



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**



Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento do Sistema Primário para Medição da Densidade de Líquidos

Sónia Cristina do Nascimento Ramalho (nº22719)

Orientador: Prof. Manuel Nunes da Ponte

Orientador Externo: Eng. Maria do Céu Ferreira

Instituição: Instituto Português da Qualidade

Dezembro 2007

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que tiveram a amabilidade de contribuir com a sua colaboração e preciosa ajuda, para que o presente trabalho fosse concretizado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, do Instituto Português da Qualidade, a Engenheira Maria do Céu Ferreira, pelo apoio prestado em todos os momentos, pela sua paciência para comigo, sem o seu apoio não teria sido possível a realização deste estágio.

Aos colegas do Laboratório de Química-Física do LCM, pela simpatia e colaboração e por me terem feito sentir bem-vinda.

Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio, amizade e carinho que sempre demonstraram.

Ao meu namorado, Luis Silva, por ter estado sempre presente nos momentos mais difíceis e pelo incessante apoio para alcançar mais uma conquista.

A TODOS, um muito OBRIGADO!

RESUMO

Este trabalho, cujo objectivo centra-se no desenvolvimento de um sistema primário para medição da densidade absoluta de líquidos, compara resultados obtidos através de diferentes metodologias, no que diz respeito ao valor da incerteza, demonstrando assim, qual o melhor método de pesagem a utilizar.

A medição da densidade de líquidos efectua-se através do método da pesagem hidrostática, que consiste em pesar uma esfera de silicone fora do líquido (pesagem no ar) e de seguida pesá-la em suspensão num líquido. Para tal, a balança hidrostática possui um dispositivo que suspende a esfera para a sua imersão no líquido. Também é usado o densímetro digital como método de comparação com a pesagem hidrostática.

O padrão de densidade utilizado foi a esfera de silicone pois os cristais de silicone são os melhores materiais, devido à elevada estabilidade na determinação da densidade.

A densidade do ar é uma das magnitudes de influência mais comum em metrologia, influenciando diversas áreas de medida, incluindo massa, densidade do líquido, volume, entre outros. Por isso, foi importante determinar a densidade do ar medindo a temperatura, a pressão e a humidade relativa e aplicando a equação CIPM.

Para medições de densidade por pesagem hidrostática, a água destilada é o líquido normalmente usado. A densidade da água, ρ_L , foi determinada pela fórmula M. Tanaka, Fujii e Masui, a uma temperatura de 20°C, aproximadamente.

Após a determinação da densidade, foi estimada a incerteza associada ao valor da mensuranda, pois é a incerteza que define a qualidade do resultado da densidade. A validação de um resultado, como suporte à decisão, é impossível sem o conhecimento da incerteza associada ao próprio resultado. A fonte de incerteza que mais contribuiu para a incerteza global da densidade do líquido foi a massa da esfera.

Considerando que o balanço de incertezas é influenciado por diversos factores inerentes ao próprio método, realizou-se uma abordagem ao desenho de experiências, através da análise de variância (ANOVA), cuja técnica permite determinar quais os parâmetros significativos. A fonte de incerteza que mais contribuiu para a incerteza global da densidade do líquido foi “Entre Ensaios”. Através do método ANOVA, verifica-se também que a amostra líquida é estável e homogénea devido a apresentar uma incerteza pequena.

Palavras-chave: Metrologia, Densidade, Pesagem Hidrostática, Esfera de Silicone, Incerteza, ANOVA.

ABSTRACT

This work, whose aim focus on the development of a primary system to measure the absolute density of liquids, compares results obtained through different methodologies, in what concerns the uncertainty value.

The measurement of liquids' density is done through hydrostatic weighing method, which consists in weighing the silicon sphere and afterwards it is weighed on a suspension immersed in a sample liquid. The vibrating-tube densimeter is also used as a comparison method with the hydrostatic weighing.

A solid density standard used was the silicon sphere, for the silicon crystals are the best materials, due to the high-stability in the determination of density.

Air density influences many different areas of measurement, including mass, liquid density, volume, among others. Therefore, it is important to correctly evaluate air density measuring the temperature, pressure and relative humidity and applying the CIPM equation.

Distilled water is generally used for hydrostatic weighings. The water density, ρ_L , was expressed by M. Tanaka, Fuji and Masui's formula, to an approximately 20 degrees' temperature.

After determining the density of liquid, the uncertainty associates to the measurand value was estimated, for it is the uncertainty which defines the density's quality result. A result's validation is impossible without the uncertainty knowledge associated to its own result. The uncertainty source that most contributed to the total uncertainty of liquid's density was the sphere's mass.

The uncertainties balance is influenced by some parameters inherent to its own method. In order to research the influence of these factors in the measuring value, an experimental design method was applied through the analysis of variance (ANOVA),

whose technique allowed the determination of significant factors. The uncertainty source that most contribute to the total uncertainty of liquid's density was "Between Measurements". Through ANOVA's method, I also verify that the liquid sample is stable and homogeneous due to a small uncertainty.

Key Words: Metrology, Density, Hydrostatic Weighing, Silicon Sphere, Uncertainty, ANOVA.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT	IV
ÍNDICE	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XIX
ACRÓNIMOS.....	XXII
SIMBOLOGIA	XXIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Âmbito.....	2
1.3 Objectivos.....	2
1.4 Estrutura da Dissertação.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 História da Metrologia.....	5
2.2.1 Sistema Internacional de Unidades, SI	7
2.3 Densidade	8
2.3.1 Padrões de Densidade	9
2.4 Pesagem Hidrostática	10
2.4.1 Densidade de Líquidos por Pesagem Hidrostática	11
2.4.1.1 Pesagem no Ar	11
2.4.1.2 Pesagem no Líquido	12

2.4.2 Densidade do Ar	16
2.4.2.1 Massa Molar de Ar Seco	18
2.4.2.2 Factor de Compressibilidade	18
2.4.2.3 Fracção Molar de Vapor de Água, X_v	19
2.4.2.4 Factor de Fugacidade	20
2.4.2.5 Pressão de Vapor Saturado, P_{sv}	20
2.4.3 Densidade da Água	21
2.5 Esfera de Silicone	23
2.6 Densímetro Digital de Tubo Vibrante	25
2.7 Estimativa da Incerteza	26
2.7.1 Metodologia	28
2.7.1.1 Avaliação Tipo A	28
2.7.1.2 Avaliação Tipo B	29
2.7.2 Incerteza Padrão da Mensuranda	32
2.7.3 Incerteza de Medição Expandida	33
2.8 Desenho de Experiências	36
2.8.1 Análise de Variância	36
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 Introdução	40
3.2 Procedimento Experimental	41
3.2.1 Material Utilizado	41
3.2.2 Descrição dos ensaios	42
3.2.2.1 Pesagem Hidrostática	42
3.3 Resultados	47
3.3.1 Densidade do Ar	47
3.3.2 Volume e Massa da Esfera	47
3.3.3 Densidade da Água	48
3.3.4 Resultado Final – Pesagem Hidrostática	49
3.3.4.1 Densidade da Água	49
3.3.4.2 Densidade do n-nonano	53

3.3.4.3 Densidade da Frutose 45%	54
3.3.4.4 Densidade da Glucose 26%.....	55
3.3.4.5 Densidade do Etanol 96%	56
3.3.4.6 Densidade do Etanol 56%	57
3.4 Estimativa da Incerteza da Medição	58
3.4.1 Componentes das Incertezas das Medições	59
3.5 Desenho de Experiências.....	69
3.5.1 Análise de Variância	69
3.5.1.1 ANOVA- ÁGUA.....	71
3.5.1.2 ANOVA-N-NONANO	72
3.5.1.3 ANOVA-FRUTOSE 45%	74
3.5.1.4 ANOVA-GLUCOSE 26%.....	75
3.5.1.5 ANOVA-ETANOL 96%	77
3.5.1.6 ANOVA-ETANOL 56%	78
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	80
4.1 Conclusões.....	80
4.1.1 Análise do Balanço de Incertezas.....	81
4.1.2 Análise relativa à ANOVA.....	84
4.2 Propostas de Desenvolvimento e Investigação.....	85
BIBLIOGRAFIA	86
ANEXO A	89
A.1 Densidade do Ar.....	90
A.2 Volume e Massa da esfera.....	91
ANEXO B.....	93
B.1 Densidade do Ar.....	94
B.2 Pressão de Saturação de Vapor de Ar	99
B.3 Factor de Fugacidade	103
B.4 Fracção molar de vapor de água.....	107
B.5 Factor de Compressibilidade	112

B.6	Volume da Esfera de Silicone, V_s	117
B.7	Volume da Esfera de Silicone, $V(t)$	121
B.8	Massa da Esfera de Silicone	125
B.9	Densidade da Água	129
B.10	Balanço de Incertezas da densidade do n-nonano.....	133
B.11	Balanço de Incertezas da densidade da Frutose 45%.....	136
B.12	Balanço de Incertezas da densidade da Glucose 26%.....	139
B.13	Balanço de Incertezas da densidade do Etanol 96%	142
B.14	Balanço de Incertezas da densidade do Etanol 56%	145
ANEXO C.....		148
C.1	PARÂMETROS – ANOVA ÁGUA	149
C.2	PARÂMETROS – ANOVA N-NONANO.....	151
C.3	PARÂMETROS – ANOVA FRUTOSE 45%	153
C.4	PARÂMETROS – ANOVA GLUCOSE 26%.....	155
C.5	PARÂMETROS – ANOVA ETANOL 96%.....	157
C.6	PARÂMETROS – ANOVA ETANOL 56%.....	159
ANEXO D		161
D.1	Análise do Balanço de Incertezas do n-nonano.....	162
D.2	Análise do Balanço de Incertezas da Frutose 45%.....	163
D.3	Análise do Balanço de Incertezas da Glucose 26%.....	164
D.4	Análise do Balanço de Incertezas do Etanol 96%.....	165
D.5	Análise do Balanço de Incertezas do Etanol 56%	166
D.6	Coeficientes de Sensibilidade do n-nonano.....	167
D.7	Coeficientes de Sensibilidade da Frutose 45%.....	167
D.8	Coeficientes de Sensibilidade da Glucose 26%.....	168
D.9	Coeficientes de Sensibilidade da Etanol 96 %.....	168
D.10	Coeficientes de Sensibilidade da Etanol 56 %.....	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Organização da Convenção do Metro. Fonte, BIPM (1998).....	6
Figura 2.2 – Esboço da Pesagem do Ar.....	11
Figura 2.3 – Esboço da Pesagem hidrostática	12
Figura 2.4 – Esfera de Silicone	23
Figura 2.5 – Influência da incerteza no resultado da medição	26
Figura 2.6 – Procedimento adoptado para a avaliação da incerteza da medição	27
Figura 2.7 – Distribuição Normal.....	30
Figura 2.8- Distribuição Rectangular	31
Figura 2.9- Distribuição Triangular	31
Figura 3.1 -Sistema de Densidade	41
Figura 3.2 - National Instruments LabVIEW 6.1	42
Figura 3.3 –Pesagem da Esfera	43
Figura 3.4 – Pesagem das massas	43
Figura 3.5 – Suporte em suspensão	43
Figura 3.6 - Esfera de Silicone no interior do sistema	43
Figura 3.7 - Software LabVIEW pelo Método Directo	44
Figura 3.8 – Pesagem da Suspensão no líquido	44
Figura 3.9 – Pesagem da Esfera no líquido.....	44
Figura 3.10 - Software LabVIEW pelo Método de Substituição	45
Figura 3.11 – Diagrama do Balanço de Incertezas da Densidade	59
Figura 3.12 – Diagrama do Balanço de Incertezas do Volume da Esfera	62
Figura 3.13 – Diagrama do Balanço de Incertezas da Massa da Esfera	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – As unidades de base do SI.....	7
Tabela 2.2 – Características da Esfera de Silicone.....	24
Tabela 2.3 – Nível de Confiança vs K	34
Tabela 2.4 – Graus de liberdade efectivos vs factor de expansão	35
Tabela 2.5 – ANOVA	39
Tabela 2.6 – Balanço de incerteza para os componentes avaliados pelo metodo Tipo A..	39
Tabela 3.1 – Resultados da Densidade do Ar	47
Tabela 3.2 – Resultados do Volume e da Massa da Esfera	48
Tabela 3.3 – Resultados da Densidade da água	48
Tabela 3.4 – Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método directo.....	49
Tabela 3.5 – Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método de substituição W134g	49
Tabela 3.6 – Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método de substituição W133g	50
Tabela 3.7 – Resultados experimentais da Densidade da água	50
Tabela 3.8– Comparação da densidade teórica com a experimental à mesma temperatura	50
Tabela 3.9 – Comparação da densidade da Água	51
Tabela 3.10 – Comparação da densidade do n-nonano	53
Tabela 3.11 – Comparação da densidade da Frutose 45%.....	54
Tabela 3.12 – Comparação da densidade da Glucose 26%	55
Tabela 3.13 – Comparação da densidade do Etanol 96%	56

Tabela 3.14 – Comparação da densidade do Etanol 56%	57
Tabela 3.15- Incerteza padrão de cada fonte no método directo	60
Tabela 3.16 - Incerteza padrão de cada fonte no método de substituição W134g.....	60
Tabela 3.17 - Incerteza padrão de cada fonte no método de substituição W133g.....	61
Tabela 3.18 - Coeficientes de Sensibilidade da densidade da água	64
Tabela 3.19 - Incerteza expandida da densidade da água no método directo.....	65
Tabela 3.20 – Incerteza expandida da densidade da água no método de substituição W134g.....	66
Tabela 3.21 – Incerteza expandida da densidade da água no método de substituição W133g	67
Tabela 3.22 – Resumo da incerteza da densidade da água	68
Tabela 3.23 – Resumo da incerteza expandida	68
Tabela 3.24 – K,J para cada método	69
Tabela 3.25 –ANOVA – ÁGUA no método directo	71
Tabela 3.26 –Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	71
Tabela 3.27 – ANOVA – ÁGUA no método de substituição W134g.....	71
Tabela 3.28 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W134g	71
Tabela 3.29 – ANOVA – ÁGUA no método de substituição W133g.....	72
Tabela 3.30 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W133g	72
Tabela 3.31 –ANOVA – n-nonano no método directo	72
Tabela 3.32 –Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	72

Tabela 3.33 – ANOVA – n-nonano no método de substituição W162g	73
Tabela 3.34 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W162g	73
Tabela 3.35 – ANOVA – n-nonano no método de substituição W161g	73
Tabela 3.36 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W161g	73
Tabela 3.37 – ANOVA – frutose 45% no método directo	74
Tabela 3.38 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	74
Tabela 3.39 – ANOVA – frutose 45% no método de substituição W114g	74
Tabela 3.40 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W114g	74
Tabela 3.41 – ANOVA – frutose 45% no método de substituição W113g	75
Tabela 3.42 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W113g	75
Tabela 3.43 – ANOVA – glucose 26% no método directo	75
Tabela 3.44 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	75
Tabela 3.45 – ANOVA – glucose 26% no método de substituição W124g	76
Tabela 3.46 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W124g	76
Tabela 3.47 – ANOVA – glucose 26% no método de substituição W123g	76
Tabela 3.48 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W123g	76
Tabela 3.49 – ANOVA – etanol 96% no método directo	77
Tabela 3.50 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	77

Tabela 3.51 –ANOVA – etanol 96% no método de substituição W154g	77
Tabela 3.52 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W154g	77
Tabela 3.53 –ANOVA – etanol 96% no método de substituição W153g	78
Tabela 3.54 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W153g	78
Tabela 3.55 –ANOVA – etanol 56% no método directo	78
Tabela 3.56 –Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo	78
Tabela 3.57 –ANOVA – etanol 56% no método de substituição W134g	79
Tabela 3.58 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W134g	79
Tabela 3.59 –ANOVA – etanol 56% no método de substituição W133g	79
Tabela 3.60 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W133g	79
Tabela 4.1 – Comparação da incerteza expandida da densidade do líquido.....	80
Tabela 4.2 – Resumo dos factores	84
Tabela A.1– Determinação da Densidade do Ar	90
Tabela A.2.1– Determinação da massa de referência no ar (W_{ra})	91
Tabela A.2.2– Determinação do Volume e da Massa da Esfera.....	91
Tabela B.1.1– Derivadas Parciais da Densidade do Ar	94
Tabela B.1.2 – Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) no método directo	95
Tabela B.1.3 – Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) no método de substituição W134g	96
Tabela B.1.4 – Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) no método de substituição W133g	97

Tabela B.1.5 – Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a1})	98
Tabela B.2.1– Derivada Parcial da Pressão de Saturação de Vapor de água	99
Tabela B.2.2 – Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de Vapor de água (2) no método directo	99
Tabela B.2.3 – Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de Vapor de água (2) no método de substituição W134g	100
Tabela B.2.4 – Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de Vapor de água (2) no método de substituição W133g	101
Tabela B.2.5 – Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de Vapor de água (1)	102
Tabela B.3.1– Derivadas Parciais do Factor de Fugacidade (2)	103
Tabela B.3.2 – Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) no método directo	103
Tabela B.3.3 – Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) no método de substituição W134g	104
Tabela B.3.4 – Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) no método de substituição W133g	105
Tabela B.3.5 – Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (1)	106
Tabela B.4.1– Derivadas Parciais da Fracção molar de vapor de água	107
Tabela B.4.2 – Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água (2) no método directo	108
Tabela B.4.3– Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água no método de substituição W134g	109
Tabela B.4.4– Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água no método de substituição W133g	110
Tabela B.4.5 – Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água (1)	111
Tabela B.5.1– Derivadas Parciais do Factor de Compressibilidade	112

Tabela B.5.2 – Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) no método directo	113
Tabela B.5.3– Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) no método de substituição W134g	114
Tabela B.5.4– Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) no método de substituição W133g	115
Tabela B.5.5– Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (1).....	116
Tabela B.6.1– Derivadas Parciais do Volume da esfera	117
Tabela B.6.2 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método directo	118
Tabela B.6.3 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método de substituição W134g.....	119
Tabela B.6.3 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método de substituição W133g.....	120
Tabela B.7.1– Derivadas Parciais do Volume da esfera $V(t)$	121
Tabela B.7.2 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera $V(t)$ no método directo .	122
Tabela B.7.3 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera $V(t)$ no método de substituição W134g	123
Tabela B.7.4 – Balanço de Incertezas do Volume da esfera $V(t)$ no método de substituição W133g	124
Tabela B.8.1– Derivadas Parciais da Massa da esfera.....	125
Tabela B.8.2 – Balanço de Incertezas da Massa da esfera no método directo.....	126
Tabela B.8.3 – Balanço de Incertezas da Massa da esfera no método de substituição W134g.....	127
Tabela B.8.3 – Balanço de Incertezas da Massa da esfera no método de substituição W133g.....	128
Tabela B.9.1– Derivadas Parciais da densidade da água.....	129
Tabela B.9.2 – Balanço de Incertezas da densidade da água no método directo.....	130

Tabela B.9.3 – Balanço de Incertezas da densidade da água no método de substituição W134g.....	131
Tabela B.9.4 – Balanço de Incertezas da densidade da água no método de substituição W133g.....	132
Tabela B.10.1 – Balanço total de Incertezas da densidade do n-nonano no método directo.....	133
Tabela B.10.2 – Balanço total de Incertezas da densidade do n-nonano no método de substituição W162g	134
Tabela B.10.3 – Balanço total de Incertezas da densidade do n-nonano no método de substituição W161g	135
Tabela B.11.1 – Balanço total de Incertezas da densidade da Frutose 45% no método directo.....	136
Tabela B.11.2 – Balanço total de Incertezas da densidade da Frutose 45% no método de substituição W114g	137
Tabela B.11.3 – Balanço total de Incertezas da densidade da Frutose 45% no método de substituição W113g	138
Tabela B.12.1 – Balanço total de Incertezas da densidade da Glucose 26% no método directo.....	139
Tabela B.12.2 – Balanço total de Incertezas da densidade da Glucose 26% no método de substituição W124g	140
Tabela B.12.2 – Balanço total de Incertezas da densidade da Glucose 26% no método de substituição W123g	141
Tabela B.13.1 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 96% no método directo.....	142
Tabela B.13.2 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 96% no método de substituição W154g	143
Tabela B.13.3 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 96% no método de substituição W153g	144

Tabela B.14.1 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 56% no método directo.....	145
Tabela B.14.2 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 56% no método de substituição W144g	146
Tabela B.14.3 – Balanço total de Incertezas da densidade do Etanol 56% no método de substituição W143g	147
Tabela C.1.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo	149
Tabela C.1.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W134g	150
Tabela C.1.3 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W133g	150
Tabela C.2.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo	151
Tabela C.2.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W162g	152
Tabela C.2.3 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W161g	152
Tabela C.3.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo	153
Tabela C.3.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W114g	154
Tabela C.3.3 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W113g	154
Tabela C.4.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo.....	155
Tabela C.4.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W124g	156
Tabela C.4.3 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W123g	156
Tabela C.5.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo	157

Tabela C.5.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W154g	158
Tabela C.5.3 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W153g	158
Tabela C.6.1 – Parâmetros calculados para ANOVA no método directo	159
Tabela C.6.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W144g	160
Tabela C.6.2 – Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W143g	160

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 –Comparação da densidade nos vários métodos de pesagem hidrostática com o densímetro digital.....	51
Gráfico 3.2 –Densidade vs Temperatura n-nonano	53
Gráfico 3.3 –Densidade vs Temperatura Frutose 45%.....	54
Gráfico 3.4 –Densidade vs Temperatura Glucose 26%	55
Gráfico 3.5 –Densidade vs Temperatura Etanol 96%.....	56
Gráfico 3.6–Densidade vs Temperatura Etanol 56%.....	57
Gráfico 4.1–Incerteza Padrão da densidade da água no m.directo	82
Gráfico 4.2–Incerteza Padrão da densidade da água no m.substituição W134g	82
Gráfico 4.3–Incerteza Padrão da densidade da água no m.substituição W133g	82
Gráfico 4.4–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da água	83
Gráfico A.2.1– Volume vs Temperatura no método directo	92
Gráfico A.2.2– Volume vs Temperatura no método de substituição W134g	92

Gráfico A.2.3– Volume vs Temperatura no método de substituição W133g	92
Gráfico D.1.1–Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m.directo	162
Gráfico D.1.2–Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m. substituição W162g	162
Gráfico D.1.3–Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m. substituição W161g	162
Gráfico D.2.1–Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45% no m.directo	163
Gráfico D.2.2–Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45% no m. substituição W114g.....	163
Gráfico D.2.3–Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45% no m. substituição W113g.....	163
Gráfico D.3.1–Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26% no m.directo.....	164
Gráfico D.3.2–Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26% no m. substituição W124g.....	164
Gráfico D.3.3–Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26% no m. substituição W123g.....	164
Gráfico D.4.1–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m.directo	165
Gráfico D.4.2–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m. substituição W154g	165
Gráfico D.4.3–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m. substituição W153g.....	165
Gráfico D.5.1–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m.directo	166
Gráfico D.5.2–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m. substituição W144g.....	166
Gráfico D.5.3–Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m. substituição W143g.....	166

Gráfico D.6.1–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade do n-nonano.....	167
Gráfico D.7.1–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Frutose 45%	167
Gráfico D.8.1–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Glucose 26%.....	168
Gráfico D.9.1–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade do Etanol 96%	168
Gráfico D.10.1–Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade do Etanol 56%	169

ACRÓNIMOS

ANOVA	Análise de Variância
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
CC	Comité Consultivo
CM	Convenção do Metro
CGPM	Conferência Geral de Pesos e Medidas
CIPM	Comité International de Pesos e Medidas
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements
IPQ	Instituto Português da Qualidade
ISO	International Standardization Organization
ITS	International Temperature Scale
LCM	Laboratório Central de Metrologia
LQF	Laboratório Química – Física
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	National Institute of Standards and Technology
OIML	Organização Internacional de Metrologia Legal
REMCO	Committee on reference materials
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

SIMBOLOGIA

g	aceleração da gravidade
α_v	coeficiente de expansão volúmico
c_i	coeficiente de sensibilidade
R	constante molar do gás
ρ_a	densidade do ar
ρ_{a1}	densidade do ar (pesagem no ar)
ρ_{a2}	densidade do ar durante a pesagem no líquido
ρ_L	densidade da água
ρ	densidade do líquido
ρ_w	densidade das massas internas da balança
s	desvio padrão
S	desvio-padrão do Erro (variabilidade em cada ensaio)
S_D	desvio-padrão entre Ensaios (variabilidade Ensaio a Ensaio)
MS_D	desvio quadrático médio correspondente ao factor Ensaio
MS_E	desvio quadrático médio correspondente ao factor Erro
σ^2	estimador de variância
f_c	factor de compressibilidade
K	factor de expansão
f	factor de fugacidade
x_i	fracção molar

x_v	fracção molar do vapor de água no ar
x_{sv}	fracção molar do vapor de água no ar húmido saturado
X_n	grandezas de entrada
h	humidade relativa
$u_c(\mathbf{y})$	incerteza combinada
U	incerteza expandida
$u(x_i)$	incerteza padrão
$u_i(\mathbf{y})$	incerteza padrão associada à estimativa de saída
m	Massa
m_s	massa da esfera
M_a	massa molecular aparente da mistura gasosa ar/vapor de água
M_a	massa molecular do ar
M_v	massa molecular do vapor de água no ar
W_{ra}	massa padrão de referência no ar
W_{rl}	massa padrão de referência no líquido
W_{ref}	massa total \approx peso da esfera no líquido
Y	Mensuranda
ν_{ef}	número de graus de liberdade efectivos
ν_i	número de graus de liberdade
K	número de ensaios
n	número de experiências
n	número de moles da mistura

- J** número de repetições em cada ensaio
- P** Pressão
- P_{sv}** pressão de saturação de vapor
- SS_D** soma dos Desvios Quadráticos para o efeito dos Ensaio
- SS_E** soma dos Desvios Quadráticos para o efeito do Erro
- t** temperatura
- T** temperatura absoluta (K)
- t₀** temperatura de referência
- SS_T** variação total
- V** volume
- V_s** volume da esfera
- V(t)** volume da esfera em função da temperatura

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO

1.1 Introdução

A metrologia é um conjunto de conhecimentos científicos e tecnológicos, abrangendo todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições.

A metrologia abrange três actividades principais:

- A definição das unidades de medida internacionalmente aceite;
- A realização das unidades de medida, através de métodos científicos;
- O estabelecimento de cadeias de rastreabilidade, documentando a exactidão de uma medição.

Os Organismos Nacionais de Metrologia executam um papel importante nos sistemas nacionais de medição, como topo da pirâmide de rastreabilidade das medições e como garantia da disseminação das unidades do SI.

A metrologia está dividida em três grandes áreas:

- *Metrologia Científica*: Utiliza instrumentos laboratoriais, pesquisas e metodologias científicas que têm por base padrões de medição nacionais e internacionais para o alcance de altos níveis de qualidade metrológica.
- *Metrologia Industrial*: Os sistemas de medição controlam processos produtivos industriais e são responsáveis pela garantia da qualidade dos produtos acabados.
- *Metrologia Legal*: Está relacionada com sistemas de medição, usados nas áreas de saúde, segurança e meio ambiente ^[16].

1.2 Âmbito

A determinação da densidade de líquidos pode ser realizada através de vários métodos, nos quais se utilizam sistemas ou instrumentos de medição. O sistema de densidade determina a densidade de líquidos entre $0,5 \text{ g/cm}^3$ a 2 g/cm^3 a diferentes temperaturas.

As medições precisas da densidade são obtidas através de uma melhoria do produto e da qualidade do processo, em vários sectores industriais. Garantir a rastreabilidade das medições realizadas nos instrumentos, deve constituir uma prioridade e objectivo para o Sistema Português da Qualidade de qualquer organização.

No âmbito da metrologia industrial e científica, o sistema de densidade é pioneiro na Península Ibérica e baseia-se em estudos científicos, desenvolvidos pelo Instituto de Metrologia Japonês ^[27].

1.3 Objectivos

O presente trabalho, intitulado *Desenvolvimento do Sistema Primário para Medição da Densidade de Líquidos* tem como objectivo desenvolver um sistema primário (sistema de densidade pelo método de pesagem hidrostática) para medição da densidade absoluta de líquidos e comparar resultados obtidos por diferentes metodologias, no que diz respeito ao valor da incerteza.

Pretende-se com este método, implementar a rastreabilidade Nacional ao padrão IPQ/LCM/LQF para as medições da densidade de líquidos.

1.4 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação foi estruturada no sentido de demonstrar, nos quatro Capítulos, o desenvolvimento do tema proposto.

Assim, no Capítulo 1, é feito um enquadramento do tema proposto, focando os objectivos e a sua estrutura.

No Capítulo 2, apresentam-se os principais aspectos relacionados com a investigação no domínio da densidade de líquidos. Este está dividido em vários subcapítulos, entre os quais se inclui o desenvolvimento teórico relativo ao conceito de incerteza.

No Capítulo 3, são apresentados os resultados da densidade dos líquidos em estudo, a comparação desses resultados com os obtidos no densímetro digital e, posteriormente, é feita uma abordagem à metodologia de estimativa da incerteza da medição.

Por fim, o Capítulo 4, resume os resultados obtidos no Capítulo 3, apresentando sugestões de melhoria, desenvolvimento e investigação.

Os Anexos são compostos por informação considerada indispensável para a realização deste trabalho.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

A *medição* consiste num conjunto de operações que tem por objectivo determinar o valor de uma grandeza. Essas operações estão inseridas num contexto científico denominado por *metrologia*.

A *metrologia* é a ciência das medições, abrangendo todos os aspectos teóricos e práticos que asseguram a precisão exigida no processo produtivo, procurando garantir a qualidade de produtos e serviços, através da calibração de instrumentos de medição e da realização de ensaios, sendo a base fundamental para a competitividade das empresas. Também diz respeito ao conhecimento dos pesos e medidas e dos sistemas de unidades de todos os povos, antigos e modernos ^[12].

A Metrologia torna-se uma ferramenta imprescindível para avaliar conformidade de produtos e processos, assegurar relações comerciais justas, promover a cidadania e asseverar reconhecimento nacional e internacional ^[7].

Este capítulo refere-se, principalmente, aos aspectos aliados à investigação, no domínio da densidade absoluta de líquidos. Está dividido em vários subcapítulos, entre os quais se enquadra o desenvolvimento teórico relativo ao conceito de incerteza.

2.2 História da Metrologia

Os pesos e medidas, em Portugal, têm raízes que se confundem com a própria constituição do Estado.

À medida que o Estado se definia e consolidava, progressiva e extensivamente, os pesos e medidas estabelecidos como padrões em Portugal, não constituíram uma ruptura com os padrões das civilizações, até então existentes no território. Os padrões eram estabelecidos como meio de determinação dos impostos sobre a produção e o comércio dos bens e mercadorias.

Com a consolidação do Estado, cedo se colocou a necessidade da uniformização dos padrões. Em 1361, foi tomada, pela primeira vez, a decisão de uniformizar os Pesos e Medidas.

A adopção, em Portugal, é sintomática da importância do mercantilismo nascente e da internacionalização dos Pesos e Medidas, fruto das crescentes trocas comerciais. Devido a essas trocas, houve diversas reformas que motivaram a evolução dos Pesos e Medidas até ao Sistema Métrico Decimal (1791). Por ocasião da Exposição Universal de Paris, em 1867, um grande número de cientistas formou um "Comité dos Pesos e Medidas e da Moeda" que tinha por objectivo a uniformização das medidas. Em 1869, o governo francês convidou numerosos países a fazerem-se representar em Paris numa "Comissão Internacional do Metro". A adopção do Sistema Métrico em França (1791), foi imediatamente seguida por outros países.

Actualmente, a convenção do Metro conta com 51 signatários, o que representa a quase totalidade dos países que participam do comércio internacional. A "Convenção do Metro" é um "Tratado Diplomático" cuja instância máxima é a "Conferência Geral de Pesos e Medidas - CGPM".

Os principais instrumentos de actuação da CM são o Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) e o Comité Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) ^{[2], [3]}.

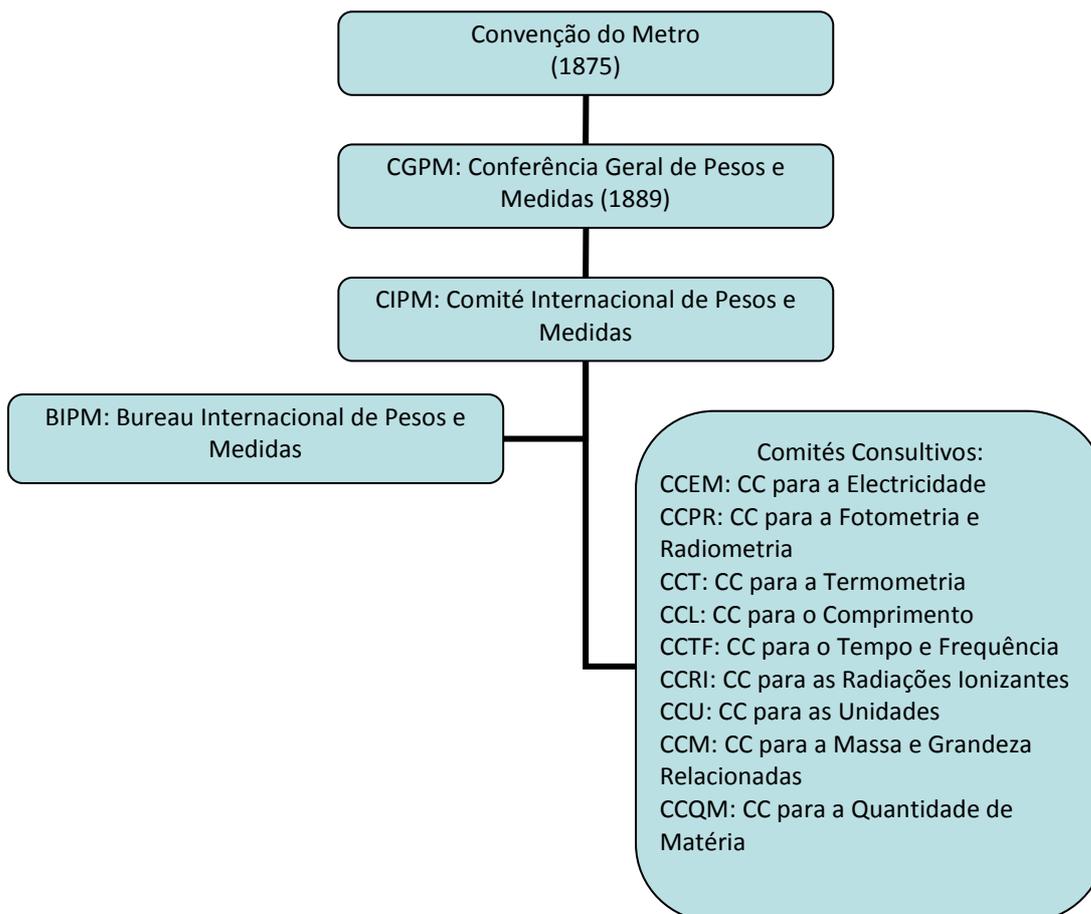


Figura 2.1 – Organização da Convenção do Metro. Fonte, BIPM (1998)

2.2.1 Sistema Internacional de Unidades, SI

O Sistema Internacional de Unidades (SI) é um conjunto de definições, adoptado em quase todo o mundo moderno, que visa uniformizar e facilitar as medições. Este sistema foi criado em 1960, pela 11ª Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM).

Existem sete unidades básicas do SI, consideradas independentes do ponto de vista dimensional, definidas para as grandezas e simbolizadas de acordo com o seguinte quadro ^[4]:

Tabela 2.1 - As unidades de base do SI

Grandeza	Unidade	Ano adoptado pelo CGPM	Símbolo
Comprimento	metro	1889, 1927, 1960, 1983	m
Massa	quilograma	1889, 1960	kg
Tempo	segundo	1960, 1967	s
Corrente eléctrica	ampere	1948	A
Temperatura	kelvin	1967	K
Quantidade de matéria	mole	1971	mol
Intensidade luminosa	candela	1948, 1967, 1979	cd

A definição e a realização de cada unidade básica do SI podem modificar-se à medida que a investigação metrológica descobre a possibilidade de conseguir uma definição e uma realização mais rigorosa da unidade ^[1].

2.3 Densidade

A densidade (ρ) de uma substância é a razão entre a massa (m) de uma quantidade da substância e o volume (V) correspondente. A densidade também é designada por massa volúmica. A unidade de densidade (kg/m^3) é derivada de duas unidades de base do SI: a unidade de massa, o *quilograma*, e a unidade de comprimento, o *metro*. A densidade ou massa volúmica é definida como a densidade de um corpo homogéneo de massa igual a 1 kg por cada metro cúbico de volume.

Para além da unidade SI, outras unidades da densidade são frequentemente utilizadas. Estas unidades são formadas pelos submúltiplos do quilograma, metro e litro, como por exemplo ^[5]:

$$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} = 1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} = 1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Na sequência da evolução do SI, em 1964, a 12^a CGPM definiu que 1 L é equivalente a 1 dm^3 .

Os valores da densidade estão dependentes dos respectivos valores da temperatura, à qual a medição ocorre, daí haver necessidade de se estabelecer uma temperatura de referência para permitir a comparação dos valores da densidade. Em geral, os valores da densidade são válidos para uma temperatura de referência, $t_0 = 20^\circ\text{C}$ (de acordo com a Escala Internacional de Temperatura ITS-90).

A determinação da densidade de um material à temperatura t , com coeficiente de expansão volúmico, α_v , pode ser calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho(t) = m / V(t) ; \rho(t_0) = m / V(t_0) ;$$

$$V(t) = V(t_0) \cdot [1 + \alpha_v(t - t_0)]$$

$$\rho(t_0) = \rho(t) [1 + \alpha_v (t - t_0)] \quad \text{Equação 2.1}$$

Na determinação da densidade, há que ter em conta todos os factores que podem influenciar o resultado, tais como a pressão atmosférica e a temperatura ambiente ^[6], ^[13].

A densidade de uma substância pode ser determinada experimentalmente usando diferentes processos, como por exemplo, picnómetros, hidrómetros, densímetros digitais e também por pesagem hidrostática.

A balança hidrostática, utilizada neste último processo, consiste num mecanismo experimental, destinado ao estudo da força de impulsão, exercida por líquidos sobre os corpos neles mergulhados, tendo sido inventada por *Galileu Galilei* ^[7].

2.3.1 Padrões de Densidade

Um padrão de densidade pode ser tomado como uma medida materializada (esfera de silicone calibrada), um instrumento de medição (densímetro calibrado), um material de referência (líquido com densidade certificada) ou um sistema de medição destinado a definir, realizar, conservar ou reproduzir uma unidade, ou um ou mais valores de uma grandeza para servirem de referência. A massa e o volume de uma densidade padrão têm que ser conhecidos ^[12].

Nos institutos de Metrologia dos países industrializados altamente desenvolvidos, esferas e cubos de zrodur, quartzo ou silicone foram desenvolvidas como padrões sólidos de densidade, cujo volume é determinado através de interferometria óptica e a massa determinada através da pesagem. A interferometria óptica consiste em determinar a distância entre as várias faces de um cubo, com elevado grau de exactidão. É esta exactidão que permite realizar e determinar a densidade.

Em diversas áreas da sociedade, também houve necessidade de desenvolver padrões líquidos em densidade, normalmente designados por Materiais de Referência Certificados (MRC) em que são determinados por pesagem hidrostática com rastreabilidade (VIM 6.10) aos padrões sólidos de densidade ^[6].

2.4 Pesagem Hidrostática

A pesagem hidrostática é um método para medir a densidade de gases, líquidos e sólidos, através da medição da força que actua no sólido num fluido. Baseia-se no princípio de Arquimedes, onde “todo corpo mergulhado num fluido (líquido ou gás) sofre, por parte do fluido, uma força vertical para cima, cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo”. Quando um corpo é pesado dentro da água é possível obter o seu volume e através da relação entre massa e volume, calcula-se a sua densidade.

Assim, quando um objecto sólido de volume V , é imerso num fluido de densidade ρ , em presença da força da gravidade g , as forças que actuam sobre o sólido são expressas por ρVg . A causa desta força pode ser explicada, considerando a pressão hidrostática que actua na superfície do sólido. O corpo sofre uma impulsão e sobe até que a impulsão seja equilibrada pelo seu peso ^[21].

Como o coeficiente de expansão volumétrico de um líquido é consideravelmente maior do que o de um sólido, as medições precisas das temperaturas são necessárias na determinação da densidade por pesagem hidrostática. Na pesagem hidrostática, a água (apesar da elevada tensão superficial), é preferível a líquidos orgânicos, pois o seu coeficiente de expansão é menor ($\alpha_v, 20^\circ\text{C} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) ^[6].

2.4.1 Densidade de Líquidos por Pesagem Hidrostática

2.4.1.1 Pesagem no Ar

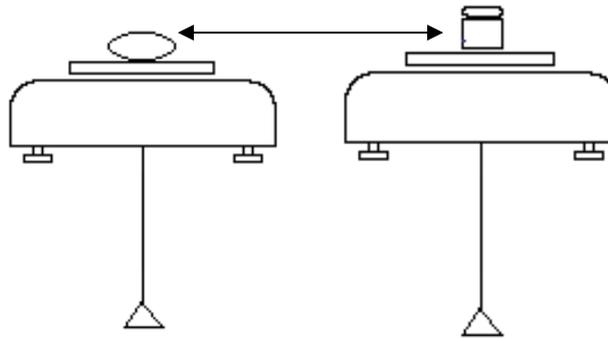


Figura 2.2 – Esboço da Pesagem no Ar

Na determinação da densidade de um líquido é preciso determinar primeiramente o peso da esfera de silicone antes da imersão no líquido.

A equação das forças resultantes da pesagem do sólido é definida pelas seguintes expressões ^{[6], [13]}:

$$m_s \cdot g - V_s \cdot \rho_{a1} \cdot g = W_{ra} \cdot g - \rho_{a1} \cdot \frac{W_{ra}}{\rho_w} \cdot g \quad \text{Equação 2.2}$$

Sendo:

m_s – massa da esfera (g);

V_s – volume da esfera (cm³);

g - aceleração da gravidade (m/s²);

ρ_{a1} – densidade do ar (g/cm³);

W_{ra} – massa padrão de referência no ar (g);

ρ_w – densidade das massas internas da balança (g/cm³).

Resolvendo a equação em ordem à massa, e substituindo V_s por $V(t)$ através da equação 2.8, obtém-se a seguinte equação:

$$m_s = W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) + V(t) * \rho_{a1} \quad \text{Equação 2.3}$$

2.4.1.2 Pesagem no Líquido

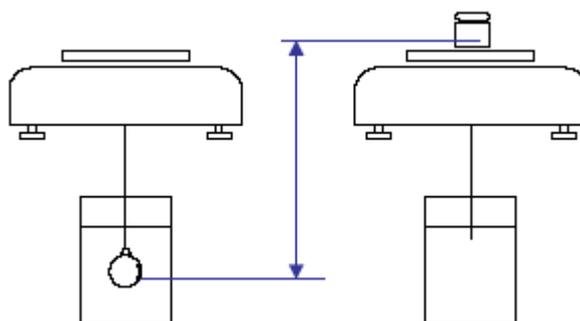


Figura 2.3 – Esboço da Pesagem hidrostática

Como já foi dito, a determinação da densidade de um líquido por pesagem hidrostática é realizada através da pesagem de um corpo de volume conhecido fora e dentro do líquido de imersão. Para tal, a balança hidrostática possui um dispositivo que suspende a esfera para a sua imersão no líquido.

Duas pesagens são sempre realizadas na determinação da densidade, uma pesagem vazia e outra com massas equivalentes à massa do sólido imerso no líquido. A densidade de um líquido é obtida a partir da massa padrão de referência no ar, W_{ra} , e do líquido, W_{rl} , da densidade ρ_L do líquido, da densidade da massa padrão, ρ_w , e da densidade do ar, ρ_{a1} e ρ_{a2} que prevalecem durante as pesagens:

$$m_s - V_s \cdot \rho_L = W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) \quad \text{Equação 2.4}$$

Sendo:

ρ_L – densidade do líquido (g/cm^3);

ρ_{a2} – densidade do ar durante a pesagem da esfera imersa no líquido (g/cm^3);

W_{rl} – massa padrão de referência no líquido (g).

Substituindo a equação 2.3 na equação 2.4 e pondo em ordem a V_s , obtém-se a seguinte expressão:

$$V_s = \frac{W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right)}{\rho_L - \rho_{a1}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Sendo:

V_s – volume da esfera (cm^3);

W_{ra} – massa padrão de referência no ar (g);

W_{rl} – massa padrão de referência no líquido (g);

ρ_{a1} – densidade do ar (g/cm^3);

ρ_{a2} – densidade do ar durante a pesagem da esfera imersa no líquido (g/cm^3);

ρ_w – densidade das massas internas da balança (g/cm^3);

ρ_L – densidade da água (g/cm^3).

Sabendo que $\rho = \frac{m}{V}$, substitui-se V pela equação 2.5 e m pela equação 2.4 obtendo-se a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w}\right) \cdot \rho_L - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}\right) \cdot \rho_{a1}}{W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w}\right) - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}\right)} \quad \text{Equação 2.6}$$

Resumindo, a equação fica:

$$\rho = \frac{m_s - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}\right)}{V_s} \quad \text{Equação 2.7}$$

A equação 2.5 não tem em conta a expansão do vidro da esfera com a temperatura, mas tem que se ter em conta este efeito. Para isso, utiliza-se a equação Okaji (equação 2.8), em que o volume depende da temperatura ^[28].

$$V(t) = V_s (1 + A1*(t - t_0) + A2*(t-t_0)^2 + A3*(t-t_0)^3 + A4*(t-t_0)^4) \quad \text{Equação 2.8}$$

sendo:

t – temperatura do líquido (°C);

t_0 – temperatura de referência (20°C);

$A1$ – 7,674 E-6;

$A2$ – 1,341 E-8;

$A3$ – 2,862 E-11;

$A4$ – 4,965 E-14.

A equação 2.7 sofre uma remodelação, sendo o volume da esfera, V_s , substituído por $V(t)$.

$$\rho = \frac{m_s - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}\right)}{V(t)} \quad \text{Equação 2.9}$$

A densidade de um líquido pode ser determinada por meio de um sólido padrão e pela pesagem hidrostática, contanto que se saiba a densidade padrão do sólido e o volume.

Na pesagem hidrostática, se o peso da célula de uma balança electromagnética está completamente imerso num líquido isolante electricamente, as bolhas de ar podem ser evitadas. É mais vantajoso usar um fluido de baixa tensão superficial em substituição da água, cuja contribuição é a ausência de bolhas de ar (vantagem em relação ao baixo valor do coeficiente de expansão).

A água, apesar de continuar a ser um padrão mundialmente reconhecido para uma vasta caracterização de propriedades físico-químicas, a sua constituição química não lhe permite a libertação de oxigénio de forma “voluntária”. Esta característica impõe restrições à sua utilização em diversas aplicações, nomeadamente quando se pretende um desarejamento quase completo ^{[6],[13]}.

Factores importantes na pesagem hidrostática

Na pesagem hidrostática tem que se ter em consideração vários factores:

- A temperatura da água;
- Escolha da balança;
- Escolha do arame que está suspenso sob a balança;

- A imersão do arame;
- O gradiente vertical da aceleração gravitacional;
- As bolhas de ar que se formam quando o sólido é colocado no líquido [6].

2.4.2 Densidade do Ar

A densidade do ar é uma das magnitudes de influência mais comum em metrologia, influenciando diversas áreas de medida, incluindo massa, densidade do líquido e do sólido, volume, entre outros.

Normalmente, a densidade do ar não é medida directamente, mas sim calculada, tendo em conta as condições ambientais de temperatura, pressão e humidade relativa.

A densidade do ar, ρ_{ar} , é determinada através de uma equação de estado, a equação dos gases perfeitos:

$$PV=nRT \quad \text{Equação 2.10}$$

que relaciona a pressão, P , o volume total, V , e a temperatura absoluta, T , de um gás ideal ou uma mistura de gases ideais. O número de moles do gás ou numa mistura de gases denomina-se por n e R é a constante molar.

O ar atmosférico contém vapor de água. Substituindo na equação 2.10, $V = m / \rho$ e $n = m / M_a$, em que m é a massa dessa mistura, M_a , a massa molecular aparente da mistura gasosa ar/vapor de água e n , o número de moles da mistura, e resolvendo a equação em ordem à densidade:

$$PV = \frac{m}{M} RT \Leftrightarrow P = \rho \frac{R * T}{M_a} \Leftrightarrow \rho = \frac{PM_a}{RT} \quad \text{Equação 2.11}$$

O método habitual para determinar a densidade do ar é medir a temperatura, a pressão e a humidade relativa e calcular a densidade do ar, aplicando a equação recomendada pelo *Comité Internacional des Poids et Mesures* (CIPM) (derivada por Giacomo e modificada por Davis) ^{[29], [30]}:

$$\rho_a = \frac{PM_a}{ZRT} \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad \text{Equação 2.12}$$

em que :

ρ_a - densidade do ar (kg.m^{-3});

P – pressão atmosférica (Pa);

M_a – massa molecular do ar (Kg.mol^{-1});

Z – factor de compressibilidade do gás;

R – constante molar do gás ($8,3141510 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T – temperatura (K);

x_v – fracção molar de vapor de água no ar;

M_v – massa molecular do vapor de água no ar (Kg.mol^{-1}).

Sabe-se que a densidade do ar pode variar entre $1,1 \text{ Kg/m}^3$ e $1,3 \text{ Kg/m}^3$, sendo este gradiente equivalente a uma variação de 25 mg de uma massa de um quilo com o volume de 125 cm^3 . Ponderando uma temperatura ambiental de 20°C , pressão de 101325 Pa e humidade relativa de 50%, a densidade do ar é de $1,2 \text{ Kg/m}^3$. Em atmosfera controlada, a densidade do ar deverá ser $1,2 \text{ Kg/m}^3 \pm 5\%$ ^{[8], [14]}.

2.4.2.1 Massa Molar de Ar Seco

A massa molar de ar seco é uma média das massas molares M_i dos seus diferentes componentes e das suas respectivas fracções molares x_i . Supõe-se constante a composição do ar:

$$M_a = 28,9635 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

Quando é possível medir a concentração de CO_2 presente no ar, durante as medições, pode-se obter um valor mais exacto da massa molar de ar seco, segundo a equação [25].

$$M_a = [28,9635 + 12,011 (x_{\text{CO}_2} - 0,0004)] \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \quad \text{Equação 2.13}$$

2.4.2.2 Factor de Compressibilidade

A determinação do factor de compressibilidade obtém-se pela seguinte expressão [25]:

$$Z = 1 - \frac{P}{T} [a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t) \cdot x_v + (c_0 + c_1 t) \cdot x_v^2] + \frac{P^2}{T^2} (d + e \cdot x_v^2)$$

Equação 2.14

Em que:

P - pressão do ar (Pa);

T - temperatura do ar (K);

t - temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$);

$c_0 - 1,9898 \times 10^{-4} \text{ K.Pa}^{-1}$;

$a_1 - -2,9331 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$;

$a_2 - 1,1043 \times 10^{-10} \text{ K}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$;

$c_1 - -2,376 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$;

$d - 1,83 \times 10^{-11} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}$;

$e - -0,765 \times 10^{-8} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}$.

$a_0 - 1,58123 \times 10^{-6} \text{ K.Pa}^{-1}$;

$b_0 - 5,707 \times 10^{-6} \text{ K.Pa}^{-1}$;

$b_1 - -2,051 \times 10^{-8} \text{ Pa}$.

2.4.2.3 Fracção Molar de Vapor de Água, X_v

A fracção molar X_v não é determinada directamente mas sim determinada a partir da humidade relativa.

A humidade relativa é definida como a razão da fracção molar de vapor de água em ar húmido (X_v) pela fracção molar de vapor de água em ar húmido saturado (X_{sv}), à mesma temperatura e pressão:

$$h = \frac{X_v}{X_{sv}} \quad \text{Equação 2.15}$$

X_{sv} é uma função da pressão de saturação de vapor (P_{sv}) à mesma temperatura (t). Como o ar não se comporta como um gás perfeito é necessário introduzir um factor de correcção f , chamado “factor de fugacidade”, o qual depende da temperatura e da pressão como se pode observar pela seguinte equação:

$$X_{sv} = f(P,t)P_{sv}(t)P^{-1} \quad \text{Equação 2.16}$$

Substituindo X_{sv} na equação 2.15, obtém-se a expressão ^[25]:

$$X_v = h.f (P, T). \frac{p_{sv}(T)}{P} \quad \text{Equação 2.17}$$

em que:

h – humidade relativa;

P_{sv} – pressão de saturação de vapor (Pa).

2.4.2.4 Factor de Fugacidade

Quando se utiliza a humidade relativa para calcular X_v (equação 2.17), o factor de fugacidade f calcula-se através da seguinte expressão ^[25]:

$$f = \alpha + \beta P + \gamma t^2 \quad \text{Equação 2.18}$$

sendo:

$$\alpha - 1,00062;$$

$$\beta - 3,14 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1};$$

$$\gamma - 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2};$$

P – pressão do ar (Pa);

t – temperatura do ar (°C).

2.4.2.5 Pressão de Vapor Saturado, P_{sv}

A pressão de saturação de vapor, P_{sv} , é determinada pela seguinte equação ^[25]:

$$P_{sv} = 1\text{Pa} \cdot \text{EXP} \left(A \cdot T^2 + B \cdot T + C + \frac{D}{T} \right) \quad \text{Equação 2.19}$$

Sendo:

$$A - 1,2378847 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2};$$

$$B - -1,9121316 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1};$$

$$C - 33,93711047;$$

$$D - -6,3431645 \times 10^3 \text{ K}.$$

T – temperatura do ar (K).

2.4.3 Densidade da Água

Para medições de densidade por pesagem hidrostática, a água destilada é o líquido mais usado. A densidade da água, ρ_L , é determinada pela fórmula M.Tanaka, Fujii e Masui, denominada também por fórmula Thiesen's, desenvolvida em 1995, e actualmente usada pelo BIPM, para uma temperatura compreendida entre 0°C a 40°C, à pressão de 101 325 Pa:

$$\rho_L = a_5 \left[1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right] \quad \text{Equação 2.20}$$

sendo:

t – temperatura da água (°C);

a_1 - $-3,983035 \pm 0,000670$ (°C);

a_2 - 301,797 (°C);

a_3 - 522528,9(°C);

a_4 - 69,34881(°C);

a_5 - $999,974950 \pm 0,000840$ (kg.m⁻³).

N.Bignell determinou a diferença da densidade, $\Delta\rho$, entre “air-free”(água que foi destilada novamente) e “air-saturated water”(água com ar saturado). Entre 0°C e 25°C, a diferença pode ser descrita na seguinte equação:

$$\Delta\rho / (\text{kg.m}^{-3}) = s_0 + s_1.t \quad \text{Equação 2.21}$$

em que :

$$s_0 / (10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}) = -4,612$$

$$s_1 / (10^{-3} \text{ Kg.m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) = 0,106$$

A incerteza total estimada é de $2 \times 10^{-4} \text{ Kg.m}^{-3}$ para um nível de confiança de 99%.

Bignell concluiu que não seria provavelmente necessário prolongar o trabalho a elevadas temperaturas, devido aos efeitos diminuírem e a exactidão da densidade metrológica a estas temperaturas não garantirem uma melhor precisão de correcção.

A água é ligeiramente compressível e por isso tem que haver uma pequena correcção. Baseado no estudo de Kell, em 1975, a densidade, a uma atmosfera, é multiplicada por um factor ^{[9], [17]}:

$$f_c = [1 + (k_0 + k_1.T + k_2.T^2) \Delta P] \quad \text{Equação 2.22}$$

em que:

f_c – factor de compressibilidade;

$$k_0 / (10^{-11} \text{Pa}^{-1}) = 50,74;$$

$$k_1 / (10^{-11} \text{Pa}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) = -0,326;$$

$$k_2 / (10^{-11} \text{Pa}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}) = 0,00416;$$

$$\Delta P / \text{Pa} = P - 10132.$$

2.5 Esfera de Silicose



Figura 2.4 – Esfera de Silicose

A determinação da densidade de sólidos e líquidos é possível através da comparação com um sólido padrão de densidade. Só há alguns anos atrás é que se desenvolveu padrões sólidos de densidade fabricados em monocristal de silício, quartzo, zerodur, etc.

A primeira densidade padrão de um sólido foi desenvolvida em 1970, no NIST, onde o volume das esferas foi determinado através da medição de diâmetros, a partir da interferometria óptica. Usando as esferas com um volume padrão absoluto, a densidade dos cristais de silicone foi determinada pela pesagem hidrostática. Os cristais de silicone foram assim calibrados para serem usados como densidade padrão.

A principal desvantagem dos padrões sólidos de densidade é que a sua incerteza relativa deve ser menor que a incerteza da densidade da água e deve apresentar uma esfericidade quase perfeita, para medir um diâmetro com uma incerteza relativa menor que 5×10^{-7} . A medição em si não representa nenhum problema, já que existem instrumentos que podem dar a medição com uma incerteza menor. O único problema é o da esfericidade ao calcular a incerteza do volume, já que se deve introduzir a incerteza do raio ou diâmetro, valor este que depende da esfericidade.

Normalmente, fabrica-se esferas devido à óptima relação entre a superfície e volume, menor superfície exterior contra maior volume do corpo, o qual reduz o mínimo de problemas de contaminação superficial e também uma esfera não apresenta arestas agudas que facilmente poderiam ser fracturadas, o que significa que um padrão deste tipo perca o seu valor calibrado ^[15].

Uma opção é conseguir uma esfera que não tenha necessariamente uma esfericidade perfeita e calibrá-la por comparação com uma esfera determinada dimensionalmente de algum outro laboratório primário ^{[10], [11]}.

Tabela 2.2- Características da Esfera de Silicone

Nome	Silicone	Símbolo	Si
Número Atómico	14	Massa atómica	28,086
Densidade (293 K)	2,33 g/cm ³	Volume atómico	12,1 cm ³ /mol
Grupo	Não-metal, grupo carbono	Descoberto	1824

As principais vantagens de usar cristais de silicone como densidade padrão para a pesagem hidrostática são:

- Para cristais de silicone, não existe degradação na pureza química quando são usados na pesagem hidrostática a temperatura ambiente sob pressão atmosférica. Quando a água é usada na pesagem hidrostática, ela pode ser contaminada por impurezas, as quais podem conduzir a uma possível mudança do resultado da densidade. Por isso, é preciso fazer correcções para o efeito dos gases dissolvidos na água;
- Devido à alta tensão superficial da água, as bolhas formam-se com facilidade na superfície do sólido, causando variações nas forças medidas pela balança. Quando os cristais de silicone são utilizados como uma densidade padrão, os líquidos orgânicos com uma tensão

superficial baixa poderão ser usados em vez da água, reduzindo a probabilidade da formação de bolhas de ar;

- Os valores do coeficiente de expansão térmico e a compressibilidade isotérmica são bem conhecidos numa larga gama de temperatura e pressão. As correcções precisas de temperatura e pressão podem ser feitas para os cristais de silicone;
- Os cristais de silicone são materiais pouco densos. A sua densidade é aproximadamente $2329 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a 20°C sob pressão atmosférica. Considerando a gama de densidades para líquidos estáveis com baixas tensões superficiais, os cristais de silicone são os melhores materiais como densidade padrão ^[21].

2.6 Densímetro Digital de Tubo Vibrante

A densidade contribui para o controle e análise da qualidade de líquidos e gases em laboratório e em aplicações industriais.

O método do tubo vibrante permite que a densidade de líquidos e de gases seja determinada numa única medição. Após o instrumento ser calibrado com dois fluidos, normalmente água e ar, indica os valores da densidade. Este método é baseado na lei da oscilação harmónica que consiste num tubo em forma de U, o qual é totalmente preenchido com a amostra a analisar, sendo submetido a uma força electromagnética.

A medição da frequência e do período de oscilação permite determinar o valor da massa volúmica do fluido em cada ensaio, e consequentemente a sua densidade.

Os valores da densidade são válidos para fluidos homogéneos. A incerteza relativa da densidade destes instrumentos é de 1×10^{-3} ^[22].

2.7 Estimativa da Incerteza

A realização de análises quantitativas em laboratórios químicos conduz à obtenção de resultados analíticos cuja credibilidade necessita de ser validada. A validação de um resultado, como suporte à decisão, é impossível sem o conhecimento da incerteza associada ao próprio resultado. É a incerteza que define a qualidade do resultado analítico.

A incerteza da medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição e é caracterizada como a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (quantidade particular submetida a medição), segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição ^[20].

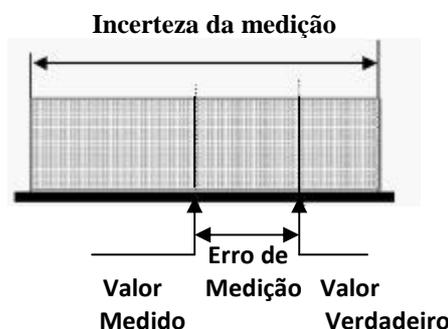


Figura 2.5 - Influência da incerteza no resultado da medição

Para estabelecer a estimativa de incerteza de medição é usual usar-se o procedimento preconizado pela ISO (1995) em que os passos envolvidos são a especificação do processo de medida, identificação das fontes de incerteza, quantificação das componentes de incerteza, cálculo da incerteza combinada e cálculo da incerteza expandida ^[18].

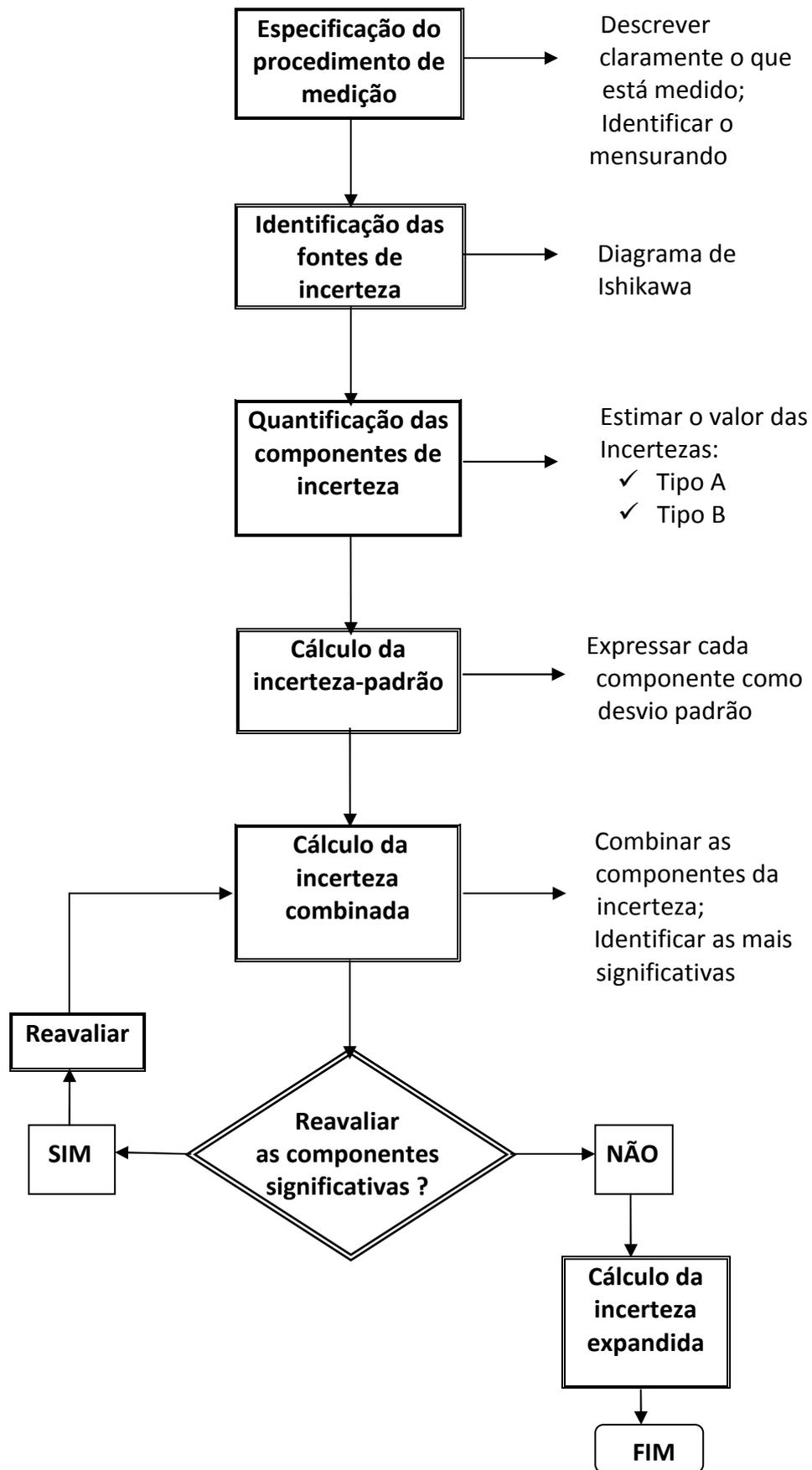


Figura 2.6 – Procedimento adoptado para a avaliação da incerteza da medição

2.7.1 Metodologia

A incerteza do resultado de uma medição, deve ser agrupada em duas categorias, de acordo com o método utilizado para estimar os seus valores numéricos:

Tipo A - incertezas que são avaliadas por métodos estatísticos;

Tipo B - incertezas que são avaliadas por métodos não estatísticos.

Frequentemente uma grandeza de saída, a mensuranda Y , não é medida directamente, sendo determinada a partir de n outras grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n , através de uma relação funcional $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

As grandezas X_i são sujeitas a correcções (ou factores de correcção). É necessário também ter em consideração outras fontes de variabilidade, tais como diferentes observadores, instrumentos, amostras, laboratórios e diferentes instantes em que as observações foram tomadas. Assim, esta equação de medição não deve ser considerada como a expressão de uma lei física mas a expressão de um processo de medição devendo, conseqüentemente, explicitar todas as incertezas que de uma forma significativa contribuíram para o resultado da medição. Designando por y uma estimativa de Y , e x_i uma estimativa de X_i , temos $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Quando se está perante uma grandeza y dependente, através de uma relação funcional f , de n outras grandezas x_1, x_2, \dots, x_n , cada uma das quais medida com uma incerteza padrão, a incerteza total, designada por incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é dada pela soma das incertezas geradas pelos componentes significativos^{[18], [19]}.

2.7.1.1 Avaliação Tipo A

A incerteza padrão tipo A é a incerteza avaliada a partir da análise de uma série de observações da grandeza medida, isto é, quando as medições são obtidas sob

condições de repetibilidade. Esta incerteza que está relacionada com o desvio padrão experimental e a sua incerteza padrão $u(x_i)$ é dada pela seguinte expressão [20]:

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 2.23} \quad \text{onde} \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 2.24}$$

em que:

s - desvio padrão experimental;

n - número de observações.

2.7.1.2 Avaliação Tipo B

As incertezas padrão tipo B são avaliadas por apreciação científica, baseando-se em todas as informações disponíveis sobre a possível variabilidade da grandeza de entrada, X_i , incluindo, mas não restringindo a:

- Dados de medições prévias;
- Experiência ou conhecimento sobre o comportamento do mensurando da instrumentação e das técnicas de medição;
- Especificações do mensurando;
- Dados fornecidos em certificados de calibração;
- Incertezas obtidas em manuais ou outras publicações;
- Variações ou efeitos relacionados a influências externas, como efeitos da temperatura e da humidade [20].

O procedimento estabelecido no GUM para a determinação da incerteza tipo B, consiste em admitir, para os valores possíveis de X , uma distribuição de probabilidades que esteja de acordo com todo o conhecimento e informação disponível sobre a “variabilidade” desta quantidade. O termo “variabilidade” refere-se a valores possíveis de X , que tem valor único. A seguir, são mencionados alguns exemplos:

- **Distribuição normal:** Caso a incerteza esteja declarada como um certo múltiplo de um desvio-padrão, a incerteza padrão é simplesmente o valor mencionado dividido pelo factor de expansão, K , onde é obtido através da função de distribuição gaussiana. A incerteza padrão associada será:

$$u(x_i) = \frac{a}{K} \quad \text{Equação 2.25}$$

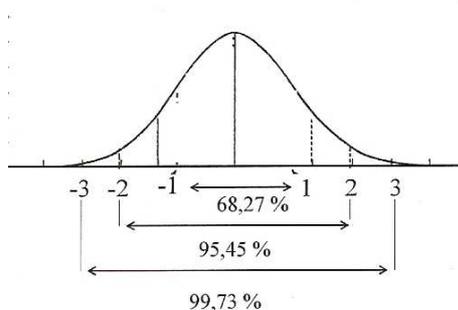


Figura 2.7 – Distribuição Normal

- **Distribuição rectangular:** A probabilidade de um valor da componente estar dentro de um intervalo de a_- até a_+ , para todos os fins práticos, é igual a 1, e 0, caso esteja fora deste intervalo. Neste caso, a incerteza padrão associada será:

$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{\sqrt{12}} \quad \text{Equação 2.26}$$

Se a_+ e a_- são simétricos, a sua diferença (amplitude do intervalo) pode ser designada por $2a$, então a equação anterior fica:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 2.27}$$

A distribuição rectangular deve ser usada sempre que inexistir qualquer informação do comportamento da componente de incerteza, mas apenas a sua faixa de variação.

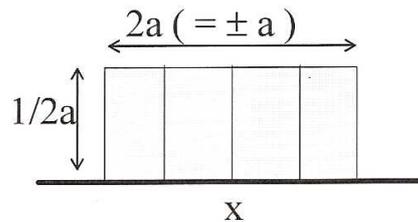


Figura 2.8- Distribuição Rectangular

- Distribuição triangular:** Normalmente associada a distribuições de incerteza que possuem maior probabilidade de ocorrência nas imediações do valor central. Se $2a$ corresponde à faixa de valores atribuíveis à distribuição triangular de incerteza ($a_+ - a_-$, quando a_+ e a_- são simétricos), a incerteza padrão é ^[19]:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \text{Equação 2.28}$$

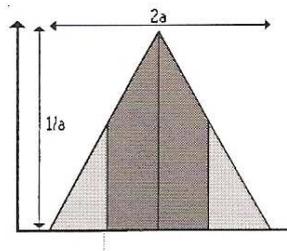


Figura 2.9 – Distribuição Triangular

2.7.2 Incerteza Padrão da Mensuranda

Para grandezas de entrada não correlacionadas entre si, o quadrado da incerteza padrão da estimativa da grandeza de saída y é dado por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad \text{Equação 2.29}$$

A contribuição para a incerteza padrão $u_i(y)$ associada à estimativa de saída y é resultante da incerteza padrão associada à estimativa de entrada x_i multiplicada pelo coeficiente de sensibilidade, ou seja,

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i) \quad \text{Equação 2.30}$$

Nesta equação, c_i é o coeficiente de sensibilidade que descreve o quanto a estimativa de saída y é influenciada por variações da estimativa de entrada x_i .

$$c_i(y(x_i)) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \quad \text{Equação 2.31}$$

A derivada parcial do modelo matemático em relação a cada parâmetro avalia a mudança na estimativa de saída y , devido à mudança na estimativa de entrada x_i .

A incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é a raiz quadrada positiva da soma quadrática das incertezas padrão $u_i(y)$ de todos os componentes, que contribuem para a estimativa da incerteza da medição.

Se existe correlação entre as grandezas de entrada, deve-se usar a fórmula de propagação de incertezas, incluindo covariâncias.

$$u_c(y(x_1, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u(x_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j}\right) \cdot \text{cov}(x_{ij})}$$

Equação 2.32

Nesta equação x_i ($i=1, \dots, n$) refere-se às contribuições que afectam o resultado da medição, $u(x_i)$ é a incerteza do parâmetro i e $\text{cov}(x_{ij})$ é a covariância entre x_i e x_j .

Assumindo que todos os parâmetros que contribuem para o resultado da medição são independentes, o termo da covariância é zero.

É de referir que todas as contribuições devem apresentar as mesmas unidades da mensuranda, havendo necessidade de efectuar conversões em algumas situações [20].

2.7.3 Incerteza de Medição Expandida

A incerteza expandida, U , é obtida multiplicando o valor da incerteza combinada, $u_c(y)$, por um factor de expansão, K , ou seja,

$$U = K \cdot u_c(y)$$

Equação 2.33

Para o cálculo do factor de expansão K , deve-se obter uma incerteza padrão associada à estimativa de saída y . É necessário calcular o número de graus de liberdade efectivos dessa estimativa, pois depende da dimensão da amostra. Para efectuar esse cálculo, a avaliação tipo A tem que ser baseada em dez ou mais observações. De acordo com o GUM, o número de graus de liberdade efectivos ν_{ef} da incerteza padrão $u(y)$ é calculado pela fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad \text{Equação 2.34}$$

em que $u_i(y)$ ($i=1,2,\dots,N$) definidos pela equação 2.34 são as contribuições para a incerteza padrão da estimativa de saída y , resultante das incertezas padrão das estimativas de entrada x_i , assumidas serem estatisticamente e mutuamente independentes e v_i é o número de graus de liberdade efectivos do componente da incerteza padrão $u_i(y)$.

A incerteza combinada pode ser obtida através da combinação de vários tipos de distribuição. O mais usual será usar a distribuição t-student para a probabilidade de confiança escolhida e para o número de graus de liberdade efectivos, v_{ef} . Se os graus de liberdade efectivos forem elevados, a distribuição t-student aproxima-se da distribuição normal e o valor de K será 2 ou 3 para probabilidades de confiança de 95% ou 99%.

Tabela 2.3 – Nível de Confiança vs K

Nível de Confiança (%)	Factor de Expansão, K
68,27	1
90	1,645
95	1,96
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Os graus de liberdade, ν_i são iguais a $n-1$ para uma grandeza única estimada pela média aritmética de n medições independentes (Tipo A). Os graus de liberdade para uma incerteza padrão obtida pela avaliação do Tipo B são mais difíceis de calcular, o que implica considerar os graus de liberdade da incerteza padrão $u(x_i)$ obtidos de uma avaliação do Tipo B como sendo $\nu_i \rightarrow \infty$, para uma distribuição de probabilidade rectangular. Se considerar a componente de incerteza associada à utilização de padrões ou instrumentos de medição calibrados, e se no certificado de calibração não declarar o número de graus de liberdade efectivos da calibração, mas apenas o factor de expansão $K=2$, assume-se que o número de graus de liberdade efectivos é igual a 50.

Conforme já mencionado anteriormente, ao adoptar o nível de confiança de 95,45% ($\approx 95\%$), K será igual a 2 para quase todos os fins. Porém, quando o número de graus de liberdade for pequeno, este valor de K deverá ser calculado, devido ao valor $K=2$, nestes casos, ser insuficiente.

Tabela 2.4 – Graus de liberdade efectivos vs factor de expansão

ν_{ef}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
K	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

O resultado completo da medição consiste na estimativa y da mensuranda e na incerteza expandida associada U expresso como ^{[18], [20]}:

$$Y = y \pm U \quad \text{Equação 2.35}$$

Este resultado significa que a melhor estimativa do valor da mensuranda Y é y com $[y-U ; y+U]$, sendo este intervalo no qual estão os valores atribuídos a Y .

2.8 Desenho de Experiências

A técnica do Desenho de Experiências foi inicialmente desenvolvida e apresentada por Fisher (anos 20, Inglaterra), em investigação agrícola, para testar a influência de factores como a chuva e a composição orgânica do solo no rendimento das colheitas. Com o apoio da análise de variância, estimar-se-ia a significância dos efeitos dos referidos factores.

O Desenho de Experiências é uma técnica estatística de muita utilidade para análise dos problemas da qualidade e melhoria contínua do desempenho de qualquer processo produtivo. Quando aplicado na fase de concepção, permite determinar quais os factores que afectam determinadas características do produto, de forma a aumentar a resistência do produto. A metodologia permite diminuir a variação de produtos e processos já existentes, contribuindo para uma melhoria contínua da Qualidade ^[23].

2.8.1 Análise de Variância

A análise de variância é uma técnica que consiste na separação da variação total de uma variável de resposta em componentes significativos, associados a fontes específicas de variação.

A análise de variância (ANOVA) parte da decomposição da variabilidade total dos dados nas suas componentes, do seguinte modo:

$$SS_T = SS_D + SS_E \quad \text{Equação 2.36}$$

onde,

SS_T – Variação Total;

SS_D – Soma dos Desvios Quadráticos para o efeito dos Ensaio;

SS_E – Soma dos Desvios Quadráticos para o efeito do Erro.

$$SS_D = j \sum_{k=1}^n (\bar{X}_{k\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2 \quad \text{Equação 2.37}$$

sendo,

$$\bar{X}_{k\cdot} = \frac{\sum_{j=1}^J x_{kj}}{J} \quad \text{Equação 2.38}$$

$$\bar{X}_{\cdot\cdot} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J x_{kj}}{KJ} \quad \text{Equação 2.39}$$

$\bar{X}_{k\cdot}$ – Média das observações para cada ensaio, J;

$\bar{X}_{\cdot\cdot}$ – Média total para os K ensaios;

K – nº ensaios;

J – nº repetições em cada ensaio.

SS_D consiste na variação entre Ensaios, e como se pode ver, é a soma dos quadrados das diferenças entre as médias dos ensaios e a média global. O número de graus de liberdade correspondente é igual a (K-1).

$$SS_E = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J (x_{kj} - \bar{X}_{k\cdot})^2 \quad \text{Equação 2.40}$$

SS_E é a variação dentro dos Ensaios ou, simplesmente, a componente “Erro”, dada pela soma dos quadrados dos desvios das observações em relação às médias dos ensaios.

Dividindo as variações pelos respectivos graus de liberdade, obtém-se as médias de quadrados dos factores hierarquizados, as quais são estimadores da variância σ^2 , se não existir variabilidade significativa devida aos factores.

$$MS_D = SS_D / (K-1) \quad \text{Equação 2.41}$$

$$MS_E = SS_E / K.(J-1) \quad \text{Equação 2.42}$$

onde,

MS_D – Desvio Quadrático Médio correspondente ao factor Ensaio;

MS_E – Desvio Quadrático Médio correspondente ao factor Erro.

Os estimadores dos componentes de variância são obtidos igualando as médias de quadrados aos seus valores esperados e resolvendo as correspondentes equações:

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{MS_E} \quad \text{Equação 2.43}$$

$$\hat{\sigma}_D = S_D = \sqrt{\frac{MS_D - MS_E}{J}} \quad \text{Equação 2.44}$$

onde,

S – Desvio-Padrão do Erro (variabilidade em cada ensaio);

S_D – Desvio-Padrão entre Ensaios (variabilidade Ensaio a Ensaio);

A análise de variância é normalmente representada numa tabela que indica as somas dos quadrados, as médias de quadrados e os valores esperados das médias de quadrados como se apresenta de seguida:

Tabela 2.5 – ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados, SS	Graus de Liberdade, ν_i	Médias de Quadrados, MS	Valor esperado das médias de quadrados
Entre Ensaio (D)	SS_D	K-1	MS_D	$\sigma^2 + J \cdot \sigma_D^2$
Em cada Ensaio (E)	SS_E	K(J-1)	MS_E	σ^2

Igualando as médias de quadrados aos valores esperados, estimam-se então os componentes de incerteza-padrão avaliados pelo método Tipo A, que reflectem os componentes de variância aleatórios devidos aos efeitos dos factores ^{[23], [24]}.

Tabela 2.6 - Balanço de incerteza para os componentes avaliados pelo método Tipo A

Fonte	Tipo	Variância
Entre Ensaio	A	S_D^2
Em cada Ensaio	A	S^2

A abordagem teórico-prática desta metodologia far-se-á no Capítulo 3.4.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Na pesagem hidrostática para a determinação da densidade de líquidos, a medição é baseada numa esfera de silicone (massa e volume conhecidos) imersa na amostra líquida.

A amostra líquida e a esfera estão numa célula devidamente selada. Durante a pesagem, a esfera repousa numa suspensão que está ligada a uma balança hidrostática. A esfera pode ser erguida a partir da suspensão, através de um mecanismo conectado a um motor. Para manter constante a temperatura da amostra líquida, a célula de medição é completamente imersa numa unidade termostática. Durante as medições, a leitura do peso da esfera na suspensão e da suspensão vazia são alternadamente determinadas.

O sistema é completamente automatizado através de controlo electrónico e de um software feito especificamente para fazer “correr” a pesagem e a aquisição de valores, a partir da balança.

Neste capítulo, apresentam-se os resultados dos ensaios da determinação de densidade de cada líquido (água, n-nonano, frutose 45%, glucose 26%, etanol 96%, etanol 56%), através da pesagem hidrostática. Posteriormente, faz-se uma abordagem à metodologia de estimativa da incerteza da medição, através da qual serão evidenciadas as várias etapas de cálculo.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Material Utilizado

O sistema de medição do laboratório Química- Física é composto por:

- Balança electrónica com resolução de 0,1mg, com dispositivo para pesagem hidrostática;
- Barómetro;
- Aparelho medidor da temperatura e da humidade relativa;
- Sensor de resistência de platina de 100 ohm, ligado a uma unidade de leitura;
- Esfera de Silicone;
- Conjunto de Padrões de Massa OIML E1;
- Banho termorregulado com uma resolução de 0,01°C.



Figura 3.1 – Sistema de Densidade

3.2.2 Descrição dos ensaios

3.2.2.1 Pesagem Hidrostática

Para determinar a densidade de líquidos, com o sistema de pesagem hidrostática, utiliza-se o software *National Instruments LabVIEW 6.1*, que possibilita a escolha de dois métodos de pesagem: método directo e método de substituição.

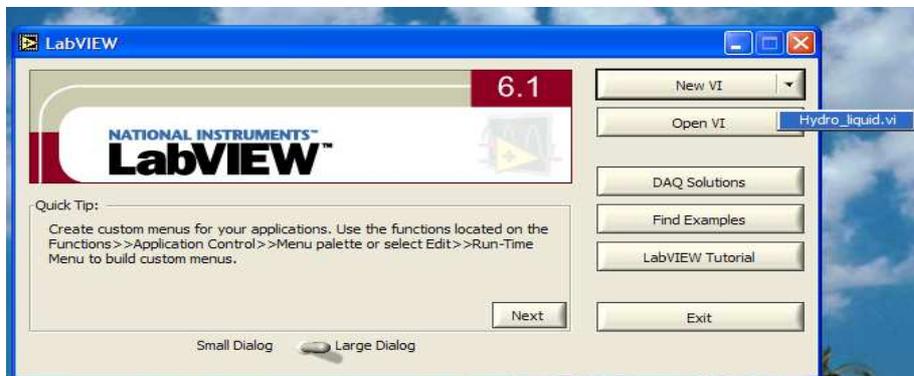


Figura 3.2 - National Instruments LabVIEW 6.1

Em ambos os métodos, determina-se a densidade do ar nos vários ensaios, tendo em conta as condições ambientais (temperatura, pressão e humidade relativa) aplicando a fórmula CIPM (equação 2.12).

Antes de se utilizar o software, efectua-se primeiramente a Pesagem no Ar, quando o líquido em estudo é água.

A **Pesagem no Ar** consiste em colocar alternadamente a esfera e as massas de referência padrão (233g) na balança electrónica, efectuando vinte pesagens no total, contando sempre com o suporte em suspensão.



Figura 3.3 – Pesagem da Esfera



Figura 3.4 – Pesagem das massas



Figura 3.5 - Suporte em suspensão

Após as pesagens, determina-se a massa padrão de referência no ar (W_{ra}) através da seguinte expressão:

$$W_{ra} = A+B$$

Equação 3.1

Sendo:

A – média da diferença do peso da esfera com as massas de referência padrão;

B – soma das massas de referência padrão.

O 2º passo é determinar a **Pesagem no Líquido**, o qual consiste em introduzir a esfera dentro do sistema de pesagem hidrostática e posteriormente o líquido.



Figura 3.6 - Esfera de Silicone no interior do sistema

Neste caso, a partir do software, escolhe-se o método que se quer utilizar como se apresenta na figura seguinte:

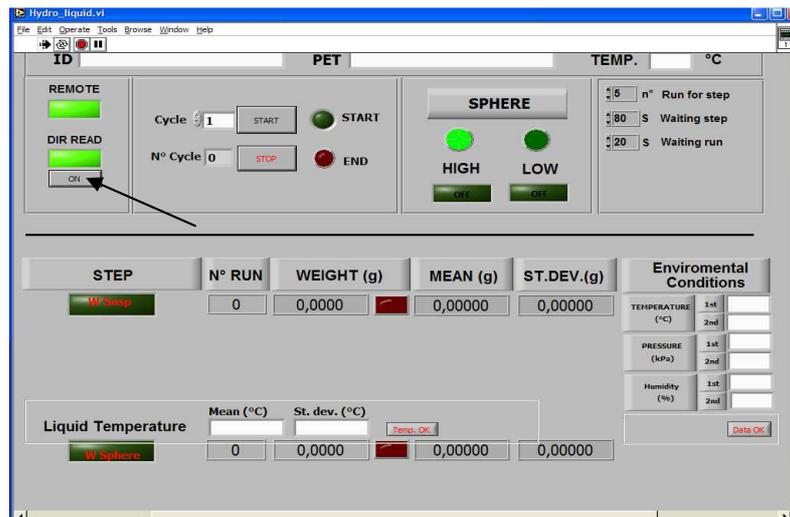


Figura 3.7 - Software LabVIEW pelo Método Directo

Através do software, realiza-se dez ensaios, cada um com dois ciclos, seguindo os vários parâmetros para a determinação da densidade do líquido:

1. Cálculo da massa padrão de referência no líquido, através da seguinte expressão:

$$W_{rl} = [\text{Peso (esfera+ suspensão)} - \text{Peso (suspensão)}] + W_{ref}$$



Figura 3.8 - Pesagem da Suspensão no líquido



Figura 3.9 - Pesagem da Esfera no líquido

em que,

W_{ref} - soma das massas que se introduzem na balança equivalentes ao peso da esfera

Nota: $W_{ref} = 0$ no método directo;

2. Determinação do Volume da esfera de silicone para cada ensaio aplicando a equação 2.5;
3. Determinação do Volume da esfera de silicone, para cada ensaio tendo em conta a expansão do vidro da esfera com a temperatura aplicando a equação Okaji (equação 2.8);
4. Determinação da massa da esfera para cada conjunto de ensaios pela equação 2.3;
5. Tendo em conta o gás que está presente na água à temperatura 20°C, subtrair $2,5 \text{ E-}6 \text{ g/cm}^3$ no resultado da massa da esfera para cada conjunto de ensaios;
6. Determinação da densidade da água nos vários ensaios à temperatura t e à pressão 101325 Pa aplicando a equação 2.20;
7. Determinação da densidade do líquido para cada ensaio pela equação 2.9.

A diferença do Método de Substituição para o Método Directo é que no primeiro coloca-se um conjunto de massas na balança electrónica em que a soma das mesmas seja equivalente ao peso da esfera dentro do líquido (W_{r1} - dado pelo método anterior).

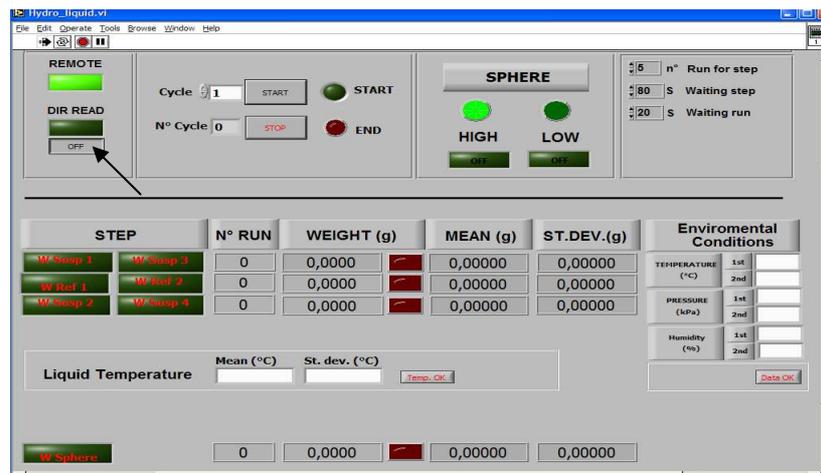


Figura 3.10 - Software LabVIEW pelo Método de Substituição

Neste método, realiza-se 5 ensaios, cada um com dois ciclos, pelo software *National Instruments LabView 6.2*, repetindo-se todos os passos do método anterior.

Neste mesmo método, repete-se de novo 5 ensaios cuja única diferença é retirar um grama ao conjunto de massas que se introduz na balança.

Para a determinação da densidade de outros líquidos, o parâmetro do volume e da massa da esfera não é calculado, sendo utilizado os resultados dos ensaios com a água, logo não se realizam os passos 2 a 5.

3.3 Resultados

3.3.1 Densidade do Ar

A densidade do ar é um parâmetro importante para a determinação da densidade do líquido, pois as condições ambientais condicionam a estabilização da pesagem.

Na tabela seguinte, apresenta-se os resultados da densidade do ar considerando a equação 2.12.

Tabela 3.1 - Resultados da Densidade do Ar

ÁGUA	Temperatura Ar (K)	Humidade Relativa (%)	Pressão (Pa)	Densidade do Ar (g/cm^3)
Pesagem no Ar (ρ_{a1})	293,76	81,01	102000	0,00120
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método Directo	292,19	61,97	102570	0,00122
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método de Substituição W134g	291,79	64,90	102500	0,00122
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método de Substituição W133g	291,42	62,70	102240	0,00122

Os cálculos para determinar a densidade do ar encontram-se no Anexo A.1.

3.3.2 Volume e Massa da Esfera

Os resultados experimentais da densidade de líquidos resultam das medições efectuadas na secção anterior. Para determinar a densidade de qualquer líquido, primeiramente tem que se determinar o volume e a massa da esfera de silicone com o líquido padrão (água) para os vários métodos considerando as equações 2.8 e 2.3.

Tabela 3.2 - Resultados do Volume e da Massa da Esfera

ÁGUA	Temperatura Líquido (°C)	Volume da Esfera (cm³)	Massa da Esfera (g)
Método Directo	19,970	100,52750	234,01437
Método de Substituição W134g	19,968	100,51828	234,01454
Método de Substituição W133g	19,970	100,51550	234,01458

No Método de Substituição, coloca-se um conjunto de pesos de 133 g e 134 g na balança devido ao peso da esfera no líquido (W_{rl}) ser de 133,69 g no Método Directo.

No Anexo A.2, apresenta-se os vários passos para determinar o volume e a massa da esfera.

3.3.3 Densidade da Água

Para determinar o volume da esfera de silicone, a água é usada como densidade líquida padrão. A densidade da água é determinada de acordo com a equação 2.20.

Tabela 3.3 - Resultados da densidade da água

ÁGUA	Densidade, ρ_L (g/cm³)	Temperatura Líquido (°C)
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método Directo	0,99821	19,970
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método de Substituição W134g	0,99821	19,968
Pesagem no Líquido (ρ_{a2}) - Método de Substituição W133g	0,99821	19,970

3.3.4 Resultado Final – Pesagem Hidrostática

3.3.4.1 Densidade da Água

De acordo com os resultados mencionados anteriormente, o valor da densidade obtida pelo método da pesagem hidrostática é uma função de valores que são apresentados nas tabelas seguintes:

Tabela 3.4 - Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método directo

Água - Método Directo	Grandeza (Xi)	Fonte	Estimativa (xi)	Unidades
m_s	Massa da esfera	Equação	234,01437	g
W_{rl}	Peso da esfera durante a pesagem no líquido	Experimental	133,68709	g
ρ_{a2}	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	Equação	0,00122	g/cm ³
ρ_w	Densidade das massas internas da balança	Literatura	8	g/cm ³
$V(t)$	Volume da esfera	Equação	100,52750	cm ³

Tabela 3.5 - Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método de substituição W134g

Água - Método de Substituição W134g	Grandeza (Xi)	Fonte	Estimativa (xi)	Unidades
m_s	Massa da esfera	Equação	234,01454	g
W_{rl}	Peso da esfera durante a pesagem no líquido	Experimental	133,69632	g
ρ_{a2}	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	Equação	0,00122	g/cm ³
ρ_w	Densidade das massas internas da balança	Literatura	8	g/cm ³
$V(t)$	Volume da esfera	Equação	100,51828	cm ³

Tabela 3.6 - Variáveis e constantes da determinação da densidade pelo método de substituição W133g

Água - Método de Substituição W133g	Grandeza (Xi)	Fonte	Estimativa (xi)	Unidades
m_s	Massa da esfera	Equação	234,01458	g
W_{rl}	Peso da esfera durante a pesagem no líquido	Experimental	133,69915	g
ρ_{a2}	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	Equação	0,00122	g/cm^3
ρ_w	Densidade das massas internas da balança	Literatura	8	g/cm^3
$V(t)$	Volume da esfera	Equação	100,51550	cm^3

A tabela 3.7 mostra os resultados finais experimentais da densidade pelo método de pesagem hidrostática de acordo com a equação 2.9.

Tabela 3.7 - Resultados experimentais da densidade da água

ÁGUA	Densidade (g/cm^3)	Temperatura ($^{\circ}C$)
Método Directo	0,99821	19,970
Método de Substituição W134g	0,99821	19,968
Método de Substituição W133g	0,99821	19,970

Após os resultados, pode-se afirmar que a densidade da água no método directo é a que fica mais próxima da densidade teórica, usando a fórmula Thiesen's (equação 2.20), por apresentar um menor erro como se pode observar na tabela seguinte:

Tabela 3.8 - Comparação da densidade teórica com a experimental à mesma temperatura

ÁGUA	Densidade (g/cm^3) - fórmula Thiesen's	Densidade (g/cm^3) - Pesagem Hidrostática	Erro
Método Directo	0,998210446	0,998210651	-2,05E-07
Método de Substituição W134g	0,998210888	0,998212152	-1,26E-06
Método de Substituição W133g	0,998210353	0,998211801	-1,45E-06

Relativamente à determinação da densidade, utiliza-se o método da pesagem hidrostática, mencionado anteriormente e o densímetro digital. Este último é utilizado como método de comparação com a pesagem hidrostática.

Tabela 3.9 - Comparação da densidade da Água

ÁGUA	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	0,99821	19,970	0,99824	19,998
Método de Substituição W134g	0,99821	19,968		
Método de Substituição W133g	0,99821	19,970		

O resultado da densidade, obtido pela pesagem hidrostática, é bastante satisfatório tendo em conta que, a água, a uma temperatura de 20°C, apresenta uma densidade de 0,99821 g/cm³ [31].

De seguida, é apresentado o gráfico 3.1, no qual se compara a densidade da água dos vários métodos com os resultados de densidade obtidos no densímetro digital.

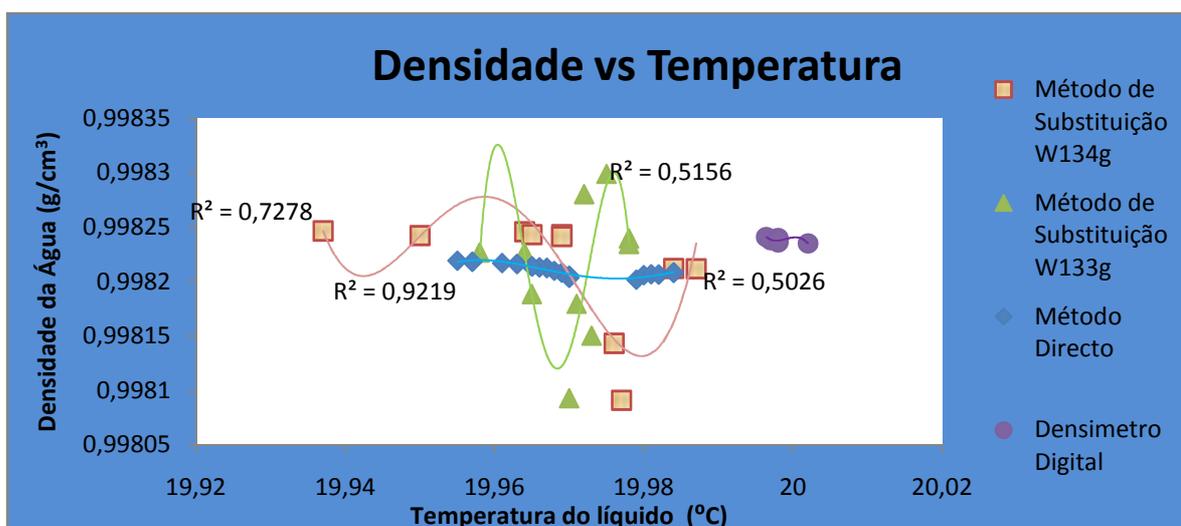


Gráfico 3.1 - Comparação da densidade nos vários métodos de pesagem hidrostática com o densímetro digital

Como se pode observar no gráfico anterior, existe uma maior relação da densidade com a temperatura no método directo, pois R está mais próximo de 1, logo este é o melhor método proposto. De salientar que o densímetro digital é superior ao método de substituição W133g.

O resultado da densidade só está completo com o valor da incerteza e é essa estimativa que vai ser efectuada no capítulo 3.4.

De seguida, são apresentados os resultados finais das densidades do n-nonano, frutose 45%, glucose 26%, etanol 96% e etanol 56%, devido ao cálculo das densidades serem análogas à da água.

3.3.4.2 Densidade do n-nonano

Tabela 3.10 – Comparação da densidade do n-nonano

N-NONANO	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	0,71747	20,008	0,71795	20,001
Método de Substituição w162g	0,71755	19,994		
Método de Substituição w161g	0,71757	19,993		

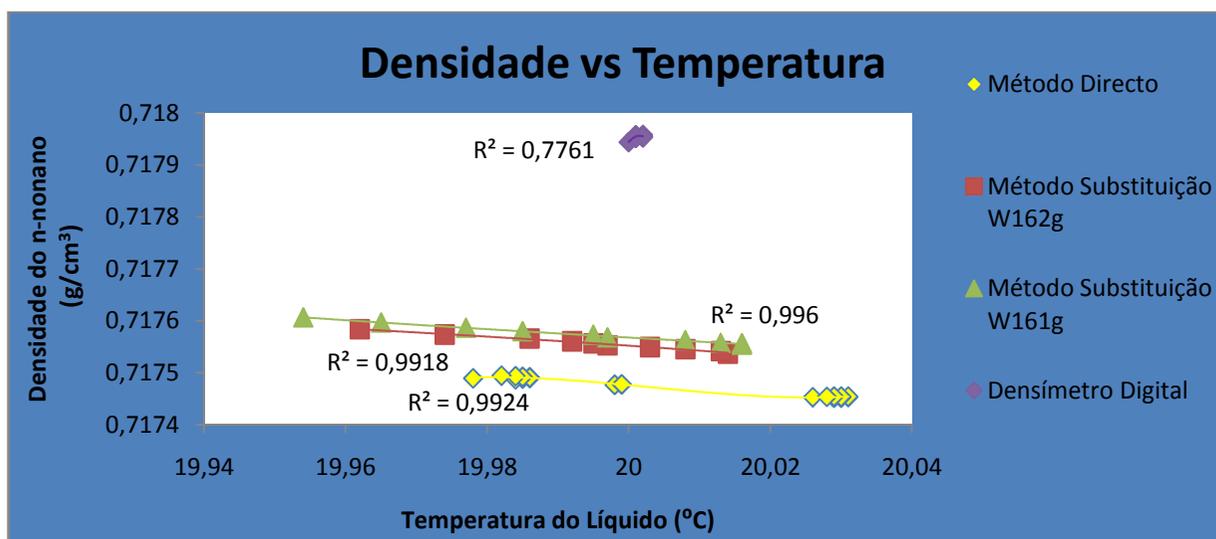


Gráfico 3.2- Densidade versus Temperatura n-nonano

Como se pode constatar no gráfico, existe uma maior relação da densidade com a temperatura no método de substituição W161g, pois R está mais próximo de 1, logo este é o melhor método a adoptar. No gráfico, verifica-se que o densímetro digital é inferior a todos os métodos.

3.3.4.3 Densidade da Frutose 45%

Tabela 3.11 - Comparação da densidade da Frutose 45%

FRUTOSE 45%	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	1,20267	20,013	1,20449	20,002
Método de Substituição w114g	1,20279	20,012		
Método de Substituição w113g	1,20285	20,006		

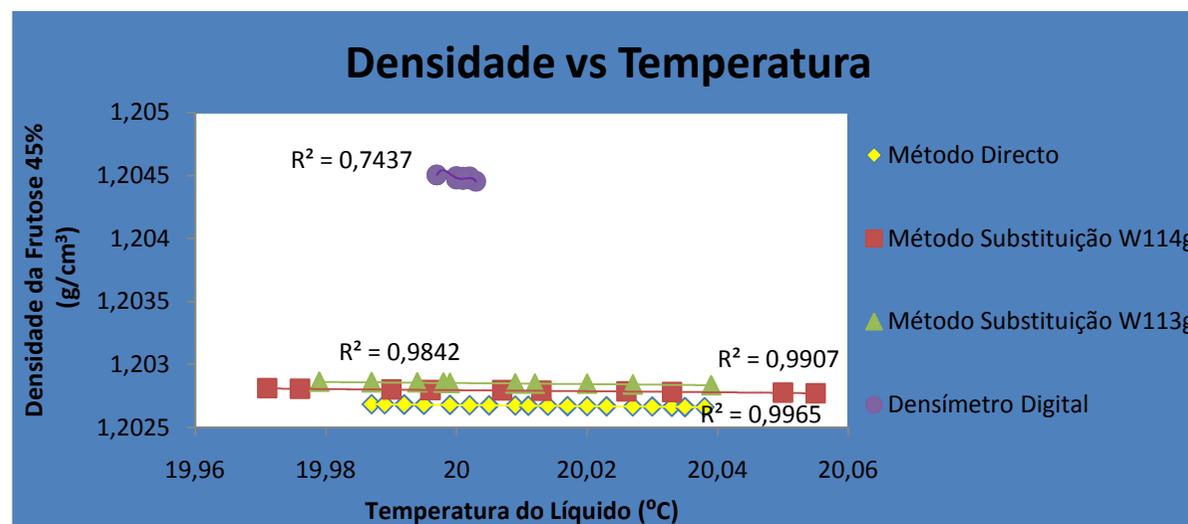


Gráfico 1.3 - Densidade versus Temperatura Frutose 45%

Este gráfico demonstra existir uma maior relação da densidade com a temperatura no método directo, pois R está mais próximo de 1, sendo este o melhor método apresentado. De referir que o densímetro digital é inferior a todos os métodos.

3.3.4.4 Densidade da Glucose 26%

Tabela 3.12 - Comparação da densidade da Glucose 26%

GLUCOSE 26%	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	1,09643	20,050	1,09688	20,002
Método de Substituição w124g	1,09655	20,020		
Método de Substituição w123g	1,09660	19,993		

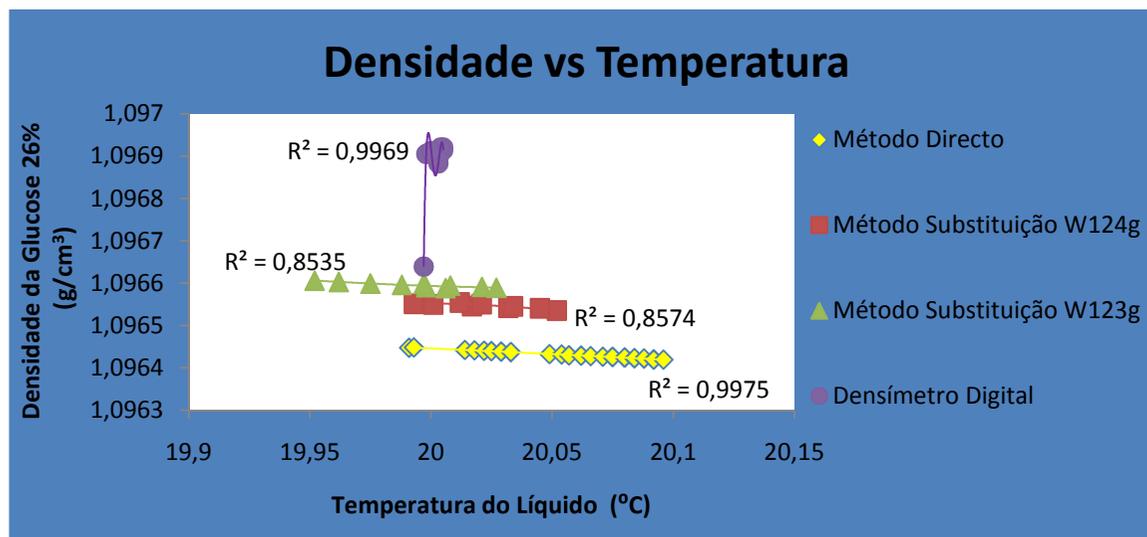


Gráfico 3.4 - Densidade vs Temperatura Glucose 26%

Neste gráfico, observa-se uma maior relação da densidade com a temperatura no método directo, pois R está mais próximo de 1, daí que seja o melhor método proposto. Neste caso, o densímetro digital é superior ao método de substituição.

3.3.4.5 Densidade do Etanol 96%

Tabela 3.13 - Comparação da densidade do Etanol 96%

ETANOL 96%	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	0,80153	19,988	0,80158	20,002
Método de Substituição w154g	0,80164	19,988		
Método de Substituição w153g	0,80170	19,988		

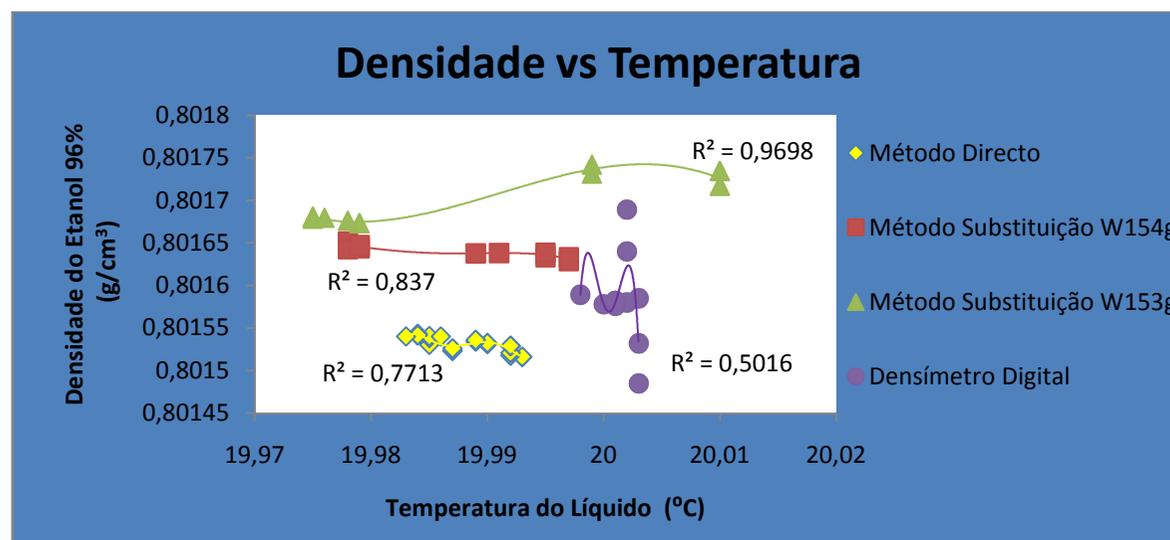


Gráfico 3.5 - Densidade vs Temperatura Etanol 96%

Neste gráfico, existe uma maior relação da densidade com a temperatura no método de substituição W154g, pois R está mais próximo de 1, sendo este o melhor método a adoptar. De salientar que o densímetro digital é inferior a todos os métodos.

3.3.4.6 Densidade do Etanol 56%

Tabela 3.14 - Comparação da densidade do Etanol 56%

ETANOL 56%	Densidade (g/cm ³) - Pesagem Hidrostática	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³) - Densímetro Digital	Temperatura (°C)
Método Directo	0,90024	20,012	0,90057	19,998
Método de Substituição w154g	0,90034	20,009		
Método de Substituição w153g	0,90036	20,012		

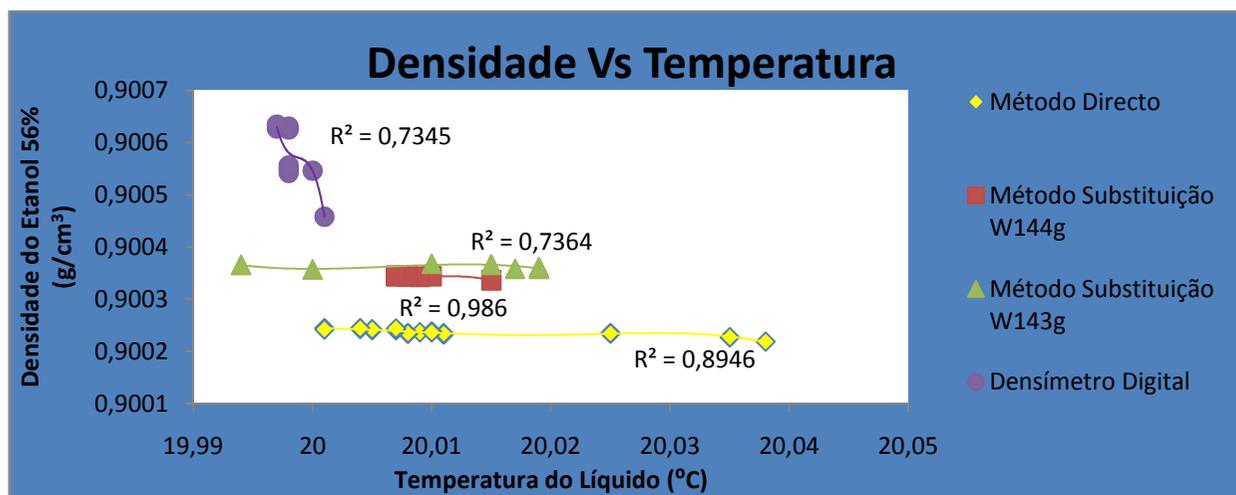


Gráfico 3.6 - Densidade vs Temperatura Etanol 56%

Como se pode verificar, através da análise do gráfico, existe uma maior relação da densidade com a temperatura no método de substituição W144g, pois R está mais próximo de 1, daí que este seja o melhor método apresentado. De destacar que o densímetro digital é inferior a todos os métodos.

3.4 Estimativa da Incerteza da Medição

Como foi mencionado anteriormente, a densidade de líquidos é obtida através da equação 2.9. O valor da densidade é uma função que depende de várias variáveis:

$$\rho = f (m_s, W_{rl}, \rho_{a2}, \rho_w, V(t))$$

Para calcular a incerteza padrão combinada da mensuranda $u_c(y)$, estima-se o valor da raiz quadrada da variância $u^2_c(\rho)$ das grandezas de influência.

$$u^2_c(\rho) = u^2(m_s) \cdot c^2_{ms} + u^2(W_{rl}) \cdot c^2_{Wrl} + u^2(\rho_{a2}) \cdot c^2_{\rho a2} + u^2(\rho_w) \cdot c^2_{\rho w} + u^2(V(t)) \cdot c^2_{V(t)}$$

Equação 3.2

em que $u^2(m_s)$, $u^2(W_{rl})$, $u^2(\rho_{a2})$, $u^2(\rho_w)$, $u^2(V(t))$ são as incertezas padrão das grandezas de entrada, incluindo as contribuições do tipo A e B e c_i são os coeficientes de sensibilidade de cada grandeza, que matematicamente são as respectivas derivadas parciais.

Resumidamente a equação fica:

$$u^2_c(\rho) = \sum_1^5 \frac{\partial \rho}{\partial y_i} \cdot u^2(y_i) \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo:

$u^2(y_i)$ - incerteza padrão da mensuranda;

$\frac{\partial \rho}{\partial y_i}$ - coeficiente de sensibilidade (derivada parcial).

3.4.1 Componentes das Incertezas das Medições

Para uma melhor identificação das fontes de incertezas de medição, $u(x_i)$, que fazem parte da medição da densidade do líquido, efectua-se um Diagrama do Balanço de Incertezas (Diagrama de Ishikawa) como mostra a figura:

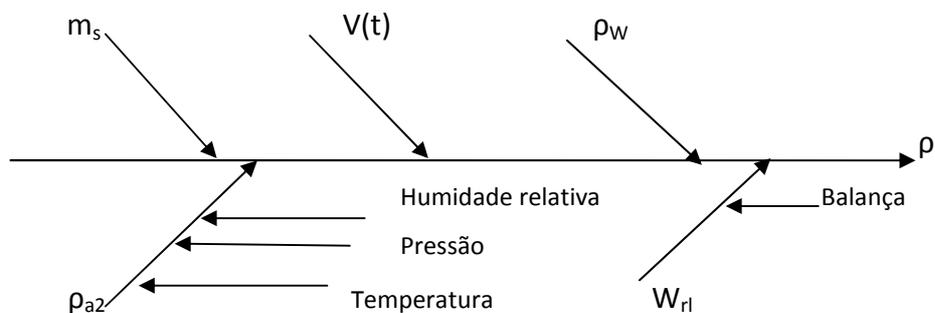


Figura 3.11 – Diagrama do Balanço de Incertezas da Densidade

Nas tabelas seguintes é apresentado o tipo de incerteza de cada fonte e a sua incerteza padrão $u(x_i)$ para o cálculo da densidade da água:

Tabela 3.15- Incerteza padrão de cada fonte no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ\text{C}$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,68709	normal	1,11113E-04
$u(\rho_a)$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00122	normal	5,00147E-04
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05

Tabela 3.16 - Incerteza padrão de cada fonte no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01454	normal	3,90771E-02
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ\text{C}$	cm^3	A+B	100,51828	normal	1,80851E-02
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,69632	normal	1,69475E-03
$u(\rho_a)$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00122	normal	4,88543E-04
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05

Tabela 3.17 - Incerteza padrão de cada fonte no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01458	normal	3,90756E-02
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ\text{C}$	cm^3	A+B	100,51550	normal	1,80323E-02
$u(W_r)$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,69915	normal	1,95314E-03
$u(\rho_a)$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00122	normal	4,78003E-04
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05

Os valores das incertezas padrão $u(x_i)$ foram obtidos através das seguintes apreciações:

- A repetibilidade das medições da massa padrão de referência no líquido e no ar é considerada uma incerteza Tipo A, obtida através do cálculo do desvio padrão da média das medições como também o volume da esfera e a sua massa. No resultado do volume e da massa da esfera é também considerado, para o cálculo da incerteza padrão $u(x_i)$, outras fontes de incerteza como se constata nos seguintes diagramas:

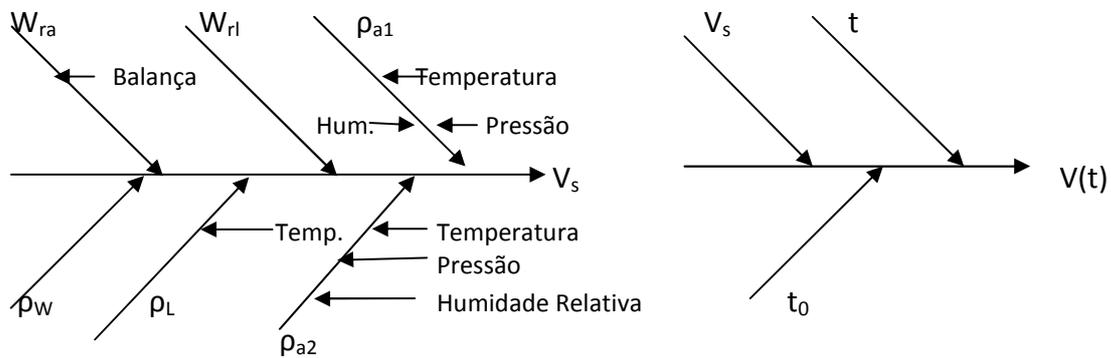


Figura 3.12 – Diagrama do Balanço de Incertezas do Volume da Esfera

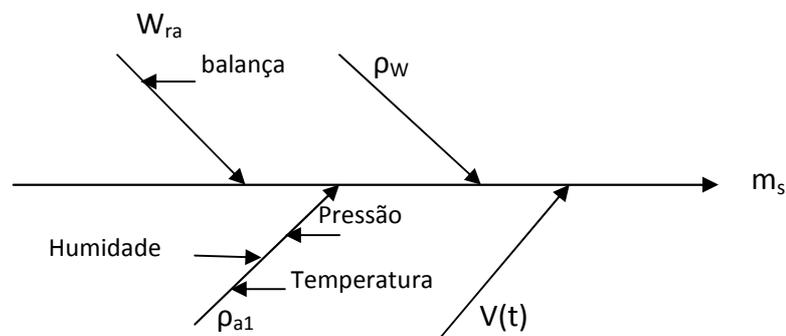


Figura 3.13 – Diagrama do Balanço de Incertezas da Massa da esfera

$$u(V(t)) = u(t) + u(t_0) + u(V_s) \quad \text{Equação 3.4}$$

$$u(m_s) = u(W_{ra}) + u(\rho_{a1}) + u(\rho_w) + u(V(t)) \quad \text{Equação 3.5}$$

- A incerteza padrão associada à densidade das massas da balança é do Tipo B com uma distribuição de probabilidade rectangular, que é obtida através da equação $u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$, em que a é a distância entre duas divisões de escala. Neste caso, a corresponde à tolerância da balança analítica que é igual a 5×10^{-5} g.

- A incerteza associada à densidade do ar é estimada em função da equação 2.12. Para calcular a incerteza padrão $u(x_i)$ aplica-se a equação 3.6 em que o $u_{\text{calibração}}$ (incerteza expandida) vem referenciado nos certificados de calibração do aparelho medidor da temperatura e humidade e do barómetro.

$$u(x_i) = \frac{u_{\text{calibração}}}{k} \quad \text{Equação 3.6}$$

Para determinar a incerteza combinada $u_c(\rho)$, é necessário determinar os coeficientes de sensibilidade, que consiste na determinação das derivadas parciais de cada fonte de incerteza. De seguida, apresenta-se as derivadas parciais de cada contribuição:

$$\rho = \frac{m_s - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}\right)}{V(t)} \quad \text{Equação 2.9}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial m_s} = \frac{1}{V(t)} \quad \text{Equação 3.7}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial V(t)} = \frac{-m_s}{V(t)^2} + \frac{W_{rl} - W_{rl} * \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}}{V(t)^2} \quad \text{Equação 3.8}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial W_{rl}} = -\frac{1}{V(t)} + \frac{\rho_{a2}}{V(t)} = -\frac{1}{V(t)} + \frac{\rho_{a2}}{V(t) * \rho_w} \quad \text{Equação 3.9}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho_{a2}} = \frac{W_{rl}}{V(t)} = \frac{W_{rl}}{V(t) * \rho_w} \quad \text{Equação 3.10}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho_w} = \frac{-W_{rl} * \rho_{a2}}{\rho_w^2} = -\frac{W_{rl} * \rho_{a2}}{V(t) * \rho_w^2}$$

Equação 3.11

A tabela seguinte apresenta os valores dos coeficientes de sensibilidade para cada valor de referência.

Tabela 3.18 - Coeficientes de Sensibilidade da densidade da água

Componente da Incerteza padrão, u(xi)	Unidades	Coeficiente de Sensibilidade		
		Método Directo	Método de Substituição W134g	Método de Substituição W133g
u (m _s)	g	9,94753E-03	9,94844E-03	9,94871E-03
u (V(t))	cm ³	-9,92973E-03	-9,93065E-03	-9,93092E-03
u (W _{rl})	g	-9,94601E-03	-9,94692E-03	-9,94720E-03
u (ρ _{a2})	g/cm ³	1,66232E-01	1,66259E-01	1,66267E-01
u (ρ _w)	g/cm ³	-2,52911E-05	-2,53104E-05	-2,52864E-05

Após se conhecerem os coeficientes de sensibilidade, o próximo passo será calcular a incerteza combinada.

Para calcular a incerteza combinada, é preciso primeiro saber os graus de liberdade que são calculados através da fórmula de Welch – Satherwaite (Equação 2.34). O número de graus de liberdade associado às componentes de incerteza Tipo A ou Tipo B, e com distribuição normal, é dado por $\nu_i = n-1$. O número de graus de liberdade com incerteza do Tipo B, com uma distribuição rectangular, tende para infinito. Deste modo, há uma margem muito pequena (menor que 5%) da probabilidade da grandeza estar fora dos limites de confiança.

As tabelas seguintes indicam os valores da incerteza combinada e expandida do líquido em estudo. No Anexo B, está explícito as derivadas parciais que são necessárias para realizar o balanço de incertezas.

Tabela 3. 19 – Incerteza expandida da densidade da água no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm ³	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-9,92973E-03	-1,79673E-04	19	3,22824E-08
$u(W_{ri})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,68709	normal	1,11113E-04	-9,94601E-03	-1,10513E-06	19	1,22132E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm ³	B	0,00122	normal	5,00147E-04	1,66232E-01	8,31404E-05	50	6,91233E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm ³	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,52911E-05	-7,30091E-10	50	5,33032E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,36278E-04	28,80	2,09	9,13566E-04

Tabela 3.20 – Incerteza expandida da densidade da água no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01454	normal	3,90771E-02	9,94844E-03	3,88756E-04	9	1,51131E-07
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm ³	A+B	100,51828	normal	1,80851E-02	-9,93065E-03	-1,79597E-04	9	3,22551E-08
$u(W_{ri})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,69632	normal	1,69475E-03	-9,94692E-03	-1,68576E-05	9	2,84177E-10
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm ³	B	0,00122	normal	4,88543E-04	1,66259E-01	8,12245E-05	50	6,59742E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm ³	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,53104E-05	-7,30649E-10	50	5,33848E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,36197E-04	13,64	2,20	9,59634E-04

Tabela 3.21 – Incerteza expandida da densidade da água no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01458	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(V(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm ³	A+B	100,51550	normal	1,80323E-02	-9,93092E-03	-1,79078E-04	9	3,20688E-08
$u(W_{ri})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	133,69915	normal	1,95314E-03	-9,94720E-03	-1,94283E-05	9	3,77459E-10
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm ³	B	0,00122	normal	4,78003E-04	1,66267E-01	7,94760E-05	50	6,31644E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm ³	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,52864E-05	-7,29957E-10	50	5,32837E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,35764E-04	13,59	2,20	9,58682E-04

Resumidamente, apresentam-se na tabela seguinte os resultados da densidade da água com a respectiva incerteza.

Tabela 3.22 - Resumo da incerteza da densidade da água

ÁGUA	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)	Incerteza Expandida, U (g/cm³)
Método Directo	19,970	0,99821	9,13566E-04
Método de Substituição W134g	19,968	0,99821	9,59634E-04
Método de Substituição W133g	19,970	0,99821	9,58682E-04

Como se pode observar, o método directo tem uma incerteza expandida inferior ao método de substituição.

De seguida, apresenta-se a tabela com a incerteza da densidade do n-nonano, da frutose 45%, da glucose 26%, do etanol 96% e do etanol 56% cujo balanço das incertezas é idêntico ao balanço da densidade da água. No anexo B apresentam-se os balanços de incerteza da densidade de cada líquido.

Tabela 3.23 - Resumo da incerteza expandida

Líquido	Método	Densidade, ρ (g/cm³)	Temperatura (°C)	Incerteza Combinada	Incerteza Expandida
N-NONANO	Método Directo	0,71747	20,008	4,21927E-04	8,88579E-04
	Método de Substituição W162g	0,71756	19,994	4,21438E-04	9,39807E-04
	Método de Substituição W161g	0,71757	19,993	4,21266E-04	9,39423E-04
FRUTOSE 45%	Método Directo	1,20267	20,013	4,51914E-04	9,40886E-04
	Método de Substituição W114g	1,20279	20,012	4,52046E-04	9,87720E-04
	Método de Substituição W113g	1,20285	20,006	4,51860E-04	9,87314E-04
GLUCOSE 26%	Método Directo	1,09643	20,050	4,45152E-04	9,28587E-04
	Método de Substituição W124g	1,09655	20,020	4,46028E-04	9,74571E-04
	Método de Substituição W123g	1,09660	19,993	4,45221E-04	9,72808E-04
ETANOL 96%	Método Directo	0,80153	19,988	4,28953E-04	8,99944E-04
	Método de Substituição W154g	0,80164	19,988	4,29133E-04	9,50529E-04
	Método de Substituição W153g	0,80170	19,988	4,29352E-04	9,51016E-04
ETANOL 56%	Método Directo	0,90024	20,012	4,30765E-04	9,03745E-04
	Método de Substituição W144g	0,90034	20,009	4,35021E-04	9,57047E-04
	Método de Substituição W143g	0,90036	20,012	4,32691E-04	9,51920E-04

Em todos os ensaios, o método directo é o que apresenta menor incerteza expandida. Quanto menor é a incerteza, melhor o método proposto, logo o método directo é o mais indicado para determinar a densidade do líquido.

3.5 Desenho de Experiências

O Desenho de Experiências é muito importante para determinar quais os parâmetros significativos e o efeito destes nas características do produto.

A técnica que se utiliza quando um determinado material é produzido por vários métodos e o investigador pretende saber as diferenças entre esses métodos é a chamada “Análise de Variância”. O termo ANOVA resulta do facto da variabilidade total ser repartida pelos diversos componentes.

3.5.1 Análise de Variância

Na análise de variância, utilizam-se os parâmetros K , que representa o número de ensaios e J , o número de repetições em cada ensaio.

Tabela 3.24 - K , J para cada método

	K	J
M.Directo	10	2
M.Substituição n g	5	2
M.Substituição $(n-1)g$	5	2

A análise de variância é apresentada nas tabelas seguintes, para os vários métodos de pesagem hidrostática, com os respectivos balanços de incertezas para cada líquido em estudo, de acordo com as equações apresentadas no capítulo 2.8.1.

Nestas tabelas, pode-se observar que a incerteza expandida determinada pelo método da Análise de Variância (ANOVA) é menor do que a incerteza determinada pelo balanço de incertezas demonstrado nas tabelas 3.22 e 3.23. Tal deve-se ao facto de haver uma maior consideração de variáveis no balanço de incertezas do que na ANOVA, que só estuda a variabilidade “Entre Ensaios” e “Em cada Ensaio”. No balanço existe maior complexidade, como se pode observar num Diagrama de Ishikawa, para determinar a incerteza, devido a contabilizar todos os parâmetros da densidade e dos instrumentos que se utiliza para a sua determinação. De referir que, a experiência do operador também influencia o resultado da incerteza.

Todos os parâmetros para a determinação da ANOVA encontram-se no anexo C.

3.5.1.1 ANOVA - ÁGUA

Tabela 3.25 - ANOVA – ÁGUA no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	4,60469E-10	5,11633E-11	9,98740E-06
Erro (E)	10	1,28916E-11	1,28916E-12	1,28916E-12
Total	19	4,73361E-10	2,69280E-12	

Tabela 3.26 – Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	2,49371E-11	5,12115E-06	9,45	2,33	1,19323E-05
Erro (E)	A	1,28916E-12				

Tabela 3.27 - ANOVA – ÁGUA no método de substituição W134g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	2,40898E-08	6,02246E-09	1,07189E-04
Erro (E)	5	1,38843E-09	2,77686E-10	2,77686E-10
Total	9	2,54783E-08	6,69162E-10	

Tabela 3.28 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W134g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	2,87239E-09	5,61255E-05	4,37	2,87	1,61080E-04
Erro (E)	A	2,77686E-10				

Tabela 3.29 - ANOVA – ÁGUA no método de substituição W133g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	3,21146E-08	8,02865E-09	1,23731E-04
Erro (E)	5	1,86955E-09	3,73910E-10	3,73910E-10
Total	9	3,39841E-08	8,92072E-10	

Tabela 3.30 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W133g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	3,82737E-09	6,48173E-05	4,37	2,87	1,86026E-04
Erro (E)	A	3,73910E-10				

3.5.1.2 N-NONANO

Tabela 3.31 - ANOVA – n-nonano no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	6,35126E-09	7,05695E-10	3,7551E-05
Erro (E)	10	6,56675E-12	6,56675E-13	6,56675E-13
Total	19	6,35783E-09	3,71419E-11	

Tabela 3.32 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	3,52519E-10	1,8793E-05	10,02	2,28	4,2848E-05
Erro (E)	A	6,56675E-13				

Tabela 3.33 - ANOVA – n-nonano no método de substituição W162g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	7,5836E-08	1,8959E-08	1,94577E-04
Erro (E)	5	1,44956E-10	2,89911E-11	2,89911E-11
Total	9	7,5981E-08	2,10656E-09	

Tabela 3.34 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W162g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	9,46501E-09	9,74371E-05	10,03	13,97	1,36120E-03
Erro (E)	A	2,89911E-11				

Tabela 3.35 - ANOVA – n-nonano no método de substituição W161g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	9,01972E-08	2,25493E-08	2,12266E-04
Erro (E)	5	1,04427E-10	2,08854E-11	2,08854E-11
Total	9	9,03017E-08	2,50548E-09	

Tabela 3.36 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W161g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	1,12642E-08	1,06231E-04	10,02	13,97	1,48405E-03
Erro (E)	A	2,08854E-11				

3.5.1.3 FRUTOSE 45%

Tabela 3.37 ANOVA – frutose 45% no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	1,18053E-09	1,31170E-10	1,61586E-05
Erro (E)	10	6,20326E-12	6,20326E-13	6,20326E-13
Total	19	1,18673E-09	6,90367E-12	

Tabela 3.38 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	6,52747E-11	8,11757E-06	10,09	2,28	1,85081E-05
Erro (E)	A	6,20326E-13				

Tabela 3.39 - ANOVA – frutose 45% no método de substituição W114g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	1,42966E-07	3,57416E-08	2,67321E-04
Erro (E)	5	5,64016E-11	1,12803E-11	1,12803E-11
Total	9	1,43023E-07	3,97129E-09	

Tabela 3.40 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W114g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	1,78652E-08	1,33703E-04	10,01	2,28	3,04842E-04
Erro (E)	A	1,12803E-11				

Tabela 3.41 - ANOVA – frutose 45% no método de substituição W113g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	2,46623E-07	6,16558E-08	3,51124E-04
Erro (E)	5	5,88656E-11	1,17731E-11	1,17731E-11
Total	9	2,46682E-07	6,85064E-09	

Tabela 3.42 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W113g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	3,08220E-08	1,75595E-04	10,00	2,28	4,00358E-04
Erro (E)	A	1,17731E-11				

3.5.1.4 GLUCOSE 26%

Tabela 3.43 - ANOVA – glucose 26% no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	1,53496E-09	1,70551E-10	1,84426E-05
Erro (E)	10	4,85964E-12	4,85964E-13	4,85964E-13
Total	19	1,53982E-09	8,97636E-12	

Tabela 3.44 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	8,50325E-11	9,24762E-06	10,06	2,28	2,10846E-05
Erro (E)	A	4,85964E-13				

Tabela 3.45 - ANOVA – glucose 26% no método de substituição W124g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	1,31783E-07	3,29457E-08	2,56656E-04
Erro (E)	5	4,76302E-11	9,52603E-12	9,52603E-12
Total	9	1,31831E-07	3,66064E-09	

Tabela 3.46- Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W124g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	1,64681E-08	1,28365E-04	10,01	2,28	2,92673E-04
Erro (E)	A	9,52603E-12				

Tabela 3.47 - ANOVA – glucose 26% no método de substituição W123g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	2,18468E-07	5,46170E-08	3,30491E-04
Erro (E)	5	2,39010E-11	4,78021E-12	4,78021E-12
Total	9	2,18492E-07	6,06855E-09	

Tabela 3.48 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W123g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	2,73061E-08	1,65260E-04	10,00	2,28	3,76793E-04
Erro (E)	A	4,78021E-12				

3.5.1.5 ETANOL 96%

Tabela 3.49 - ANOVA – etanol 96% no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	1,41524E-09	1,57249E-10	1,76416E-05
Erro (E)	10	1,63649E-11	1,63649E-12	1,63649E-12
Total	19	1,43161E-09	8,27628E-12	

Tabela 3.50 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	7,78064E-11	8,91308E-06	10,21	2,28	2,03218E-05
Erro (E)	A	1,63649E-12				

Tabela 3.51 - ANOVA – etanol 96% no método de substituição W154g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	1,18481E-07	2,96203E-08	2,43334E-04
Erro (E)	5	7,27761E-11	1,45552E-11	1,45552E-11
Total	9	1,18554E-07	3,29114E-09	

Tabela 3.52 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W154g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	1,48029E-08	1,21727E-04	10,01	2,28	2,77537E-04
Erro (E)	A	1,45552E-11				

Tabela 3.53 - ANOVA – etanol 96% no método de substituição W153g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	2,50895E-07	6,27239E-08	3,54066E-04
Erro (E)	5	2,13363E-10	4,26726E-11	4,26726E-11
Total	9	2,51109E-07	6,96932E-09	

Tabela 3.54 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W153g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	3,13406E-08	1,77153E-04	10,01	2,28	4,03909E-04
Erro (E)	A	4,26726E-11				

3.5.1.6 ETANOL 56%

Tabela 3.55 - ANOVA – etanol 56% no método directo

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	9	7,09390E-10	7,88211E-11	1,21523E-05
Erro (E)	10	4,98187E-11	4,98187E-12	4,98187E-12
Total	19	7,59209E-10	4,14848E-12	

Tabela 3.56 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método directo

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	3,69196E-11	6,47314E-06	11,26	2,26	1,46293E-05
Erro (E)	A	4,98187E-12				

Tabela 3.57 - ANOVA – etanol 56% no método de substituição W134g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	1,12939E-07	2,82346E-08	2,37607E-04
Erro (E)	5	3,07420E-11	6,14839E-12	6,14839E-12
Total	9	1,12969E-07	3,13718E-09	

Tabela 3.58 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W134g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	1,41142E-08	1,18829E-04	10,00	2,28	2,70931E-04
Erro (E)	A	6,14839E-12				

Tabela 3.59 - ANOVA – etanol 56% no método de substituição W133g

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados, SS	Média dos Quadrados, Ms	Valor Esperado da média dos quadrados
Ensaio (D)	4	1,90902E-05	4,77256E-06	3,08948E-03
Erro (E)	5	5,67507E-10	1,13501E-10	1,13501E-10
Total	9	1,90908E-05	5,30284E-07	

Tabela 3.60 - Balanço de Incertezas para os componentes avaliados pelo Tipo A no método de substituição W133g

Fonte	Tipo	Variância	Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
Ensaio (D)	A	2,38622E-06	1,54478E-03	10,00	2,28	3,52209E-03
Erro (E)	A	1,13501E-10				

As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo seguinte, que finaliza esta dissertação.



CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 Conclusões

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões retiradas desta dissertação. A tabela seguinte compara a incerteza da densidade do líquido com os vários métodos de pesagem.

Tabela 4.1 – Comparação da incerteza expandida da densidade do líquido

Líquido	Método	Densidade, ρ (g/cm ³)	Temperatura (°C)	Incerteza Combinada	Incerteza Expandida
ÁGUA	Método Directo	0,99821	19,970	4,36E-04	9,13E-04
	Método de Substituição W134g	0,99821	19,968	4,36E-04	9,59E-04
	Método de Substituição W133g	0,99821	19,970	4,35E-04	9,59E-04
N-NONANO	Método Directo	0,71747	20,008	4,22E-04	8,88E-04
	Método de Substituição W162g	0,71756	19,994	4,21E-04	9,40E-04
	Método de Substituição W161g	0,71757	19,993	4,21E-04	9,39E-04
FRUTOSE 45%	Método Directo	1,20267	20,013	4,52E-04	9,41E-04
	Método de Substituição W114g	1,20279	20,012	4,52E-04	9,87E-04
	Método de Substituição W113g	1,20285	20,006	4,52E-04	9,87E-04
GLUCOSE 26%	Método Directo	1,09643	20,050	4,45E-04	9,28E-04
	Método de Substituição W124g	1,09655	20,020	4,46E-04	9,74E-04
	Método de Substituição W123g	1,09660	19,993	4,45E-04	9,73E-04
ETANOL 96%	Método Directo	0,80153	19,988	4,29E-04	9,00E-04
	Método de Substituição W154g	0,80164	19,988	4,29E-04	9,50E-04
	Método de Substituição W153g	0,80170	19,988	4,29E-04	9,51E-04
ETANOL 56%	Método Directo	0,90024	20,012	4,31E-04	9,04E-04
	Método de Substituição W144g	0,90034	20,009	4,35E-04	9,57E-04
	Método de Substituição W143g	0,90036	20,012	4,33E-04	9,52E-04

Nesta tabela, constata-se que a densidade do n-nonano foi a que obteve menor incerteza. Daí que haja a necessidade de trabalhar com fluidos que sejam mais estáveis e que tenham menor tensão superficial para que tal aconteça.

O método directo é o método mais eficaz para determinar a densidade do líquido, visto apresentar sempre uma menor incerteza. Tal deve-se ao facto de não contabilizar as massas de referência padrão na balança já que cada uma delas tem uma incerteza associada. Por esta razão, era de prever que o método de substituição seria o que iria apresentar maior incerteza.

Na tabela, observa-se uma incerteza, aproximadamente de 9×10^{-4} . Uma diminuição desta incerteza é possível somente com o melhoramento do processo primário da medição da densidade de líquidos.

4.1.1 Análise do Balanço de Incertezas

De destacar que o cálculo de incerteza de medição não serve somente para a validação de um ensaio, mas também para a melhoria deste, considerando que quando se calcula a sua incerteza, sabe-se qual a grandeza que tem uma maior influência no resultado.

A análise quantitativa das fontes de incerteza permite concluir que a massa da esfera é o parâmetro que mais contribui na determinação da incerteza da densidade do líquido, como se pode observar através dos gráficos seguintes. Logo, é necessário reduzir cada vez mais a incerteza deste parâmetro. A incerteza padrão da massa da esfera de silicone é estimada em função da incerteza combinada dos parâmetros dela associada (figura 3.13). Como sugestão de melhoria, propõe-se a calibração dos equipamentos utilizados ou a aquisição de um novo padrão sólido de referência, cujas características metroológicas permitam a redução da incerteza da calibração. Também se deve ter um maior cuidado na execução do ensaio.

É necessário que todo o equipamento com que se trabalha tenha uma boa exactidão, razão pelo qual se trabalha com padrões sólidos de densidade. Deve-se escolher um banho termoestático que garanta uma temperatura estável ao líquido em estudo e

também balanças com resolução e repetibilidade que garantam uma incerteza mínima na pesagem.

É importante salientar que qualquer instabilidade nalguma condição de pesagem gera uma incerteza em si, gera uma instabilidade nas leituras da balança, aumentando conseqüentemente a incerteza, devido à balança.

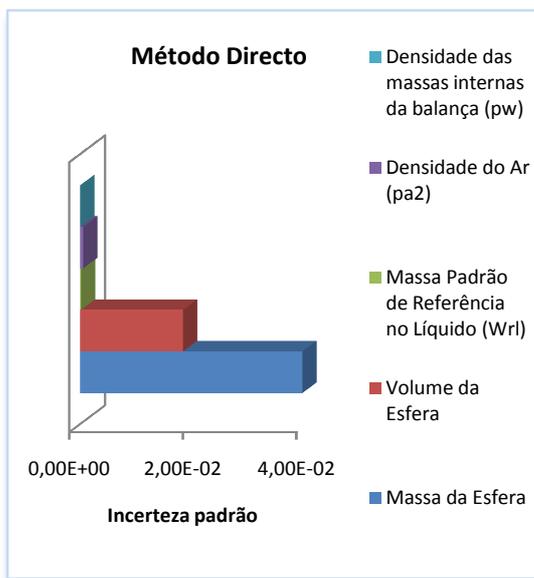


Gráfico 4.1 – Incerteza Padrão da densidade da água no método directo

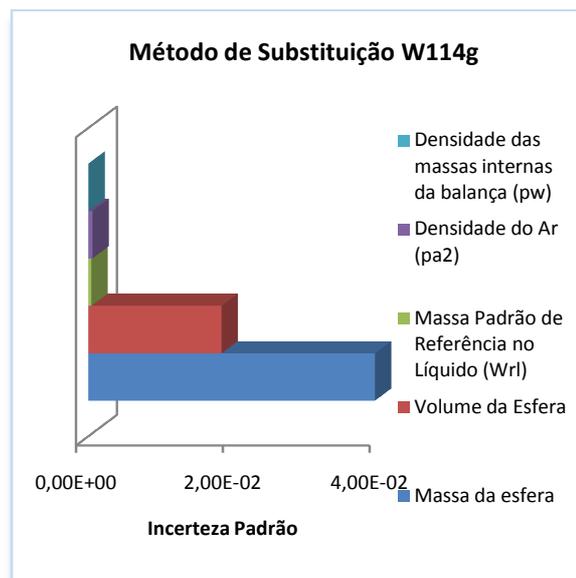


Gráfico 4.2– Incerteza Padrão da densidade da água no m.substituição W134g

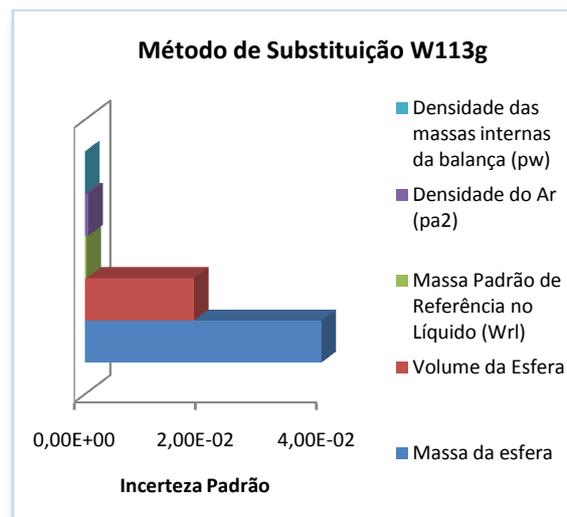


Gráfico 4.3 - Incerteza Padrão da densidade da água no m.substituição W133g

No anexo D, pode-se observar os gráficos dos outros líquidos em estudo. Em todos, verifica-se que a massa da esfera é o parâmetro que mais contribui na determinação da incerteza da densidade do líquido.

Sendo o coeficiente de sensibilidade um parâmetro que permite quantificar a forma como a grandeza de saída é influenciada pela grandeza de entrada, conclui-se que a fonte de incerteza que apresenta uma maior contribuição para influenciar o valor da mensuranda é a densidade do ar durante a pesagem no líquido (ρ_{a2}), como se observa no gráfico seguinte. Para diminuir essa incerteza, deve-se efectuar calibrações periódicas a todos os equipamentos envolvidos na medição da densidade do ar.

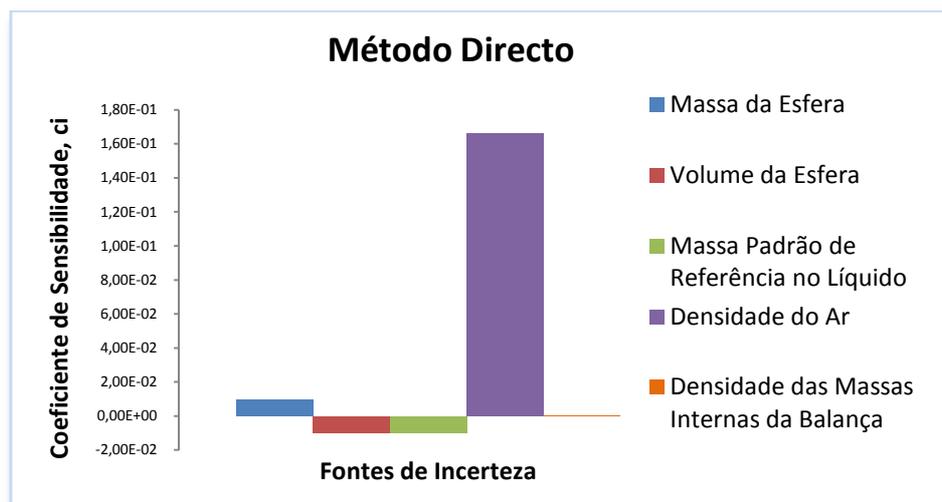


Gráfico 4.4 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da água

Como se pode verificar, através da análise do gráfico, a fonte de incerteza com menor coeficiente de sensibilidade é a densidade das massas internas da balança. Não se apresenta os gráficos para o método de substituição, devido a serem análogos ao método directo, pois os coeficientes de sensibilidade não variam significativamente. No anexo D, apresentam-se os gráficos para os outros líquidos em estudo. Em todos, a fonte de incerteza com maior coeficiente de sensibilidade é idêntica à da densidade da água.

4.1.2 Análise relativa à ANOVA

A utilização do Desenho de Experiências permitiu identificar os factores que mais contribuem para a incerteza da densidade do líquido.

Tabela 4.2 -Resumo dos factores e das incertezas

Líquido	Método	Variância - factor "Entre Ensaios"	Variância - factor "Em cada Ensaio"	Incerteza Expandida
ÁGUA	Método Directo	2,49371E-11	1,28916E-12	1,19323E-05
	Método de Substituição W134g	2,87239E-09	2,77686E-10	1,61080E-04
	Método de Substituição W133g	3,82737E-09	3,73910E-10	1,86026E-04
N-NONANO	Método Directo	3,52519E-10	6,56675E-13	4,28480E-05
	Método de Substituição W162g	9,46501E-09	2,89911E-11	1,36120E-03
	Método de Substituição W161g	1,12642E-08	2,08854E-11	1,48405E-03
FRUTOSE 45%	Método Directo	6,52747E-11	6,20326E-13	1,85081E-05
	Método de Substituição W114g	1,78652E-08	1,12803E-11	3,04842E-04
	Método de Substituição W113g	3,08220E-08	1,17731E-11	4,00358E-04
GLUCOSE 26%	Método Directo	8,50325E-11	4,85964E-13	2,10846E-05
	Método de Substituição W124g	1,64681E-08	9,52603E-12	2,92673E-04
	Método de Substituição W123g	2,73061E-08	4,78021E-12	3,76793E-04
ETANOL 96%	Método Directo	7,78064E-11	1,63649E-12	2,03218E-05
	Método de Substituição W154g	1,48029E-08	1,45552E-11	2,77537E-04
	Método de Substituição W153g	3,13406E-08	4,26726E-11	4,03909E-04
ETANOL 56%	Método Directo	3,69196E-11	4,98187E-12	1,46293E-05
	Método de Substituição W144g	1,41142E-08	6,14839E-12	2,70931E-04
	Método de Substituição W143g	2,38622E-06	1,13501E-10	3,52209E-03

Nesta tabela, verifica-se que o factor que mais contribui para a incerteza da densidade do líquido foi “Entre Ensaios”, pois apresenta uma maior variância. Conclui-se que as amostras líquidas em estudo são homogéneas e estáveis devido a apresentarem uma incerteza pequena. Confirma-se, que o método directo é o método de pesagem a utilizar, pois através desta metodologia, também apresenta uma incerteza menor do que o método de substituição.

4.2 Propostas de Desenvolvimento e Investigação

A medição da densidade de líquidos por um método absoluto, é uma metodologia recomendada pelos metrologistas que investigam este domínio de desenvolvimento. Esta metodologia baseia-se na determinação da densidade do líquido através da massa e do volume de um sólido padrão, por pesagem hidrostática. A densidade dos líquidos que podem ser certificados por esta metodologia depende do volume e da densidade da massa padrão, sendo importante a definição do padrão sólido. Para dar continuidade a novos materiais de referência deve-se adoptar os estudos de incerteza M.R (ISO-REMCO) aos cálculos e aos resultados da densidade.

Como se demonstrou no cálculo da incerteza, a densidade do ar influencia a incerteza padrão da massa da esfera. O Comité Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) apresentou recentemente uma nova fórmula para determinar a densidade do ar. É um desafio considerar uma nova abordagem à determinação da densidade absoluta do líquido com a recente equação CIPM, comparando qual das equações poderia influenciar menos a incerteza do resultado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] – Davis, R.S. (2003), “The SI unit of mass”, *Metrologia* Vol. 40, pp. 229-305;
- [2] – BIPM (1998), *The International System of Units (SI)*, 7ª edição, Sèvres: BIPM;
- [3] - <http://www.if.usp.br/bifusp/bifold/bif0615.shtml>;
- [4] - http://www.inmetro.gov.br/consumidor/Resumo_SI.pdf;
- [5] - http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/hi/HIDROSTATICA_DENSIDADE.htm;
- [6] – Kochsiek, M. & Glaser, M. (2000), *Comprehensive Mass Metrology*, WILEY-VCH;
- [7] - <http://pt.wikipedia.org/>;
- [8] – Becerra, L.O. & Hernandez, I. (2006), “Evaluation of the air density uncertainty: the effect of the correlation of input quantities and higher order terms in the Taylor series expansion”, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. 2545-2550;
- [9] - 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*, Vol. 38, pp. 301-309;
- [10] - Fujii, K. (2004), “Present state of the solid and liquid density standards”, *Metrologia*, Vol. 41, pp. S1-S15;
- [11] – www.scescape.net;
- [12] – Instituto Português da Qualidade (1996), *Vocabulário Internacional de Metrologia, Termos Fundamentais e Gerais*, 2ª edição, Monte da Caparica, IPQ;
- [13] – Spieweck, F., Bettin, H. (1992), “Review: Solid and Liquid Density Determination”, *Technisches Messen*, Vol. 7, pp.237-244;
- [14] - OIML R 111-1, (2004), *Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3*, International Organization of Legal Metrology (OIML);

- [15] – Becerra, L.O. (1997), “Trazabilidad en la Calibration de Densidad”, Ing. Félix Pezet Sandoval, Centro Nacional de Metrologia, Division de Metrologia de Massa;
- [16] – Preben, H. (2003), *Metrology – In Short 2nd edition*, December 2003, EUROMET, pp. 8-10;
- [17] – Jones, F.E. & Schoonover, R.M. (2002), *Handbook of Mass Measurement*, CRC Press, USA;
- [18] – ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML, (1995), *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*, Corrected and Reprinted, 1995, ISO, Geneva;
- [19]- EURACHEM/CITAC Guide (2000), *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*, 2^aed;
- [20] – Instituto Português da Qualidade (1998), *Guia para a expressão da Incerteza de Medição nos Laboratórios de Calibração*, 2^a edição, Monte da Caparica, IPQ;
- [21] – Fujii, K. (2006) “Precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing”, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. 2551-2559;
- [22] – Wagner, W. & Kleinrahm, R. (2004) “Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density”, *Metrologia*, Vol. 41, pp. S24–S39;
- [23] – Pereira, Z. L. (1997/98), *Planeamento e Controlo da Qualidade*, GDEI, FCT-UNL;
- [24] - ISO/TS 21749 (2005), *Measurement uncertainty for metrological applications — Repeated measurements and nested experiments*, 1^a ed., ISO, Geneva;
- [25] – Becerra, L.O & González, M. (2003) “Estimación de la Incertidumbre en la determinación de la densidad del Aire”, CENAM, Abril 2003;
- [26] – Lorefice, S. (1999), “IMGC Facility for Reference Liquids in Density Measurements”, *IMEKO - XV WORLD CONGRESS*, Vol. VI, pp. 163-166;

- [27] – Chang, K.H. & Lee, Y.J. (2004), “Hydrostatic weighing at KRISS”, *Metrologia*, Vol. 41, pp. S95-S99;
- [28] – Okaji, M. (1988), “Absolute thermal expansion measurements of single- crystal 300-1300 K with an interferometric dilatometer”, *Int.J. Thermophys.*, Vol. 9, pp. 1101-1109;
- [29] – Davis, R.S. (1992), “Equation for the determination of the density of moist air”, *Metrologia*, Vol. 29, pp.67-70;
- [30] – Giacomo, P. (1982), “Equation for determination of the density of Moist Air (1981), *Metrologia*, Vol. 18, pp. 33-40;
- [31] – Lide, D. (1997), *Handbook of Chemistry and Physics*, 77^a ed., CRC PRESS.

ANEXO A

TABELAS E GRÁFICOS DE APOIO AO CAPÍTULO 3.3

A.1 Densidade do Ar

Tabela A.1- Determinação da Densidade do Ar

Pressão: 10200 Pa	$A - 1,2378847 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$	$D - -6,3431645 \times 10^3 \text{ K}$						
Temperatura: 293,76 K	$B - -1,9121316 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$							
Humidade Relativa: 81,01 %	$C - 33,93711047$							
<p>1. $P_{sv} = 1Pa. \text{EXP} \left(A.T^2 + B.T + C + \frac{D}{T} \right) = 2,34E+03 \text{ Pa}$</p>								
$\alpha - 1,00062$	$P - 102000 \text{ Pa};$	$\gamma - 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2};$						
$\beta - 3,14 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1};$	$T - 20,61^\circ\text{C}$							
<p>2. $f = \alpha + \beta P + \gamma T^2 = 1,004061$</p>								
<p>3. $X_v = hf(P, T). \frac{P_{sv}(T)}{P} = 0,01937$</p>								
<p>4. $Z = 1 - \frac{P}{T} [a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t).x_v + (c_0 + c_1 t).x_v^2] + \frac{P^2}{T^2} (d + e.x_v^2) = 0,99935$</p>								
a0	a1	a2	b0	b1	c0	c1	d	e
1,58E-06	-2,9331E-08	1,1E-10	5,71E-06	-2,1E-08	0,000199	-2,4E-06	1,83E-11	-7,7E-09
<p>T - 293,76 K</p>								
<p>t - 20,61 °C</p>								
<p>5. $\rho_a = \frac{PM_a}{ZRT} \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] / 1000 = 0,00120 \text{ g/cm}^3$</p>								
$M_a - 28,9635 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$	$R - 8,3141510 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$							
$M_v - 18 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$								

A.2 Volume e Massa da esfera

Tabela A.2.1 – Determinação da massa de referência no ar (W_{ra})

ÁGUA	Temperatura do ar (°C)	Humidade (%)	Pressão (Pa)	Xv	Z	ρ_{a1} (g/cm ³)	Suporte + esfera (g) (A)	Suporte + Massas (g) (B)
Pesagem no Ar	20,61	0,8101	102000	0,0193701	0,999354	0,00120146	258,7882	257,85943
							A - B - 0,92877	
							Massas - W_{ref} (g)	232,99996
							W_{ra} (g)	233,92873

Tabela A.2.2 - Determinação do Volume e da Massa da Esfera

ÁGUA	Temp. Líquido (°C)	Densidade água (g/cm ³) - Thiesen's	Esfera + Suporte (g) - C	Suporte + Massas (W_{ref}) (g) - D	C - D	W_{Ref} (g)	Pesagem no liq (W_{rl}) (g)	Volume (V_s) (cm ³)	Volume $V(t)$ (20°C) (cm ³)	Massa da esfera (g)
M.Directo	19,9699	0,9982104	157,358392	23,6713	133,6871	-	133,6870	100,527	100,52749	234,014373
M.Substituição W134g	19,9678	0,9982108	157,366674	157,670382	-0,303708	134,00003	133,6963	100,518	100,51828	234,014543
M.Substituição W133g	19,9704	0,9982103	157,368018	156,66888	0,699138	133,00001	133,6991	100,515	100,51550	234,014575

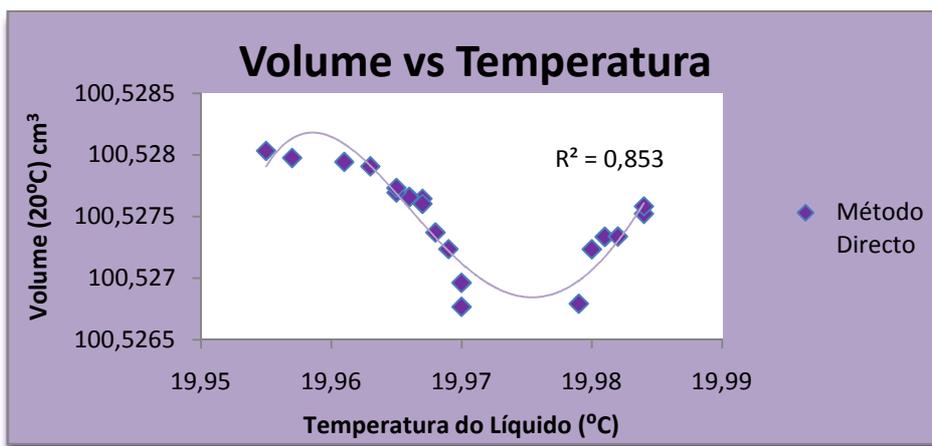


Gráfico A.2.1 - Volume vs Temperatura no método directo

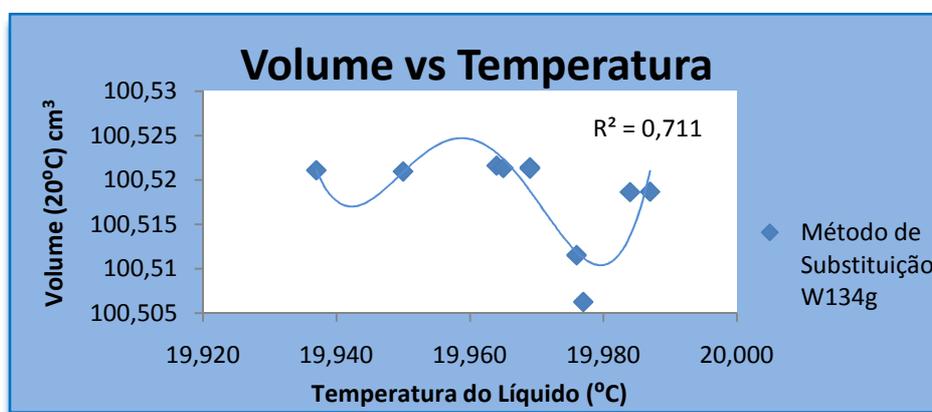


Gráfico A.2.2 - Volume vs Temperatura no método de substituição W134g

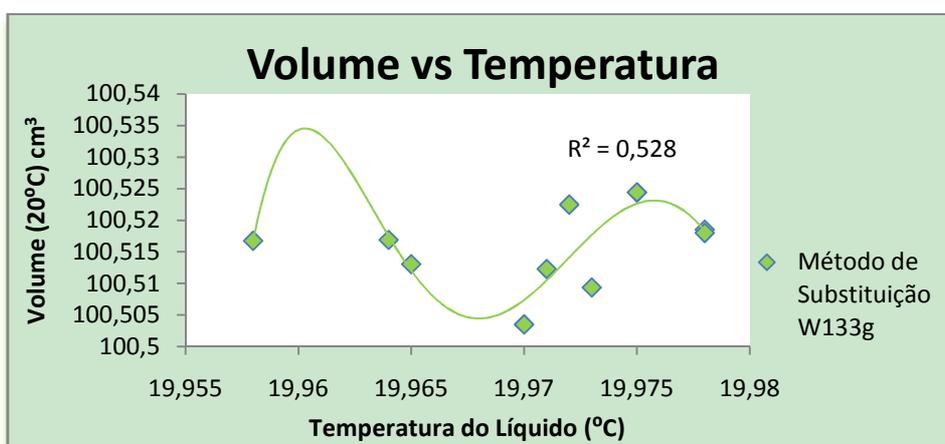


Gráfico A.2.3 - Volume vs Temperatura no método de substituição W133g

ANEXO B

TABELAS DE APOIO AO CAPÍTULO 3.4

B.1 Densidade do Ar

Tabela B.1.1 - Derivadas Parciais da Densidade do Ar

$$\rho = \frac{PMa}{ZRT} \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right) \right]$$

- $\frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{Ma}{ZRT} \left(1 - X_v \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right) \right)$
- $\frac{\partial \rho}{\partial Z} = \frac{-PMa}{Z^2 RT} \left(1 - X_v \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right) \right)$
- $\frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{-PMa}{ZRT^2} \left(1 - X_v \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right) \right)$
- $\frac{\partial \rho}{\partial X_v} = \frac{-PMa}{ZRT} \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right)$
- $\frac{\partial \rho}{\partial R} = \frac{-PMa}{ZR^2 T} \left(-X_v \left(1 - \frac{M_v}{Ma} \right) \right)$

Tabela B.1.2 -Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) * no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	292,19	normal	2,50E-03	-4,16557E-03	-1,04139E-05	100	1,08450E-10
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102570	normal	3,00E+00	1,18665E-05	3,55995E-05	139	1,26732E-09
$u(Z)$	Factor de compressibilidade	-	B	0,99959	normal	3,59646E-06	-1,21764E+00	-4,37920E-06	100	1,91774E-11
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,01337	normal	1,07855E-03	-4,62427E-01	-4,98750E-04	145	2,48752E-07
$u(R)$	Constante molar dos gases perfeitos	J/mol/K	B	8,31451	rectangular	8,40000E-07	-1,46388E-01	-1,22966E-07	50	1,51206E-14

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
5,00147E-04	146,63	2,00	1,00029E-03

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.1.3 - Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) * no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,79	normal	2,50E-03	-4,17388E-03	-1,04347E-05	100	1,08883E-10
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102500	normal	3,00E+00	1,18818E-05	3,56453E-05	139	1,27059E-09
$u(Z)$	Factor de compressibilidade	-	B	0,99959	normal	3,55857E-06	-1,21838E+00	-4,33569E-06	100	1,87982E-11
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,01366	normal	1,05262E-03	-4,62757E-01	-4,87109E-04	145	2,37275E-07
$u(R)$	Constante molar dos gases perfeitos	J/mol/K	B	8,31451	rectangular	4,84974E-06	-1,46476E-01	-7,10373E-07	50	5,04630E-13

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,88543E-04	146,71	2,00	9,77086E-04

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.1.4 - Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a2}) * no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,42	normal	2,50E-03	-4,17500E-03	-1,04375E-05	100	1,08942E-10
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102240	normal	3,00E+00	1,19001E-05	3,57003E-05	139	1,27451E-09
$u(Z)$	Factor de compressibilidade	-	B	0,99959	normal	3,40925E-06	-1,21717E+00	-4,14962E-06	100	1,72194E-11
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,01293	normal	1,03109E-03	-4,62168E-01	-4,76535E-04	145	2,27086E-07
$u(R)$	Constante molar dos gases perfeitos	J/mol/K	B	8,31451	rectangular	4,84974E-06	-1,46331E-01	-7,09665E-07	50	5,03625E-13

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,78003E-04	146,79	2,00	9,56006E-04

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.1.5 - Balanço de Incertezas da densidade do ar (ρ_{a1}) *

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	293,76	normal	2,50000E-03	-4,08995E-03	-1,02249E-05	100	1,04548E-10
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102000	normal	3,00000E+00	1,17791E-05	3,53372E-05	139	1,24872E-09
$u(Z)$	Factor de compressibilidade	-	B	0,99935	normal	4,64883E-06	-1,20224E+00	-5,58902E-06	100	3,12371E-11
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,01937	normal	1,19554E-03	-4,57513E-01	-5,46975E-04	145	2,99182E-07
$u(R)$	Constante molar dos gases perfeitos	J/mol/K	B	8,31451	rectangular	4,84974E-06	-1,44502E-01	-7,00798E-07	50	4,91118E-13

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
5,48240E-04	146,34	2,05	1,12389E-03

*Durante a pesagem no ar

B.2 Pressão de Saturação de Vapor de Água

Tabela B.2.1- Derivada Parcial da Pressão de Saturação de Vapor de água

$$P_{sv} = 1\text{Pa} \cdot \text{EXP} \left(A \cdot T^2 + B \cdot T + C + \frac{D}{T} \right)$$

$$\frac{\partial P_{sv}}{\partial T} = \left[\exp \left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right) \left(2AT + B - \frac{D}{T^2} \right) \right]$$

Tabela B.2.2 - Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de vapor de água (2)* no método directo

Componente da Incerteza padrão u(xi)	Fonte de incerteza, Xi	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, xi	Distribuição	Valor da incerteza padrão, u(xi)	Coefficiente de sensibilidade, ci	Contribuição para a incerteza u(y) g/cm ³	Graus de Liberdade	Variância, u ² (y) g/cm ³
u (T)	Temperatura do ar	K	B	292,19	normal	2,50E-03	1,37529E+02	3,43822E-01	50	1,18213E-01

*durante a pesagem no líquido

incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,43822E-01	50	2,05	7,04834E-01

Tabela B.2.3 - Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de vapor de água (2) * no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de Liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,79	normal	2,50E-03	1,34549E+02	3,36374E-01	50	1,13147E-01

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,36374E-01	50	2,05	6,89566E-01

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.2.4 - Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de vapor de água (2) * no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de Liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,42	normal	2,50E-03	1,31843E+02	3,29606E-01	50	1,08640E-01

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,29606E-01	50	2,05	6,75693E-01

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.2.5 - Balanço de Incertezas da Pressão de Saturação de vapor de água (1) *

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de Liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	293,76	normal	2,50E-03	1,49767E+02	3,74418E-01	50	1,40189E-01

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,74418E-01	50	2,05	7,67557E-01

*durante a pesagem no ar

B.3 Factor de Fugacidade

Tabela B.3.1 - Derivadas Parciais do Factor de Fugacidade (2)

$$f = \alpha + \beta P + \gamma T^2$$

- $\frac{\partial f}{\partial P} = \beta = 3.14 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
- $\frac{\partial f}{\partial t} = 2\gamma$

Tabela B.3.2 – Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) * no método directo

Componente da Incerteza padrão u(xi)	Fonte de incerteza, Xi	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, xi	Distribuição	Valor da incerteza padrão, u(xi)	Coefficiente de sensibilidade, ci	Contribuição para a incerteza u(y) g/cm ³	Graus de Liberdade	Variância, u ² (y) g/cm ³
u (P)	Pressão	Pa	B	102570	normal	3,00E+00	3,14000E-08	9,42000E-08	50	8,87364E-15
u (t)	Temperatura do ar	°C	B	19,04	normal	2,50E-03	2,13270E-05	5,33176E-08	50	2,84277E-15

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,08242E-07	79,05	2,03	2,19786E-07

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.3.3 - Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) * no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de Liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102500	normal	3,00E+00	3,14000E-08	9,42000E-08	50	8,87364E-15
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	18,64	normal	2,50E-03	2,08723E-05	5,21808E-08	50	2,72284E-15

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,07687E-07	78,04	2,03	2,18712E-07

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.3.4 - Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (2) * no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de Liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102240	normal	3,00E+00	3,14000E-08	9,42000E-08	50	8,87364E-15
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	18,27	normal	2,50E-03	2,04590E-05	5,11476E-08	50	2,61608E-15

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,07190E-07	77,12	2,03	2,17757E-07

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.3.5 - Balanço de Incertezas do Factor de Fugacidade (1)*

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102000	normal	3,00E+00	3,14000E-08	9,42000E-08	50	8,87364E-15
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	20,61	normal	2,50E-03	2,30832E-05	5,77080E-08	50	3,33021E-15

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
1,10471E-07	82,90	2,03	2,24146E-07

*durante a pesagem no ar

B.4 Fração molar de vapor de água

Tabela B.4.1 – Derivadas Parciais da Fração molar de vapor de água

$$X_v = hf (P, T) \cdot \frac{P_{sv}(T)}{P}$$

- $\frac{\partial X_v}{\partial h} = \frac{f \cdot P_{sv}}{P}$

- $\frac{\partial x_v}{\partial f} = \frac{h \cdot P_{sv}}{P}$

- $\frac{\partial X_v}{\partial P} = -\frac{h \cdot f \cdot P_{sv}}{P^2}$

- $\frac{\partial X_v}{\partial P_{sv}} = \frac{h \cdot f}{P}$

Tabela B.4.2 - Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água (2) * no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(h)$	Humidade relativa	-	B	0,6197	normal	5,00E-02	2,15709E-02	1,07855E-03	50	1,16326E-06
$u(f)$	Factor de correcção	-	B	1,00E+00	normal	1,08242E-07	1,33144E-02	1,44118E-09	50	2,07701E-18
$u(P_{sv})$	Pressão de saturação de vapor do ar	Pa	B	2,20E+03	normal	3,43822E-01	6,06650E-06	2,08579E-06	50	4,35054E-12
$u(P)$	Pressão	Pa	B	1,026E+05	normal	3,00E+00	-1,30333E-07	-3,90999E-07	50	1,52880E-13

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,07855E-03	50,00	2,05	2,21103E-03

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.4.3 - Balanço de Incertezas da Fracção molar de vapor de água (2) * no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm ³	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm ³
u (h)	Humidade relativa	-	B	0,6490	normal	5,00E-02	2,10524E-02	1,05262E-03	50	1,10801E-06
u (f)	Factor de correcção	-	B	1,00E+00	normal	1,07687E-07	1,36079E-02	1,46540E-09	50	2,14739E-18
u (Psv)	Pressão de saturação de vapor do ar	Pa	B	2,15E+03	normal	3,36374E-01	6,35715E-06	2,13838E-06	50	4,57265E-12
u (P)	Pressão	Pa	B	1,025E+05	normal	3,00E+00	-1,33296E-07	-3,99887E-07	50	1,59910E-13

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
1,05262E-03	50,00	2,05	2,15788E-03

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.4.4 - Balanço de Incertezas da Fração molar de vapor de água (2) * no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm ³	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm ³
$u(h)$	Humidade relativa	-	B	0,6270	normal	5,00000E-02	2,06217E-02	1,03108E-03	50	1,06313E-06
$u(f)$	Factor de correcção	-	B	1,00E+00	normal	1,07190E-07	1,28787E-02	1,38047E-09	50	1,90569E-18
$u(P_{sv})$	Pressão de saturação de vapor do ar	-	B	2,10E+03	normal	3,29606E-01	6,15756E-06	2,02957E-06	50	4,11916E-12
$u(P)$	Pressão	Pa	B	1,022E+05	normal	3,00000E+00	-1,26471E-07	-3,79414E-07	50	1,43955E-13

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
1,03109E-03	50,00	2,05	2,11373E-03

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.4.5 - Balanço de Incertezas da Fração molar de vapor de água (1) *

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(h)$	Humidade relativa	-	B	0,8101	normal	5,00000E-02	2,39107E-02	1,19554E-03	50	1,42931E-06
$u(f)$	Factor de correcção	-	B	1,00E+00	normal	1,10471E-07	1,92918E-02	2,13118E-09	50	4,54193E-18
$u(P_{sv})$	Pressão de saturação de vapor de água	Pa	B	2,43E+03	normal	3,74418E-01	7,97441E-06	2,98576E-06	50	8,91477E-12
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102000	normal	3,00000E+00	-1,89903E-07	-5,69709E-07	50	3,24568E-13

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,19554E-03	50,00	2,05	2,45086E-03

*durante a pesagem no ar

B.5 Factor de Compressibilidade

Tabela B.5.1 - Derivadas Parciais do Factor de Compressibilidade

$$Z = 1 - \frac{P}{T} [a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1t).x_v + (c_0 + c_1t).x_v^2] + \frac{P^2}{T^2} (d + e.x_v^2)$$

- $\frac{\partial Z}{\partial P} = -\frac{1}{T} (a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1t)X_v + (c_0 + c_1t)X_v^2) + \frac{2P}{T^2} (d + eX_v^2)$

- $\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{P}{T^2} (a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1t)X_v + (c_0 + c_1t)X_v^2) - \frac{2P^2}{T^3} (d + eX_v^2)$

- $\frac{\partial Z}{\partial t} = -\frac{P}{T} (a_1 + 2a_2t + b_1X_v + c_1X_v^2)$

- $\frac{\partial Z}{\partial X_v} = -\frac{P}{T} (b_0 + b_1t + 2c_0X_v + 2c_1tX_v) + \frac{2P^2 eX_v}{T^2}$

Tabela B.5.2 - Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) * no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102570	normal	3,00E+00	-4,01514E-09	-1,20454E-08	50	1,45092E-16
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	292,19	normal	2,50E-03	1,38090E-06	3,45224E-09	50	1,19180E-17
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	19,04	normal	2,50E-03	9,06525E-06	2,26631E-08	50	5,13617E-16
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,0134	normal	1,07855E-03	-3,33445E-03	-3,59637E-06	50	1,29339E-11

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
3,59646E-06	50,01	2,05	7,37275E-06

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.5.3 - Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) * no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102500	normal	3,00E+00	-4,06597E-09	-1,21979E-08	50	1,48789E-16
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,79	normal	2,50E-03	1,39977E-06	3,49942E-09	50	1,22459E-17
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	18,64	normal	2,50E-03	9,11172E-06	2,27793E-08	50	5,18896E-16
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,0137	normal	1,05262E-03	-3,38057E-03	-3,55847E-06	50	1,26627E-11

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,55857E-06	50,01	2,05	7,29506E-06

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.5.4 - Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (2) * no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102240	normal	3,00000E+00	-4,08064E-09	-1,22419E-08	50	1,49864E-16
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	291,42	normal	2,50000E-03	1,40288E-06	3,50721E-09	50	1,23005E-17
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	18,27	normal	2,50000E-03	9,10731E-06	2,27683E-08	50	5,18394E-16
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,0129	normal	1,03109E-03	-3,30637E-03	-3,40915E-06	50	1,16223E-11

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
3,40925E-06	50,01	2,05	6,98896E-06

*durante a pesagem no líquido

Tabela B.5.5 - Balanço de Incertezas do Factor de Compressibilidade (1) *

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(P)$	Pressão	Pa	B	102000	normal	3,00000E+00	-4,06108E-09	-1,21832E-08	50	1,48431E-16
$u(T)$	Temperatura do ar	K	B	293,76	normal	2,50000E-03	1,38477E-06	3,46191E-09	50	1,19849E-17
$u(t)$	Temperatura do ar	°C	B	20,61	normal	2,50000E-03	9,05133E-06	2,26283E-08	50	5,12041E-16
$u(X_v)$	Fracção molar do vapor de água	-	B	0,0194	normal	1,19554E-03	-3,88841E-03	-4,64876E-06	50	2,16109E-11

Incerteza Combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
4,64883E-06	50,00	2,04	9,46502E-06

*durante a pesagem no ar

B.6 Volume da Esfera de Silicone, V_s

Tabela B.6.1 - Derivadas parciais do Volume da esfera

$$V_s = \frac{W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) - W_{rl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right)}{\rho_L - \rho_{a1}}$$

- $\frac{\partial V_s}{\partial W_{ra}} = \frac{1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w}}{\rho_L - \rho_{a1}}$
- $\frac{\partial V_s}{\partial \rho_{a1}} = \frac{-\frac{W_{ra}}{\rho_w} * (\rho_L - \rho_{a1}) + (W_{ra} - W_{ra} * \frac{\rho_{a1}}{\rho_w})}{(\rho_L - \rho_{a1})^2} - \frac{W_{rl} - W_{rl} * \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}}{(\rho_L - \rho_{a1})^2}$
- $\frac{\partial V_s}{\partial \rho_L} = -\frac{W_{ra} - W_{ra} * \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} - W_{rl} + W_{rl} * \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}}{(\rho_L - \rho_{a1})^2}$
- $\frac{\partial V_s}{\partial W_{rl}} = \frac{-1 + \frac{\rho_{a2}}{\rho_w}}{\rho_L - \rho_{a1}}$
- $\frac{\partial V_s}{\partial \rho_{a2}} = \frac{\frac{W_{rl}}{\rho_w}}{\rho_L - \rho_{a1}} = \frac{W_{rl}}{\rho_w (\rho_L - \rho_{a1})}$
- $\frac{\partial V_s}{\partial \rho_w} = -\frac{\frac{W_{ra} * \rho_{a1}}{\rho_w^2}}{\rho_L - \rho_{a1}} + \frac{\frac{W_{rl} * \rho_{a2}}{\rho_w^2}}{\rho_L - \rho_{a1}} = \frac{(W_{ra} * \rho_{a1}) - (W_{rl} * \rho_{a2})}{\rho_w^2 (\rho_L - \rho_{a1})}$

Tabela B.6.2 - Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	1,00285E+00	7,81724E-05	19	6,11093E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,0012015	normal	5,48240E-04	-2,92077E+01	-1,60128E-02	50	2,56411E-04
$u(\rho_L)$	Densidade do líquido	g/cm^3	B	0,9982104	normal	8,32770E-06	-1,00649E+02	-8,38172E-04	50	7,02533E-07
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	1,337E+02	normal	1,11112E-04	-1,00285E+00	-1,11429E-04	19	1,24164E-08
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	1,217E-03	normal	5,00147E-04	1,67610E+01	8,38297E-03	50	7,02742E-05
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	1,85474E-03	5,35416E-08	50	2,86671E-15
$u(\text{balança})$	-	-	B	-	rectangular	5,77350E-05	1,00000E+00	5,77350E-05	50	3,33333E-09

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80945E-02	75,83	2,04	3,68222E-02

Tabela B.6.3 - Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	1,00285E+00	7,81724E-05	19	6,11092E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,0012015	normal	5,48240E-04	-2,92077E+01	-1,60128E-02	50	2,56411E-04
$u(\rho_L)$	Densidade do líquido	g/cm^3	B	0,9982109	normal	8,32619E-06	-1,00639E+02	-8,37943E-04	50	7,02148E-07
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	1,337E+02	normal	1,69475E-03	-1,00285E+00	-1,69957E-03	19	2,88855E-06
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	1,218E-03	normal	4,88543E-04	1,67622E+01	8,18904E-03	19	6,70603E-05
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	1,85299E-03	5,34912E-08	50	2,86131E-15
$u(\text{balança})$	-	-	B	-	rectangular	5,77350E-05	1,00000E+00	5,77350E-05	50	3,33333E-09

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80851E-02	68,92	2,04	3,68032E-02

Tabela B.6.4 - Balanço de Incertezas do Volume da esfera no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	1,00285E+00	7,81724E-05	19	6,11093E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,0012015	normal	5,48240E-04	-2,92077E+01	-1,60129E-02	50	2,56411E-04
$u(\rho_L)$	Densidade do líquido	g/cm^3	B	0,9982104	normal	8,32802E-06	-1,00637E+02	-8,38103E-04	50	7,02417E-07
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	1,337E+02	normal	1,95429E-03	-1,00285E+00	-1,95985E-03	19	3,84102E-06
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	1,217E-03	normal	4,78003E-04	1,67625E+01	8,01254E-03	19	6,42008E-05
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	1,85552E-03	5,35642E-08	50	2,86912E-15
$u(\text{balança})$	-	-	B	-	rectangular	5,77350E-05	1,00000E+00	5,77350E-05	50	3,33333E-09

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.effectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80323E-02	68,99	2,04	3,66958E-02

B.7 Volume da Esfera de Silicone, $V(t)$

Tabela B.7.1- Derivadas Parciais do Volume da esfera $V(t)$

$$V(t) = V_s (1 + A_1(t - t_0) + A_2(t - t_0)^2 + A_3(t - t_0)^3 + A_4(t - t_0)^4)$$

- $$\frac{\partial V(t)}{\partial t} = V_s (A_1 + A_2 \cdot 2t - 2t_0 + A_3 (3t^2 - 6t_0 t + 3t_0^2) + A_4 (4t^3 - 12t^2 t_0 + 12t t_0^2 - 4t_0^3))$$
- $$\frac{\partial V(t)}{\partial V_s} = 1 + A_1(t - t_0) + A_2(t - t_0)^2 + A_3(t - t_0)^3 + A_4(t - t_0)^4$$

Tabela B.7.2 - Balanço de Incertezas do Volume da esfera V(t) no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	t líquido	$^{\circ}C$	B	19,96995	normal	2,50E-04	7,69074E-04	1,92269E-07	50	3,69672E-14
$u(t_0)$	t referência	$^{\circ}C$	B	20	normal	2,50E-04	7,69074E-04	1,92269E-07	50	3,69672E-14
$u(V_s)$	Volume da esfera	cm^3	A+B	100,52752	normal	1,80945E-02	1,00000E+00	1,80945E-02	19	3,27410E-04

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80945E-02	19,00	2,14	3,87221E-02

Tabela B.7.3 - Balanço de incertezas do volume da esfera V(t) no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	t líquido	$^{\circ}C$	B	19,9678	normal	2,50E-04	7,68998E-04	1,92249E-07	50	3,69599E-14
$u(t_0)$	t referência	$^{\circ}C$	B	20	normal	2,50E-04	7,68998E-04	1,92249E-07	50	3,69599E-14
$u(V_s)$	Volume da esfera	cm^3	A+B	100,51831	normal	1,80851E-02	1,00000E+00	1,80851E-02	19	3,27071E-04

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80851E-02	19,00	2,14	3,87021E-02

Tabela B.7.4 - Balanço de incertezas do volume da esfera V(t) no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	t líquido	$^{\circ}C$	B	19,9704	normal	2,50E-04	7,68984E-04	1,92246E-07	50	3,69585E-14
$u(t_0)$	t referência	$^{\circ}C$	B	20	normal	2,50E-04	7,68984E-04	1,92246E-07	50	3,69585E-14
$u(V_s)$	Volume da esfera	cm^3	A+B	100,51553	normal	1,80323E-02	1,00000E+00	1,80323E-02	19	3,25165E-04

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
1,80323E-02	19,00	2,14	3,85892E-02

B.8 Massa da Esfera de Silicose

Tabela B.8.1 - Derivadas Parciais da Massa da esfera

$$m_s = W_{ra} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) + V(t) * \rho_{a1}$$

- $\frac{\partial m_s}{\partial W_{ra}} = 1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w}$

- $\frac{\partial m_s}{\partial \rho_{a1}} = -\frac{W_{ra}}{\rho_w} + V(t)$

- $\frac{\partial m_s}{\partial \rho_w} = \frac{W_{ra} * \rho_{a1}}{\rho_w^2}$

- $\frac{\partial m_s}{\partial V(t)} = \rho_{a1}$

Tabela B.8.2 - Balanço de incertezas da massa da esfera no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	9,99850E-01	7,79386E-05	19	6,07443E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,48240E-04	7,12864E+01	3,90821E-02	50	1,52741E-03
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-04	4,39165E-03	1,26776E-06	50	1,60721E-12
$u(V(t))$	Volume da esfera a $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	1,20150E-03	2,17405E-05	10	4,72649E-10

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,90821E-02	50,00	2,05	8,01184E-02

Tabela B.8.3 - Balanço de incertezas da massa da esfera no método de substituição W134g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	9,99850E-01	7,79386E-05	19	6,07443E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,48240E-04	7,12772E+01	3,90770E-02	50	1,52701E-03
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-04	4,39165E-03	1,26776E-06	50	1,60721E-12
$u(V(t))$	Volume da esfera a $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51829	normal	1,80851E-02	1,20150E-03	2,17293E-05	10	4,72161E-10

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,90771E-02	50,00	2,05	8,01080E-02

Tabela B.8.4 - Balanço de incertezas da massa da esfera no método de substituição W133g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(W_{ra})$	Massa padrão de referência no ar	g	A	233,92873	normal	7,79503E-05	9,99850E-01	7,79386E-05	19	6,07443E-09
$u(\rho_{a1})$	Densidade do ar	g/cm^3	B	0,0012015	normal	5,48240E-04	7,12744E+01	3,90755E-02	50	1,52689E-03
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-04	4,39165E-03	1,26776E-06	50	1,60721E-12
$u(V(t))$	Volume da esfera a $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,515503	normal	1,80323E-02	1,20150E-03	2,16658E-05	10	4,69409E-10

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
3,90756E-02	50,00	2,05	8,01049E-02

B.9 Densidade da Água

Tabela B.9.1 - Derivadas Parciais da densidade da água (fórmula Thiesen's)

$$\rho_{\text{água}} = a_5 \left[1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right]$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{água}}}{\partial t} = \frac{\left[-a_5 (4t + 4t \cdot a_1 + a_1^2 + 2a_2 \cdot t + 2a_1 \cdot a_2) \right] \times (a_3 t + a_3 a_4)}{(a_3 t + a_3 \cdot a_4)^2} +$$

$$+ \frac{a_5 (2t^2 + 2t^2 a_1 + a_1^2 t + a_2 t^2 + 2t a_1 a_2 + a_2 a_1^2) \times a_3}{(a_3 t + a_3 \cdot a_4)^2}$$

Tabela B.9.2 -Balanço de incertezas da densidade da água no método directo (fórmula Thiesen's)

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	Temperatura do líquido	$^{\circ}C$	B	19,970	normal	2,50E-04	-3,33108E-02	-8,32770E-06	50	6,93506E-11

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
8,32770E-06	50	2,05	1,70718E-05

Tabela B.9.3 - Balanço de incertezas da densidade da água no método de substituição W134g (fórmula Thiesen's)

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	Temperatura do líquido	$^{\circ}C$	B	19,968	normal	2,50E-04	-3,33048E-02	-8,32619E-06	50	6,93254E-11

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
8,32619E-06	50	2,05	1,70687E-05

Tabela B.9.4 - Balanço de incertezas da densidade da água no método de substituição W133g (fórmula Thiesen's)

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(t)$	Temperatura do líquido	$^{\circ}C$	B	19,970	normal	2,50E-04	-3,33121E-02	-8,32802E-06	50	6,93559E-11

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
8,32802E-06	50	2,05	1,70724E-05

B.10 Balanço de Incertezas da densidade do n-nonano

Tabela B.10.1 – Balanço total de incerteza da densidade do n-nonano no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-7,13706E-03	-1,29141E-04	19	1,66775E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	161,91343	normal	3,93027E-04	-9,94602E-03	-3,90906E-06	19	1,52807E-11
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00121	normal	5,01328E-04	2,01330E-01	1,00932E-04	50	1,01873E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-3,05605E-05	-8,82205E-10	50	7,78285E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,21927E-04	26,00	2,106	8,88579E-04

Tabela B.10.2 – Balanço total de incerteza da densidade do n-nonano no método de substituição W162g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01454	normal	3,90771E-02	9,94844E-03	3,88756E-04	9	1,51131E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51828	normal	1,80851E-02	-7,13857E-03	-1,29102E-04	9	1,66673E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	161,91167	normal	4,67695E-04	-9,94692E-03	-4,65212E-06	9	2,16422E-11
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00122	normal	4,91413E-04	2,01346E-01	9,89441E-05	50	9,78994E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-3,06958E-05	-8,86112E-10	50	7,85194E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,21438E-04	12,27	2,23	9,39807E-04

Tabela B.10.3 – Balanço total de incerteza da densidade do n-nonano no método de substituição W161g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01458	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51550	normal	1,80323E-02	-7,13894E-03	-1,28732E-04	9	1,65719E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	161,91192	normal	5,65976E-04	-9,94720E-03	-5,62988E-06	9	3,16955E-11
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00122	normal	4,89982E-04	2,01352E-01	9,86588E-05	50	9,73356E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-3,06866E-05	-8,85845E-10	50	7,84722E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,21266E-04	12,25	2,23	9,39423E-04

B.11 Balanço de Incertezas da densidade da Frutose 45%

Tabela B.11.1 – Balanço total de incerteza da densidade da Frutose 45% no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-1,19636E-02	-2,16475E-04	19	4,68615E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	113,12980	normal	1,75016E-04	-9,94603E-03	-1,74072E-06	19	3,03010E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,60623E-04	1,40670E-01	7,88629E-05	50	6,21936E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,11803E-05	-6,11422E-10	50	3,73837E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,51914E-04	31,63	2,08	9,40886E-04

Tabela B.11.2 – Balanço total de incerteza da densidade da Frutose 45% no método de substituição W114g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,0145431	normal	3,90771E-02	9,94844E-03	3,88756E-04	9	1,51131E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,5182847	normal	1,80851E-02	-1,19659E-02	-2,16405E-04	9	4,68310E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	113,129122	normal	4,14055E-04	-9,94693E-03	-4,11858E-06	9	1,69627E-11
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00121492	normal	5,67142E-04	1,40682E-01	7,97868E-05	50	6,36593E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,13647E-05	-6,16746E-10	50	3,80376E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,52046E-04	15,01	2,19	9,87720E-04

Tabela B.11.3 – Balanço total de incerteza da densidade da Frutose 45% no método de substituição W113g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,0145754	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,5155025	normal	1,80323E-02	-1,19668E-02	-2,15789E-04	9	4,65651E-08
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	113,126533	normal	2,68017E-04	-9,94722E-03	-2,66603E-06	9	7,10770E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,001203208	normal	5,72075E-04	1,40683E-01	8,04811E-05	50	6,47722E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,11589E-05	-6,10803E-10	50	3,73081E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,51860E-04	15,00	2,19	9,87314E-04

B.12 Balanço de Incertezas da densidade da Glucose 26%

Tabela B.12.1 – Balanço total de incerteza da densidade da Glucose 26% no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-1,09068E-02	-1,97352E-04	19	3,89480E-08
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	123,81139	normal	1,98878E-04	-9,94604E-03	-1,97805E-06	19	3,91267E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,83360E-04	1,53952E-01	8,98096E-05	50	8,06576E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,30661E-05	-6,65861E-10	50	4,43371E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,45152E-04	30,59	2,09	9,28587E-04

Tabela B.12.2 – Balanço total de incerteza da densidade da Glucose 26% no método de substituição W124g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,0145431	normal	3,90771E-02	9,94844E-03	3,88756E-04	9	1,51131E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,5182847	normal	1,80851E-02	-1,09089E-02	-1,97289E-04	9	3,89230E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	123,810053	normal	1,91185E-04	-9,94695E-03	-1,90170E-06	9	3,61648E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,0011934	normal	6,12154E-04	1,53965E-01	9,42500E-05	50	8,88306E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,29677E-05	-6,63019E-10	50	4,39594E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,46028E-04	14,62	2,19	9,74571E-04

Tabela B.12.3 – Balanço total de incerteza da densidade da Glucose 26% no método de substituição W123g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,0145754	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,5155025	normal	1,80323E-02	-1,09097E-02	-1,96728E-04	9	3,87017E-08
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	123,808211	normal	1,89911E-04	-9,94723E-03	-1,88909E-06	9	3,56866E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,001193461	normal	5,94862E-04	1,53967E-01	9,15888E-05	50	8,38852E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,29691E-05	-6,63062E-10	50	4,39651E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,45221E-04	14,52	2,19	9,72808E-04

B.13 Balanço de Incertezas da densidade do Etanol 96%

Tabela B.13.1 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 96% no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-7,97325E-03	-1,44272E-04	19	2,08143E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	153,46144	normal	1,99684E-04	-9,94604E-03	-1,98606E-06	19	3,94445E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,75030E-04	1,90820E-01	1,09727E-04	50	1,20401E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,85472E-05	-8,24087E-10	50	6,79120E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,28953E-04	27,57	2,10	8,99944E-04

Tabela B.13.2 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 96% no método de substituição W154g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,0145431	normal	0,039077513	0,00994844	0,00038876	9	1,51135E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,5182847	normal	0,058728349	-0,00797506	-0,00046836	9	2,19363E-07
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	153,458149	normal	0,000232455	-0,00994695	-2,3122E-06	9	5,34637E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,001200873	normal	0,000579176	0,19083362	0,00011053	50	1,2216E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,8646E-05	-8,2693E-10	50	6,83821E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,29133E-04	13,10	2,22	9,50529E-04

Tabela B.13.3 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 96% no método de substituição W153g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01458	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51550	normal	1,80323E-02	-7,97588E-03	-1,43824E-04	9	2,06852E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	153,45446	normal	8,45866E-04	-9,94722E-03	-8,41401E-06	9	7,07955E-11
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00120	normal	5,84919E-04	1,90834E-01	1,11623E-04	50	1,24596E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,87316E-05	-8,29411E-10	50	6,87923E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,29352E-04	13,13	2,22	9,51016E-04

B.14 Balanço de Incertezas da densidade do Etanol 56%

Tabela B.14.1 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 56% no método directo

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01437	normal	3,90821E-02	9,94753E-03	3,88771E-04	19	1,51143E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,52750	normal	1,80945E-02	-8,95513E-03	-1,62038E-04	19	2,62564E-08
$u(W_{r1})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	143,53756	normal	1,46177E-04	-9,94602E-03	-1,45387E-06	19	2,11375E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00121	normal	5,06041E-04	1,78480E-01	9,03185E-05	50	8,15743E-09
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,70288E-05	-7,80253E-10	50	6,08795E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,30765E-04	27,77	2,10	9,03745E-04

Tabela B.14.2 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 56% no método de substituição W144g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01454	normal	3,90771E-02	9,94844E-03	3,88756E-04	9	1,51131E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51828	normal	1,80851E-02	-8,95701E-03	-1,61989E-04	9	2,62403E-08
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	143,53514	normal	8,75341E-05	-9,94695E-03	-8,70697E-07	9	7,58114E-13
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00120	normal	6,10414E-04	1,78494E-01	1,08955E-04	50	1,18712E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,67808E-05	-7,73095E-10	50	5,97675E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,35021E-04	13,68	2,20	9,57047E-04

Tabela B.14.3 – Balanço total de incerteza da densidade do Etanol 56% no método de substituição W143g

Componente da Incerteza padrão $u(x_i)$	Fonte de incerteza, X_i	Símbolo	Tipo de incerteza	Estimativa, x_i	Distribuição	Valor da incerteza padrão, $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidade, c_i	Contribuição para a incerteza $u(y)$ g/cm^3	Graus de liberdade	Variância, $u^2(y)$ g/cm^3
$u(m_s)$	Massa da esfera	g	A+B	234,01458	normal	3,90756E-02	9,94871E-03	3,88752E-04	9	1,51128E-07
$u(v(t))$	Volume da esfera $t=20^\circ C$	cm^3	A+B	100,51550	normal	1,80323E-02	-8,95745E-03	-1,61524E-04	9	2,60899E-08
$u(W_{rl})$	Massa padrão de referência no líquido	g	A	143,53585	normal	1,32591E-04	-9,94721E-03	-1,31891E-06	9	1,73953E-12
$u(\rho_{a2})$	Densidade do ar durante a pesagem no líquido	g/cm^3	B	0,00121	normal	5,60284E-04	1,78500E-01	1,00010E-04	50	1,00021E-08
$u(\rho_w)$	Densidade das massas da balança	g/cm^3	B	8	rectangular	2,88675E-05	-2,69146E-05	-7,76957E-10	50	6,03662E-19

Incerteza combinada, u_c	n.g.l.efectivos	K	Incerteza expandida, U
4,32691E-04	13,40	2,20	9,51920E-04

ANEXO C

TABELAS DE APOIO AO CAPÍTULO 3.5

C.1 PARÂMETROS – ANOVA ÁGUA

Tabela C.1.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - Água	Densidade (g/cm ³), X_{Kj}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{Kj} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$
1	0,99820	3,96618E-11	4,60469E-10	9,32168E-13	1,86434E-12	1,28916E-11	5,11633E-11	1,28916E-12	0,99820	0,99821
	0,99821			9,32168E-13						
2	0,99821	2,66549E-12		6,04256E-13	1,20851E-12				0,99821	
	0,99821			6,04256E-13						
3	0,99821	3,47424E-12		4,39898E-14	8,79796E-14				0,99821	
	0,99821			4,39898E-14						
4	0,99821	5,83838E-12		7,51357E-17	1,50271E-16				0,99821	
	0,99821			7,51357E-17						
5	0,99821	1,00627E-11		3,54495E-14	7,08991E-14				0,99821	
	0,99821			3,54495E-14						
6	0,99822	3,50078E-11		1,53590E-13	3,07181E-13				0,99822	
	0,99822			1,53590E-13						
7	0,99822	6,37019E-11		2,47801E-13	4,95602E-13				0,99822	
	0,99822			2,47801E-13						
8	0,99820	4,69850E-11		4,32994E-12	8,65988E-12				0,99820	
	0,99821			4,32994E-12						
9	0,99821	1,66800E-11		9,28252E-15	1,85650E-14				0,99821	
	0,99821			9,28252E-15						
10	0,99821	6,15736E-12		8,92301E-14	1,78460E-13				0,99821	
	0,99821			8,92301E-14						

Tabela C.1.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W134g

Ensaio - Água	Densidade (g/cm ³), X_{Kj}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,99809	8,73356E-09	2,40898E-08	6,87295E-10	1,37459E-09	1,38843E-09	6,02246E-09	2,77686E-10	0,99812	0,99821
	0,99814			6,87295E-10						
2	0,99821	1,86380E-12		6,79012E-15	1,35802E-14				0,99821	
	0,99821			6,79012E-15						
3	0,99824	1,14884E-09		4,34266E-12	8,68531E-12				0,99824	
	0,99825			4,34266E-12						
4	0,99825	1,15107E-09		1,92261E-12	3,84521E-12				0,99824	
	0,99824			1,92261E-12						
5	0,99824	1,00959E-09		6,48882E-13	1,29776E-12				0,99824	
	0,99824			6,48882E-13						

Tabela C.1.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W133g

Ensaio - Água	Densidade (g/cm ³), X_{Kj}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,99809	8,15081E-09	3,21146E-08	8,22600E-10	1,64520E-09	1,86955E-09	8,02865E-09	3,73910E-10	0,99812	0,99821
	0,99815			8,22600E-10						
2	0,99818	7,07712E-10		1,98982E-11	3,97964E-11				0,99818	
	0,99819			1,98982E-11						
3	0,99823	2,56143E-10		4,97563E-16	9,95125E-16				0,99823	
	0,99823			4,97563E-16						
4	0,99824	7,01123E-10		6,19141E-12	1,23828E-11				0,99824	
	0,99823			6,19141E-12						
5	0,99828	6,24151E-09		8,60844E-11	1,72169E-10				0,99829	
	0,99830			8,60844E-11						

C.2 PARÂMETROS – ANOVA N-NONANO

Tabela C.2.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - n-nonano	Densidade (g/cm3), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	0,71745	3,30347E-10	6,35126E-09	2,04377E-13	4,08754E-13	6,56675E-12	7,05695E-10	6,56675E-13	0,71745	0,71747			
	0,71745			2,04377E-13									
2	0,71745	3,18252E-10		2,46713E-13	4,93426E-13								0,71745
	0,71745			2,46713E-13									
3	0,71745	2,92663E-10		3,89489E-13	7,78978E-13								0,71745
	0,71745			3,89489E-13									
4	0,71745	2,86642E-10		8,1502E-14	1,63004E-13								0,71745
	0,71745			8,1502E-14									
5	0,71745	2,78868E-10		1,00482E-13	2,00964E-13								0,71745
	0,71745			1,00482E-13									
6	0,71749	3,07051E-10		9,91817E-13	1,98363E-12								0,71749
	0,71749			9,91817E-13									
7	0,71749	3,45931E-10		4,93973E-13	9,87947E-13								0,71749
	0,71749			4,93973E-13									
8	0,71749	4,35899E-10		3,438E-13	6,87601E-13								0,71749
	0,71749			3,438E-13									
9	0,71749	5,36575E-10		2,21229E-13	4,42457E-13								0,71749
	0,71749			2,21229E-13									
10	0,71748	4,3401E-11		2,09991E-13	4,19982E-13								0,71748
	0,71748			2,09991E-13									

Tabela C.2.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W162g

Ensaio - n-nonano	Densidade (g/cm ³), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,71755	7,42818E-09	7,5836E-08	1,46094E-11	2,92189E-11	1,44956E-10	1,8959E-08	2,89911E-11	0,71756	0,71756
	0,71756			1,46094E-11					0,71754	
2	0,71754	4,71925E-09		6,19553E-12	1,23911E-11				0,71755	
	0,71754			6,19553E-12					0,71756	
3	0,71755	5,89899E-09		4,30654E-12	8,61307E-12				0,71757	
	0,71755			4,30654E-12					0,71758	
4	0,71756	8,1826E-09		2,16478E-11	4,32955E-11					
	0,71757			2,16478E-11						
5	0,71757	1,1689E-08		2,57186E-11	5,14371E-11					
	0,71758			2,57186E-11						

Tabela C.2.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W161g

Ensaio - n-nonano	Densidade (g/cm ³), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,71757	1,25843E-11	9,01972E-08	6,60286E-12	1,32057E-11	1,04427E-10	2,25493E-08	2,08854E-11	0,71757	0,71757
	0,71757			6,60286E-12					0,71758	
2	0,71758	1,27007E-08		1,16848E-11	2,33696E-11				0,71760	
	0,71759			1,16848E-11					0,71756	
3	0,71760	1,71767E-08		2,55572E-11	5,11144E-11					
	0,71761			2,55572E-11						
4	0,71755	7,18855E-09		1,94228E-12	3,88455E-12					
	0,71756			1,94228E-12						
5	0,71756	8,02012E-09		6,42632E-12	1,28526E-11					
	0,71756			6,42632E-12						

C.3 PARÂMETROS – ANOVA FRUTOSE 45%

Tabela C.3.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - Frutose 45%	Densidade (g/cm ³), X _{KJ}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$
1	1,20268386	1,46410E-10	1,18053E-09	3,19347E-14	6,38694E-14	6,20326E-12	1,31170E-10	6,20326E-13	1,20268	1,20267
	1,202684217			3,19347E-14						
2	1,202681746	9,01291E-11		9,85474E-14	1,97095E-13				1,20268	
	1,202681118			9,85474E-14						
3	1,202679735	5,18165E-11		3,58118E-13	7,16236E-13				1,20268	
	1,202678538			3,58118E-13						
4	1,202676133	1,28881E-11		3,66042E-13	7,32085E-13				1,20268	
	1,202674923			3,66042E-13						
5	1,202673513	9,36482E-13		3,68549E-13	7,37098E-13				1,20267	
	1,202672299			3,68549E-13						
6	1,202671318	2,30580E-12		8,07548E-13	1,61510E-12				1,20267	
	1,202669521			8,07548E-13						
7	1,202668323	1,76829E-11		3,47984E-13	6,95969E-13				1,20267	
	1,202667143			3,47984E-13						
8	1,202665751	4,22437E-11		9,74290E-14	1,94858E-13				1,20267	
	1,202665127			9,74290E-14						
9	1,202663141	8,84491E-11		3,69334E-13	7,38668E-13				1,20266	
	1,202661926			3,69334E-13						
10	1,202660723	1,37402E-10		2,56143E-13	5,12286E-13				1,20266	
	1,20265971			2,56143E-13						

Tabela C.3.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W114g

Ensaio - Frutose 45%	Densidade (g/cm ³), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	1,202810682	1,85777E-08	1,42966 E-07	5,97007E-12	1,19401E-11	5,64016E-11	3,57416E-08	1,12803E-11	1,20281	1,20279			
	1,202805795			5,97007E-12									
2	1,202800759	1,59292E-08		6,81299E-12	1,36260E-11								1,20280
	1,202795539			6,81299E-12									
3	1,20279442	1,45870E-08		2,90641E-12	5,81282E-12								1,20279
	1,20279101			2,90641E-12									
4	1,202785554	1,22866E-08		7,67815E-12	1,53563E-11								1,20278
	1,202780013			7,67815E-12									
5	1,202774649	1,01026E-08		4,83316E-12	9,66633E-12								1,20277
	1,202770252			4,83316E-12									

Tabela C.3.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W113g

Ensaio - Frutose 45%	Densidade (g/cm ³), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	1,202861486	1,01671E-10	2,46623 E-07	2,42241E-12	4,84482E-12	5,88656E-11	6,16558E-08	1,17731E-11	1,20286	1,20285			
	1,202858373			2,42241E-12									
2	1,202854363	3,18740E-08		1,51486E-11	3,02973E-11								1,20285
	1,202846579			1,51486E-11									
3	1,202839983	2,72757E-08		8,35954E-12	1,67191E-11								1,20284
	1,2028342			8,35954E-12									
4	1,20285633	3,33655E-08		2,99084E-12	5,98169E-12								1,20285
	1,202852871			2,99084E-12									
5	1,202847852	3,06947E-08		5,11382E-13	1,02276E-12								1,20285
	1,202846422			5,11382E-13									

C.4 PARÂMETROS – ANOVA GLUCOSE 26%

Tabela C.4.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - Glucose 26%	Densidade (g/cm3) , X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$
1	1,09645	2,42298E-10	1,53496E-09	1,24286E-13	2,48572E-13	4,85964E-12	1,70551E-10	4,85964E-13	1,09645	1,09643
	1,09645			1,24286E-13						
2	1,09644	8,99865E-11		1,68297E-13	3,36593E-13				1,09644	
	1,09644			1,68297E-13						
3	1,09644	5,83331E-11		1,62508E-13	3,25016E-13				1,09644	
	1,09644			1,62508E-13						
4	1,09644	3,17075E-11		3,65383E-13	7,30766E-13				1,09644	
	1,09644			3,65383E-13						
5	1,09643	8,52609E-14		2,45936E-13	4,91873E-13				1,09643	
	1,09643			2,45936E-13						
6	1,09643	9,61338E-12		9,00747E-14	1,80149E-13				1,09643	
	1,09643			9,00747E-14						
7	1,09643	2,90299E-11		6,29901E-13	1,25980E-12				1,09643	
	1,09643			6,29901E-13						
8	1,09643	5,02638E-11		4,72758E-13	9,45516E-13				1,09642	
	1,09642			4,72758E-13						
9	1,09642	9,57384E-11		1,59857E-13	3,19715E-13				1,09642	
	1,09642			1,59857E-13						
10	1,09642	1,60423E-10		1,08210E-14	2,16420E-14				1,09642	
	1,09642			1,08210E-14						

Tabela C.4.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W124g

Ensaio - Glucose 26%	Densidade (g/cm3), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$
1	1,09655	1,42665E-08	1,31783E-07	3,87255E-15	7,74510E-15	4,76302E-11	3,29457E-08	9,52603E-12	1,09655	1,09655
	1,09655			3,87255E-15						
2	1,09655	1,34380E-08		2,94943E-12	5,89886E-12				1,09655	
	1,09655			2,94943E-12						
3	1,09654	1,13851E-08		1,09086E-11	2,18173E-11				1,09654	
	1,09654			1,09086E-11						
4	1,09654	1,23228E-08		5,69394E-12	1,13879E-11				1,09654	
	1,09655			5,69394E-12						
5	1,09655	1,44790E-08		4,25922E-12	8,51843E-12				1,09655	
	1,09655			4,25922E-12						

Tabela C.4.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W123g

Ensaio - Glucose 26%	Densidade (g/cm3), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$
1	1,09659	3,43187E-11	2,18468E-07	1,57144E-12	3,14288E-12	2,39010E-11	5,46170E-08	4,78021E-12	1,09659	1,09660
	1,09659			1,57144E-12						
2	1,09660	2,74306E-08		2,42751E-12	4,85502E-12				1,09660	
	1,09660			2,42751E-12						
3	1,09660	2,97324E-08		3,22217E-12	6,44435E-12				1,09660	
	1,09661			3,22217E-12						
4	1,09660	2,69720E-08		3,52629E-12	7,05259E-12				1,09660	
	1,09659			3,52629E-12						
5	1,09659	2,50646E-08		1,20310E-12	2,40620E-12				1,09659	
	1,09659			1,20310E-12						

C.5 PARÂMETROS – ANOVA ETANOL 96%

Tabela C.5.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - Etanol 96%	Densidade (g/cm ³), X _{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	0,80152	2,18403E-10	1,41524E-09	3,50968E-14	7,01936E-14	1,63649E-11	1,57249E-10	1,63649E-12	0,80152	0,80153			
	0,80152			3,50968E-14									
2	0,80152	1,36306E-10		2,45875E-12	4,91750E-12								0,80152
	0,80152			2,45875E-12									
3	0,80152	3,81443E-11		1,88919E-12	3,77838E-12								0,80152
	0,80153			1,88919E-12									
4	0,80153	5,49567E-15		3,89476E-13	7,78952E-13								0,80153
	0,80153			3,89476E-13									
5	0,80153	3,91854E-12		3,62491E-14	7,24982E-14								0,80153
	0,80153			3,62491E-14									
6	0,80153	8,63250E-13		3,41790E-13	6,83579E-13								0,80153
	0,80153			3,41790E-13									
7	0,80153	1,80829E-11		9,91523E-13	1,98305E-12								0,80154
	0,80154			9,91523E-13									
8	0,80154	7,35832E-11		1,38059E-12	2,76119E-12								0,80154
	0,80154			1,38059E-12									
9	0,80154	1,32413E-10		6,59702E-13	1,31940E-12								0,80154
	0,80154			6,59702E-13									
10	0,80154	8,59017E-11		9,57386E-17	1,91477E-16								0,80154
	0,80154			9,57386E-17									

Tabela C.5.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W154g

Ensaio - Etanol 96%	Densidade (g/cm3) , X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,80163	1,10356E-08	1,18481E-07	7,32331E-12	1,46466E-11	7,27761E-11	2,96203E-08	1,45552E-11	0,80164	0,80164
	0,80164			7,32331E-12					0,80163	
2	0,80163	1,00071E-08		5,16343E-12	1,03269E-11				0,80163	
	0,80163			5,16343E-12					0,80164	
3	0,80164	1,14838E-08		2,29979E-14	4,59957E-14				0,80164	
	0,80164			2,29979E-14					0,80165	
4	0,80165	1,35535E-08		2,04166E-11	4,08333E-11				0,80165	
	0,80164			2,04166E-11					0,80165	
5	0,80164	1,31605E-08		3,46169E-12	6,92339E-12				0,80165	
	0,80165			3,46169E-12					0,80165	

Tabela C.5.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W153g

Ensaio - Etanol 96%	Densidade (g/cm3) , X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{Kj} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$
1	0,80167	6,04293E-10	2,50895E-07	2,15745E-12	4,31490E-12	2,13363E-10	6,27239E-08	4,26726E-11	0,80167	0,80170
	0,80168			2,15745E-12					0,80168	
2	0,80168	2,22532E-08		7,72541E-13	1,54508E-12				0,80168	
	0,80168			7,72541E-13					0,80174	
3	0,80168	2,19905E-08		2,86977E-13	5,73953E-13				0,80168	
	0,80168			2,86977E-13					0,80173	
4	0,80173	4,24820E-08		2,78333E-11	5,56667E-11				0,80174	
	0,80174			2,78333E-11					0,80173	
5	0,80173	3,81177E-08		7,56313E-11	1,51263E-10				0,80173	
	0,80172			7,56313E-11					0,80172	

C.6 PARÂMETROS – ANOVA ETANOL 56%

Tabela C.6.1 - Parâmetros calculados para ANOVA no método directo

Ensaio - Etanol 56%	Densidade (g/cm ³), X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\cdot} - \bar{X}_{\cdot\cdot})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\cdot})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\cdot}$	Média das médias, $\bar{X}_{\cdot\cdot}$			
1	0,90022	1,98676E-10	7,09390E-10	1,74106E-11	3,48212E-11	4,98187E-11	7,88211E-11	4,98187E-12	0,90022	0,90024			
	0,90023			1,74106E-11									
2	0,90023	5,85410E-12		1,60999E-14	3,21999E-14								0,90023
	0,90023			1,60999E-14									
3	0,90023	1,36734E-11		1,15004E-12	2,30008E-12								0,90023
	0,90023			1,15004E-12									
4	0,90024	1,46193E-15		2,65530E-13	5,31060E-13								0,90024
	0,90024			2,65530E-13									
5	0,90023	6,71093E-12		7,33110E-15	1,46622E-14								0,90023
	0,90023			7,33110E-15									
6	0,90024	7,28558E-14		3,58525E-13	7,17051E-13								0,90024
	0,90024			3,58525E-13									
7	0,90024	2,71128E-11		3,18438E-12	6,36876E-12								0,90024
	0,90024			3,18438E-12									
8	0,90024	3,95168E-11		1,70523E-12	3,41045E-12								0,90024
	0,90024			1,70523E-12									
9	0,90024	1,90950E-11		3,36576E-13	6,73152E-13								0,90024
	0,90024			3,36576E-13									
10	0,90024	4,39819E-11		4,75061E-13	9,50123E-13								0,90024
	0,90024			4,75061E-13									

Tabela C.6.2 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W144g

Ensaio - Etanol 56%	Densidade (g/cm3) , X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	0,90034	1,06256E-08	1,12939E-07	1,51327E-11	3,02653E-11	3,07420E-11	2,82346E-08	6,14839E-12	0,90034	0,90034			
	0,90034			1,51327E-11									
2	0,90034	1,13364E-08		2,09467E-15	4,18933E-15								0,90034
	0,90034			2,09467E-15									
3	0,90034	1,13713E-08		2,29339E-13	4,58677E-13								0,90034
	0,90034			2,29339E-13									
4	0,90034	1,15030E-08		2,42679E-16	4,85358E-16								0,90034
	0,90034			2,42679E-16									
5	0,90034	1,16330E-08		6,64162E-15	1,32832E-14								0,90034
	0,90034			6,64162E-15									

Tabela C.6.3 - Parâmetros calculados para ANOVA no método de substituição W143g

Ensaio - Etanol 56%	Densidade (g/cm3) , X_{KJ}	$(\bar{X}_{K\bullet} - \bar{X}_{\bullet\bullet})^2$	SSD	$(X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	$\sum_{j=1}^2 (X_{KJ} - \bar{X}_{K\bullet})^2$	SSE	MSD	MSE	Média, $\bar{X}_{K\bullet}$	Média das médias, $\bar{X}_{\bullet\bullet}$			
1	0,90166	7,53679E-09	1,90902E-05	6,42650E-11	1,28530E-10	5,67507E-10	4,77256E-06	1,13501E-10	0,90167	0,90176			
	0,90168			6,42650E-11									
2	0,90170	2,15335E-06		6,67539E-11	1,33508E-10								0,90170
	0,90171			6,67539E-11									
3	0,90176	2,34638E-06		2,96279E-11	5,92557E-11								0,90177
	0,90177			2,96279E-11									
4	0,90180	2,45510E-06		4,66523E-11	9,33047E-11								0,90180
	0,90181			4,66523E-11									
5	0,90184	2,58274E-06		7,64546E-11	1,52909E-10								0,90184
	0,90185			7,64546E-11									

ANEXO D

GRÁFICOS DE APOIO AO CAPÍTULO 4.1

D.1 Análise do Balanço de Incertezas do n-nonano

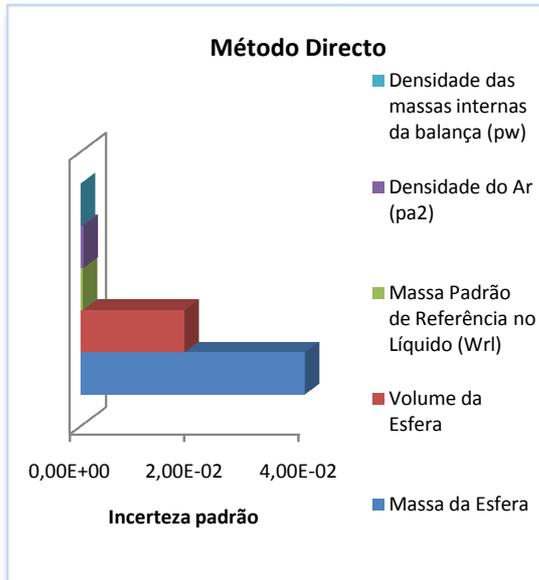


Gráfico D.1.1 – Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m. directo

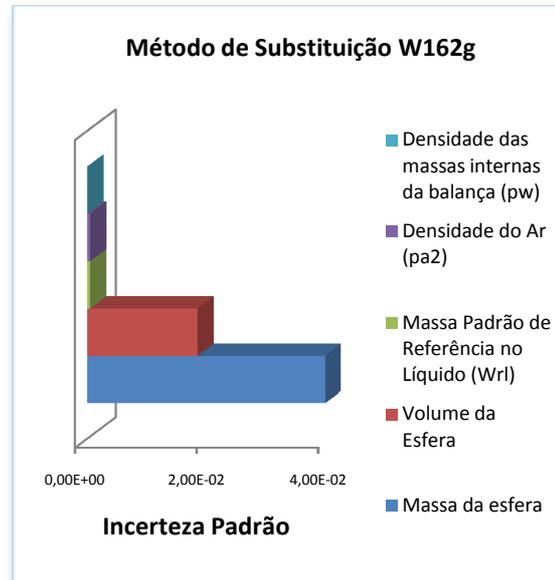


Gráfico D.1.2 – Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m.substituição W162g

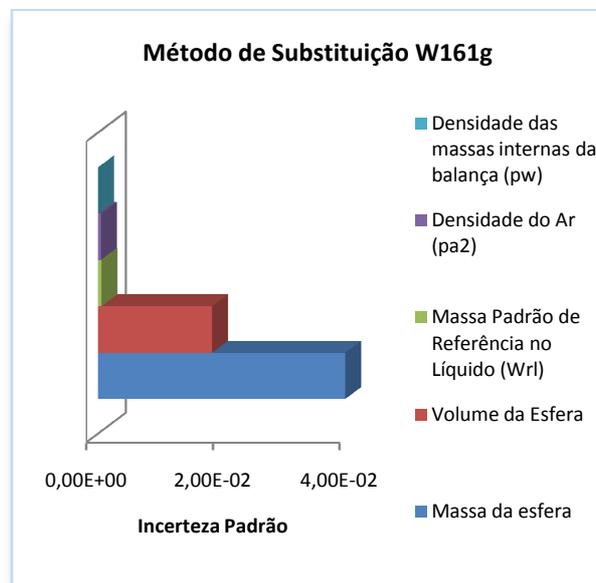


Gráfico D.1.3 – Incerteza Padrão da densidade do n-nonano no m.substituição W161g

D.2 Análise do Balanço de Incertezas da Frutose 45%

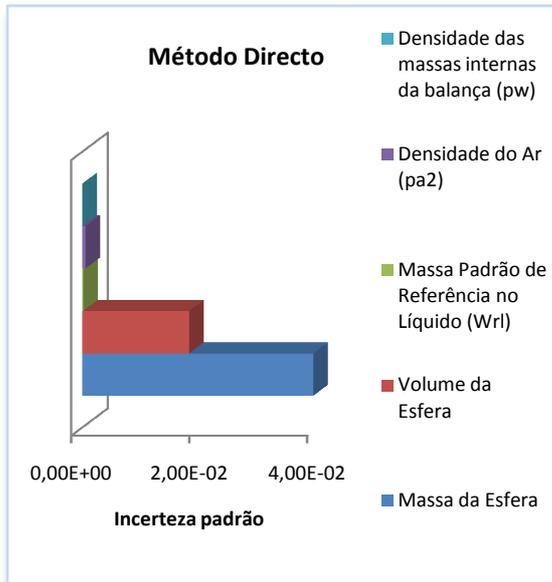


Gráfico D.2.1 – Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45 % no m. directo

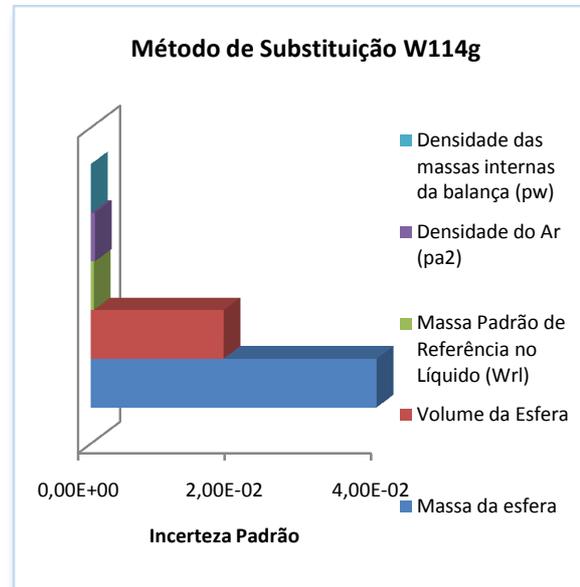


Gráfico D.2.2 – Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45% no m.substituição W114g

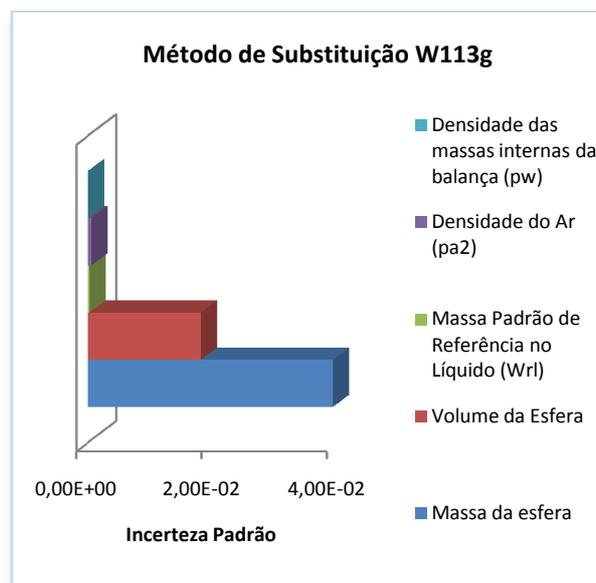


Gráfico D.2.3 – Incerteza Padrão da densidade da Frutose 45% no m.substituição W113g

D.3 Análise do Balanço de Incertezas da Glucose 26%

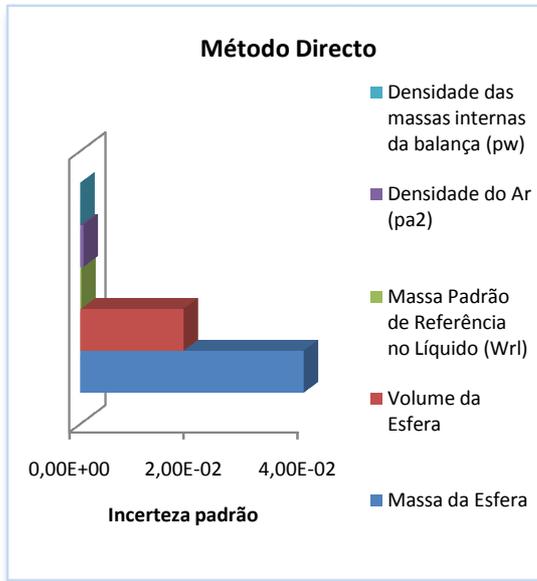


Gráfico D.3.1 – Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26 % no m. directo

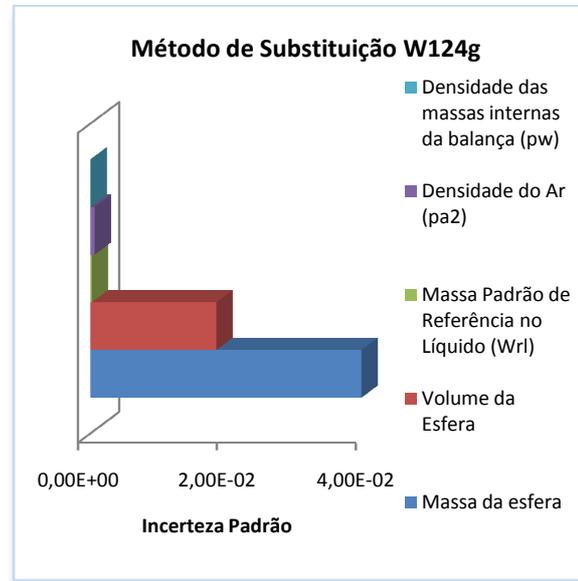


Gráfico D.3.2 – Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26% no m.substituição W124g

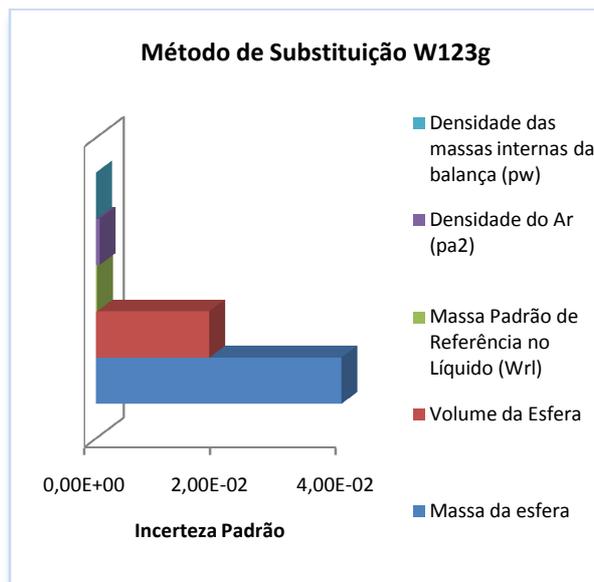


Gráfico D.3.3 – Incerteza Padrão da densidade da Glucose 26% no m.substituição W123g

D.4 Análise do Balanço de Incertezas do Etanol 96%

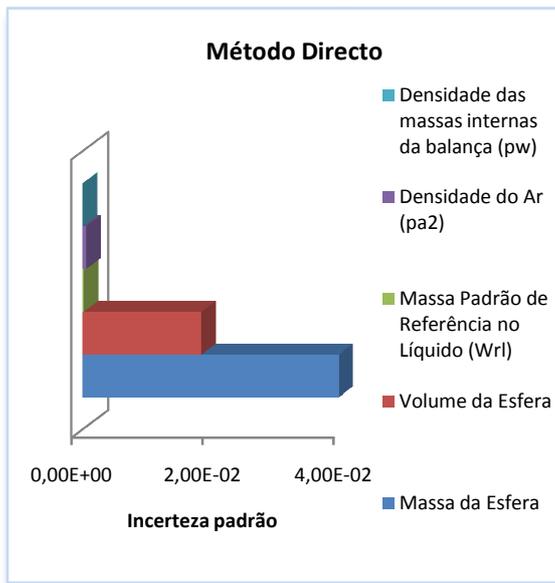


Gráfico D.4.1 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m. directo

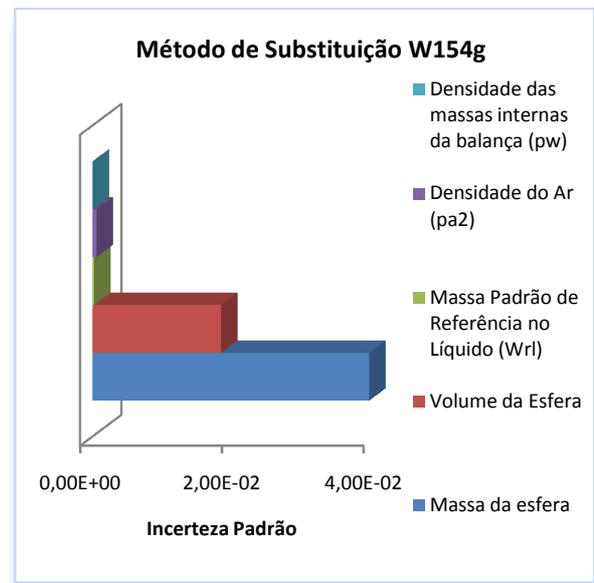


Gráfico D.4.2 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m.substituição W154g

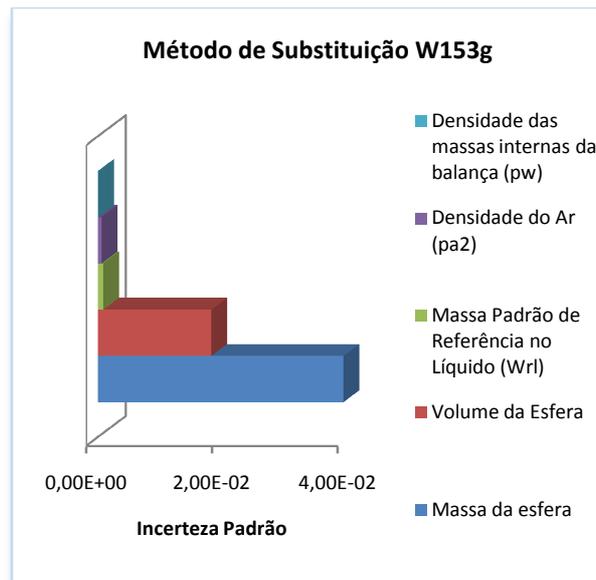


Gráfico D.4.3 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 96% no m.substituição W153g

D.5 Análise do Balanço de Incertezas do Etanol 56%

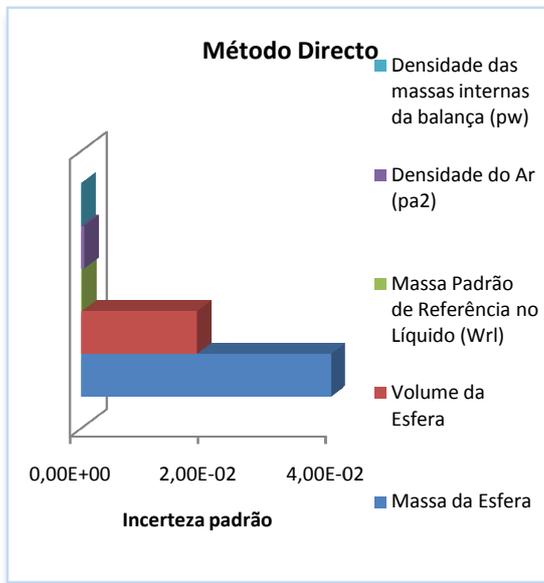


Gráfico D.5.1 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m. directo

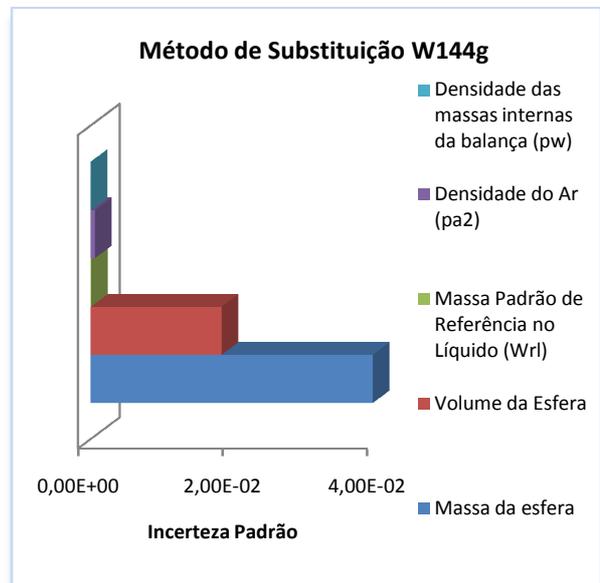


Gráfico D.5.2 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m.substituição W144g

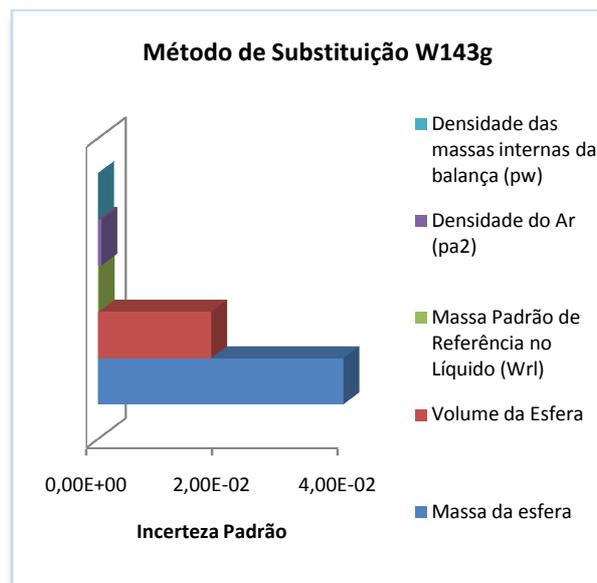


Gráfico D.5.3 – Incerteza Padrão da densidade do Etanol 56% no m.substituição W143g

D.6 Coeficientes de Sensibilidade do n-nonano

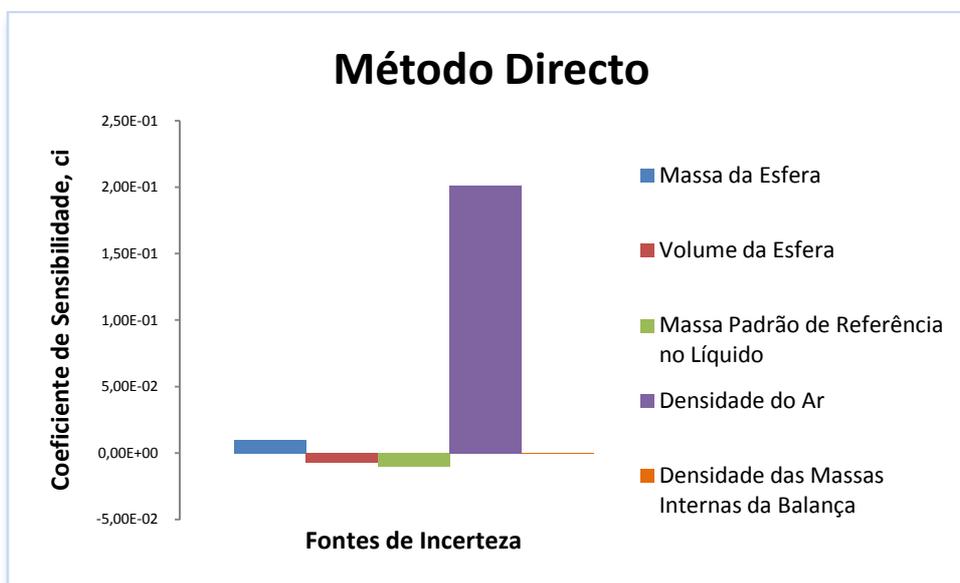


Gráfico D.6.1 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade do n-nonano

Não se apresenta os gráficos para o método de substituição devido a ser idêntico ao método directo, pois os coeficientes de sensibilidade não variam significativamente.

D.7 Coeficientes de Sensibilidade da Frutose 45%

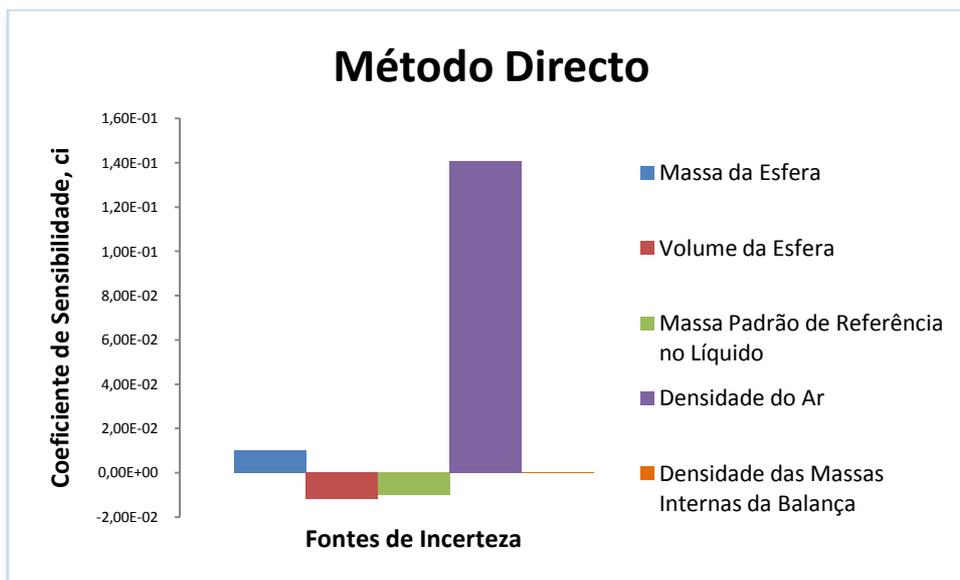


Gráfico D.7.1 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Frutose 45%

D.8 Coeficientes de Sensibilidade da Glucose 26%

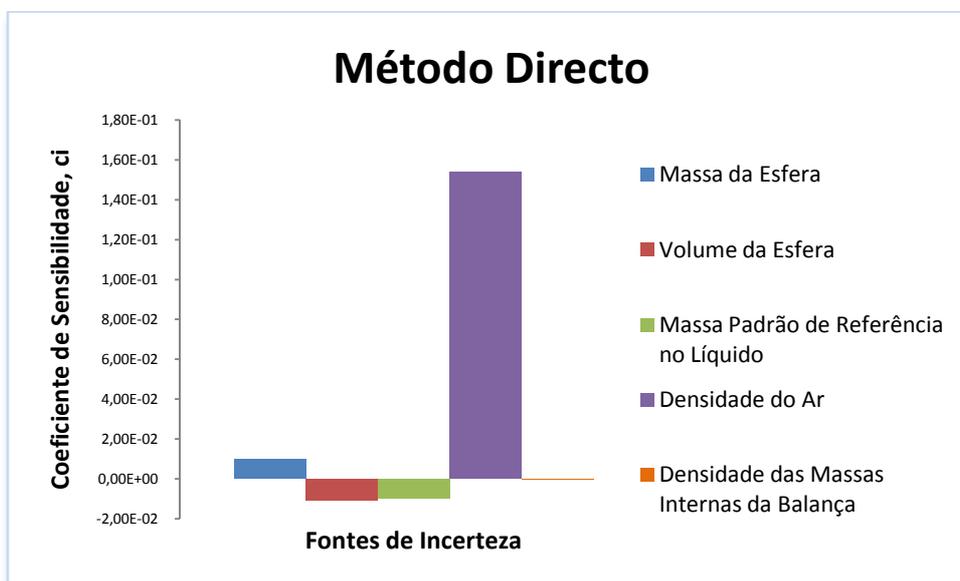


Gráfico D.8.1 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Glucose 26%

D.9 Coeficientes de Sensibilidade da Etanol 96 %

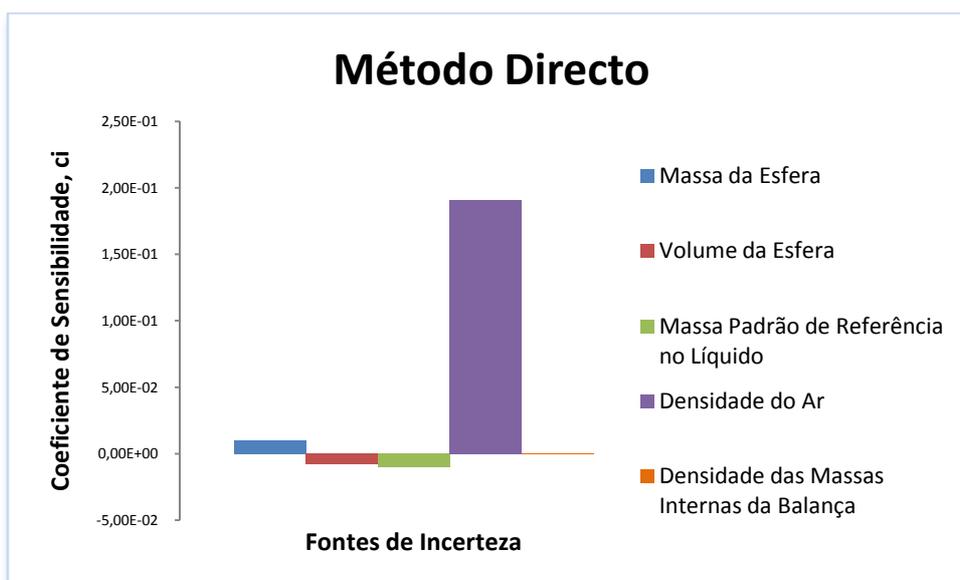


Gráfico D.9.1 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Etanol 96%

D.10 Coeficientes de Sensibilidade da Etanol 56 %

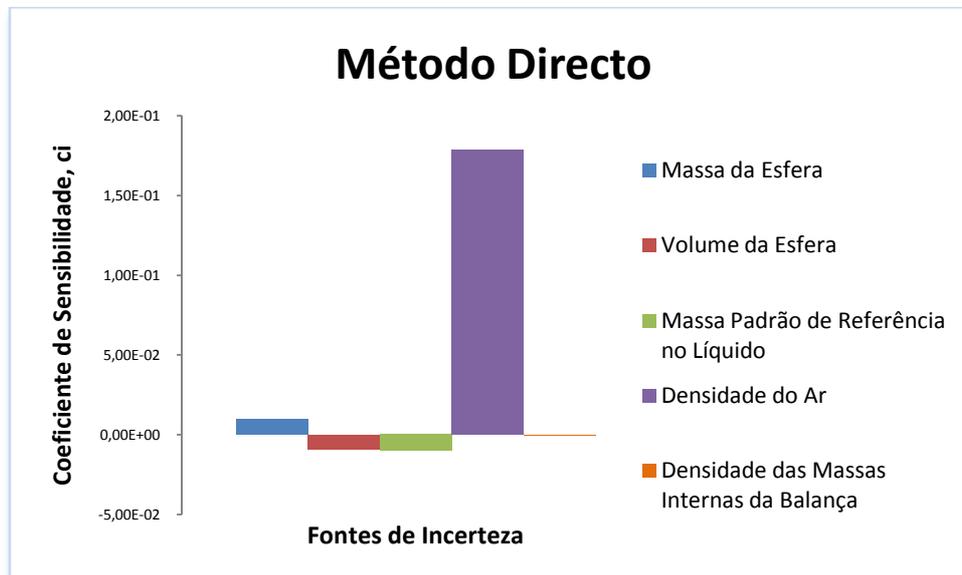


Gráfico D.10.1 - Coeficientes de Sensibilidade das várias fontes de incerteza da densidade da Etanol 56%