qualidade através de todas as entidades que, voluntariamente ou por inerência de funções intervenham nos vários setores da nossa sociedade. Estas mesmas entidades, seguindo regras, princípios e procedimentos aceites internacionalmente, congregam esforços para a dinamização da qualidade. De forma a incitarem o desenvolvimento do país e o aumento da qualidade de vida da sociedade em geral assegura-se a coordenação de três subsistemas: normalização, metrologia e qualificação” (IPQ, 2014; Decreto-lei nº140/2004, 2004).

1.2.2. Instituto Português da Qualidade

“Ao abrigo do Decreto-Lei nº 183/86, de 12 de julho, foi criado o IPQ, organismo nacional responsável pelas atividades de normalização, certificação e metrologia, bem como pela unidade de doutrina e ação do SNGQ, e mais tarde, do SPQ. O aumento das preocupações, a nível mundial, no domínio da qualidade, criou a necessidade de se proceder a certos ajustamentos nesta área. Desta forma, e ao abrigo do Decreto-Lei nº 113/2001, de 7 de abril, foram sendo atribuídas maiores responsabilidades de intervenção e de coordenação a este instituto (Decreto-lei nº140/2004, 2004 ; Sousa, 2008). Desde então, o IPQ, sem sofrer alterações de maior relevo, tem mantido a sua missão de contribuir para o desenvolvimento económico do país, por via do aumento da produtividade e da competitividade, através da coordenação do SPQ e de outros sistemas de qualificação regulamentar que lhe forem concebidos por lei, a promoção e a coordenação de atividades que visem contribuir para demonstrar a credibilidade da ação dos agentes económicos, bem como o desenvolvimento das atividades necessárias à sua função de laboratório nacional de metrologia (IPQ, 2014; Sousa, 2008). Este instituto, enquanto Organismo Nacional da Normalização (ONN) e Laboratório Nacional de Metrologia (LNM), assegura a presença de Portugal, a nível internacional, nas estruturas europeias e internacionais, que lhe são relevantes para a sua missão. Estas são: Comité Europeu de Normalização (CEN); Comité Europeu de Normalização Eletrotécnica (CENELEC); Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM); Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML) e Organização Internacional de Normalização (ISO) ”.

1.2.3. Metrologia em Portugal

A estrutura da Metrologia em Portugal assenta no Departamento de Metrologia (DMET), que é parte integrante do IPQ, nos laboratórios de calibração e ensaios acreditados e nas entidades com delegação de competências na área de Metrologia Legal (IPQ, 2018). O DMET tem como responsabilidades o desenvolvimento do Sistema Nacional de Metrologia no que diz respeito aos padrões metrológicos nacionais, à rastreabilidade dos padrões de referência existentes no país (pela realização de ensaios de Controlo Metrológico) e ao apoio técnico da Metrologia Legal (pela realização de comparações internacionais e nacionais). As suas principais funções são: assegurar o desenvolvimento e a manutenção dos padrões nacionais de medida; garantir o rigor das medições, necessário ao desenvolvimento da metrologia industrial através da coordenação e verificação das cadeias hierarquizadas de padrões; coordenar a execução de exercícios nacionais de intercomparação de padrões e, por fim, participar na acreditação dos laboratórios metrológicos. (IPQ 2018; Decreto-lei nº 56/91, 1991)

O DMET subdivide-se na Unidade de Metrologia Legal, responsável pela supervisão das atividades regulamentares da metrologia e pela coordenação das entidades que intervêm no controlo metrológico, na Unidade Laboratório Nacional de Metrologia (LNM) que contém vários Domínios Metrológicos (Comprimento e Ângulo; Fotometria, Radiometria e Radiofrequências; Quantidade de Matéria, Eletroquímica e Gases de Referência; Massa, Força e Pressão; Propriedades dos Líquidos; Temperatura; Tempo e Frequência; Volume; Eletricidade e Vibrações) e no Museu de Metrologia (IPQ, 2018).

O IPQ possui à sua guarda artefactos históricos, como coleções de padrões nacionais das várias unidades de medida, das diferentes épocas históricas em que se efetuou um esforço nacional de unificação e uniformização dos padrões (IPQ – Museu de Metrologia, 2018).

1.2.4. Laboratório Nacional de Metrologia

O Laboratório Nacional de Metrologia, LNM, do DMET do IPQ, é constituído por uma série de Laboratórios, como referido no ponto 1.2.3, de que se descrevem abaixo, o de Propriedades dos Líquidos, e o de Fotometria, Radiometria e Refratometria.

1.2.4.1. Laboratório de Propriedades dos Líquidos

O Laboratório de Propriedades de Líquidos (LPL) é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais de massa volúmica, de viscosidade e de tensão superficial, incumbindo-lhe: o desenvolvimento, preparação e certificação de materiais de referência líquidos para estas grandezas; o desenvolvimento de metodologias de medição destas grandezas; a participação e a coordenação de comparações interlaboratoriais nacionais e internacionais; a realização de auditorias de medição para: a calibração de hidrómetros, densímetros de tubo vibrante e de viscosímetros capilares e para a determinação da massa volúmica, da viscosidade e da tensão superficial de líquidos; a realização de calibrações de vários instrumentos de medição, dos quais se listam: hidrómetros; densímetros de tubo vibrante; viscosímetros (capilares, rotacionais, Stabinger); reómetros e tensiómetros; a determinação da massa volúmica, da tensão superficial, da viscosidade e dos parâmetros reológicos de amostras líquidas; a realização de ações de formação em metrologia de propriedades de líquidos; a participação e coordenação em projetos nacionais e internacionais de desenvolvimento e investigação.

1.2.4.2. Laboratório de Fotometria Radiometria e Refratometria

O Laboratório de Fotometria, Radiometria e Refratometria (LFR) é responsável pelo desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de fotometria, incumbindo-lhe designadamente a manutenção do padrão nacional da intensidade luminosa, cuja unidade de medida é a candela, calibrações, participação e coordenação de comparações interlaboratoriais, e apoiar a metrologia legal. No domínio da radiometria, o laboratório é responsável pela manutenção dos padrões nacionais de fatores de transmissão e de reflexão regulares, entre 400 nm e 1200 nm, efetuando calibrações de respetivos filtros-padrão, bem como dos espectrofotómetros de elevada resolução associados. Participa em comparações interlaboratoriais, bem como em trabalhos normativos com a Relacre, a Eurachem, a Eurolab e a ISO. Finalmente, no domínio da Refratometria, o Laboratório é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais do índice de refração para a fase líquida, incumbindo-lhe designadamente calibrações de refratómetros, preparações e certificações de soluções padrão de refratómetros e ensaios de Controlo Metrológico dos refratómetros.

1.2.4.3. Líquidos Alvo de Estudo neste trabalho

O conhecimento e caracterização das propriedades físico-químicas da matéria no estado líquido é um dos objetivos comuns dos laboratórios LPL e LFR do IPQ. Apesar de cada um dos laboratórios ser especializado numa determinada área do conhecimento metrológico, são muitas as vezes que o conhecimento se cruza de modo a melhor caracterizar metrologicamente determinada amostra. No caso do presente trabalho, os esforços destes três laboratórios reuniram-se para estudar soluções salinas, primeiro apenas soluções binárias de cloreto de sódio em água ultrapura e depois água do mar sintética, com o objetivo de verificar a compatibilidade dos resultados obtidos para a salinidade a partir de diferentes métodos de medição e partindo de grandezas distintas.

Por outro lado, e com maior foco desta vez na medição da massa volúmica através do uso de densímetros de tubo vibrante, foi foco do presente trabalho estudar a influência das características viscoelásticas de líquidos não-newtonianos na exatidão das medições de massa volúmica através deste tipo de instrumentos. Como método comparativo, não influenciável por estas características dos líquidos não-newtonianos escolheu-se a picnometria.

1.3. ÁGUA DO MAR E SOLUÇÕES SALINAS

A água do mar cobre mais de 70 % da superfície terrestre, e representa cerca de 97 % dos recursos de água da Terra. Nela se têm dissolvido ao longo de milhares de milhões de anos, várias substâncias, sólidas, líquidas, ou gasosas, resultado da interação com a água, com que contactam, que as dispersa no meio aquoso.

Em cada quilograma de água do mar estão dissolvidos em média, entre 32 g e 37 g, de sais, que lhe conferem a salinidade, S , e dos quais o maioritário é o cloreto de sódio, NaCl. O Mar Báltico apresenta os valores de salinidade mais baixa e o Mar Morto os mais elevados, respetivamente abaixo e acima daqueles valores, o que condiciona muitas das outras propriedades do sistema; por exemplo, no primeiro caso, a temperatura de solidificação da água a temperaturas pouco negativas, e, no segundo, a elevada impulsão. A água do mar submetida a evaporação deixa como depósito o sal das cozinhas, mistura de cloreto de sódio com outros sais em quantidades menores, importante recurso económico. A composição da solução é consequência da maior ou menor abundância em que essas várias substâncias existem e das respetivas solubilidades na água. Na tabela 1-1 é apresentada a composição média aproximada da água do mar para uma salinidade $S= 35 \text{ ‰}$. (TEOS-10) (Wright *et al.*, 2011)

Tabela 1-1 - Composição química da água do mar com uma salinidade $S= 35 \text{ ‰}$

Componente	Composição média (mol·kg ⁻¹)
NaCl	0,42753
KCl	0,01058
MgCl ₂	0,05474
CaCl ₂	0,01075
Na ₂ SO ₄	0,02927

1.3.1. A salinidade e a sua importância

Para determinar a salinidade da água do mar, através de estudos de propriedades termodinâmicas, várias entidades internacionais uniram-se, desenvolveram um padrão e por processos industriais e de dessalinização, determinaram uma estimativa da salinidade a partir da fração mássica em sais, que pode ser medida através da condutividade elétrica, massa volúmica, velocidade do som, capacidade de calor, entalpia, entropia e outros (TEOS-10) (Wright *et al.*, 2011). A escala da salinidade Prática 1978 (PSS-78) (Fofonoff, 1985) foi validada apenas para temperaturas inferiores a 35 °C e para salinidades inferiores a 42 g/kg (IOC, SCOR, IAPSO, 2010). Algumas variações das propriedades que envolvem a salinidade podem ser parametrizadas, usando escalas de salinidade; tais escalas são referidas como salinidades absolutas, conhecidas como S_A , e que representam a melhor estimativa da fração mássica de materiais que são dissolvidos na água do mar. De acordo com TEOS-10 a salinidade para ser absoluta está entre 0 e 120 g/kg, ou até que ocorra a precipitação do CaCO₃, mas as estimativas para a massa volúmica são válidas apenas para as S_A até 50 g/kg. Contudo, Wright *et al.* (2011) propõem a sua validade para valores de massa volúmica até à temperatura de 90 °C e para valores de salinidade até 70 g/kg.

A salinidade da água do mar vem sendo estudada, mais intensamente, há aproximadamente quatro décadas, mas indiretamente determinada através da condutividade elétrica. Contudo a condutividade absoluta não pode ser medida com precisão e, sendo necessário haver valores

precisos de salinidade, é necessário que a conversão para salinidade seja realizada por meio da relação relativa entre salinidade e condutividade.

Apesar da sua alta simplicidade conceptual e importância para muitos campos de atividade humana, a salinidade (S), pode-se definir como a massa de sais dissolvidos em água do mar, água salobra, salmoura ou outras soluções salinas, dividida pela massa de solução (Millero, 2008). De facto, para a salinidade da água do mar, correspondente ao seu maior uso, muitos compostos, como cloreto de sódio, sulfato de magnésio, nitrato de potássio e bicarbonato de sódio, devem ser levados em conta, devido à alta capacidade da água para dissolver os iões.

A salinidade da água do mar é também afetada pela presença de moléculas dissolvidas na água, devido ao alto poder de solvatação da água, e por quantidades como temperatura e pressão (Wright *et al.*, 2011). Considerando que os valores de salinidade para rios e lagos estão consideravelmente abaixo de $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, para a água do mar e o Mar Morto eles situam-se entre $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ respetivamente, enquanto os valores de salinidade da salmoura podem até ser tão altos quanto cerca de $260 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Entre as técnicas experimentais que permitem analisar quantitativamente a quantidade de compostos em soluções aquosas, a densimetria e a refratometria demonstraram ser confiáveis e fáceis de usar para soluções aquosas de cloreto de sódio, e por medidas eletrométricas, que dependem em grande parte da salinidade, temperatura e pressão da amostra.

1.4. LÍQUIDOS ALIMENTARES

Na sua maioria as matrizes alimentares apresentam propriedades não-newtonianas. É frequente que nos produtos alimentares pré-embalados a sua quantidade efetiva, i.e. o volume contido na embalagem seja verificado através da determinação da sua massa volúmica e por gravimetria. Assim sendo, torna-se de crucial importância conhecer, do ponto de vista metrológico, qual a influência destas propriedades não-newtonianas nas metodologias de medição de massa volúmica “dinâmicas”, que é o caso da densimetria de tubo vibrante. Já é conhecido (Furtado, 2014) e reportado que a viscosidade das amostras causa um efeito significativo na exatidão das medições de massa volúmica efetuadas por estes instrumentos, sendo por isso de elevado interesse estudar agora qual a influência da viscoelasticidade das amostras na exatidão destas medições.

O *ketchup*, a maionese e o sumo de laranja são três exemplos de líquidos alimentares.

1.4.1.Ketchup

O molho de tomate *ketchup* é um produto que a cada ano aumenta o seu consumo. O molho pode ser preparado diretamente da polpa de tomate concentrada ou através do processamento do tomate natural, o que melhora o sabor, a cor e o aroma do produto final; o *ketchup* contém no mínimo 35% de resíduo seco e a sua forma é líquida ou cremosa. A consistência, ou viscosidade aparente, está diretamente relacionada com a sua concentração e o grau de polimerização das substâncias pépticas. Todavia ela pode ser alterada se variar a temperatura de evaporação e aumentando a velocidade de circulação no tpermutador de calor no processo de produção.

1.4.2.Maionese

A maionese é um dos molhos mais antigos e tradicional consumido em todo o mundo, que possui um alto teor de óleo, além de ser saboroso e que é usado para a preparação de sanduiches, saladas e comidas típicas em diferentes países. A produção da maionese é feita pela lenta adição de óleo a uma fase aquosa sob agitação contínua, criando-se assim uma emulsão semi-sólida de óleo em água. Na sua composição encontram-se geralmente, vinagre, sal, gema de ovo, além do óleo e em muitos casos algumas especiarias, como por exemplo a mostarda. O que dá estabilidade à maionese e que é o ingrediente mais crítico é a gema de ovo.

Apesar do mercado estar voltado para o uso da maionese apenas para a indústria alimentar, seria interessante poder medir a densidade da maionese, a partir do uso do densímetro de tudo vibrante, verificar a sua estabilidade e viscosidade, e se existe algum outro parâmetro que possa ter influência nos resultados da medição da massa volúmica.

1.4.3.Sumo de Laranja

O sumo usado neste trabalho é um sumo engarrafado com uma característica não homogénea, i.e. líquido e com polpa de fruta. Foi usado para a medição de massa volúmica através de densímetro de tubo vibrante e da picnometria.

1.5. MÉTODOS DE MEDIÇÃO USADOS

No presente trabalho foram utilizadas as seguintes metodologias de medição: densimetria de tubo vibrante e picnometria para medição da massa volúmica das amostras líquidas; refratometria para medição do índice de refração e reometria para a determinação das propriedades viscoelásticas das amostras testadas.

1.5.1. Medição da Massa Volúmica de Líquidos

A massa volúmica, ρ , é uma grandeza derivada definida como sendo o quociente da massa, m , pelo volume, V (ISO 80 000-4:2006). Por sua vez a densidade ou massa volúmica relativa, d , é o quociente entre duas massas volúmicas, da matéria em questão e a da referência, normalmente a água a 4 °C. A massa volúmica de um certo líquido depende além da temperatura, também da pressão, que deve ser tida em consideração, quando se deseja uma alta precisão nos resultados das medições.

A massa volúmica é uma grandeza intensiva, e como não depende da quantidade da matéria, é igual em todos os pontos das soluções, sendo influenciada diretamente pela temperatura e podendo também ser influenciada pela pressão.

1.5.1.1. Densimetria de Tubo Vibrante

Os densímetros de tubo vibrante têm sido amplamente utilizados por mais de 30 anos para determinar a densidade de fluidos. A célula do tubo vibrante em forma de U (figura 1-1) é feita de um vidro especial com a marca Duran 50, possuindo um comprimento que normalmente é 20 vezes o tamanho do seu diâmetro, sendo condicionado tanto pela disposição do mecanismo acionador como mecanicamente, porque o seu modo de vibrar é transversal ao eixo do tubo, e possui várias variações no *design* do elemento vibratório. A sua forma é dobrada para reduzir o comprimento, sendo este tubo único, rigidamente suportado com as suas extremidades abertas e excitado electromagneticamente para vibrar. A forma em U permite que o modo de flexão fundamental do tubo seja excitado e monitorizado usando eletroímãs de bobina de fio montados sobre ou perto do tubo principal. Com a mudança de frequência causada por uma determinada amostra específica, a densidade do líquido pode ser determinada com uma grande precisão, proporcionando um meio rápido e robusto de medir a massa volúmicade numa ampla gama de gases e líquidos. Possui alta repetibilidade, e as densidades podem ser medidas com uma precisão de $\pm 0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Este aparelho permite fazer uma análise detalhada das medições da massa volúmica dos fluídos, bem como ajustar a variação de temperatura entre 0 e 90 °C e a pressão, e estudar o comportamento dos líquidos newtonianos e não newtonianos. É importante referir que existem outras formas de medir a densidade, sendo que o densímetro de tubo vibrante é um método muito preciso, dando uma incerteza menor, mas dependendo do tipo de fluídos a serem analisados podem existir outros métodos mais indicados para casos específicos.

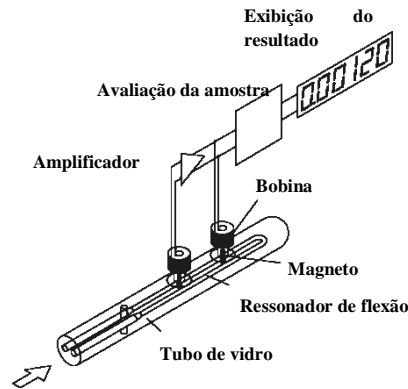


Figura 1-1 - Esquema da célula de um densímetro de tubo vibrante.

O tubo em forma de U oscila na sua frequência natural, função da sua massa. Considerando que o volume de amostra dentro da célula é sempre igual, resulta que a frequência de oscilação depende unicamente da massa volúmica da amostra. O período de oscilação, τ , é dado pela equação 1-1.

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V + m}{C}} \quad (1-1)$$

onde ρ representa a massa volúmica da amostra, V o volume da célula, m a massa da célula e C a constante do oscilador.

Aplicando o quadrado da equação 1-1, e considerando $G = \frac{4\pi^2 v}{C}$ e $H = \frac{4\pi^2 m}{C}$ obtém-se a massa volúmica ρ pela equação 1-2:

$$\rho = \frac{(\tau^2 - H)}{G} \quad (1-2)$$

Durante a oscilação do tubo em U, a amostra apresenta o efeito de amortecimento (*damping*) da oscilação. Este amortecimento é função da viscosidade da amostra. A viscosidade da amostra também tem um efeito de mover ligeiramente os nós da oscilação, levando ao aumento aparente do volume contido na célula. Quando estes dois efeitos se combinam, o erro, k , em kg/m^3 é na ordem de $k \approx 0,05\sqrt{\eta}$, sendo η a viscosidade em $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

A célula de medição oscila em várias frequências e em dois modos, permitindo que o amortecimento devido à amostra seja medido e devidamente corrigido. Quando o densímetro padrão está calibrado, a massa volúmica medida será uma função do período de oscilação ($k\tau$) e do amortecimento.

O *software* interno do instrumento utiliza a equação 1-3:

$$\rho = A\tau^2(1 + D \cdot \text{damping} + E \cdot \text{damping}^2) - B + C\tau^4 \quad (1-3)$$

onde A, B e C são coeficientes determinados na calibração do instrumento com recurso a duas substâncias de massas volúmicas conhecidas, ar e água ultrapura.

Estudos efetuados em vários instrumentos deste tipo utilizando uma vasta gama de Materiais de Referência Certificados (MRC) e água sugeriram que a equação 1-3, com o seu termo de interação entre o período e o amortecimento, era desnecessariamente complexa.

Para amostras de massa volúmica entre os 690 e 1 620 kg/m³ e viscosidade acima dos 600 mPa·s a equação 1-4 é a mais adequada para a determinação de ρ .

$$\rho = A + B\tau^2 + C \cdot \text{damping} \quad (1-4)$$

Para líquidos dentro do mesmo intervalo de massa volúmica, 690 e 1 620 kg/m³, mas com viscosidade inferior a 30 mPa·s, a equação 1-5 descreve melhor o seu comportamento na célula.

$$\rho = A + B\tau^2 + \frac{C}{\text{damping}} \quad (1-5)$$

O *software* interno do densímetro padrão faz automaticamente estes ajustes de acordo com a viscosidade da amostra.

Este tipo de sistema de medições pode ser utilizado com praticamente todo o tipo de fluidos. A quantidade de amostra utilizada é muito reduzida, aproximadamente 0,1 mL e este fator não só permite rentabilizar a amostra, mas também, que haja um equilíbrio térmico estável para que a amostra não apresente bolhas ou alguma substância que interfira na vibração e excitação do tubo vibrante. No entanto, os resultados das medições estão condicionadas à homogeneidade e estabilidade das soluções, pois por falta de homogeneidade pode não haver leitura, ou resultar num *outlier*. O resultado pode não variar apenas na última casa decimal como é esperado quando a amostra é homogénea.

1.5.1.2 Medição do Índice de Refração de Líquidos

O índice de refração é das mais importantes propriedades óticas de um meio, desempenhando um papel importante em muitas áreas das ciências dos materiais, como por exemplo os filmes finos e de fibra ótica.

O índice de refração de uma solução pode variar com a temperatura, sua composição, concentração, e o comprimento de luz que incide (Xingyu *et al.*, 2017).

Vários estudos foram realizados para definir a medição do índice de refração, quando se pretende determinar a concentração de diferentes constituintes de soluções aquosas, como por exemplo a concentração de sal marinho em soluções. Esses estudos permitiram evidenciar que o coeficiente de variação térmica do índice de refração serve para determinar o coeficiente de expansão térmica da solução, e que podem ser usadas várias técnicas (Biradar *et al*, 2017).

O uso de um prisma adequado para medir o índice de refração em soluções aquosas, baseado em dados experimentais, explica que existem técnicas mais acessíveis que as técnicas espectroscópicas de dispersão da luz, cuja interpretação está associada à mecânica quântica. Assim, a partir da determinação do índice de refração, a quantidade de sais dissolvidos em água pode ser estimada. No entanto, é recomendado usar métodos alternativos para determinar o índice de refração utilizando um prisma em configuração geométrica particular (R OIML).

1.5.2. Determinação do comportamento reológico de líquidos

1.5.2.1. Reologia

Quando se deseja saber a forma reológica de um material e como ele reage, saber o seu caráter mecânico, e para obter mais informação química, a sua expressão e estruturas, e mesmo as diferentes interações entre os componentes recorre-se ao estudo da reologia (Alves, 2004). A reologia é uma ciência pouco abordada e para muitos um tema desconhecido. Embora o filósofo Heraclitus entre (535 a.C.- 475 a.C) tenha abordado os primeiros conceitos relacionados com a reologia apenas em 1928 foi criado o termo Reologia por E. C. Birgham, químico Inglês (Mezger, s.d.). Se observarmos com um pouco mais de atenção no nosso dia-a-dia é possível detetar diversos comportamentos reológicos em diferentes substâncias, tais como a pasta dos dentes, o chocolate, etc.. Estes materiais mudam o seu comportamento passando de elástico a viscoso e regressando ao seu estado elástico novamente (Mezger, 2015). Após muitos estudos já é possível determinar, de uma forma mais clara e específica, os materiais reológicos tendo em conta que ao aplicar uma velocidade de rotação específica, com uma temperatura controlada, a estrutura molecular desses produtos não será destruída completamente podendo reorganizar-se, quando certas condições como as ambientais e de rotação retornem à sua fase inicial (Anton Paar, 2018).

1.5.2.2. Comportamento reológico

Os materiais possuem um comportamento reológico muito variado, para além da sua natureza, eles também podem ter comportamentos totalmente diferentes, dependendo de diferentes condições em que se encontrem e a que estejam submetidos, como por exemplo o nível de tensão, a velocidade da deformação em corte que ocorra tanto em função do tempo de solicitação como da temperatura (Morais *et al.*, 2001). Desta maneira torna-se impossível descrever o comportamento dos materiais através de uma lei constitutiva, mesmo que se tenham em atenção as variáveis como tensão, τ ou σ , deformação, γ , taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, tempo, t , temperatura, T , etc., que se aplicam em todas as circunstâncias (Morais *et al.*, 2001).

Para a caracterização de materiais reológicos há que ter em consideração a definição teórica de três estados da matéria diferentes: fluido perfeito, material viscoelástico e sólido linear elástico. Na figura 1-2 apresentam-se alguns dos possíveis comportamentos reológicos de um fluido.

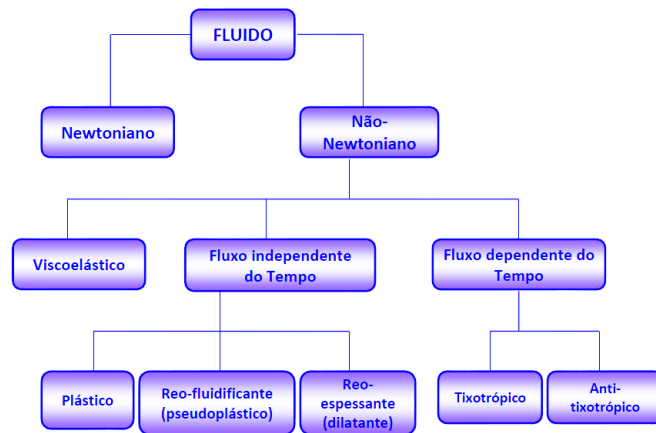


Figura 1-2 – Classificação do comportamento reológico de fluidos (Adaptado de: Figura & Teixeira, 2007).

1.5.2.3. Material não-newtoniano ou viscoelástico

Certos fluidos, nomeadamente os produtos alimentares, apresentam determinados comportamentos que não são descritos pela lei de Newton, pois apresentam variações da viscosidade com a velocidade de deformação, sendo classificados como fluidos não newtonianos, ou simplesmente como materiais viscoelásticos (Alves, 2004).

Os fluídos não newtonianos formam ligações entre si, ligações que são temporárias, resultando geralmente em suspensões coloidais de partículas com flexibilidades e diferentes formas, ou estruturas internas complexas, que podem atingir o estabelecimento de redes que estejam mais ou menos organizadas, em forma de gel ou emulsão (Alves, 2004).

Em relação à velocidade de deformação, $\eta = f(\dot{\gamma})$, tal comportamento pode ser expresso por uma dependência da viscosidade ou pela dependência da viscosidade em relação ao tempo, $\eta = f(t)$. Nessas situações, para cada velocidade de deformação ou para cada viscosidade em relação do tempo, a viscosidade deverá ser designada por viscosidade aparente (η_{ap}) pois estes materiais são designados como viscoelásticos, dado que combinam duas características, uma de um fluido sólido elástico com a de um fluido viscoso (Alves, 2004).

Praticamente quase todos os fluidos alimentares que contenham biopolímeros de cadeia longa, são viscoelásticos, tais como: frutos, massas, maioneses, cereais, mel, iogurtes, chocolate, gomas, géis, queijo, molhos para salada, margarinas, concentrados de sumos de frutas, entre outros.

1.5.2.3.1. Dependência da viscosidade em relação à velocidade de deformação

Um exemplo que demonstra os desvios do comportamento de fluidos newtonianos relativamente à dependência da viscosidade em relação à velocidade de deformação é apresentado na figura 1-3.

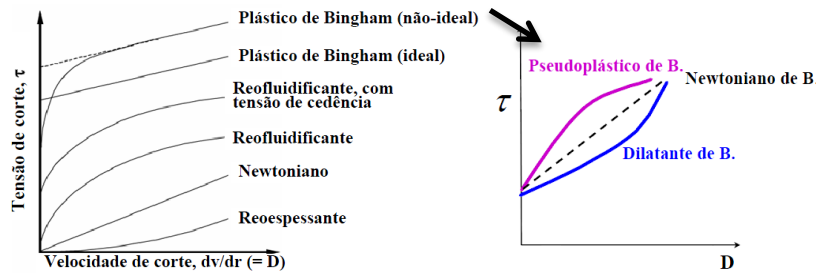


Figura 1-3 – Curvas de escoamento típicas (tensão de corte, τ , em função da velocidade de corte, D , das várias classificações reológicas de fluidos (Furtado, 2014).

1.5.2.3.1.1. Fluidos reofluídificantes ou pseudoplásticos

Nos fluidos reofluídificantes ou pseudoplásticos, a viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de deformação em corte (Figura & Teixeira, 2007). Este é o tipo de comportamento mais encontrado, por exemplo em maioneses, molhos para salada, queijos de pasta mole, iogurtes, margarinas, patés, chocolate fundido, entre outros (Alves, 2004).

Na figura 1-4 é apresentada uma curva de viscosidade em função da velocidade de deformação típica do comportamento reofluídificante. Estas curvas são caracterizadas por regiões bem distintas, as quais correspondem a comportamentos estruturais bem diferenciados (Mitchell, 1979), onde de um modo genérico a diminuição da viscosidade é assumida como a consequência (reversível) da perda de estrutura/rede do material (Figura & Teixeira, 2007). A primeira região (I), considerada a zona de baixas velocidades de deformação, onde o fluido tem um comportamento newtoniano, caracterizado por uma viscosidade limite, η_0 , corresponde ao valor máximo da viscosidade que o sistema pode tomar naquelas condições de pressão e temperatura. Nesta região o movimento das moléculas é do tipo browniano, i.e. movimento aleatório, regulado pela energia do sistema, onde se regista uma grande resistência ao deslocamento devido à formação de ligações fracas e temporárias entre as moléculas e ainda à ocorrência de entrelaçamentos. Na segunda região (II), para velocidades de deformação crescentes, i.e. agitação crescente dá-se a quebra destas ligações que, no entanto, se estão a reestabelecer noutros pontos. Com o aumento da velocidade de deformação a destruição das ligações vai sendo cada vez maior e o tempo para outras se estabelecerem cada vez menor e, deste modo, a viscosidade do fluido vai diminuindo à medida que a velocidade de deformação aumenta. Na terceira região (III), que ocorre a elevadas velocidades de deformação, verifica-se novamente um comportamento newtoniano, caracterizado também por uma viscosidade limite, η_∞ , ocasionada pelo estado de equilíbrio da estrutura molecular / rede no líquido (onde as forças intermoleculares que agem para construir a estrutura / rede e aquelas que agem para decompô-la por cisalhamento estão em equilíbrio) (Figura & Teixeira, 2007). Esta explicação é válida para fluidos com moléculas simétricas. Quando as moléculas no seio do fluido são assimétricas (tipo bastonete) surge outro fenómeno que se sobrepõe, que se baseia no alinhamento dos bastonetes na direção do escoamento (Robinson *et al.*, 1982; Silva, 1994).

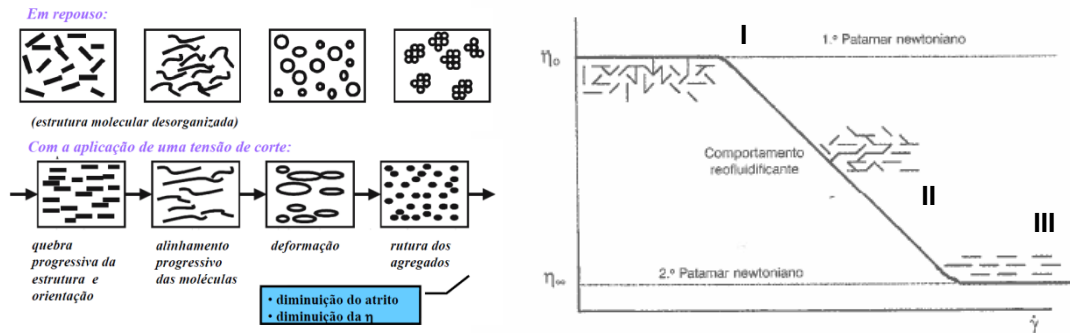


Figura 1-4 - Variação da viscosidade, η , com a velocidade de deformação, $\dot{\gamma}$, de uma solução reofluidificante e respectivas mudanças estruturais. **I**: zona de equilíbrio Browniano; **II**: zona de diminuição da viscosidade devido ao alinhamento de partículas e quebra de ligações ou de entrelaçamentos (ligações físicas) entre as moléculas; **III**: partículas alinhadas com ligações destruídas (Adaptado de: Sousa, 1995 e Brummer, 2006).

1.5.2.3.1.2. Fluidos reoespessantes ou dilatantes

Ainda que a grande maioria dos fluidos não-Newtonianos apresente um comportamento reofluidificante, é possível que o simples facto de deformar um material possa causar rearranjos microscópicos que conduzam a um aumento da resistência ao escoamento (viscosidade) com o aumento da taxa de corte (velocidade de deformação), ou seja, a um comportamento reoespessante ou dilatante (Cidade, 2005).

Quase todas as suspensões muito concentradas (> 50 %) de partículas sólidas não agregativas ou não floculadas (de dimensões < 50 μm) por exemplo, uma dispersão de amido em água ou o chocolate líquido, apresentam um comportamento reoespessante. Em repouso as partículas depositam-se de tal modo que ocupam o mínimo volume possível. A quantidade de líquido presente nos espaços interpartículas exerce um efeito lubrificante. Quando a velocidade de deformação é aumentada, as partículas tendem a bloquear-se, aumentando a resistência ao escoamento e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade. Para além da concentração, o grau de reoespessamento vai depender, também da distribuição do tamanho das partículas e da viscosidade da fase contínua (Alves, 2004).

1.5.2.3.1.3. Fluidos plásticos ou de plásticos de Bingham

Existem alguns materiais para os quais, aparentemente não existe escoamento numa zona considerável de tensões, a menos que seja aplicada uma tensão superior a esse valor crítico – a chamada tensão de cedência ou tensão crítica (σ_c ou τ_0). Os fluidos que após vencerem a tensão de cedência, apresentam um comportamento linear entre a tensão de corte e a velocidade de corte são designados como fluidos plásticos de Bingham ideais (figura 1-3) (Lewis, 1993). Aqueles que acima da tensão de cedência não apresentem um comportamento Newtoniano podem ser: ou reofluidificantes de Bingham ou reoespessantes de Bingham, considerados deste modo fluidos plásticos de Bingham não ideais (figura 1-3), cujo comportamento de escoamento pode ser descrito pelo Modelo de Bingham (equação 1-6).

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad 1-6$$

A manteiga e o concentrado de tomate são exemplos de fluidos alimentares com comportamento plástico.

1.5.2.3.2. Dependência da viscosidade em relação ao tempo

O comportamento não newtoniano pode ainda ser considerado do ponto de vista de dependência do tempo. Neste caso, podem distinguir-se dois tipos de comportamento: a tixotropia e a antitixotropia (figura 1-5). A tixotropia consiste na diminuição da viscosidade com o tempo de deformação, enquanto a antitixotropia envolve o aumento da viscosidade com o tempo (figura 1-5.A e A').

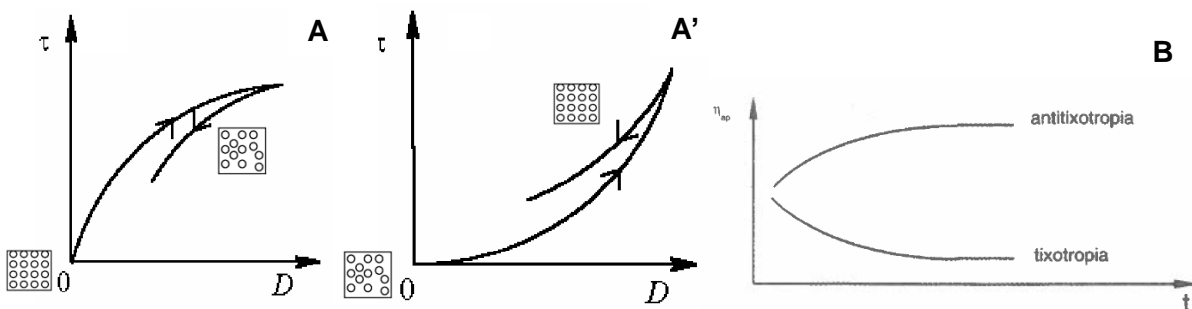


Figura 1-5 – Curvas de escoamento (tensão de corte, τ , em função da velocidade de corte, D , (A e A') e representação esquemática da viscosidade, η , com o tempo, t , a velocidade de deformação constante (B) de um fluido tixotrópico e de um fluido antitixotrópico. (Fontes: A e A' - Figura & Teixeira, 2007; B - Morais *et al.*, 2001).

A existência de tixotropia revela a existência de uma estrutura interna que após a destruição (ruptura molecular) a que é sujeita pela tensão de corte, não se refaz do mesmo modo como existia inicialmente, havendo um decréscimo das interações moleculares na estrutura do fluido, no tempo de análise considerado. Ocorre deste modo uma menor resistência ao fluxo oferecida pelas partículas, levando à diminuição da viscosidade aparente com o tempo. Este comportamento revela a existência de elasticidade dos materiais, i.e. a quantidade de energia acumulada e dissipada pelo sistema, como resultado da deformação, não é igual (Alves, 2004).

São exemplos de fluidos alimentares tixotrópicos: o iogurte, a margarina e o sumo de laranja com polpa.

O fenómeno da antitixotropia, muito embora menos comum, pode ocorrer quando o alinhamento das moléculas, resultante da aplicação da velocidade de deformação, provoca a exposição de grupos afins, que anteriormente não estavam em contacto, e que dessa forma podem estabelecer ligações, ou mesmo redes, o que se traduz por um aumento dos valores de viscosidade (Raymundo, 2001) por aumento da fricção interna, i.e.. entre as camadas de fluido com o tempo. Em geral, estes fenómenos são reversíveis, retomando o fluido a sua viscosidade inicial algum tempo depois de cessar a deformação (Morais *et al.*, 2001).

São exemplos de fluidos antitixotrópicos soluções saturadas de polímeros e soluções proteicas.

1.5.2.4. Testes oscilatório em reometria

Após muitos estudos reológicos descobriu-se que se for aplicada uma velocidade de rotação específica, com uma temperatura controlada, as estruturas moleculares de certos produtos não são

destruídas completamente e podem reorganizar-se, quando certas condições, como as ambientais e de rotação, retornem a sua fase inicial (Anton Paar, 2018).

As medições em amplitude geralmente visam descrever o comportamento de deformação das amostras no intervalo de deformação não destrutiva e na determinação do limite superior desse intervalo. Para varrimentos em amplitude, a deflexão do sistema de medição é aumentada passo a passo de um ponto de medição para o próximo, mantendo a frequência num valor constante. O módulo de armazenamento (elástico), G' , representa a porção elástica do comportamento viscoelástico, que quase descreve o comportamento no estado sólido da amostra. O módulo dissipativo (viscoso), G'' , caracteriza a porção viscosa do comportamento viscoelástico, que pode ser visto como o comportamento do estado líquido da amostra (Mezger, 2015).

Os testes de varrimento em frequência geralmente servem o propósito de descrever o comportamento dependente do tempo de uma amostra num intervalo de deformação não destrutiva. As altas frequências são usadas para simular movimentos rápidos em escalas de tempo curtas, enquanto baixas frequências simulam a câmara lenta em escalas de tempo longas ou em repouso. Na prática, os varrimentos em frequência são métodos comprovados de coleta de informações sobre o comportamento e a estrutura interna de polímeros, bem como sobre a estabilidade a longo prazo das dispersões (Mezger, 2015).

1.6. COMPATIBILIDADE METROLÓGICA

“A compatibilidade metrológica de resultados de medição é propriedade dum conjunto de resultados de medição correspondentes a uma mensuranda especificada, tal que o valor absoluto da diferença entre os valores medidos de todos os pares de resultados de medição é menor que um certo múltiplo escolhido da incerteza-padrão desta diferença” (JCGM 200:2012).

A compatibilidade metrológica substitui o conceito tradicional de “manter-se dentro do erro”, já que ela representa o critério de decisão se dois resultados de medição se referem, ou não, a uma mesma mensuranda. Num conjunto de medições de uma mensuranda considerada constante, se um resultado de medição não é compatível com os demais, é porque a medição não está correta (por exemplo, a sua incerteza de medição avaliada é demasiado pequena) ou porque a grandeza medida variou entre as medições.

A correlação entre as medições influencia a compatibilidade metrológica. Se as medições são totalmente não correlacionadas, a incerteza-padrão da diferença entre os valores dos resultados delas é igual à média quadrática das incertezas-padrão (raiz quadrada da soma dos quadrados), enquanto se forem correlacionadas, ela é menor para uma covariância positiva ou maior para uma covariância negativa.

Capítulo 2 Materiais e Métodos

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho dividiu-se fundamentalmente em duas partes experimentais distintas. A primeira consistiu na preparação de um conjunto de soluções aquosas de cloreto de sódio umas com base em água ultrapura e outras com base em dois padrões sintéticos de água do mar de modo a estudar a compatibilidade metrológica dos resultados de medição de fração mássica em cloreto de sódio obtidos por duas técnicas de medição distintas: a refratometria e a densimetria de tubo vibrante. O interesse no uso de dois tipos de águas do mar sintéticas prendeu-se com o objetivo de estudar o efeito da matriz, i.e. das diferentes composições salinas, nos resultados de fração mássica em cloreto de sódio obtidos em comparação com as soluções de base aquosa (com água ultrapura). Assim, neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para a preparação destas soluções, para a medição do seu índice de refração e da sua massa volúmica e ainda a metodologia aplicada para transformação dos valores medidos destas grandezas em valores de fração mássica de cloreto de sódio através do uso de tabelas de referência.

A segunda parte experimental deste trabalho consistiu no estudo da influência da viscoelasticidade de várias amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante. Nesta parte do trabalho a massa volúmica dos líquidos viscoelásticos foi determinada através de picnometria para comparação com os valores de massa volúmica medidos pelo densímetro de tubo vibrante. O comportamento reológico das amostras foi ainda estudado através da realização de testes oscilatórios num reómetro. O objetivo desta caracterização será relacionar as características reológicas dos líquidos testados e o potencial efeito ocasionado na exatidão dos resultados de medição do densímetro de tubo vibrante.

2.1. ESTUDO DA COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DE MEDIÇÕES DE SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE

2.1.1. Preparação das soluções aquosas de cloreto de sódio

Para a realização do estudo da compatibilidade metrológica dos resultados de medição de salinidade obtidos por refractometria e por densimetria de tubo vibrante em soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) no intervalo de fração mássica (X_m) em NaCl [2; 26] $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$, foram preparadas 11 soluções, cujas propriedades físicas de interesse, i.e. a massa volúmica ρ , índice de refração n e viscosidade dinâmica η , à temperatura de 20 °C, se encontram apresentadas na tabela 2-1.

Tabela 2-1 – Tabela resumo das propriedades físicas (massa volúmica ρ , índice de refração n e viscosidade dinâmica η , a 20 °C* - valores retirados de (Handbook, 1998)) das soluções de NaCl de fração mássica de 2,0 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 26 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ preparadas para o estudo.

$X_{m \text{ NaCl}}$	ρ^*	n^*	η^*
($\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$)	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	(1)	(mPa.s)
2,0	1,0125	1,3365	1,036
3,5	1,0232	1,3391	1,060
5,0	1,0340	1,3418	1,085
7,5	1,0523	1,3462	1,135
10,0	1,0707	1,3505	1,193
15,0	1,1085	1,3594	1,352
17,5	1,1280	1,3639	1,444
20,0	1,1478	1,3684	1,557
21,0	1,1558	1,3702	1,614
23,0	1,1721	1,3739	1,745
26,0	1,1972	1,3795	1,990

No seguimento de trabalhos já iniciados por Furtado *et al.*, (2010, 2013) foram preparadas soluções salinas de NaCl (pureza de 99,7 %, PanReac) de modo a obter frações mássicas entre os 2,0 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ e os 26,0 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ (tabela 2-2), por gravimetria, garantindo a rastreabilidade ao SI das medidas de massa, utilizando o comparador de massas da Mettler Toledo, PR 2004, levando os valores das frações em massa à incerteza padrão de cerca de 0,1 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$. A água ultrapura (tipo I) (ISO 3696) utilizada na preparação das soluções foi produzida pelo sistema de produção de água Milli Q Advantage da Merck Millipore.

Por fim, para garantir uma boa homogeneidade e a inexistência de precipitados, todas as soluções foram agitadas numa placa agitadora, pelo menos durante 60 minutos.

Tabela 2-2 – Tabela resumo da composição das soluções de NaCl de fração mássica de 2,0 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 26 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ preparadas para o estudo.

$X_m \text{ NaCl}$	V	$m \text{ NaCl}$	$m \text{ NaCl}$	
			$c/$ correção da pureza	$m \text{ solução}$
($\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$)	(mL)	(g)	(g)	(g)
2,0	250	5,0625	5,088	253,125
3,5	250	8,9530	8,998	255,800
5,0	250	12,9250	12,990	258,500
7,5	250	19,7297	19,828	263,063
10,0	250	26,7675	26,901	267,675
15,0	250	41,5688	41,777	277,125
17,5	250	49,3478	49,595	281,988
20,0	250	57,3900	57,677	286,950
21,0	250	60,6795	60,983	288,950
23,0	250	67,3958	67,733	293,025
26,0	250	77,8180	78,207	299,300

2.1.2. Fontes de incerteza da determinação da fração mássica em NaCl por refratometria e por densimetria de tubo vibrante

As fontes de incerteza da determinação da fração mássica em NaCl por refratometria $X_m(n)$ a partir do índice de refração n e por densimetria de tubo vibrante $X_m(\rho)$ a partir da massa volúmica ρ , são apresentadas esquematicamente no diagrama de causa-efeito da figura 2-1.

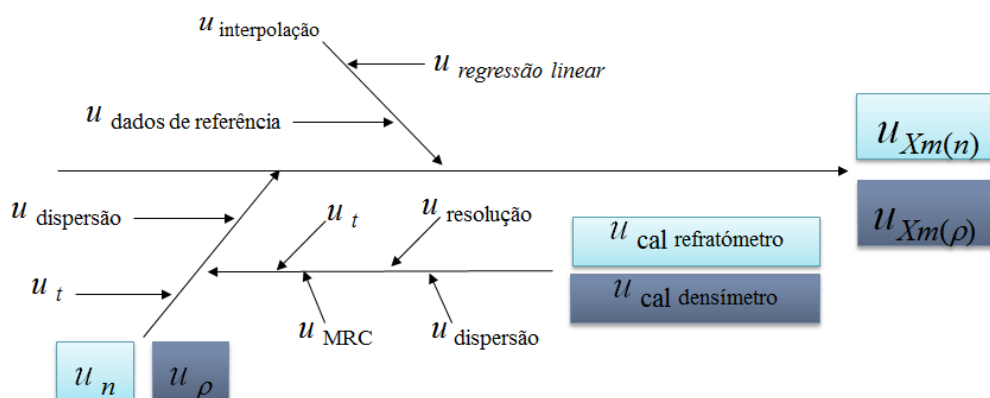


Figura 2-1 – Diagrama de causa-efeito representando as fontes de incerteza da determinação da fração mássica em NaCl por refratometria $X_m(n)$ e por densimetria de tubo vibrante $X_m(\rho)$.

No diagrama de causa-efeito apresentado na figura 2-1 estão representadas as diferentes contribuições para a incerteza padrão da determinação da fração mássica das diferentes grandezas de entrada (índice de refração, n e massa volúmica, ρ), bem como a incerteza inerente à interpolação, que contém a contribuição da incerteza da regressão linear e dos dados de referência. A incerteza associada a cada entrada é uma combinação de três fontes principais de incerteza: a repetibilidade das medições, isto é, a dispersão; a correção da temperatura da amostra; e a componente para calibração dos instrumentos de medição.

As componentes da incerteza de medição foram agrupadas em duas categorias, Tipo A e Tipo B, de acordo com a avaliação do método (estatístico ou não), tendo sido combinadas entre si, segundo as regras da teoria da probabilidade matemática para gerar uma variância, tratando os componentes do Tipo B em termos de variações.

O balanço de incertezas foi calculado de acordo com o Guia para a Expressão de Incerteza da Medição - GUM (JCGM, 100: 2008)

2.1.3. Análise da compatibilidade metrológica

A análise da compatibilidade metrológica dos resultados obtidos foi realizada segundo a avaliação da razão $|Dif|/k u(|Dif|)$, em que $Dif = X_{m,i} - X_{m,j}$, sendo $X_{m,i}$ e $X_{m,j}$ a fração mássica obtida pelas técnicas experimentais i e j , respectivamente, $u(|Dif|)$ a incerteza-padrão da diferença, Dif , das grandezas e k o factor de expansão da incerteza. Neste trabalho foi utilizado $k=2$, para um nível de confiança de, aproximadamente, 95%.

As grandezas apresentam compatibilidade metrológica quando se verifica a condição:

$$\frac{|Dif|}{U(|Dif|)} \leq 1$$

Sendo que $U = k u$.

2.2. ESTUDO DO EFEITO DA MATRIZ ÁGUA DO MAR NA DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE

Nesta parte do trabalho foi efetuado o estudo do efeito da matriz água do mar na determinação da salinidade por refractometria e por densimetria de tubo vibrante para soluções aquosas no intervalo de salinidade [35; 200] g·kg⁻¹, intervalo com especial interesse para o estudo da água do mar. As soluções foram preparadas tendo por base duas amostras de água do mar sintética (OSIL e ERM-CA403) e por adição de NaCl para obtenção da salinidade pretendida no intervalo de estudo.

Para as soluções de NaCl em água do mar sintética (OSIL ou ERM-CA403) efetuaram-se medições com concentrações que variaram de 3,74 cg·g⁻¹ (valor medido para o padrão OSIL, embora o seu rótulo especificasse 35 ‰), até 4,26 cg·g⁻¹, sendo adicionadas soluções salinas de NaCl, em diferentes concentrações de acordo com as tabelas 2-3 a 2-5.

A medição da massa volúmica destas soluções efetuou-se de acordo com a metodologia já descrita no ponto 2.1.1

Tabela 2-3 - Composição das soluções sintéticas de água do mar (OSIL e ERM-CA403) com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de 3,7 cg·g⁻¹ a 4,3 cg·g⁻¹.

X_m total sais (água do mar) (cg·g ⁻¹)	X_m NaCl a adicionar (cg·g ⁻¹)	m_{NaCl} adicionada à água do mar (g)	m água do mar (g)	m solução (g)
3,74	0,0	0,0	30,000	30
3,78	1,3	0,0126	29,987	30
3,86	3,8	0,0376	29,962	30
3,94	6,3	0,0626	29,937	30
4,10	11,3	0,1126	29,887	30
4,18	13,8	0,1376	29,862	30
4,26	16,3	0,1626	29,837	30

Tabela 2-4 - Composição das soluções sintéticas de água do mar OSIL com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de 5 cg·g⁻¹ a 20 cg·g⁻¹.

X_m total sais (OSIL) (cg·g ⁻¹)	X_m NaCl a adicionar (cg·g ⁻¹)	m_{NaCl} a adicionada à água do mar OSIL (g)	m água do mar (g)	m solução (g)
5,0	1,2	0,1838	14,816	15
7,5	3,7	0,5588	14,441	15
10,0	6,2	0,9338	14,066	15
15,0	11,2	1,6838	13,316	15
17,5	13,7	2,0588	12,941	15
20,0	16,2	2,4338	12,566	15

Tabela 2-5 - Composição das soluções sintéticas de água do mar ERM-CA403 com adição de NaCl no intervalo de fração mássica de 5,0 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 20 $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$.

X_m total sais (ERM) ($\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$)	X_m NaCl a adicionar ($\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$)	m NaCl a adicionada à água do mar ERM (g)	m água do mar (g)	m solução (g)
5,0	1,4	0,2067	14,793	15
7,5	3,9	0,5817	14,418	15
10,0	6,4	0,9567	14,043	15
15,0	11,4	1,7067	13,293	15
17,5	13,9	2,0817	12,918	15
20,0	16,4	2,4567	12,543	15

Os resultados de salinidade obtidos serão analisados de acordo com a metodologia descrita no ponto 2.1.3.

2.2.1. Determinação da fração mássica em cloreto de sódio em soluções aquosas por densimetria de tubo vibrante e por refratometria

2.2.1.1. Densimetria de tubo vibrante

Nas medições de massa volúmica foi utilizado um densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar cujas especificações técnicas estão apresentadas na tabela 2-6.

Tabela 2-6 – Especificações técnicas do densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.

Intervalo de medição de massa volúmica	[0; 3000] $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Resolução do dispositivo afixador: massa volúmica	$1\cdot 10^{-3}$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Intervalo de medição de temperatura	[0; 90] $^{\circ}\text{C}$
Resolução do dispositivo afixador: temperatura	0,001 $^{\circ}\text{C}$
Intervalo de medição de pressão	[0 a 10] bar
Condições ambientais	Temperatura ambiente: [15; 35] $^{\circ}\text{C}$ Humidade relativa do ar: [10; 90]%
Volume de amostra na célula de medição	Aproximadamente 1 mL

O procedimento experimental seguido foi o procedimento interno do Laboratório de Propriedades de Líquidos do IPQ, do qual poderá se salientar o seguinte:

No início de cada dia de medições são efetuadas medições de controlo que consistem na medição da massa volúmica do ar, que permite verificar o estado de limpeza da célula de medição, e na medição da massa volúmica de água ultrapura (ISO 3696:1987), que permite verificar o estado do oscilador, através da comparação do valor medido com o valor teórico para essa temperatura de medição.

Após a garantia do ponto anterior, efetuaram-se as medições das soluções de NaCl, no mesmo dia da sua preparação. As medições foram efetuadas por ordem crescente da sua fração mássica que, por sua vez, é proporcional à massa volúmica. Cada solução foi dividida em 3 alíquotas (em seringas de plástico BBraun de 10 mL) e por cada alíquota foram efetuadas 7 medições no densímetro, a 20 °C. Cada medição correspondia à injeção no densímetro de cerca de 1 mL de solução contida na seringa, tendo como objetivo o preenchimento total da célula com a solução, garantindo a inexistência de bolhas no seu interior.

Por fim, procedeu-se à medição da massa volúmica em que, ao atingir a temperatura de $(20,000 \pm 0,001)$ °C na célula, o resultado era apresentado em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ no ecrã do equipamento e enviado para a folha de Excel através do *software* APSofprint.

Os dois valores apresentados no ecrã do densímetro de tubo vibrante referem-se à massa volúmica corrigida e não corrigida (ρ_{nc}), em que esta correção é referente à viscosidade e é efetuada pelo próprio equipamento através de algoritmos internos.

Em todas as medições efetuadas foram registadas as condições ambientais, isto é, temperatura, humidade e pressão atmosférica através do termo-higrómetro-barómetro VAISALA modelo PTU303.

A limpeza da célula de medição foi sempre realizada entre cada amostra com recurso a dois agentes de limpeza distintos, dependendo das características da amostra analisada (tabela 2-7). O agente de limpeza 1 dissolve os resíduos da amostra e o agente de limpeza 2 deve ser muito volátil e solúvel no agente de limpeza 1. A função do agente de limpeza 2 é acelerar o processo de secagem.

Tabela 2-7 – Resumo dos agentes de limpeza a utilizar de acordo com o tipo de amostra analisada.

Amostra		Agente Limpeza 1	Agente Limpeza 2
Soluções hidroalcoólicas	s/ matéria orgânica c/ matéria orgânica	Álcool Água ultrapura, líquido de limpeza enzimático	Álcool Álcool
Hidrocarbonetos		Éter de Petróleo	Acetona
Soluções de açúcares (sacarose, glucose, frutose)		Água ultrapura	Álcool
Soluções com gordura		Éter de petróleo	Álcool
Soluções com açúcares e gordura		Água ultrapura, líquido de limpeza enzimático	Álcool

2.2.1.2. Rastreabilidade das medições

A rastreabilidade das medições de massa volúmica foi assegurada através da calibração do densímetro padrão com líquidos certificados em massa volúmica produzidos por laboratórios competentes, sejam eles Laboratórios Nacionais de Metrologia (PTB, NIST) ou Laboratórios Acreditados (H&D Fitzgerald). A rastreabilidade das medições de temperatura efetuadas pelo densímetro padrão é garantida por termometria indireta através do uso de líquidos certificados em massa volúmica para várias temperaturas e ainda por termometria direta através da comparação da indicação do densímetro padrão com os termómetros de resistência de platina de 100 ohm, calibrados pelo Laboratório de Temperatura do IPQ, quando introduzidos na sua célula de

medição. Esta última por ser uma operação que acarreta riscos para a conservação da célula de medição apenas deve ser realizada quando necessário. A rastreabilidade das medições efetuadas pelo termo-higrómetro barómetro são igualmente garantidas através da sua calibração pelo Laboratório de Temperatura e pelo Laboratório de Pressão do IPQ, respetivamente.

2.2.1.2.1. Balanço da incerteza de medição da massa volúmica

O balanço de incertezas da determinação da massa volúmica de líquidos a 20 °C pelo densímetro DMA 5000 da Anton Paar utilizado neste trabalho é apresentado na tabela 2-8.

Tabela 2-8 – Balanço de incertezas da determinação da massa volúmica de líquidos a 20 °C pelo densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.

Grandezas de influência	Valor ou valor médio	Unidade	Tipo de Avaliação / Distribuição da Probabilidade	Incerteza padrão $u(x_i)$	Coef. Sensibilidade	Graus de liberdade
σ_ρ - Repetibilidade das medições de ρ pelo densímetro padrão	$\sigma \rho_{\text{padrão}}$	g/cm ³	A / Normal	$u_{\text{rep}} = \frac{\sigma_\rho}{\sqrt{n}}$	1	n-1
r_ρ - Resolução do densímetro padrão em ρ	$r \rho_{\text{padrão}}$	g/cm ³	B / Retangular	$u_{\text{res}} = \frac{r_\rho}{\sqrt{12}}$	1	50
$\text{cal} \rho_{\text{padrão}}$ - Calibração do densímetro padrão em ρ	$\text{cal} \rho_{\text{padrão}}$	g/cm ³	A / Normal	$u_{\text{cal}} = \frac{U_{\text{cal} \rho}}{k}$	1	n
Incerteza dos resultados da medição						
Incerteza padrão combinada, u_c	$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$	g/cm ³				
Graus de liberdade efetivos, ν_{eff}	$\nu_{\text{eff}} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$					
Coeficiente de expansão $k_{95} = t_{95}(\nu_{\text{eff}})$	k					
Incerteza combinada, $U_{95} = k_{95} \cdot u_c$	$U = k \cdot u_c(y)$	g/cm ³				
Grandezas de influência	Valor ou valor médio	Unidade	Tipo de Avaliação / Distribuição da Probabilidade	Incerteza padrão $u(x_i)$	Coef. Sensibilidade	Graus de liberdade
σ_t - Repetibilidade das medições de t pelo densímetro padrão	$\sigma t_{\text{padrão}}$	°C	A / Normal	$u_{\text{rep}} = \frac{\sigma_t}{\sqrt{n}}$	1	n-1
r_t - Resolução do densímetro padrão em t	$r t_{\text{padrão}}$	°C	B / Retangular	$u_{\text{res}} = \frac{r_t}{\sqrt{12}}$	1	50
$\text{cal} t_{\text{padrão}}$ - Calibração do densímetro padrão em t	$\text{cal} t_{\text{padrão}}$	°C	A / Normal	$u_{\text{cal}} = \frac{U_{\text{cal} t}}{k}$	1	n
Incerteza dos resultados da medição						
Incerteza padrão combinada, u_c	$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$	°C				
Graus de liberdade efetivos, ν_{eff}	$\nu_{\text{eff}} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$					
Coeficiente de expansão $k_{95} = t_{95}(\nu_{\text{eff}})$	k					
Incerteza combinada, $U_{95} = k_{95} \cdot u_c$	$U = k \cdot u_c(y)$	°C				

2.2.1.3. Refratometria

Foi utilizado um refratómetro Abbemat 550 da Anton Paar, com um intervalo de [1,30; 1,72], com rastreabilidade SI por calibração usando padrões de referência NIST e PTB, garantindo uma incerteza padrão do índice de refração de 0,00001.

As medições no ângulo crítico da lei de Snell-Descartes foram realizadas por um dispositivo acoplado por carga após a refração na solução localizada numa célula de aproximadamente 0,4 mL, mantida a 20,00 °C e iluminada por um diodo emissor de luz a um comprimento de onda de 589,3 nm.

2.2.1.3.1. Medições de controlo

As medições de controlo foram efetuadas no início de cada dia de medições. As medições de controlo consistiram na medição do índice de refração da água a 20 °C, que seriam usadas como referências nos cálculos posteriores, com absorvância a 589 nm, aproximadamente 1 mL de água.

2.2.1.3.2. Limpeza da célula de medição

A limpeza da célula de medição foi sempre realizada com recurso a água tipo I (milliQ), sendo seca em seguida com o auxílio de papel para absorver a água e retirar qualquer vestígio de solução.

2.2.1.3.3. Rastreabilidade das medições do índice de refração

A rastreabilidade das medições do índice de refração foi assegurada através da calibração do refratómetro com líquidos certificados para o índice de refração produzidos pelo NIST e pelo PTB.

2.2.1.3.4. Balanço da incerteza de medição do índice de refração

O balanço de incertezas da determinação do índice de refração de líquidos a 20 °C, pelo refratómetro Abbemat 550 da Anton Paar utilizado neste trabalho, é apresentado na tabela 2-9.

Tabela 2-9 – Balanço de incertezas da determinação do índice de refração de líquidos a 20 °C pelo refratómetro Abbemat 550 da Anton Paar.

Fonte de incerteza	Incerteza padrão	Tipo de avaliação	Distribuição	Graus de liberdade
Resolução do refratómetro	$1 \cdot 10^{-6}/(12)^{1/2}$	B	Retangular	50
Calibração do refratómetro (incluindo deriva)	$10 \cdot 10^{-5}$	B	Normal	50
Repetibilidade das medições de índice de refração	$\sigma/(n)^{1/2}$	A	Normal	$n-1$
Incerteza padrão combinada relativa	u_c			
Incerteza expandida relativa	$u_c \cdot k = U$			
Fator de expansão (95%)	k			
Graus de liberdade efetivos	ν_{eff}			

2.2.1.4. Conversão de massa volúmica e índice de refração em fração mássica

As metodologias utilizadas para obter o valor da fração mássica em NaCl a partir dos resultados de medição da massa volúmica ρ com um densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar e a partir dos resultados da medição do índice de refração n obtidos com um refratómetro Abbemat 550 da Anton Paar, encontram-se ilustradas nas figuras 2-2 e 2-3, respetivamente.

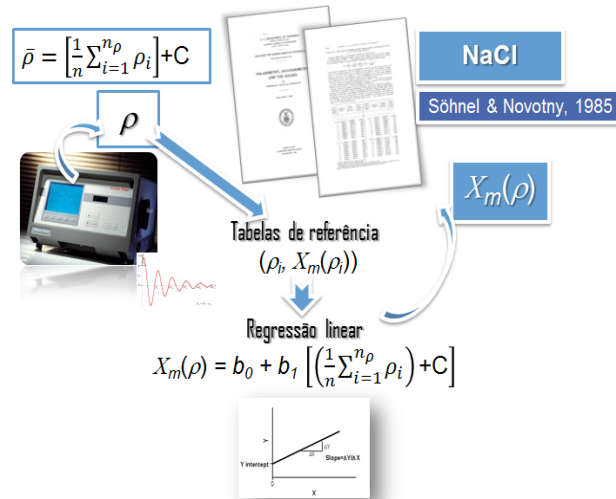


Figura 2-2 - Esquema da metodologia experimental utilizada para obter o valor da fração de massa em NaCl $X_m(\rho)$ a partir dos resultados de medição da massa volúmica ρ , obtidos com um densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.

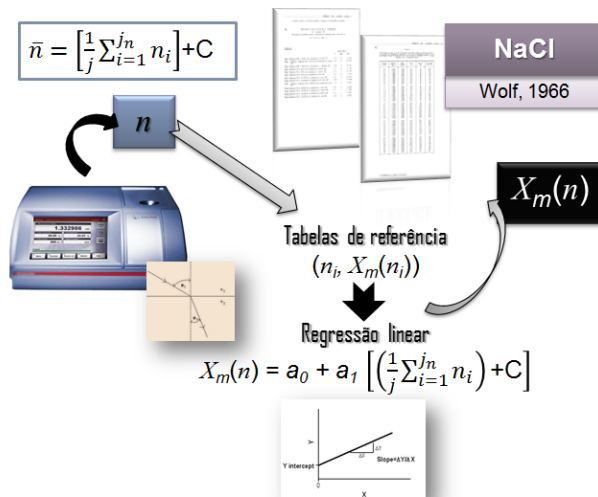


Figura 2-3 - Esquema da metodologia experimental utilizada para obter o valor da fração de massa em NaCl $X_m(n)$ a partir dos resultados da medição do índice de refração n , obtidos com um refratômetro Abbemat 550 da Anton Paar.

Uma vez medida a grandeza de interesse, ou seja o índice de refração n ou a massa volúmica ρ , utilizam-se tabelas de referência reconhecidas internacionalmente como o Handbook (Handbook, 1998), para convertê-la em fração mássica, para a temperatura de referência de 20 °C, pois as grandezas dependem da temperatura. A interpolação linear nos intervalos dos dois dados tabelados sucessivos é realizada para deduzir o valor da fração de massa, uma vez que fornece um menor valor deduzido da incerteza (Millero *et al.*, 2002). As frações de massa de NaCl foram determinadas a partir de medidas do índice de refração, usando valores de referência publicados em 1966 (Pellegrino *et al.*, 2009), enquanto os valores de referência de densidade foram publicados em 1985 (Furtado *et al.*, 2013).

2.2.1.5. Estudo de influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante

Nesta parte do trabalho foram efetuados estudos da influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante através do uso de seis líquidos não-newtonianos. Estes estudos incluíram a determinação da massa volúmica por método gravimétrico com uso de picnómetro de vidro (de Gay-Lussac) e ainda a caracterização reológica em testes oscilatórios por varrimento em amplitude e em frequência através do uso de um reómetro.

2.2.2. Líquidos não-newtonianos em estudo

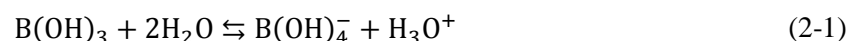
Para a realização dos estudos de influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante foram escolhidas três soluções aquosas de diferentes polímeros e três líquidos alimentares.

2.2.2.1. Soluções poliméricas

Com o objetivo de estudar o comportamento reológico de soluções não-newtonianas solúveis em água prepararam-se três materiais com comportamentos reológicos diferentes: uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) a 0,04 g·mL⁻¹ e borato de sódio (Borax) a 0,04 g·mL⁻¹; uma solução aquosa de carbometilcelulose de concentração 0,02 g·mL⁻¹ e uma solução aquosa de Carbopol 940 com $X_m = 0,15 \text{ cg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.2.2.1.1. Soluções aquosas de PVA e de borato de sódio (Borax)

A solução aquosa de borato de sódio é constituída por um sal, uma base forte, e um ácido fraco que hidrolisa com água formando tetrahidroxiborato, segundo a reacção apresentada na equação 2-1.



O borato de sódio apesar de ser um ácido, é um ácido fraco, por isso, em vez de fornecer iões H⁺ recebe-os da água. O PVA por ter grupos 1,2-diol permite a ligação com o ácido bórico. Como o ácido bórico é tetrafuncional ao ligar-se com as moléculas de OH⁻ formam uma estrutura tridimensional, figura 2-4.

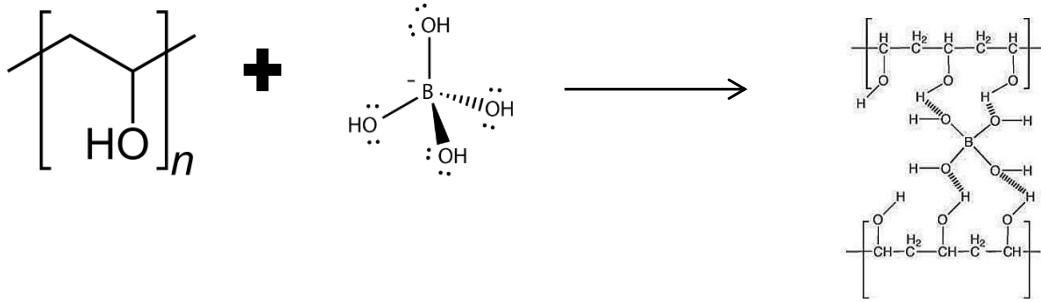


Figura 2-4- Reação química entre o PVA e o Borax e conformação polimérica do produto final.

As ligações covalentes entre o boro e o oxigênio permitem a reestruturação constante da molécula. Sempre que existe uma quebra entre elas, existe uma reestruturação, permitindo assim que a molécula se encontre sempre em equilíbrio. Quando as concentrações de PVA e Borax não são idênticas, este equilíbrio não ocorre (em condições de mais adversas), acabando por não haver a fácil reestruturação molecular.

2.2.2.1.2. Solução aquosa de celulose

A estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$)) apresenta duas unidades monossacarídicas. A sua estrutura em cadeira permite que as moléculas girem umas em relação às outras, tornando as ligações muito flexíveis e resistentes à sua rutura. Os átomos de oxigênio estabelecem ligação com dois átomos de carbono (ligação glicosídea). A rotação molecular acontece entre os átomos de oxigênio e carbono, sendo a conformação mais estável aquela que permite que cada cadeia linear, como é possível observar na figura 2-5.

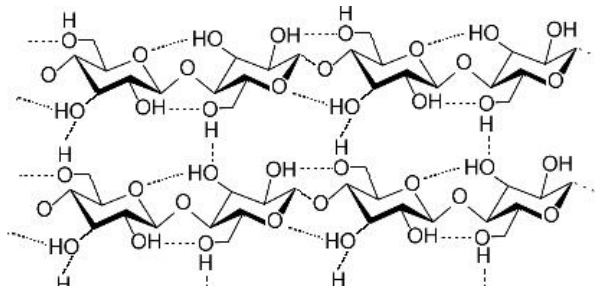


Figura 2-5 - Estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$)); distribuição da cadeia molecular de forma linear.

2.2.2.2. Líquidos Alimentares

Para este estudo foram escolhidos três líquidos alimentares com propriedades viscoelásticas distintas: sumo de laranja (marca Compal); *ketchup* (marca Calvé) e maionese (marca Pingo Doce).

2.2.3. Medição da massa volúmica dos líquidos não-newtonianos

A medição da massa volúmica dos líquidos não-newtonianos foi efetuada através de dois métodos: por densimetria de tubo vibrante e por picnometria.

2.2.3.1. Densimetria de Tubo Vibrante

Para as medições de massa volúmica das soluções alimentares e soluções não newtonianas no densímetro de tubo vibrante, agitaram-se as soluções por uns 10 minutos, numa placa agitação a 230-270 rpm. Para verificar a homogeneidade, usou-se uma seringa de 10 mL, com a solução pretendida e efectuaram-se sete medições. O procedimento foi igual para todas as soluções.

Para a limpeza da célula do densímetro, procedeu-se cada solução a uma limpeza específica, para o *ketchup*, usou-se primeiramente, água seguida de álcool etílico; para a limpeza da maionese usou-se álcool e éter de petróleo e para o sumo de laranja utilizou-se água e álcool etílico. Para as soluções não newtonianas, PVA e Borax, água e álcool etílico; para o carbopol e carbometilcelulose, acetona e álcool etílico.

As medições no picnómetro foram efetuadas à temperatura de 20 °C, com auxílio de um banho termoestabilizado, mantendo sempre a pressão atmosférica e a temperatura ambiente controladas. Para comparar as medições do tubo vibrante com as do picnómetro, ajustaram-se as temperaturas do tubo vibrante de acordo com os resultados obtidos através do picnómetro.

2.2.3.2. Medição de massa volúmica por picnometria

Para a determinação da massa volúmica das soluções em teste por método gravimétrico utilizou-se um picnómetro de Gay-Lussac de vidro de borosilicato, com volume total de 50 mL, aplicando a técnica descrita na norma ISO 2811-1 (2016), da qual abaixo se descrevem alguns passos.

Pesou-se o picnómetro vazio, respeitando o tempo exigido pela norma, em seguida registou-se a massa do picnómetro vazio (m_1), assim como os valores das condições ambientais: temperatura, pressão e humidade relativa. Em seguida encheu-se o picnómetro com a solução, com a ajuda de uma bomba peristáltica (ISMATEC, ICC). Mergulhou-se completamente, durante 30 minutos, o picnómetro cheio no banho, com a temperatura controlada a 20 °C. Após os 30 minutos, pesou-se e registou-se o valor da massa do picnómetro com a solução m_2 . Os valores obtidos através desta técnica foram registados para se efetuarem os cálculos e a comparação com os resultados das medições de massa volúmica do densímetro de tubo vibrante.

Segundo a norma ISO 2811-1, para se efectuar o cálculo da massa volúmica, ρ , do líquido através do uso de um picnómetro deveria utilizar-se a equação 2-2.

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_t} \quad (2-2)$$

onde: m_2 representa a massa do picnómetro com a solução ; m_1 a massa do picnómetro vazio; V_t o volume do picnómetro determinado através da calibração por método gravimétrico com uso de água ultrapura conforme a norma ISO 2811-1.

Neste trabalho para se calcular a massa volúmica, ρ , do líquido através do uso de um picnómetro, procedeu-se à introdução da correção da impulsão do ar (adaptação da equação 2-6 da ISO 2811-1), tendo-se utilizado a equação 2-3.

$$\rho_{t_{liq,t}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{cal} (1 + \gamma_p \cdot (t - 20))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ar}}{\rho_{massas}}\right) + \rho_{ar} \quad (2-3)$$

onde $\rho_{t_{liq,t}}$ representa a massa volúmica corrigida à impulsão, m_2 a massa do picnómetro cheio com o líquido; m_1 a massa do picnómetro vazio; ρ_{ar} a massa volúmica do ar em condições de referência ($0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); V_{cal} o volume interno do picnómetro determinado na sua calibração; γ_p coeficiente de temperatura do borosilicato ($10\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); t a temperatura do líquido no momento da pesagem.

O efeito da temperatura é muito importante na massa volúmica e é altamente significativo no que diz respeito ao picnómetro com o produto pesado e varia dependendo do tipo de produto. O banho onde o picnómetro estava, manteve-se dentro da temperatura pretendida. A parte 1 da ISO 2811 (2016) preconiza uma temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ($23,00 \pm 0,5$) $^\circ\text{C}$, mas neste procedimento usou-se uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, fazendo as correções e ajustes necessários.

Na figura 2-6 apresenta-se uma foto do picnómetro usado, cheio com sumo de laranja.



Figura 2-6 – Picnómetro cheio com sumo de laranja.

2.2.3.2.1. Calibração do volume do picnómetro

A calibração de ambos os picnómetros utilizados foi realizada pelo Laboratório de Volume e Caudal do IPQ de acordo com o definido no procedimento A.1 da norma ISO 3696.

2.2.3.2.2. Validação do método picnométrico

A validação do método utilizado para determinação da massa volúmica dos líquidos em estudo através da utilização de picnómetros de Gay-Lussac foi efetuada através da realização de um ensaio de determinação da massa volúmica da água ultrapura. O valor de massa volúmica obtido pelo método do picnómetro foi comparado com o valor tabelado para a massa volúmica da água à temperatura do teste (Tanaka *et al*, 2001) e ainda comparado com o valor da massa volúmica determinado à mesma temperatura pelo densímetro de tubo vibrante DMA 5000 da Anton Paar.

2.2.3.2.3. Balanço da incerteza de medição do método picnométrico

O balanço de incertezas da determinação da massa volúmica dos líquidos estudados pelo método gravimétrico com utilização de picnómetros de Gay-Lussac é apresentado na tabela 2-10.

Tabela 2-10 – Balanço de incertezas da determinação da massa volúmica pelo método gravimétrico com utilização de picnómetros de Gay-Lussac.

Fonte de incerteza	Incerteza padrão relativa	Tipo de avaliação	Distribuição	Graus de liberdade
Balança (resolução + autozero)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	B	Retangular	50
Calibração do picnómetro	$2,0 \cdot 10^{-5}$	B	Retangular	50
Massas padrão usadas no método de substituição	$(1 \text{ a } 4) \cdot 10^{-7}$	B	Normal	50
Repetibilidade das medições de massa dos padrões de massa	$3,0 \cdot 10^{-6}$	A	Normal	5
Incerteza padrão combinada relativa	u_c			
Incerteza expandida relativa	$u_c \cdot k = U$			
Fator de cobertura (95%)	k			
Graus de liberdade efetivos	ν_{eff}			

2.2.4. Preparação das soluções poliméricas e caracterização reológica

2.2.4.1 Solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio

A composição da solução aquosa de álcool polivinílico (PVA, Sigma-Aldrich) a $0,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e de borato de sódio (Borax, Dimor) a $0,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ preparada encontra-se descrita na tabela 2-11.

Tabela 2-11 - Composição da solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio testada.

Componentes		
Álcool polivinílico, PVA	$V_{\text{Água}}$ (mL)	18
	m_{PVA} (g)	7,28
	Concentração mássica ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0,04
Borato de Sódio, Borax	$V_{\text{Água}}$ (mL)	18
	m_{BORAX} (g)	0,72
	Concentração mássica ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0,04

2.2.4.2 Solução aquosa de carbometilcelulose

A composição e os detalhes da preparação da solução aquosa de carbometilcelulose (Sigma-Aldrich) a $0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ encontram-se descritos na tabela 2-12.

Tabela 2-12 - Composição da solução aquosa de carbometilcelulose testada e condições utilizadas para a sua preparação.

Carbometilcelulose (g)	0,4
Água do tipo I (mL)	20
Observações	30 min de agitação a 300 rpm

2.2.4.3 Solução aquosa de carbopol

A composição e os detalhes da preparação da solução aquosa de carbopol (Fagron 0,3) a $100 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ encontram-se descritos na tabela 2-13.

Tabela 2-13 - Composição da solução aquosa de Carbopol testada e condições utilizadas para a sua preparação.

Carbopol (g)	0,30
Água do tipo I (mL)	199,7
Observações	30 min de agitação a 300 rpm

2.2.5 Caracterização reológica das soluções poliméricas

Os testes reológicos foram realizados num reómetro (ThermoScientific, Mars III) com uma geometria de medição prato-prato (PP30TiL). Procedeu-se ao teste de amplitude com controlo de deformação 0,01% a 100%, com uma frequência de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C. De forma a definir a taxa de deformação mais adequada a ser utilizada durante o teste de frequência, traçaram-se os gráficos $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da taxa de deformação. Com a análise da região LVE decidiu-se qual o valor da taxa de deformação que assegura a não deformação do material durante o teste de frequência. Também foi possível saber o valor da tensão de cedência, τ_y , e da tensão de escoamento, τ_f . Procedeu-se ao teste de frequência para a taxa de deformação, γ , 0,1%, variando a frequência angular, ω , de $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ a $0,01 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Com a análise da região LVE e da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da taxa de deformação no intervalo de 0,01% a 100%, foi seleccionada a taxa de deformação de 1%.

Capítulo 3 - Resultados

3. RESULTADOS

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos: no estudo da compatibilidade metrológica de medições de salinidade por refratometria e por densimetria de tubo vibrante realizado em 14 soluções aquosas de NaCl, 13 de soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL e 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM; no estudo do efeito da matriz água do mar na determinação da salinidade por refratometria e por densimetria de tubo vibrante para soluções aquosas no intervalo de salinidade [35; 200] g·kg⁻¹; e por último no estudo da influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante através do uso de 6 líquidos não-newtonianos.

3.1. ESTUDO DA COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DE MEDIÇÕES DE SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE

Para a realização do estudo da compatibilidade metrológica dos resultados de medição de salinidade obtidos por refractometria e por densimetria de tubo vibrante para soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) no intervalo de fração mássica (X_m) em NaCl [3,5; 26] $\text{cg}\cdot\text{g}^{-1}$, foram preparadas 14 soluções aquosas de NaCl, 13 de soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL e 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.

A análise da compatibilidade metrológica dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio foi realizada segundo a avaliação da razão $|\text{Dif}|/U(|\text{Dif}|) \leq 1$, em que $\text{Dif} = X_{m,i} - X_{m,j}$, onde $X_{m,i}$ e $X_{m,j}$ representam a fração mássica obtida pelas técnicas experimentais i e j (neste caso densimetria de tubo vibrante e refractometria), respectivamente, e $U(|\text{Dif}|)$ é a incerteza expandida da diferença das grandezas referidas, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Os resultados de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ) a 20 °C e as respetivas incertezas expandidas (U), das 14 soluções aquosas de NaCl são apresentados na tabela 3-1; os das 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL são apresentados na tabela 3-3 e os das 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM na tabela 3-5. A partir destes resultados verificou-se que no intervalo de fração mássica em NaCl em estudo, a metodologia que permite a obtenção de resultados de fração mássica em NaCl com menor incerteza é a densimetria, ou seja, através da medição da massa volúmica destas soluções e conversão destes valores em fração mássica através de tabelas de interpolação. Em média, incerteza relativa para a obtenção de $X_{m\text{NaCl}}$ a partir dos valores de índice de refração medidos é cerca de sete vezes maior do que a incerteza relativa para a obtenção de $X_{m\text{NaCl}}$ a partir dos valores de massa volúmica para o caso das soluções de NaCl em água do tipo I, cerca de cinco vezes superior no caso das soluções de NaCl em OSIL e cerca de 11 vezes superior no caso das soluções de NaCl em ERM (tabelas 3-1, 3-3 e 3-5).

Os resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio ($X_{m\text{NaCl}}$) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, das 14 soluções aquosas de NaCl são apresentados na tabela 3-2, das 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL são apresentados na tabela 3-4 e os das 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar.

Tabela 3-1 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, e respetivas incertezas expandidas (U), das soluções aquosas de NaCl.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	$Xm_{NaCl(n)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ (%)	$Xm_{NaCl(\rho)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ (%)
3,5	3,474	0,030	0,86	3,4957	0,0060	0,17
5,0	4,956	0,020	0,40	4,9700	0,0060	0,12
7,0	7,000	0,020	0,29	7,0200	0,0060	0,09
7,4	7,359	0,030	0,41	7,3858	0,0060	0,08
9,8	9,841	0,060	0,61	9,7863	0,0060	0,06
14,4	14,386	0,020	0,14	14,3992	0,0060	0,04
16,6	16,639	0,010	0,06	16,6441	0,0060	0,04
18,8	18,820	0,030	0,16	18,8424	0,0060	0,03
19,7	19,773	0,080	0,40	19,6929	0,0060	0,03
20,1	20,127	0,024	0,12	20,0939	0,0060	0,03
21,1	21,139	0,055	0,26	21,0859	0,0060	0,03
21,5	21,463	0,040	0,19	21,4234	0,0060	0,03
23,1	23,157	0,070	0,30	23,0834	0,0060	0,03
26,2	26,21	0,11	0,42	26,1082	0,0061	0,02

Tabela 3-2 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, das soluções aquosas de NaCl.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	Dif [$Xm_{NaCl(n)}-Xm_{NaCl(\rho)}$] (%)	U_{Dif} [[$(U_{XmNaCl(n)})^2+(U_{XmNaCl(\rho)})^2$] ^{1/2}] (%)	$ Dif / U_{Dif}$
3,5	-0,63	0,87	0,7
5,0	-0,27	0,42	0,7
7,0	-0,29	0,30	1,0
7,4	-0,36	0,41	0,9
9,8	0,56	0,62	0,9
14,4	-0,09	0,15	0,6
16,6	-0,03	0,07	0,5
18,8	-0,12	0,16	0,7
19,7	0,40	0,41	1,0
20,1	0,16	0,12	1,3
21,1	0,25	0,26	1,0
21,5	0,18	0,19	1,0
23,1	0,32	0,30	1,0
26,2	0,40	0,42	1,0

Tabela 3-3 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ) a 20 °C e respetivas incertezas expandidas (U), das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	$Xm_{NaCl(n)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ NaCl(n) (%)	$Xm_{NaCl(\rho)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ NaCl(ρ) (%)
3,74	3,774	0,013	0,35	3,7878	0,0060	0,16
3,77	3,722	0,016	0,44	3,7386	0,0060	0,16
3,78	3,817	0,011	0,29	3,8282	0,0060	0,16
3,86	3,902	0,019	0,48	3,9204	0,0060	0,15
3,94	3,975	0,011	0,29	3,9864	0,0060	0,15
4,10	4,127	0,023	0,55	4,1497	0,0060	0,14
4,18	4,196	0,029	0,69	4,2252	0,0060	0,14
4,26	4,290	0,025	0,58	4,3147	0,0060	0,14
7,50	7,302	0,047	0,64	7,3484	0,0060	0,08
10,00	9,741	0,030	0,30	9,7707	0,0060	0,06
15,00	14,36	0,022	0,15	14,38	0,0060	0,04
17,50	17,04	0,0060	0,040	17,05	0,0060	0,04
20,00	19,62	0,13	0,67	19,4883	0,0060	0,03

Tabela 3-4 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	Dif [$Xm_{NaCl(n)} - Xm_{NaCl(\rho)}$] (%)	U_{Dif} [[$(U_{XmNaCl(n)})^2 + (U_{XmNaCl(\rho)})^2$] ^{1/2}] (%)	$ Dif / U_{Dif}$
3,74	-0,36	0,39	0,9
3,77	-0,43	0,46	0,9
3,78	-0,29	0,33	0,9
3,86	-0,48	0,51	1,0
3,94	-0,29	0,33	0,9
4,10	-0,56	0,58	1,0
4,18	-0,69	0,70	1,0
4,26	-0,59	0,60	1,0
7,50	-0,62	0,63	1,0
10,00	-0,30	0,30	1,0
15,00	-0,14	0,15	1,0
17,50	-0,04	0,05	0,7
20,00	0,66	0,66	1,0

Tabela 3-5 – Compilação dos resultados de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, e respetivas incertezas expandidas (U), das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	$Xm_{NaCl}(n)$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(n)}$ (%)	$Xm_{NaCl}(\rho)$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ (cg·g ⁻¹)	$U_{Xm NaCl(\rho)}$ (%)
3,62	3,623	0,074	2,05	3,5487	0,0060	0,17
3,62	3,622	0,077	2,13	3,5451	0,0060	0,17
3,66	3,661	0,074	2,01	3,5873	0,0060	0,17
3,74	3,744	0,073	1,94	3,6718	0,0060	0,16
3,82	3,820	0,068	1,79	3,7515	0,0060	0,16
3,98	3,972	0,063	1,58	3,9088	0,0060	0,15
4,06	4,072	0,079	1,95	3,9927	0,0060	0,15
5,00	4,907	0,030	0,61	4,8772	0,0060	0,12
7,50	7,339	0,042	0,57	7,2971	0,0060	0,08
10,00	9,757	0,057	0,59	9,6996	0,0060	0,06
15,00	14,573	0,077	0,53	14,4959	0,0060	0,04
17,50	17,047	0,059	0,35	16,9880	0,0060	0,04
20,00	19,478	0,086	0,44	19,3926	0,0060	0,03

Tabela 3-6 – Compilação dos resultados da análise de compatibilidade dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, das soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.

$Xm_{NaCl,nom}$ (cg·g ⁻¹)	Dif [$Xm_{NaCl}(n)-Xm_{NaCl}(\rho)$] (%)	U_{Dif} [[$(U_{XmNaCl}(n))^2+(U_{XmNaCl}(\rho))^2$] ^{1/2}] (%)	$ Dif /U_{Dif}$
3,62	2,05	2,05	1,0
3,62	2,13	2,14	1,0
3,66	2,01	2,01	1,0
3,74	1,94	1,95	1,0
3,82	1,79	1,80	1,0
3,98	1,58	1,58	1,0
4,06	1,95	1,96	1,0
5,00	0,60	0,61	1,0
7,50	0,55	0,56	1,0
10,00	0,57	0,58	1,0
15,00	0,51	0,51	1,0
17,50	0,34	0,34	1,0
20,00	0,43	0,43	1,0

3.2. ESTUDO DO EFEITO DA MATRIZ ÁGUA DO MAR NA DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE POR REFRACTOMETRIA E POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE

O efeito da matriz água do mar na determinação da salinidade por refractometria e por densimetria de tubo vibrante para soluções aquosas foi estudado no intervalo de salinidade [35; 200] g·kg⁻¹. Este intervalo tem especial interesse para o estudo da água do mar. As soluções foram preparadas tendo por base duas amostras de água do mar sintética, OSIL e ERM-CA403, e por adição de NaCl para obtenção da salinidade pretendida no intervalo de estudo. Para o efeito como referido anteriormente, foram preparadas e analisadas 14 soluções aquosas de NaCl, 13 de soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar OSIL e 13 soluções de NaCl em padrão sintético de água do mar ERM.

As figuras 3-1 e 3-2 representam graficamente a variação da incerteza expandida relativa $U_{Xm_{NaCl}}$ dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de Xm_{NaCl} , para as soluções de NaCl em água do tipo I, em OSIL e em ERM. No caso dos valores de $U_{Xm_{NaCl}(\rho)}$ não existe dependência com o tipo de matriz (i.e. água do tipo I, OSIL ou ERM) (figura 3-2), tendo sido observado um valor máximo de $U_{Xm_{NaCl}(\rho)}$ de 0,20%, ao contrário do observado para os valores de $U_{Xm_{NaCl}(n)}$ (figura 3-1), onde se verificou uma maior dispersão, sendo o valor máximo observado para as soluções de NaCl em ERM, com uma $U_{Xm_{NaCl}(n)}$ entre 0,3% e 2,1%, em seguida para as soluções de NaCl em água do tipo I, com uma $U_{Xm_{NaCl}(n)}$ entre 0,1% e 0,9% e finalmente as soluções de NaCl em OSIL com uma $U_{Xm_{NaCl}(n)}$ entre 0,1% e 0,7% (figura 3-1).

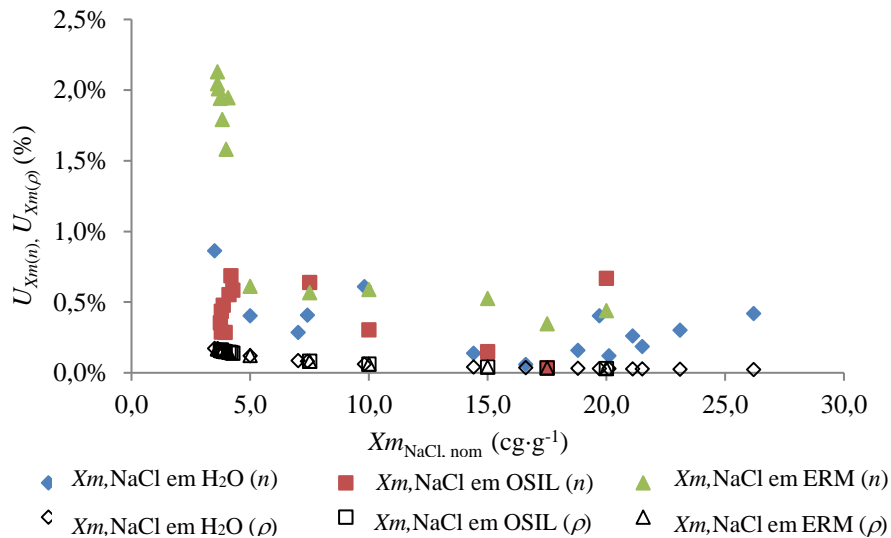


Figura 3-1 – Representação gráfica da incerteza expandida relativa $U_{Xm_{NaCl}(n)}$ e $U_{Xm_{NaCl}(\rho)}$, com $k=2,00$, dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores

medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de Xm_{NaCl} , para as soluções de NaCl em água do tipo I, em OSIL e em ERM.

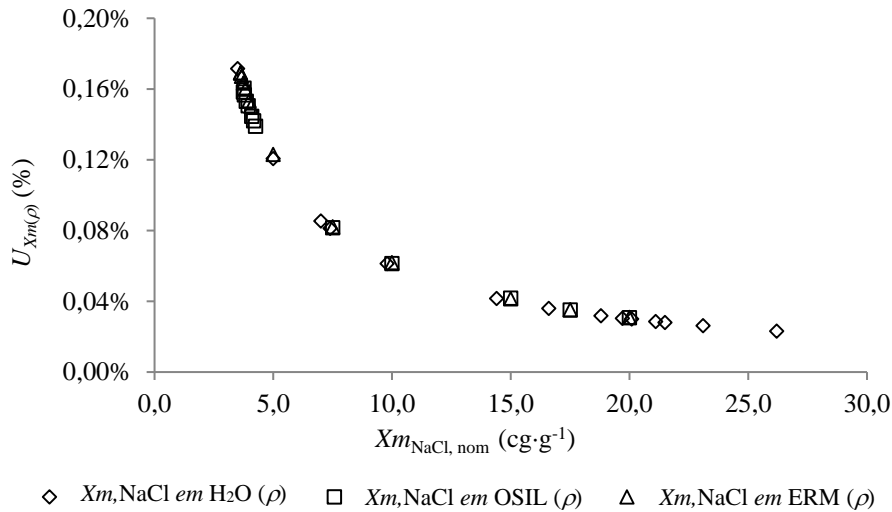


Figura 3-2 – Representação gráfica da incerteza expandida relativa $U_{Xm_{NaCl}(\rho)}$, com $k= 2,00$, dos valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de Xm_{NaCl} , para as soluções de NaCl em água do tipo I, em OSIL e em ERM.

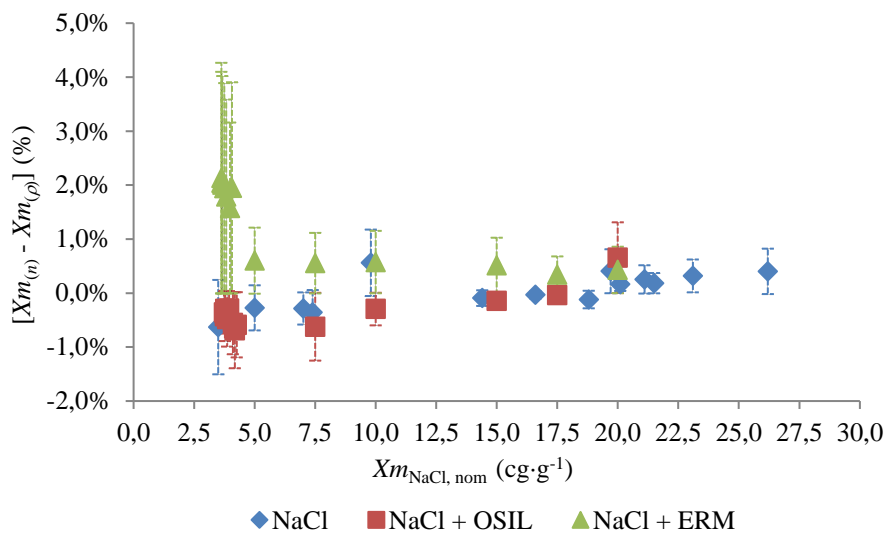


Figura 3-3 – Representação gráfica das diferenças relativas (%) entre os valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de Xm_{NaCl} .

Legenda: as barras verticais representam a incerteza expandida relativa da diferença das grandezas $Xm_{NaCl}(n)$ e $Xm_{NaCl}(\rho)$, com $k= 2,00$.

Através da análise das diferenças relativas (%) entre os valores de fração mássica em cloreto de sódio (Xm_{NaCl}) obtidos a partir dos valores medidos de índice de refração (n) e de massa volúmica (ρ), a 20 °C, em função do valor nominal de Xm_{NaCl} , representadas na figura 3-3, é possível verificar que a técnica utilizada apresenta os mesmos desvios para a água do mar sintética OSIL,

contudo para a água do mar ERM os desvios são superiores, assim como as incertezas obtidas para os valores mais baixos de Xm_{NaCl} .

3.3. ESTUDO DE INFLUÊNCIA DA VISCOELASTICIDADE DAS AMOSTRAS NO RESULTADO DA MEDIÇÃO DA MASSA VOLÚMICA POR DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE

Realizaram-se estudos da influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante através do uso de seis líquidos não-newtoniano, que incluíram ainda a determinação da massa volúmica por método gravimétrico com uso de picnómetro de vidro e a caracterização reológica dos líquidos testados através de testes oscilatórios por varrimento em amplitude e em frequência num reómetro.

3.3.1. Líquidos não-newtonianos

Para a realização dos estudos de influência da viscoelasticidade das amostras no resultado da medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante foram escolhidas 3 soluções aquosas de diferentes polímeros e 3 líquidos alimentares.

3.3.1.1. Medição da massa volúmica dos líquidos não-newtonianos

3.3.1.1.1. Densimetria de tubo vibrante

Na tabela 3-7 encontra-se o resumo dos resultados da medição da massa volúmica das amostras em estudo por densimetria de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000). As temperaturas escolhidas para esta análise estão em concordância com as temperaturas do ensaio com o picnómetro, para posterior comparação. São apresentados os valores de indicação do densímetro de tubo vibrante ($\rho_{dtv\ nc}$ e $\rho_{dtv\ c}$) assim como os valores de massa volúmica corrigidos com a curva de calibração ($\rho'_{dtv\ c}$) obtida com óleos de referência certificados no intervalo de viscosidade dinâmica de 6 mPa·s a 795 mPa·s (tabela 3-8).

Tabela 3-7 – Resumo dos resultados da medição da massa volúmica das amostras em estudo por densimetria de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000).

Amostras	Densímetro de tubo vibrante					
	Valores de indicação				Valor c/ curva de calibração	
	t_{dtv} (°C)	$\rho_{dtv\ nc}$ (g·cm ⁻³)	$\rho_{dtv\ c}$ (g·cm ⁻³)	$U\rho_{dtv}$ (g·cm ⁻³)	$\rho'_{dtv\ c}$ (g·cm ⁻³)	$U\rho'_{dtv}$ (g·cm ⁻³)
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos						
Carbopol	20,391	0,998186	0,998180	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,998186	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Borax + PVA	20,441	1,008156	1,008117	$4,2 \cdot 10^{-5}$	1,008081	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Carbometilcelulose	21,051	1,002397	1,002229	$5,4 \cdot 10^{-5}$	1,001779	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Produtos alimentares viscoelásticos						
Sumo de laranja	20,001	1,045756	1,045746	$4,4 \cdot 10^{-5}$	1,045746	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Maionese	20,720	0,948304	0,947641	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,947686	$1,7 \cdot 10^{-4}$
<i>Ketchup</i>	21,000	1,121475	1,120690	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,120857	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Legenda: dtv - densímetro de tubo vibrante; dtv nc - não corrigida para a viscosidade; c - corrigida para a viscosidade; ρ - valores médios de indicação de massa volúmica dados pelo densímetro de tubo vibrante; ρ' - Valores médios de massa volúmica obtidos pelo densímetro de tubo vibrante e

corrigidos com a reta de calibração; U – incerteza expandida com um fator de expansão $k=2$ para uma distribuição-t correspondendo a uma probabilidade expandida de aproximadamente 95 %, . A incerteza foi calculada de acordo com o GUM 1995 (JCGM 100:2008).

Tabela 3-8 – Correções da curva de calibração do densímetro de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000) para o efeito da viscosidade no intervalo de viscosidade dinâmica de 6 mPa·s a 795 mPa·s.

$\rho_{dtv\ nc} - \rho_{dtv\ c}$ (g·cm ⁻³)	η (mPa·s)	Correção a aplicar
< 0,000030	6	Sem correção
0,000030 a 0,000527	6 a 180	Erro de indicação $\rho_{dtv\ nc} = - 1,625971 \cdot 10^3 (\rho_{dtv\ nc} - \rho_{dtv\ c})^2 + 1,902404 (\rho_{dtv\ nc} - \rho_{dtv\ c}) + 2,654193 \cdot 10^{-6}$
> 0,000527	256 a 795	Erro de indicação médio $\rho_{dtv\ nc} = 0,000618$

Através da diferença entre os valores de indicação apresentados pelo densímetro ($\rho_{dtv\ nc} - \rho_{dtv\ c}$) é possível fazer uma previsão da viscosidade dinâmica, η' , das amostras. Assim, na tabela 3-9 encontram-se resumidos estes resultados. Contudo, esta previsão depende do intervalo de viscosidade no qual o densímetro foi calibrado (entre 6 mPa·s e 795 mPa·s).

Tabela 3-9 – Resumo dos resultados da medição da massa volúmica das amostras em estudo por densimetria de tubo vibrante (Anton Paar, DMA 5000).

Amostras	Densímetro de tubo vibrante	
	$\rho_{dtv\ nc} - \rho_{dtv\ c}$ (g·cm ⁻³)	η' (mPa·s)
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos		
Carbopol	0,000006	< 6
Borax + PVA	0,000039	10,3*
Carbometilcelulose	0,000168	48,5*
Produtos alimentares viscoelásticos		
Sumo de laranja	0,000010	< 6
Maionese	0,000664	> 795
<i>Ketchup</i>	0,000785	> 795

Legenda: η' – viscosidade dinâmica prevista através da curva de calibração do densímetro; * valores de viscosidade dinâmica determinados através da interpolação dos valores obtidos na calibração do densímetro com óleos de referência certificados.

Relativamente à incerteza de medição obtida (tabela 3-7) esta reflete a heterogeneidade das amostras de maionese e *ketchup*, refletindo num valor de incerteza uma ordem de grandeza superior às restantes amostras. Verificou-se ainda, experimentalmente, que na medição das amostras de *ketchup* o tempo de estabilização para obtenção de um valor de massa volúmica estável para a realização da medição era bastante superior às restantes amostras, o que pode dever-se ao facto de ser um sistema mais particulado (polpa de tomate).

3.3.1.1.2. Picnometria

De modo a verificar qual o efeito das propriedades viscoelásticas dos líquidos no resultado de medição de massa volúmica através de um densímetro de tubo vibrante, escolheu-se um método de referência para a medição de massa volúmica dos líquidos testados que não fosse influenciado por estas propriedades. Assim, utilizaram-se dois picnómetros de Gay-Lussac (borosilicato, 50 mL) pelo método gravimétrico de acordo com a metodologia descrita na norma ISO 2811-1 (2001). Os resultados destas medições encontram-se sumarizados na tabela 3-10.

Tabela 3-10 – Resumo dos resultados de massa volúmica(ρ) dos líquidos em teste obtidos por gravimetria com uso de picnómetros de Gay-Lussac.

Amostras	Picnómetro					
	t_{pic} (°C)	ρ_{pic} (g·cm ⁻³)	$\rho_{pic\ c/ corr}$ impulsão (g·cm ⁻³)	$\rho_{pic\ c/ corr}$ impulsão - ρ_{pic} (g·cm ⁻³)	$U\rho_{pic}$ (g·cm ⁻³)	$U'\rho_{pic}$ (g·cm ⁻³)
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos						
Carbopol	20,391	0,993425	0,994457	0,001032	3,9·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³
Borax + PVA	20,441	1,007105	1,008135	0,001030	4,0·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³
Carbometilcelulose	21,051	1,002057	1,003090	0,001034	3,9·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³
Produtos alimentares viscoelásticos						
Sumo de laranja	20,073	1,046051	1,047088	0,001037	4,1·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³
Maionese	20,723	0,932582	0,933628	0,001046	3,7·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³
<i>Ketchup</i>	21,000	1,121263	1,122281	0,001018	4,4·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻³

Legenda: pic - picnómetro; ρ_{pic} – massa volúmica determinada a partir da equação 2-3; $\rho_{pic\ c/ corr}$ impulsão – massa volúmica determinada a partir da equação 2-3; U - incerteza expandida com um fator de expansão $k=2$ para uma distribuição-t corresponde a uma probabilidade expandida de aproximadamente 95 %. A incerteza foi calculada de acordo com o GUM (JCGM 100:2008); U' - incerteza expandida a considerar para contemplar as diferenças obtidas entre $\rho_{pic\ c/ corr}$ impulsão e ρ_{pic} .

Tal como esperado os resultados da massa volúmica obtidos por picnometria com correção da impulsão do ar (através da equação 2-3) apresentam um desvio sistemático na ordem de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (tabela 3-10). Assim, de modo a contemplar este desvio, a incerteza expandida a considerar, U' , será de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.3.1.1.3. Comparação dos resultados de massa volúmica obtidos por densimetria de tubo vibrante e por picnometria

Por se tratar de um método estático de medição da massa volúmica de líquidos, a picnometria foi escolhida para ser usada em comparação com a densimetria de tubo vibrante. Sendo um método estático é expectável que as características viscoelásticas das amostras testadas não influenciem o resultado da medição, tal como acontece na densimetria de tubo vibrante. Contudo, foram observados fenómenos relacionados com estas propriedades durante o enchimento dos picnómetros que podem ter influenciado o resultado da medição, e que não podem ser facilmente contabilizados.

Na tabela 3-11 encontram-se resumidos os desvios dos resultados de massa volúmica dos líquidos em teste obtidos por densimetria de tubo vibrante em comparação com os resultados obtidos por gravimetria com uso de picnómetros de Gay-Lussac. Dado que a incerteza considerada para o

método picnométrico é de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, os únicos desvios considerados significativos são aqueles obtidos para a amostra de maionese, com um desvio positivo de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabela 3-11 – Resumo dos desvios dos resultados de massa volúmica dos líquidos em teste obtidos por densimetria de tubo vibrante em comparação com os resultados obtidos por gravimetria com uso de picnómetros de Gay-Lussac.

Amostras	Erro			Erro normalizado		
	$\rho_{\text{dtv nc}} - \rho_{\text{pic}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\rho_{\text{dtv c}} - \rho_{\text{pic}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\rho'_{\text{dtv c}} - \rho_{\text{pic}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$En \rho_{\text{dtv nc}} - \rho_{\text{pic}} $ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$En \rho_{\text{dtv c}} - \rho_{\text{pic}} $ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$En \rho'_{\text{dtv c}} - \rho_{\text{pic}} $ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos						
Carbopol	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,7	0,7	0,7
PVA e Borax	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$-1,8 \cdot 10^{-5}$	$-5,4 \cdot 10^{-5}$	0,0	0,0	0,0
Carbometilcelulose	$-6,9 \cdot 10^{-4}$	$-8,6 \cdot 10^{-4}$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,2	0,3
Produtos alimentares viscoelásticos						
Sumo de laranja	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,3	0,3
Maionese	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,9	2,8	2,8
<i>Ketchup</i>	$-8,1 \cdot 10^{-4}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$-1,4 \cdot 10^{-3}$	0,2	0,3	0,3

Legenda: dtv - densímetro de tubo vibrante; dtv nc - não corrigida para a viscosidade; c - corrigida para a viscosidade; ρ - valores médios de indicação de massa volúmica dados pelo densímetro de tubo vibrante; ρ' - valores médios de massa volúmica obtidos pelo densímetro de tubo vibrante e corrigidos com a reta de calibração; pic - picnómetro; ρ_{pic} - massa volúmica determinada a partir da equação 2-3.

3.3.1.2. Ensaios Reológicos

No ponto anterior foi feita a previsão do valor de viscosidade da amostra através da diferença entre o valor médio de massa volúmica corrigido para a viscosidade ($\rho_{dtv\ c}$) e o valor médio de massa volúmica sem correção para a viscosidade ($\rho_{dtv\ nc}$), com uso da curva de calibração do densímetro obtida com materiais de referência newtonianos no intervalo de viscosidade dinâmica de 6 mPa·s a 795 mPa·s. De modo a verificar a qualidade desta previsão foram realizados testes oscilatórios num reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uso de uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL).

Numa primeira fase foram realizados testes de varrimento de amplitude para determinação do limite de viscoelasticidade de cada uma das amostras no intervalo de controlo de deformação 0,01% a 100%, com uma frequência de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C. Em seguida foram realizados os testes de varrimento em frequência para a determinação da viscosidade complexa, no intervalo de frequência angular (ω) de 100 rad·s⁻¹ a 0,01 rad·s⁻¹.

Com a análise da região de viscoelasticidade linear (LVE) decidiu-se qual o valor da taxa de deformação que assegura a não deformação do material durante o teste de frequência. Também foi possível saber o valor da tensão de cedência, τ_y , e da tensão de escoamento, τ_f . Procedeu-se ao teste de frequência para a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, 0,1%, variando a frequência angular, ω , de 100 rad·s⁻¹ a 0,01 rad·s⁻¹. Com a análise da região LVE e da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da taxa de deformação no intervalo de 0,01% a 100%, foi seleccionada a taxa de deformação de 1%.

3.3.1.2.1. Solução aquosa de Carbopol

De acordo com o teste de varrimento de amplitude (figura 3-4) a amostra da solução de Carbopol não apresentou predominância na parte elástica ou viscosa tendo $G' = G''$

No teste de varrimento de frequência a amostra da solução polimérica de Carbopol apresentou um comportamento maioritariamente elástico e viscoso para baixas frequências (abaixo de 2,336 Hz). Acima deste valor de frequência a amostra apresentou um comportamento predominantemente elástico (figura 3-5).

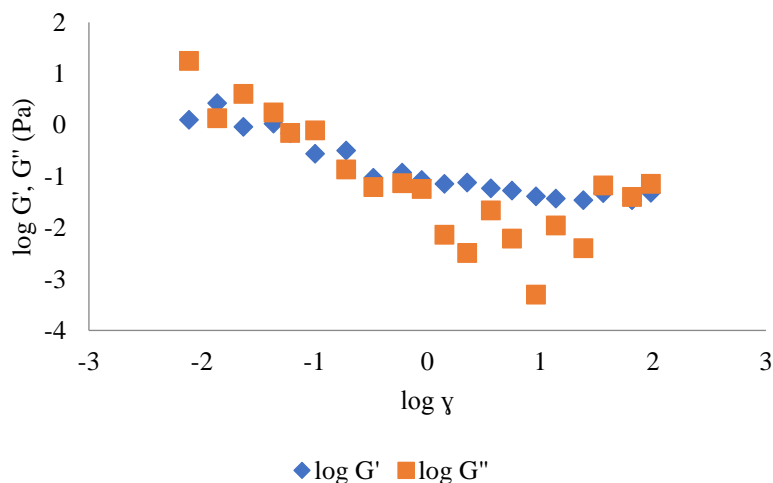


Figura 3-4-Teste de varrimento de amplitude, a 20 °C, com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de [0,01; 100]%, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s⁻¹, aplicado na solução de Carbopol. G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).

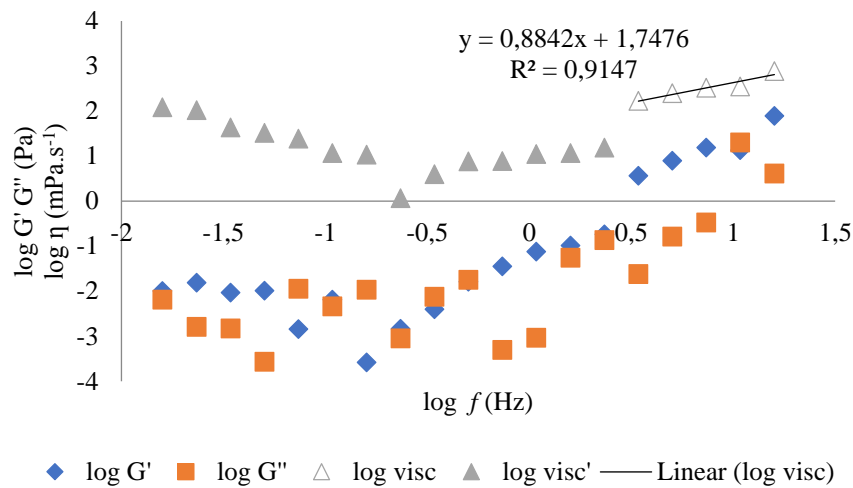


Figura 3-5-Teste de varrimento de frequência, a 20 °C, no intervalo de taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de [0,01; 100]%, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s⁻¹, aplicado na solução de Carbopol. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G''- módulo irreversível (viscoso).

3.3.1.2.2. Solução aquosa de álcool polivinílico e borato de sódio

De acordo com os testes de amplitude e frequência apresentado nas figuras 3-6 e 3-7, a solução de PVA e Borax apresenta um comportamento predominantemente viscoso e a partir da frequência $f=1,5$ Hz, a viscosidade começa a decrescer predominando a parte elástica.

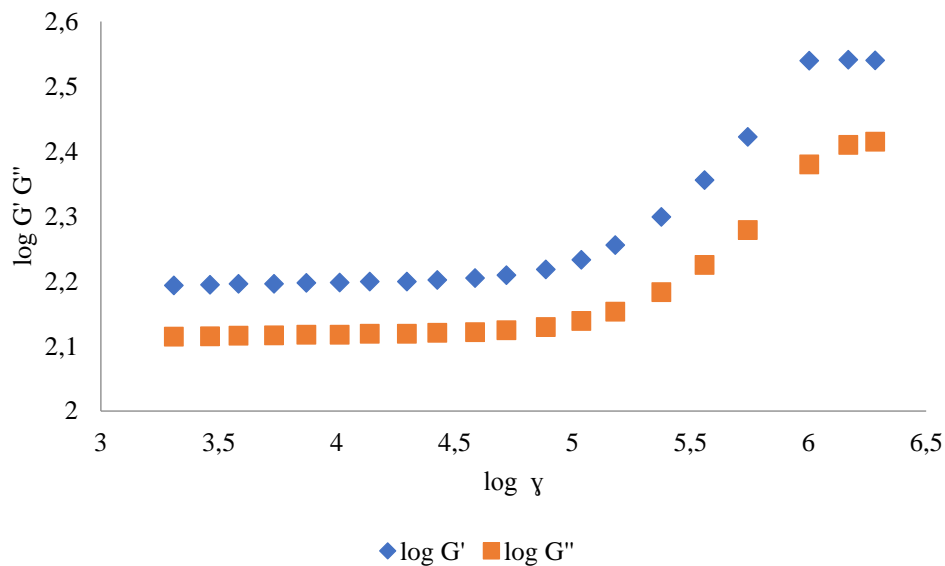


Figura 3-6-Teste de varrimento de amplitude, a 20 °C, com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de [0,01; 100]%, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s⁻¹ aplicado na solução de álcool polivinílico e borato de sódio (PVA a 0,040 g·mL⁻¹ e Borax a 0,040 g·mL⁻¹). G' – módulo de recuperação (elástico) e G' - módulo irreversível (viscoso) G''.

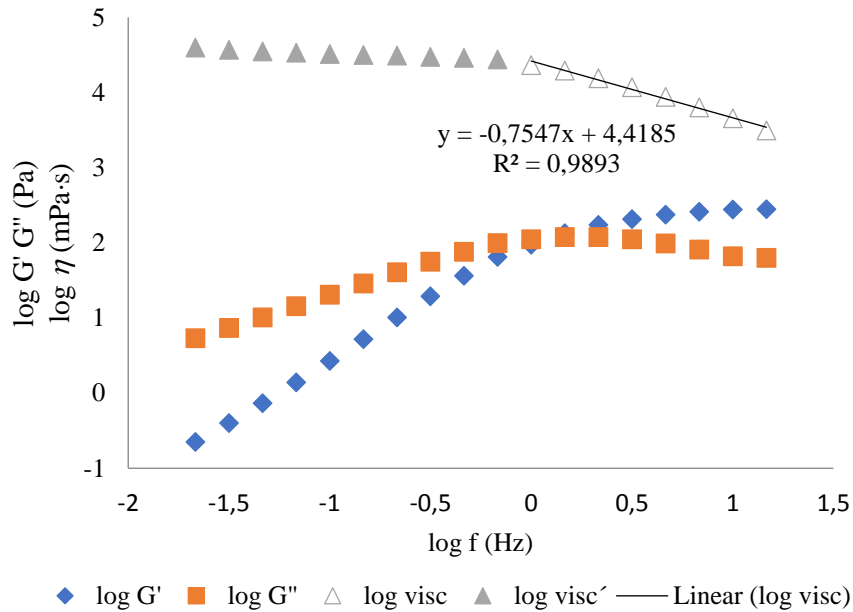


Figura 3-7-Teste de varrimento de frequência, a 20 °C, no intervalo de taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de [0,01; 100]%, com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad·s⁻¹, aplicado nas soluções de PVA e Borax (PVA a 0,04 g·mL⁻¹ e Borax a 0,04 g·mL⁻¹). Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); τ - tensão de deformação.

Nesta medição foi seleccionada a taxa de deformação de 1%. Portanto o teste de varrimento de amplitudes permite-nos ainda indicar a análise da tensão de cedência, τ_y , e do ponto de escoamento, τ_f . Relembrando que anteriormente se indicou que o τ_y é o ponto em que a componente elástica começa a atingir valores mais baixos, o τ_f acontece quando a componente elástica e a componente viscosa se igualam, $\log G' = \log G''$. Para a solução de álcool polivinílico (0,04 g·mL⁻¹) e borato de sódio (0,04 g·mL⁻¹) $\tau_f = 109,99$ e $\tau_y = 588,64$ Pa.

Existem diversas reações químicas que ocorrem durante a preparação de soluções, e que facilitam a compreensão dos diferentes comportamentos reológicos. O borato de sódio na sua composição, que é um sal, uma base forte, e um ácido fraco que hidrolisa com a água, forma um tetrahidrobórate, e por ser um ácido fraco, ele recebe iões H⁺ da água, em vez de os fornecer. O PVA por ter grupos 1,2-diol permite a ligação com o ácido bórico. Como o ácido bórico é tetrafuncional ao ligar-se com as moléculas de OH⁻ formam uma estrutura tridimensional. As ligações covalentes entre o boro e o oxigénio permitem a reestruturação constante da molécula. Sempre que existem uma quebra entre elas, existe uma reestruturação, permitindo assim que a molécula se encontre sempre em equilíbrio. Quando as concentrações de PVA e Borax são iguais antes e após a zona LVE, a solução apresenta um comportamento maioritariamente viscoso. No entanto, aplicando os testes de frequência, inicialmente a solução apresentou um comportamento viscoso e após o ponto de encontro entre G' e G'' passou a ter um comportamento elástico. Esta passagem acontece para frequências elevadas.

3.3.1.2.3. Solução aquosa de Carbometilcelulose

Ao analisar-se a área LVE da solução de carbometilcelulose verificou-se que o seu comportamento é permanentemente viscoso, isto é, a amostra encontra-se no estado líquido, isto porque $G'' > G'$. O ponto de cedência acontece a 3,22 Pa e começa a haver uma diminuição muito ligeira da componente viscosa (figura 3-8).

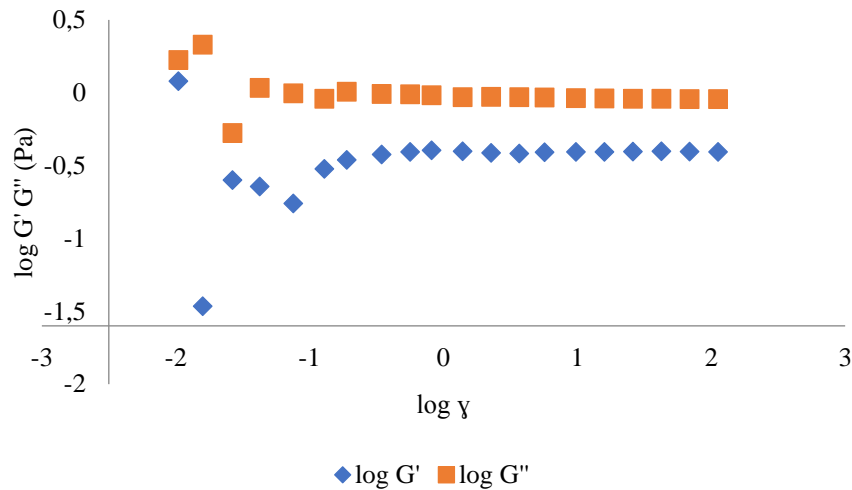


Figura 3-8-Teste de amplitude da solução aquosa de carbometilcelulose ($0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de deformação (γ) no intervalo de $[0,01; 100]\%$ e com uma frequência angular, ω , constante de $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).

No teste de frequência a solução de carbometilcelulose apresentou um comportamento predominantemente viscoso (figura 3-9). Verificou-se que a viscosidade complexa diminui parabolicamente com a frequência angular, no entanto verifica-se uma estabilidade com a aproximação do ponto $G' = G''$.

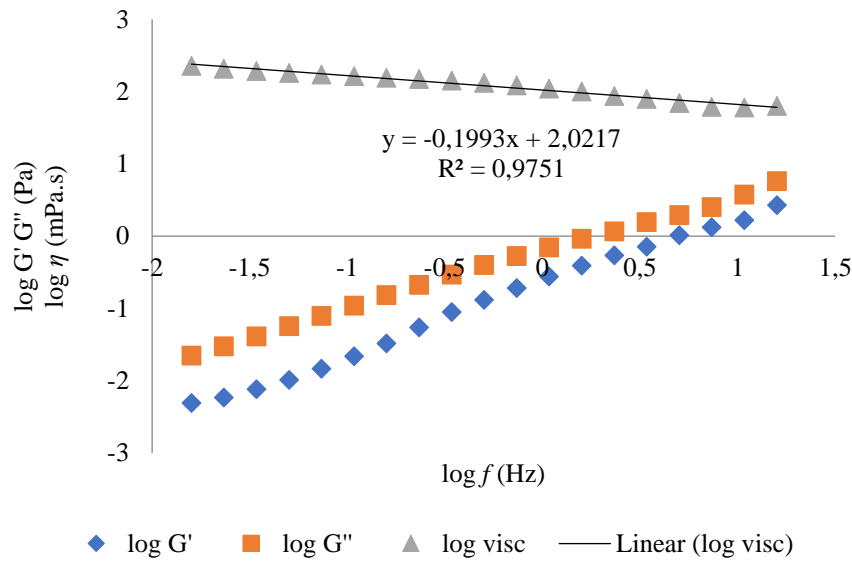


Figura 3-9-Teste de frequência da solução aquosa de carbometilcelulose ($0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para a taxa de deformação, γ , constante de 1% , no intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); f - frequência.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 3-8 e 3-9 nos testes de amplitude e frequência a solução de carbometilcelulose apresentou um comportamento linearmente viscoso. Verificou-se que a viscosidade complexa diminui parabolicamente com a frequência angular, no entanto verifica-se uma estabilidade com a aproximação do ponto $G'=G''$.

A estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$)) apresenta duas unidades monossacarídicas. A sua estrutura em cadeia permite que as moléculas girem umas em relação às outras, tornando as ligações muito flexíveis e resistentes à sua rutura. Os átomos de oxigénio fazem ligação com dois átomos de carbono (ligação glicosídea). A rotação molecular acontece entre o átomo de oxigénio e o de carbono, sendo a conformação mais estável aquela que permite que cada “cadeia” rode 180° em relação à sua cadeia vizinha, formado assim uma cadeia linear.

Assim é de fácil compreensão o comportamento reológico da celulose durante os testes reológicos. Tendo em conta a sua estrutura molecular, a celulose consegue manter sempre as mesmas características reológicas independentemente da taxa de deformação ou da frequência angular aplicada. No entanto, para concentrações mais elevadas, já é possível verificar uma ligeira mudança no comportamento reológico, como foi visível para a concentração de $0,015 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, onde aconteceu a mudança de comportamento durante o teste de frequência ($G'' > G' \rightarrow G'' = G' > G' > G''$). Porém, continuou sem haver destruição estrutural durante o teste de amplitude.

3.3.1.2.4. Sumo de Laranja

O sumo de laranja não foi analisado reologicamente por apresentar uma composição bastante heterogénea.

3.3.1.2.5. Maionese

A representação gráfica dos testes reológicos de amplitude e de frequência para a amostra de maionese encontram-se nas figuras 3-10 e 3-11, respetivamente. No varrimento de amplitude da amostra de maionese verificou-se que esta apresenta um comportamento predominantemente elástico para valores de baixa tensão, com $G' > G''$, sendo que a sua componente viscosa é crescente com o aumento da tensão (figura 3-10).

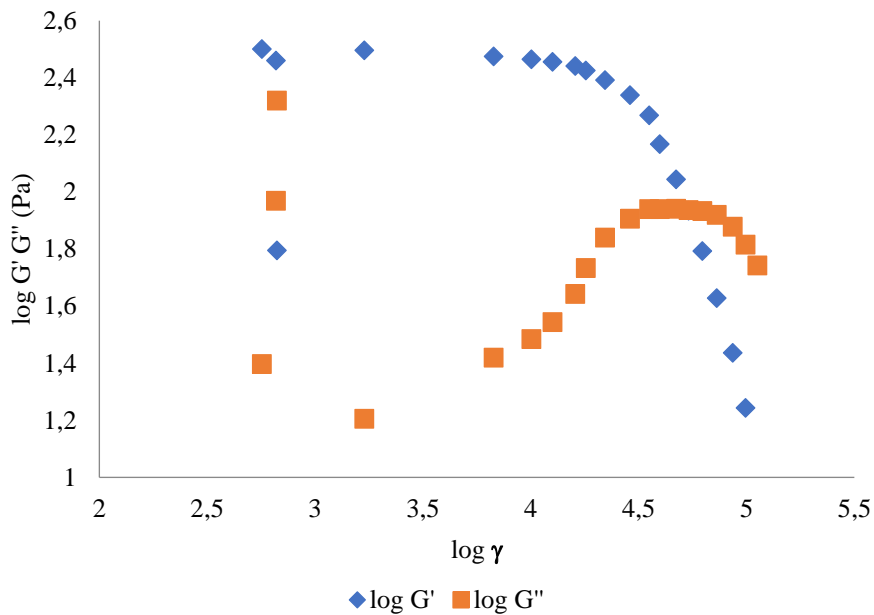


Figura 3-10-Teste de amplitude de uma amostra de maionese, a 20 °C, com taxa de deformação (γ) no intervalo de [0,01; 100]% e com uma frequência angular, ω , constante de 10 rad·s⁻¹. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).

No teste de varrimento de frequência a amostra de maionese apresentou um comportamento simultaneamente elástico e viscoso para baixas frequências (abaixo de 2,4 Hz). Acima deste valor de frequência a amostra apresentou um comportamento predominantemente elástico (figura 3-11). Verificou-se ainda que a viscosidade complexa diminui de forma constante com a frequência angular.

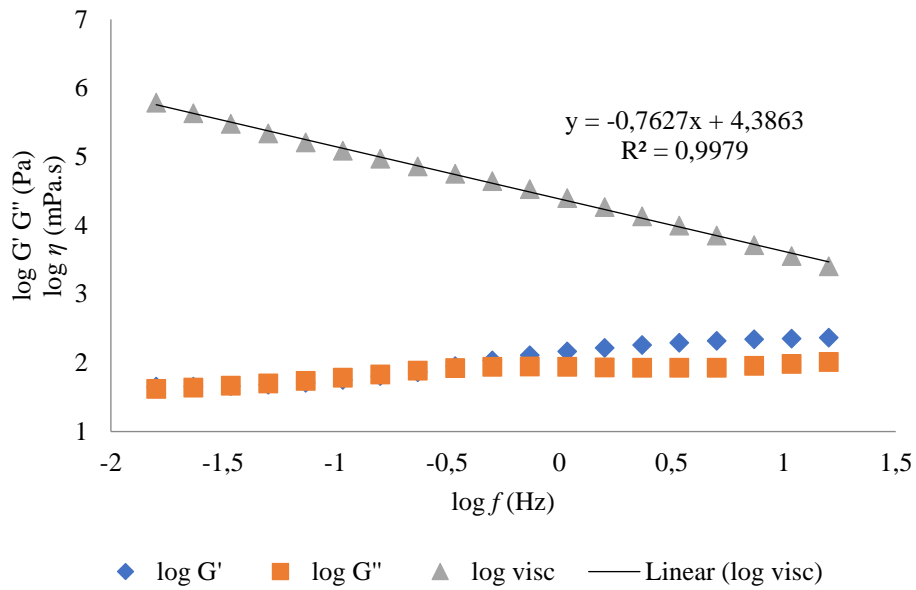


Figura 3-11-Teste de frequência de uma amostra de maionese, a 20 °C, para a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, constante de 1%, no intervalo de frequência angular de [100; 0,01] rad·s⁻¹. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); f - frequência.

3.3.1.2.6. Ketchup

A representação gráfica dos testes reológicos de amplitude e de frequência para a amostra de *ketchup* encontram-se nas figuras 3-12 e 3-13, respectivamente. No varrimento de amplitude da amostra de *ketchup* (figura 3-12) verificou-se que esta apresenta um comportamento elástico na região de viscoelasticidade linear (LVE), com $G' > G''$ e por ter um comportamento tixotrópico, o escoamento acontece quando a parte elástica G' cruza com a parte viscosa G'' .

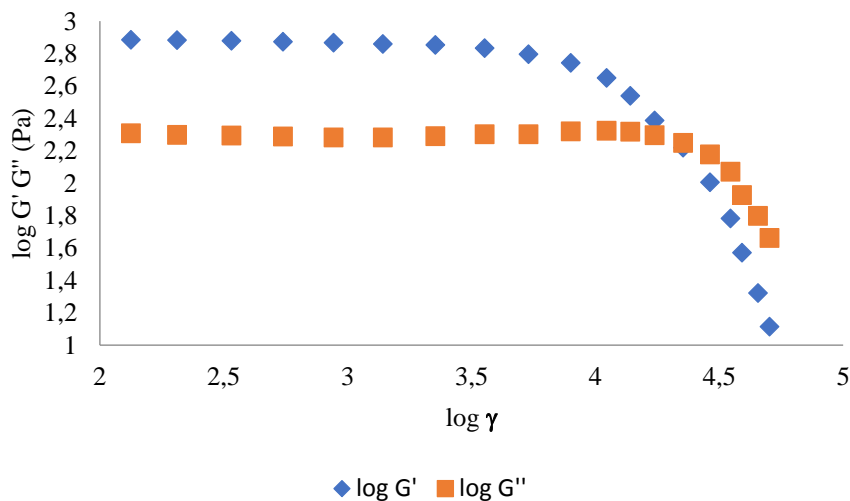


Figura 3-12-Teste de amplitude da amostra de *ketchup*, a 20 °C, com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de [0,01; 100]% e com uma frequência angular, ω , constante de 10 rad·s⁻¹. Legenda: G' - módulo de recuperação (elástico) e G'' - módulo irreversível (viscoso).

Verificou-se ainda que a viscosidade complexa diminui de forma constante com a frequência angular (figura 3-13), apresentando um comportamento predominantemente elástico.

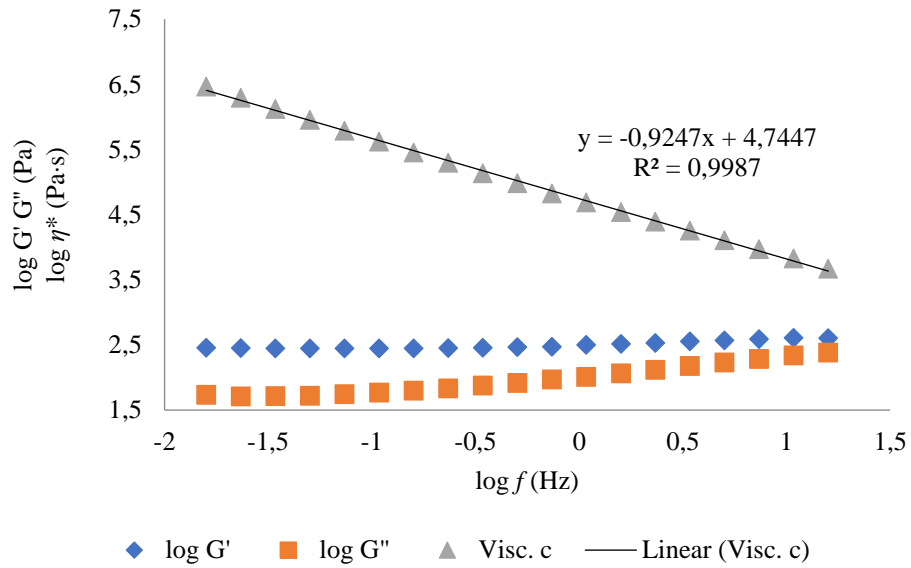


Figura 3-13-Teste de frequência da amostra de *ketchup*, a 20 °C, para a taxa de deformação, γ , constante de 1%, no intervalo de frequência angular, ω , de [100; 0,01] rad·s⁻¹. G' - módulo de recuperação (elástico); G'' - módulo irreversível (viscoso); η^* - viscosidade complexa; f - frequência.

3.3.1.3. Comparação dos valores de viscosidade estimados por densimetria e determinados por reometria

Os valores de viscosidade dinâmica estimados através das medições de massa volúmica com o densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar) e medidos pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL) são apresentados na tabela 3-14.

A frequência medida para o ar, a 20 °C, durante a oscilação foi de 391,28 Hz, que corresponde a uma massa volúmica de 1,212 kg·m⁻³, e para a água ultrapura a 20 °C a frequência de oscilação foi de 278,61 Hz, correspondendo a uma densidade de 998,211 kg·m⁻³. A frequência máxima analisada no reómetro foi de 16 Hz, sendo esta o seu limite máximo.

Tabela 3-12 – Resumo dos valores de viscosidade dinâmica estimados através das medições de massa volúmica com o densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar), η' , e os valores de viscosidade complexa medidos pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), $|\eta^*|$.

Amostras	Densímetro de tubo vibrante	Reómetro
	$\eta' / (\text{mPa}\cdot\text{s})$ $f / (\text{Hz})$	$ \eta^* / (\text{Pa}\cdot\text{s})$ $f / (\text{Hz})$
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos		
Carbopol	< 6 mPa·s ($f= 278,62$ Hz)	0,77 ($f= 15,92$ Hz) / comp. elástico ($G' > G''$) 0,12 ($f =0.016$ Hz) / comp. predominante elástico ($G' > G''$)
PVA+ Borax	10,3 mPa·s ($f= 277,94$ Hz)	3,13 ($f= 14,67$ Hz) / comp. elástico ($G' > G''$) 39,91 ($f =0.0215$ Hz) / comp. predominante elástico ($G' > G''$)
Carbometilcelulose	48,5 mPa·s ($f= 278,34$ Hz)	0,077 ($f=15,92$ Hz) / comp. permanentemente viscoso ($G'' > G'$) 047 ($f =0.0159$ Hz) / comp. predominante viscoso
Produtos alimentares viscoelásticos		
Sumo de laranja	< 6 mPa·s -	-
Maionese	> 795 mPa·s ($f= 282,13$ Hz)	2,57 ($f= 15,9$ Hz) / comp. elástico ($G' > G''$) 13,71 ($f=2,4$ Hz) / transição para comp. elástico ($G' > G''$) 617,1 ($f= 0,016$ Hz) / ($G' \cong G''$)
<i>Ketchup</i>	> 795 mPa·s 313,1 mPa·s ($f= 270,52$ Hz)	4,692 ($f= 15,92$ Hz) / comp. predominante elástico 2924 ($f= 0,016$ Hz) / comp. predominante elástico

Legenda: η' - valores de viscosidade dinâmica estimados através das medições e massa volúmica com o densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar); $|\eta^*|$ – valores de viscosidade complexa medidos pelo reómetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL); f – frequência de oscilação.

O valor da viscosidade complexa, $|\eta^*|$, das amostras viscoelásticas à frequência de oscilação do densímetro de tubo vibrante foi obtido por extrapolação das retas experimentais obtidas de $\log(|\eta^*|) = a \log(f) + b$ (tabela 3-11), no intervalo de frequências, f , analisado no reómetro (tabela 3-14).

Tabela 3-13 – Resumo dos valores de viscosidade complexa estimados por extrapolação das curvas de $\log(|\eta^*|)$ em função de $\log(f)$ determinados pelo reômetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), para os valores de frequência medidos pelo densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar) para cada amostra testada.

Amostras	Reômetro	Densímetro de tubo vibrante
	$ \eta^* / (\text{mPa}\cdot\text{s})$ $f / (\text{Hz})$	$f / (\text{Hz})$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} / (\text{mPa}\cdot\text{s})$
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos		
Carbopol	$\log(\eta^*) = 0,8842\log(f) + 1,7476$ $R^2 = 0,147$	$f_{\text{DTV}} = 278,62 \text{ Hz}$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} = 8119 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
PVA+Borax	$\log(\eta^*) = -0,7547\log(f) + 4,4185$ $R^2 = 0,9893$	$f_{\text{DTV}} = 277,94 \text{ Hz}$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} = 375 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Carbometilcelulose	$\log(\eta^*) = -0,1993\cdot\log(f) + 2,0217$ $R^2 = 0,9751$	$f_{\text{DTV}} = 278,34 \text{ Hz}$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} = 34,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Produtos alimentares viscoelásticos		
Sumo de laranja	-	-
Maionese	$\log(\eta^*) = -0,7627\cdot\log(f) + 4,3863$ $R^2 = 0,9979$	$f_{\text{DTV}} = 282,13 \text{ Hz}$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} = 329,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
<i>Ketchup</i>	$\log(\eta^*) = -0,9247\cdot\log(f) + 4,7447$ $R^2 = 0,9987$	$f_{\text{DTV}} = 270,52 \text{ Hz}$ $ \eta^* _{\text{extrapolada}} = 313,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Legenda: η' - valores de viscosidade dinâmica estimados através das medições de massa volúmica com o densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar); $|\eta^*|$ - valores de viscosidade complexa medidos pelo reômetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL); f - frequência de oscilação.

Tabela 3-14– Resumo dos valores de viscosidade estimados pelos resultados do densímetro de tubo vibrante, $\eta_{\text{estimada dtv}}$, e dos valores de viscosidade complexa estimados por extrapolação das curvas de $\log(|\eta^*|)$ em função de $\log(f)$ determinados pelo reômetro (Mars III, ThermoScientific) com uma geometria de medição de prato-prato (PP30TiL), para os valores de frequência medidos pelo densímetro de tubo vibrante (DMA 5000, Anton Paar) para cada amostra.

Amostras	$\eta_{\text{estimada dtv}}$ (mPa·s)	$ \eta^* _{\text{extrapolada curva reômetro}}$ (mPa·s)
Soluções aquosas de compostos viscoelásticos		
Carbopol	< 6	8119
PVA+ Borax	10,3	375
Carbometilcelulose	48,5	34,2
Produtos alimentares viscoelásticos		
Sumo de laranja	-	-
Maionese	> 795	329
<i>Ketchup</i>	> 795	313

Verificou-se que tanto a amostra de maionese como a de *ketchup* mostraram um comportamento reológico tipo gel para altas frequências, com $G' > G''$. Por outro lado, as amostras de carbopol e de carbometilcelulose, mostraram um comportamento predominantemente viscoso, ou seja, $G'' > G'$, em toda a gama de frequências testada. Por fim, a amostra da solução aquosa de PVA e Borax, para frequências superiores a 1,5, também apresentou um comportamento predominantemente viscoso.

Capítulo 4 - Custos do trabalho

4.1. ALGUNS CUSTOS DO TRABALHO

Os custos dos reagentes utilizados no trabalho laboratorial realizado para a execução desta tese estão contabilizados na tabela 4.1.

Há que ter em conta que este trabalho acarretou um custo muito superior uma vez que não estão contabilizados mais nenhuns dos custos envolvidos, nomeadamente de equipamentos e de pessoal, que serão os maiores.

Tabela 4-1- Estimativa dos custos relacionados com o trabalho desenvolvido.

Reagentes (Fabricante)	Quantidade /g	Preço /€	Quantidade Utilizada /g	Custo/€
Álcool polivinílico (Sigma-Aldrich)	250,00	57,50	12,58	2,89
Borato de sódio (DIMOR)	30,00	0,65	1,72	0,037
Carbometilcelulose Sigma Aldrich	100,00	20,25	0,50	0,10
OSIL	1000 mL	150,00	2	
ERM	1000 mL	150,00	1	
Cloreto de sódio	1 kg	20,00	1	
Células do fotómetro	2 x	300,00	-	
Total		698,40 €		

Capítulo 5 - Conclusões

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. COMPATIBILIDADE METROLÓGICA DE DENSIMETRIA DE TUBO VIBRANTE COM REFRAATOMETRIA

Através dos estudos já realizados na área da salinidade, das medidas de massa volúmica e de soluções poliméricas e não newtonianas, sabemos que resultados positivos (quando se verifica) de compatibilidade metrológica de soluções binárias, podem vir a facilitar o estudo e investigação de trabalhos futuros.

Os resultados obtidos para a salinidade das soluções aquosas de NaCl através tanto do índice de refração (n) como da massa volúmica (ρ) apresentaram compatibilidade. No entanto, as incertezas dos resultados das soluções de NaCl em água ultra-pura obtidas em refratometria apresentaram-se sete vezes maiores que as incertezas obtidas pela densimetria. No caso das soluções de NaCl em OSIL as incertezas foram cinco vezes maiores e para NaCl em ERM onze vezes maiores que as obtidas em densimetria. Estes resultados permitem-nos concluir que nas situações em que se necessita de incertezas muito baixas se deve optar pelo uso da técnica de densimetria, através do densímetro de tubo vibrante, todavia se não for necessário uma incerteza tão pequena e apenas resultados rápidos, poderá recorrer-se ao uso da técnica de refratometria, por ser uma técnica rápida e barata, que se mostrou compatível com a anterior.

No estudo do efeito de matriz na determinação da salinidade, num intervalo de [35; 200] g·kg⁻¹, por refratometria e densimetria de tubo vibrante, concluiu-se que os resultados para a solução de NaCl em OSIL são superiores aos obtidos para a solução de NaCl em ERM, sendo 37,4 e 36,2 g·kg⁻¹, respetivamente.

5.2. EFEITO DA VISCOELASTICIDADE

Através do presente trabalho foi possível verificar que o efeito da viscoelasticidade das amostras nos resultados de medições da massa volúmica usando este tipo de densímetro é limitado pela incerteza do método do picnómetro ($5,0 \cdot 10^{-3}$ g·cm⁻³), uma vez que os densímetros de tubo vibrante são capazes de produzir resultados de massa volúmica com menor incerteza. Apesar do baixo número de diferentes amostras não newtonianas testadas, a partir dos dados obtidos não foi possível observar uma relação entre o comportamento reológico das amostras e os desvios de massa volúmica obtidos pelo densímetro. Apenas a amostra de maionese, que apresentava uma estrutura semelhante a um gel, mostrou um desvio de massa volúmica de $1,4 \cdot 10^{-2}$ g·cm⁻³, isto é, uma ordem de grandeza superior à incerteza do método do picnómetro. Com estes dados, apenas é possível afirmar que a massa volúmica de amostras viscoelásticas pode ser determinada usando tipo de densímetros com um desvio máximo esperado de $1,4 \cdot 10^{-2}$ g·cm⁻³. Além disso, deve ser tido em consideração que esses resultados podem ser dependentes do equipamento.

5.3 TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo de compatibilidade metrológica evidenciada para determinação de salinidade a partir de medidas de densimetria e refratometria, para soluções de água do mar e soluções de salmoura, seria interessante também incluir a avaliação da compatibilidade metrológica com medidas de pH obtidas potenciometricamente, para sistemas semelhantes à água do mar.

Assim, como planeado no projeto 17RPT02-rhoLiq EMPIR, o efeito de viscoelasticidade nos resultados de massa volúmica será estudado por um método de medição com uma baixa incerteza, que é o caso do método de pesagem hidrostática, sendo deste modo possível obter conclusões mais aprofundadas sobre o efeito desta propriedade dos líquidos nas medições de massa volúmica feitas com densímetros de tubo vibrante.

Capítulo 6 – Bibliografia e webgrafia

6.1. BIBLIOGRAFIA REFERIDA

- Alves M.M. (2004). A Reologia. In: A química e a reologia no processamento dos alimentos. (pp. 37-61). Gomes de Castro, A. (Ed.). Instituto Piaget. Ciência e Técnica.
- Anton Paar. (2018). Food. Obtido de World of Rheology: [http://www.world-of-rheology.com/industries/food/?tx_news_pi1\[overwriteDemand\]\[categories\]=24](http://www.world-of-rheology.com/industries/food/?tx_news_pi1[overwriteDemand][categories]=24)
- BIPM (2006) Bureau International des Poids et Mesures. Retirado de www.bipm.org/en/si/si_brochure.
- Biradar U.V., Dongarge S.M. & Wani N.V. (2017). Refractive Index of Salt (KCl) From Aqueous Solution. International Journal of Computer & Mathematical Sciences, 6 (2), 29-33.
- Brummer R. (2006). Rheology Essentials of Cosmetic and food Emulsions. Hamburg: Springer.
- Chambel S. (2000) Norma ISO 9001:2000 - Implementação do Sistema de Gestão da Qualidade. Ideias Ambientais. 2000.
- Cidade M.T.V. (2005). “Texto de Apoio de Reologia de Polímeros”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Decreto-lei nº 56/91. 1991. Diário da República, 1ª Série-B- nº236, 1991.
- Decreto-lei nº140/2004 de 8 de Junho de 2004. Diário da República, 1ª Série-A - nº134, 8 de Junho de 2004.
- Figura, O.L. & Teixeira, A.A.A (2007). Food Physics – Physical Properties – Measurements and Applications. Heidelberg: Springer –Verlag.
- Fofonoff, N. P. (1985). Physical properties of seawater: A new salinity scale and equation of state for seawater. Journal of Geophysical Research: Oceans, 90(C2), 3332-3342.
- Furtado, A. (2014). Monografia de Métodos de Investigação em Qualidade Alimentar. Reologia no desenvolvimento de produtos alimentares. Programa doutoral em Qualidade Alimentar, FCT-UNL.
- Furtado, A., Pellegrino, O., Alves, S., (2010) Determinação da fracção mássica de soluções aquosas de glucose por refractometria e densimetria de tubo vibrante, CONFOMET2010. Graessley, W.W. (1974). The entanglement concept in polymer rheology. Advances, In: Polymer Science. 16, 1.
- Furtado, A., Oliveira, C., Pellegrino, O. (2013) Metrological Compatibility of the Measurement Results of Aqueous Solutions Mass Fractions by densimetry and Refractometry, IMEKO International TC8, TC23 and TC24 - 3rd Symposium on Traceability in Chemical, Food and Nutrition Measurements.
- Handbook of Chemistry and Physics, D.R.Lide Editor, 78 th Edition 1997-1998, CRC Press
- IOC, SCOR. IAPSO (2010). The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties, 196 pp.
- IPQ (2018) - Museu de Metrologia. (20 de Agosto de 2018). Museu Metrologia. Obtido de http://www1.ipq.pt/museu/PT/MM/v1/v1_home.aspx

ISO 80 000-4:2006 - Quantities and units — Part 4: Mechanics.

JCGM:100 (2008) - Evaluation of Measurement Data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, (GUM 1995 with minor corrections).

JCGM:200 (2012) Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. IPQ, versão luso- brasileira.

Lewis M.J. (1993). Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado. Espanha: Acribia. (Citado por: Pinto, 2008).

Mezger, T. M. (s.d.). The Rheology Handbook. EC European Coatings Tech Files.

Mezger, T. (2015). Applied Rheology. Anton Paar.

Millero F. J., Pierrot D., Lee K., Wanninkhof, R., Feely R., Sabine C. L., Key R. M., Takahashi T. (2002) *Deep-Sea Research* Part I 49, 1705.

Millero F.J., Feistel R., Wright D.G., McDougall T.J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Research I* 55, 50–72.

Mitchell, J.R. (1979). Rheology of polysaccharide solutions and gels. In: Polysaccharides in Food, Blanshard, J.M.V. & Mitchell, J.R. eds, Butterworths, Londres.

Morais, J.L., Castro A.G. & Diogo A.C. (2001). Noções básicas de reologia. In: A Reologia e as suas Aplicações Industriais. Castro. A.G., Covas J.A. & Diogo. A.C. (Eds)., Ciência e Técnica. Instituto Piaget.

Pellegrino O., Furtado A., Filipe E. (2009) Linear fitting procedures applied to refractometry of aqueous solutions, 3rd Symposium on Traceability in Chemical, Food and Nutrition Measurements: Proc. XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology (Lisbon, Portugal, 6-11 September 2009).

R OIML, International Recommendation OIML R 142, Edition 2008 . Automated refractometers: methods and means of verification. Organisation International de Metrologie Légale.

Raymundo, A. (2001). Curso de formação de viscosimetria rotacional. ISEIT — Almada. Instituto Piaget.

Robinson O., Ross-Murphy S.B. & Morris E.R. (1982). Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of galactomannan. *Carbohydrate Research*, 107, 17.

Silva J.A.L. (1994). Rheological characterization of pectin and pectin-galactomannan dispersions and gels. Tese de Dissertação de Doutoramento, Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal.

Sousa I. (1995). Apontamentos de Reologia Alimentar, 1ª Edição — Laboratório Ferreira Lapa, Secção Autónoma de Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Sousa C. (2008) SPQ- Sistema Português da Qualidade. Cadernos Técnicos. CATIM.

Tanaka M., Girard G., Davis R., Peuto A., & Bignell N. (2001). Recommended table for the density of water between 0 C and 40 C based on recent experimental reports. *Metrologia*, 38 (4), 301.

Wright D. G., Pawlowicz R., McDougall T. J., Feistel R., & Marion, G. M. (2011). Absolute Salinity, "Density Salinity" and the Reference-Composition Salinity Scale: present and future use in the seawater standard TEOS-10. *Ocean Science*, 7(1), 1-26.

Xingyu, Z., Tiancheng, M., & Zilong, Z. (2017). Relationship between Refractive Index and Molar Concentration of Multi-Component Solutions.

6.2. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Absolute Salinity, "Density Salinity" and the Reference-Composition Salinity Scale: present and future use in the seawater standard TEOS-10

Anton Paar. (2016). Anton Paar wiki - Refractometers Types. (Anton Paar) Obtido em Abril de 2017, de <http://wiki.anton-paar.com/refractometer-types/>

Anton Paar. (s.d.). Abbemat Refractometer Series- Anton Paar. Obtido de <http://www.naizaklab.com/docs/7faabeede2c1cde7daf9996df75762a0.pdf>

Anton Paar. (s.d.). Instruction Manual Abbemat 300/500.

Anton Paar. (s.d.). The Universal Refractometer. Obtido em 25 de Abril de 2017, de Anton Paar: <http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=56929&L=3>

Anton-paar. (2016). Refractometer principais. Obtido em 30 de Maio de 2017, de <http://wiki.anton-paar.com/refractometer-principles/>

Associação Portuguesa dos Nutricionistas. (s.d.). Conhecer o leite. Obtido de http://www.apn.org.pt/documentos/ebooks/Ebook_Conhecer_o_Leite_Final.pdf

ASTM E2509–14, Standard Test Method for Temperature Calibration of Rheometers in Isothermal Mode.

ASTM E2975–15, Standard Test Method for Calibration of Concentric Cylinder Rotational Viscometers.

Bionutrient Food Association. (s.d.). Informação sobre Brix. Obtido em 5 de Junho de 2017, de Bionutrient Food Association: <http://bionutrient.org/site/sites/all/files/docs/RefractiveIndexOfCropJuices.pdf>

Bionutrient Food Association. (s.d.). Tabela do índice de Brix. Obtido em 4 de Junho de 2017, de Bionutrient Food Association: <http://bionutrient.org/site/bionutrient-rich-food/brix>

BIPM, I., IFCC, I., IUPAC, I., & ISO, O. (2008). The international vocabulary of metrology—basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edn. JCGM 200: 2012. JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology).

Dealy J.M. & Wissbrum K.F (1990). Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications. New York: Van Nostrand Reinhold

Dean J.A. (1999). in J. A. Dean, Lange's handbook of chemistry.

DIN 53019-1:2009, Viscometry - Measurement of viscosities and flow curves by means of rotational viscometers - Part1: Principles and measuring geometry.

DIN 53019-2:2001, Viscosimetry - Measurement of viscosities and flow curves by means of rotation viscosimeters – Part 2: Viscosimeter calibration and determination of the uncertainty of measurement.

DIN 53019-3:2008, Viscometry- Measurement of viscosities and flow curves by means of rotational viscometers – Part 3: Errors of measurement and corrections.

DIN 53019-4:2016, Rheometry - Measurement of rheological properties using rotational rheometers - Part 4: Oscillatory rheology.

Kindersley D. (2016). O livro da ciência. Barcarena: MARCADOR.

Encyclopedia Britannica. (s.d.). Encyclopedia Britannica. (Encyclopedia Britannica- Snell's law)
Obtido de <https://www.britannica.com/science/Snells-law>

Farnworth E. R. (2005). Kefir – a complex probiotic. Food Science and Technology - Bulletin(Kefir).

Federation W. E., & American Public Health Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.

Finn A. (1972). Fundamental University Physics. Edgar Blücher Ltda.

H. Lipson, S. ... (1969). Optical Physics. Cambridge at the University Press.

Highgate D.J., & Whorlow R.W. (1969). End effects and particle migration effects in concentric cylinder rheometry. Rheologica Acta, 8(2), 142-151.

IPAC OGC002 (2011) "Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos- OGC002". Instituto Português de Acreditação.

ISO 17034:2016 - General requirements for the competence of reference material producers.

ISO 2555:1989, Plastics – Resins in the Liquid State or as Emulsions or Dispersions- Determination of Apparent Viscosity by the Brookfield Test Method. ISO 2811-1:2016. Paints and varnishes - Determination of density - Part 1: Pycnometer method.

ISO 2884-1. (1999). Determination of viscosity using rotary viscometers, Part 1- Cone and Plate viscometer operated at a high rate of shear .

ISO 3104:1994 (E): Petroleum products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity.

ISO 3219. (1993). Annex A - Coaxial-Cylinder Viscometers.

ISO 3696:1987 - Water for analytical laboratory use – Specification and test methods.

ISO 6388. (1989). Surface active agents - Determination of flow properties using a rotational viscometer.

ISO Guide 30:2015, Reference materials — Selected terms and definitions.

ISO/IEC 17025:2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

- Simões J. A. M., M. A.... (2008). Guia de Laboratório de Química e Bioquímica (2ª ed.). Lisboa: LIDEL.
- Krüß Optronic GmbH. (s.d.). Measuring ripeness in the fruit and vegetable industry. (Application report).
- Laun M., Auhl D., Brummer R., Dijkstra D. J., Gabriel C., Mangnus M. A., & Handge U. A. (2014). Guidelines for checking performance and verifying accuracy of rotational rheometers: viscosity measurements in steady and oscillatory shear (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 86(12), 1945-1968. https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2007-004-1-400
- Pinheiro L.M.V., Moita M.L.C.J., Santos A.F.S., Lampreia I.M.S. (2013). Ultrasound speeds and molar isentropic compressions (3-ethoxypropane-1-amine + water) mixtures from T = (283.15 to 303.15) K. *J. Chem. Thermodynamics* 64, 93–99.
- Moita M.L.C.J., Pinheiro L.M.V., Santos A.F.S., Lampreia I.M.S. (2012). Volumetric Study of (3-Ethoxypropan-1-amine + Water) Mixtures between (283.15 and 303.15) K. *Journal of chemical & engineering data*, 57, 2290.
- NIST. (2001). Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems.
- Noltingk, B. E. (1987). Jones' Instrument Technology Vol.3. Butterworths.
- Paroline, G. (2016). Basics of Applied Rheology. Oregon State University: Anton Paar USA.
- Schramm G. (1994). A practical approach to rheology and rheometry (pp. 53-56). Karlsruhe: Haake.
- Shiroma P.H. (2012). Estudo do comportamento reológico de suspensão aquosas de bentonita e CMC: Influencia da concentração de NaCl. São Paulo.
- Stanford Materials. (julho de 2017). Synthetic Sapphire. Obtido de Stanford Materials: <http://www.stanfordmaterials.com/synthetic-sapphire.html>
- The International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis ICUMSA Ltd. (s.d.). ICUMSA. Obtido em 10 de Junho de 2017, de http://www.reichertai.com/clientuploads/directory/download_pdfs/ICUMSA%20Brix%20Table.PDF
- Thermo Scientific (s.d.). Instruction Manual Thermo Scientific.
- Thermo Fisher Scientific. (2015). Modular Rheometer Platform Discover the MARS Factor.
- Wolf A. W. (1966) Aqueous solutions and body fluids, their concentrative properties and conversion tables (New York, Harper and Row, publishers)

Anexos

ANEXO I- COMUNICAÇÕES CIÊNTIFICAS RESULTANTES DESTE TRABALHO

- 1- IMEKO 2018 - XXII WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL MEASUREMENT CONFEDERATION, Belfast, Irland, Jun. 2018 – “*Salinity determinations by refractometry and oscillation-type densimetry as compatible methods: from salinity to pH*”, A. Napoleão, A. Furtado, J. Pereira, R. Quendera, O. Pellegrino, M. T. Cidade, C.R. Oliveira – Comunicação em poster – Prémio de melhor poster.
- 2- A. Napoleão, A. Furtado, J. Pereira, R. Quendera, O. Pellegrino, M. T. Cidade, C.R. Oliveira.(2018) “*Salinity determinations by refractometry and oscillation-type densimetry as compatible methods: from salinity to pH*”. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1065 (2018) 072037. Doi:10.1088/1742-6596/1065/7/072037.
- 3- CONFMET 2018 -CONFERÊNCIA NACIONAL DE METROLOGIA, FCT_UNL, Dez. 2018 – “*Determinação da salinidade por refratometria e densimetria de tubo vibrante como métodos compatíveis: da salinidade ao pH*”. A. Napoleão, A. Furtado, J. Pereira, R. Quendera, O. Pellegrino, M. T. Cidade, C.Oliveira – Comunicação em poster.
- 4- “*Density measurements of viscoelastic samples with oscillation-type density meters*”, A. Furtado, J. Gavina, A. Napoleão, J. Pereira, M.T. Cidade – submetido para publicação
- 5- Convite para fazer uma contribuição para a edição especial intitulada "IMEKO 2018" para publicação em Transactions of the Institute of Measurement and Control.