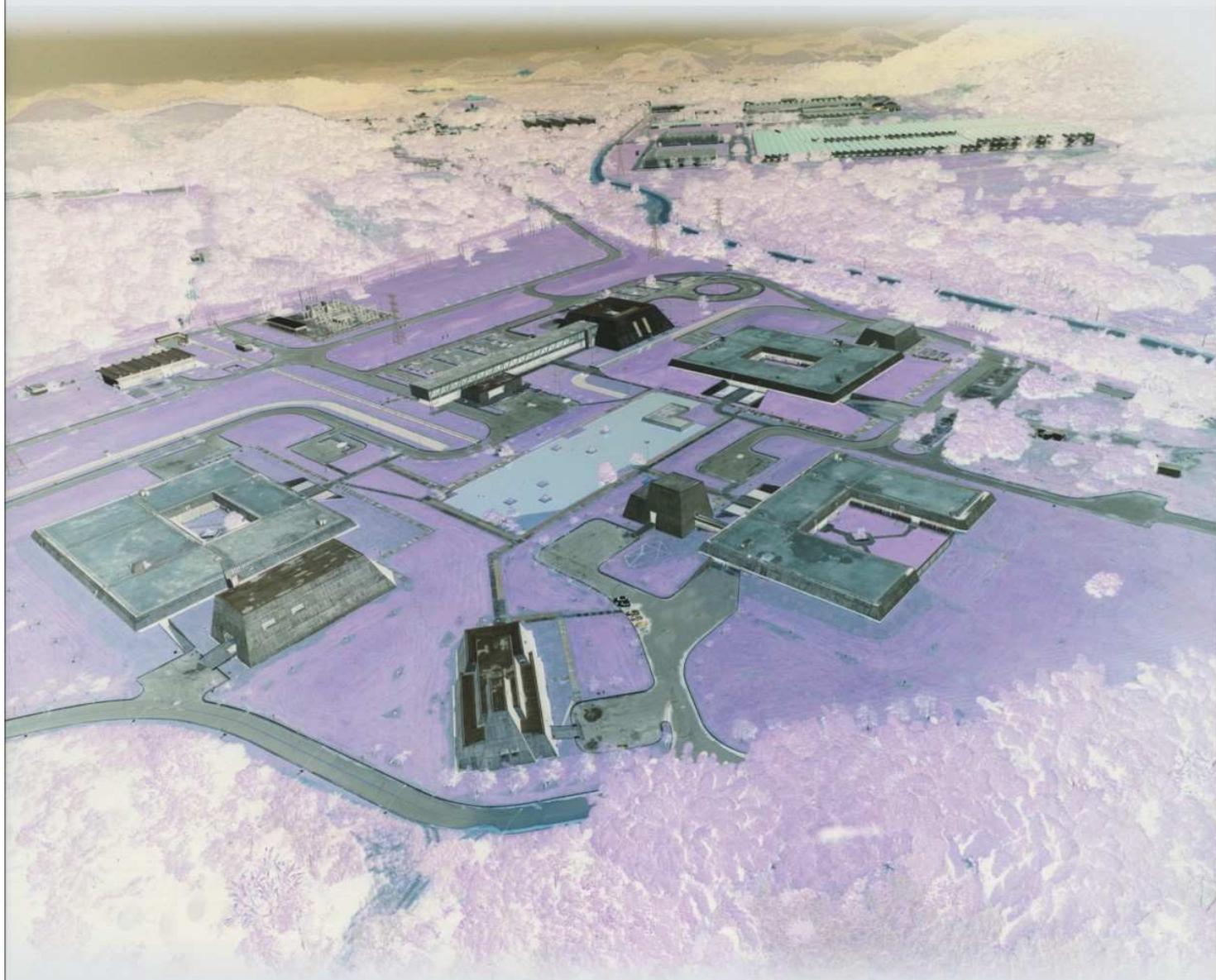


Relatório Final da Comparação Interlaboratorial de Condutividade Eletrolítica em Etanol Combustível



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DE CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA EM ETANOL COMBUSTÍVEL

RELATÓRIO FINAL – Nº 002/2010

Exclusivo para a Comissão de Estudo de Etanol Combustível (CEEC)

ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro

Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci

Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias

RJ – Brasil – CEP: 25250-020

E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COORDENAÇÃO DA COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Isabel Cristina Serta Fraga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Mary Ane Gonçalves (Inmetro/Dimci/Dquim)

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Carla de Matos Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Isabel Cristina Serta Fraga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Mary Ane Gonçalves (Inmetro/Dimci/Dquim)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Preparação do Item de Ensaio.....	2
3. Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	3
3.1. Homogeneidade.....	3
3.2. Incerteza da Homogeneidade.....	4
3.3. Estabilidade.....	5
3.3.1. Estudo de Estabilidade de Longa Duração.....	5
3.3.2. Estimativa de Incerteza da Estabilidade de Longa Duração.....	6
4. Procedimentos, Tipos de Células de Condutividade e Material de Referência.....	6
5. Análise Estatística.....	7
5.1. Teste de Grubbs.....	7
5.1.1. Verificação da Existência de um Valor Disperso.....	7
5.1.2. Verificação da Existência de dois Valores Dispersos.....	8
5.2. Repetitividade e Reprodutibilidade.....	9
5.2.1. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade.....	9
5.2.2. Limite de Repetitividade e Reprodutibilidade.....	10
5.3. Teste Estatísticos F e t	10
6. Resultados e Discussão.....	11
6.1. Resultados do Teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs).....	11
6.2. Resultados das Medições dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade.....	13
6.3. Resultados dos Testes Estatísticos F e t	16
6.4. Comparação dos Resultados das Células Não-platinizada e platinizada.....	17
7. Conclusão.....	19
8. Laboratórios Participantes.....	21
9. Referências Bibliográficas.....	22

1. Introdução

A condutividade eletrolítica é a medição da quantidade de cargas transportadas pelos íons presentes em uma solução [1]. A condutividade eletrolítica é um parâmetro essencial na determinação da pureza da água, matéria-prima usada na preparação de vacinas, medicamentos, bebidas (água mineral, refrigerantes, cervejas, etc.), além de ser um dos parâmetros estipulados em Normas nacionais e internacionais para a avaliação da qualidade de etanol combustível.

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP é responsável por regular e especificar os parâmetros para o etanol combustível, entre eles, destaca-se o parâmetro de condutividade eletrolítica cuja importância está na indicação do risco de corrosão [2]. O valor máximo especificado pela ANP para condutividade eletrolítica é de 500 $\mu\text{S/m}$ [3], pois valores acima do especificado podem contribuir para a corrosão dos componentes dos motores dos veículos.

Considerando a relevância desse parâmetro na garantia da qualidade de etanol combustível é extremamente necessário que os resultados das medições sejam obtidos com confiabilidade e rastreabilidade metrológica [4], sendo que essa última deve ser bem estabelecida.

Uma CI compreende a organização, o desempenho e a avaliação de ensaios nos mesmos itens ou em itens de ensaio similares, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições predeterminadas. No caso específico desta comparação, o objetivo principal é estabelecer os dados de precisão, ou sejam, os valores de repetitividade e reprodutibilidade do método da Norma “ABNT NBR 10547 – Álcool etílico – Determinação da condutividade elétrica” [5]. Essa Norma estabelece o uso de uma célula de condutividade de platina não-platinizada para a determinação da condutividade a 20 °C. Nesta CI será avaliado, adicionalmente, com a mesma finalidade, o uso de uma célula de condutividade de platina platinizada.

É importante ressaltar que os resultados de repetitividade e reprodutibilidade obtidos nesta CI serão utilizados para atualização dos dados de precisão da Norma ABNT NBR 10547, cuja versão atual foi aprovada em 2006. Além disso, as informações serão incorporadas a um projeto da CEEC para solicitação junto a *International Standard Organization* (ISO) da aprovação da Norma ABNT NBR 10547 como método de referência internacional nas medições de condutividade eletrolítica de etanol combustível.

2. Preparação do Item de Ensaio

As amostras de etanol anidro combustível (EAC) foram fornecidas por uma usina nacional por intermédio da Copersucar. As etapas de preparação, envolvendo a homogeneização de aproximadamente 25 litros de etanol e o envase, em 50 garrafas de 500 mL, foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica (Label) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro. As

garrafas foram estocadas em armário fechado, nas condições de climatização do laboratório (20 ± 2) °C.

3. Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os estudos de homogeneidade e estabilidade de longa duração durante o período de realização das medições desta CI foram realizados no Label. Durante a realização destes estudos, as garrafas foram estocadas na temperatura do laboratório e para todas as medições, as garrafas foram selecionadas aleatoriamente.

Para os estudos de homogeneidade e estabilidade dos itens de comparação, todas as medições de condutividade eletrolítica foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Norma ABNT NBR 10547 utilizando-se uma célula de condutividade eletrolítica platinizada de $0,095 \text{ cm}^{-1}$ (Metrohm, modelo 6.0901.040). As medições foram realizadas a 20,0 °C, em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostático (Marconi) e a solução foi homogeneizada com agitação magnética. As medidas da condutividade foram realizadas com um medidor de condutividade eletrolítica (Metrohm, modelo 712) e as da temperatura com um termômetro de resistência, Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000).

Para os conjuntos de dados dos estudos de homogeneidade e estabilidade foram aplicados os testes de Grubbs, cujas metodologias estão detalhadas no item 5.1. Os valores considerados dispersos ou questionáveis foram excluídos do tratamento estatístico (testes Anova e Regressão Linear) e cálculos de estimativas de incertezas.

3.1. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do lote do material estudado. Nesta CI, foram selecionadas aleatoriamente quatro garrafas de etanol combustível que foram analisadas em quintuplicata, totalizando 20 medições. Os testes estatísticos foram realizados de acordo com a *ISO Guide 35* [6] que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único, para estimar a homogeneidade de uma amostragem. Neste relatório são apresentados apenas os resultados dos testes ANOVA e os cálculos de estimativa de incerteza de medição da homogeneidade do etanol combustível.

A Tabela 1 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de condutividade eletrolítica do etanol combustível. Os dados da média quadrática e número de graus de liberdade foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 1. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade de condutividade eletrolítica em etanol combustível.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	Valor de p	F _{tabelado}
Entre grupos	0,00035	3	1,2E-04	9,726	0,00082	3,287
Dentro dos grupos	0,00018	15	1,2E-05			
Total	0,00053	18				

3.2. Incerteza da Homogeneidade

A incerteza da homogeneidade foi calculada em função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}) que é fornecido pelo teste de análise de variância ANOVA (Tabela 1). Para isso, foram utilizadas inicialmente as Equações 1 e 2 para calcular o desvio padrão entre garrafas (S_{entre}):

$$S_{\text{entre}} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} \quad (1)$$

$$S_{\text{entre}} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{gl_{\text{dentro}}}} \quad (2)$$

Onde:

MQ_{entre} = média quadrática entre garrafas;

MQ_{dentro} = média quadrática dentro das garrafas;

n = número de replicatas das amostras;

gl_{dentro} = graus de liberdade dentro das garrafas.

A estimativa de incerteza da homogeneidade (u_{homog}) foi considerada igual ao maior valor de S_{entre} (Equação 3) calculado previamente pelas Equações 1 e 2. Além disso, a contribuição percentual (%_{homog}) da incerteza da homogeneidade também foi calculada (Equação 4).

$$u_{\text{homog}} = \text{maior valor de } S_{\text{entre}} \quad (3)$$

$$\%_{\text{homog}} = \left(\frac{u_{\text{homog}}}{\text{Média Geral}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

u_{homog} = incerteza da homogeneidade;

%_{homog} = contribuição percentual da incerteza da homogeneidade.

Os dados dos estudos de homogeneidade do etanol combustível como valor médio da condutividade eletrolítica, incerteza da homogeneidade (u_{homog}) e sua contribuição relativa com relação ao valor médio ($\%_{\text{homog}}$), foram calculados a partir dos dados da Tabela 1 e das equações 1 a 4, são dados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da homogeneidade da condutividade eletrolítica em etanol combustível e sua estimativa de incerteza.

Valor médio de condutividade eletrolítica (n = 20 medições)	Incerteza da homogeneidade - u_{homog} (em valores absolutos de condutividade eletrolítica)	Contribuição relativa da homogeneidade - $\%_{\text{homog}}$
119,0 $\mu\text{S/m}$	0,5 $\mu\text{S/m}$	0,4%

Analisando-se a Tabela 2, pode ser verificado que a contribuição relativa da incerteza da homogeneidade com relação ao valor médio foi irrelevante, em torno de 0,4%. Portanto, o etanol combustível utilizado nessa CI foi considerado homogêneo.

3.3. Estabilidade

A estabilidade é definida na ISO Guia 30 [7] como a capacidade do Material de Referência (MR) em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas com o objetivo de identificar se há uma repetitividade em medições da amostra ao longo do tempo. A avaliação estatística dos resultados é realizada por meio de regressão linear [6]. Quando o valor de p for maior que 0,05 a amostra é considerada estável com um nível de confiança equivalente a 95%. Este relatório apresenta apenas os resultados dos testes de regressão linear e os cálculos de estimativa de incerteza do estudo de estabilidade de longa duração para o lote de etanol combustível estudado.

3.3.1. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

Para este estudo foi utilizado o modelo clássico [6], no qual as garrafas selecionadas ficaram armazenadas nas condições ambientais do Label com temperatura variando de $(20,0 \pm 2,0)$ °C. Em períodos de tempo preestabelecidos (0, 2 e 4 semanas), a determinação da condutividade eletrolítica de uma garrafa de etanol combustível foi realizada.

A Tabela 3 apresenta os resultados de regressão linear aplicada à média das medições de condutividade eletrolítica em função do tempo de armazenamento.

Tabela 3. Regressão linear para a verificação da estabilidade de longa duração a 20,0 °C.

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	1,179	0,02013	58,58498	0,01087
Semana	-0,0051	0,00780	-0,65433	0,63113

Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,63113, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, o material foi considerado estável à temperatura de 20,0 °C durante o tempo de estudo.

3.3.2. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Longa Duração

Com os dados de regressão linear apresentados na Tabela 3, calcula-se a incerteza referente à estabilidade de longa duração ($u_{\text{est Longa}}$). Esta incerteza é calculada através da Equação 5, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. Os resultados da $u_{\text{est Longa}}$ são apresentados na Tabela 4. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade longa duração com relação ao valor médio também foi calculada conforme a Equação 4, substituindo-se $\%_{\text{homog}}$ e u_{homog} por $\%_{\text{est Longa}}$ e $u_{\text{est Longa}}$, respectivamente.

$$u_{\text{est longa}} = s(b_1) \cdot t \quad (5)$$

Onde:

$s(b_1)$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo.

Tabela 4. Resultados da estimativa de incerteza da estabilidade de longa duração a 20,0 °C de condutividade eletrolítica em etanol combustível.

Valor médio de condutividade eletrolítica (n = 15 medições)	Incerteza da estabilidade - $u_{\text{est longa}}$ (em valores absolutos de condutividade eletrolítica)	Contribuição relativa da estabilidade $\%_{\text{est longa}}$
113,5 $\mu\text{S/m}$	3,1 $\mu\text{S/m}$	2,7

Analisando-se a Tabela 4, pode ser verificado que a contribuição relativa da incerteza da estabilidade de curta duração com relação ao valor médio foi baixa, em torno de 2,7%.

4. Procedimentos, Tipos de Células de Condutividade e Material de Referência

Para a determinação do valor de condutividade eletrolítica em etanol combustível, os participantes desta CI utilizaram a metodologia descrita na Norma “ABNT NBR 10547 - Álcool etílico – Determinação da condutividade elétrica”.

Cada laboratório participante realizou as medições de condutividade eletrolítica do item de comparação utilizando dois tipos de célula de condutividade eletrolítica (não-platinizada e platinizada). Com o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade das medições, cada ensaio (com cada tipo de célula) foi realizado em dois dias distintos, sendo que, para cada ensaio, foram realizadas 10 replicatas de medição, totalizando 40 medições (Tabela 5).

A fim de garantir a confiabilidade dos resultados, antes de iniciar as medições de condutividade eletrolítica das amostras, o sistema célula de condutividade eletrolítica e o medidor de condutividade eletrolítica foi submetido a uma verificação intermediária (calibração) através do uso de Material de Referência (MR) de condutividade eletrolítica de valor nominal de $5,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, produzido pelo Inmetro que foi fornecido aos participantes, sem custo. Cada laboratório participante recebeu uma garrafa de 250 mL do MR cujo valor de referência e a incerteza foram informados pelo Inmetro. Cada laboratório participante reportou o valor da constante da célula referente às quatro verificações intermediárias (calibrações).

Tabela 5. Tipos de célula de condutividade eletrolítica e número de replicatas realizadas.

Dia do Ensaio	Replicatas	Tipo de célula de condutividade eletrolítica	
1º	10	Platina não platinizada	Platina platinizada
2º	10	Platina não platinizada	Platina platinizada

5. Análise Estatística

5.1. Teste de Grubbs

5.1.1. Verificação da existência de um valor disperso

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers* num conjunto de resultados utilizando o teste de Grubbs segundo a ISO 5725(E), os resultados são ordenados em ordem crescente (x_1, x_2, \dots, x_p). São calculados os valores G_1 e G_p da estatística de Grubbs usando-se as equações 6 e 7.

$$G_1 = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s} \quad (6)$$

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s} \quad (7)$$

Onde:

s = desvio padrão;

\bar{x} = média;

x_1 = menor valor;

x_p = maior valor.

Os valores extremos testados (x_1 ou x_p) são classificados como valor aceito, questionável ou disperso, comparando-se o resultado da variável do teste (G_1 ou G_p) com os valores críticos G_{tab} do teste de Grubbs para riscos de rejeição iguais a 1% e 5%, ou seja, intervalos de confiança iguais a 99% e 95%, respectivamente. A interpretação do Teste de Grubbs é apresentada a seguir:

- Se o valor G for menor ou igual ao valor do G_{tab} (5%), o valor extremo testado é considerado aceito;
- Se o valor G for maior que o valor de G_{tab} (5%) e menor ou igual ao valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado questionável;
- Se o valor G for maior que o valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado disperso.

Se o grupo de dados não apresentar nenhum valor disperso aplicando-se o teste descrito, deve-se aplicar o teste para verificação da existência de dois valores dispersos.

5.1.2. Verificação da existência de dois valores dispersos

Seguindo-se o mesmo critério para a existência de um valor disperso, os resultados são ordenados em ordem crescente (x_1, x_2, \dots, x_p). São calculados os valores da estatística de Grubbs usando-se as equações abaixo. Para a verificação dos dois maiores valores, é utilizada a Equação 8, com auxílio das Equações 9 e 10. E para verificação dos dois menores valores, é utilizada a Equação 11, com o auxílio das Equações 9 e 12.

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2} \quad (8)$$

Onde:

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2 \quad (9)$$

Onde:

s_0^2 = soma quadrática de todos os valores

$$S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2 \quad \text{e} \quad \bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i \quad (10)$$

Onde:

$S_{p-1,p}^2$ = soma quadrática de todos os valores, exceto os dois maiores

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2} \quad (11)$$

Onde:

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad \text{e} \quad \bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i \quad (12)$$

$S_{p-1,p}^2$ = soma quadrática de todos os valores, exceto os dois menores;

Os dois maiores valores (x_p e x_{p-1}) e os dois menores valores (x_1 e x_2) testados, são classificados como valores aceitos ou dispersos, comparando-se o resultado da variável do teste (G) com os valores críticos G_{tab} do teste de Grubbs. A interpretação do Teste de Grubbs é apresentada a seguir:

- Se o valor G for maior ou igual ao valor do G_{tab} (5%), os valores extremos testados são considerados aceitos;
- Se o valor G for menor que o valor de G_{tab} (5%) e maior ou igual ao valor de G_{tab} (1%), os valores extremos testados são considerados questionáveis;
- Se o valor G for menor que o valor de G_{tab} (1%), os valores extremos testados são considerados dispersos.

5.2. Repetitividade e Reprodutibilidade

5.2.1. Desvio padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade

Os desvios padrão referentes à repetitividade (s_r) e reprodutibilidade (s_R) [8] das medições dos laboratórios foram calculadas segundo as Equações 13 e 14, com o auxílio das Equações de 15 a 17.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (13)$$

$$s_R^2 = s_i^2 + s_r^2 \quad (14)$$

$$s_i^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{n} \quad (15)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2 \quad (16)$$

$$n = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (17)$$

Onde:

n_i = número de repetições de cada laboratório;

p = número total de laboratórios;

\bar{y} = média total;

y_i = média de cada laboratório;

s_i = desvio padrão de cada laboratório;

s_r = desvio padrão referente à repetitividade;

s_L = desvio padrão entre laboratórios;

s_R = desvio padrão referente à reprodutibilidade.

5.2.2. Limite de Repetitividade e Reprodutibilidade

O limite de repetitividade (r) é definido como a diferença entre dois resultados de ensaios sucessivos, obtidos pelo mesmo operador, com o mesmo equipamento, sob condições constantes de operação e em amostras de material idêntico, com a execução correta do método. O limite de reprodutibilidade do método (R) é definido como a diferença entre dois resultados de ensaios, individuais e independentes, obtidos por operadores diferentes, trabalhando em laboratórios distintos e em amostras de material idêntico, com a execução correta do método. Nessa CI, os limites de reprodutibilidade e repetitividade da determinação de condutividade eletrolítica em etanol combustível pelos dois tipos de células foram calculados segundo a Norma ASTM E691 [9], utilizando-se as Equações 18 e 19:

$$R = 2,8 \cdot S_R \quad (18)$$

$$r = 2,8 \cdot S_r \quad (19)$$

5.3. Testes Estatísticos F e t

Para verificar se os resultados obtidos pelas diferentes células utilizadas nas determinações de condutividade eletrolítica de etanol combustível foram equivalentes entre si, foram aplicados os testes estatísticos F e t (Student) com nível de confiança de 95%. O teste F foi previamente utilizado para avaliar se as variâncias dos resultados eram “significativamente” diferentes ou equivalentes, sendo F o quociente entre os quadrados dos desvios padrão (Equação 20). O valor de $F_{\text{calculado}}$ é então comparado com o valor de F_{tabelado} .

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (20)$$

Onde:

s_1 = maior desvio padrão;

s_2 = menor desvio padrão.

O teste t foi utilizado para comparar um grupo de medições com outro, a fim de decidir se eles eram ou não "iguais". Quando $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ as variâncias são significativamente iguais e o valor de $t_{\text{calculado}}$ é determinado pela Equação 21 com o auxílio da Equação 22.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{agrupado}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (21)$$

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (n_1 - 1) + s_2^2 \cdot (n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (22)$$

Onde:

\bar{x}_1 = média do primeiro grupo de dados;

\bar{x}_2 = média do segundo grupo de dados;

n_1 = número de replicatas do primeiro grupo de dados;

n_2 = número de replicatas do segundo grupo de dados.

Quando $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ as variâncias são significativamente diferentes e o valor de $t_{\text{calculado}}$ é determinado pela Equação 23.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (23)$$

6. Resultados e Discussão

6.1. Resultados do Teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs)

Para cada tipo de célula, os valores extremos (x_1 e x_p) de todos os resultados de cada laboratório ($p = 20$) foram testados para verificar a existência de valores dispersos. A estatística de Grubbs também foi aplicada entre as médias dos resultados dos laboratórios ($p = 9$) para verificar a hipótese de algum valor disperso entre os laboratórios. Apenas os resultados dos laboratórios que apresentaram valores dispersos ou questionáveis no teste de avaliação de valores dispersos são

mostrados nas Tabelas de 6 a 9. Para a interpretação dos valores apresentados nessas Tabelas, os seguintes critérios foram adotados:

- Se o valor de G fosse maior do que 3,001 quando $p = 20$ ou maior do que 2,387 quando $p = 9$, o valor extremo x_1 ou x_p foi considerado um valor disperso.
- Se o valor de G fosse maior do que 2,709 e menor ou igual do que 3,001 quando $p = 20$ ou maior do que 2,215 e menor ou igual do que 2,387 quando $p = 9$, o valor extremo x_1 ou x_p foi considerado um valor questionável.

Tabela 6 – Resultado do teste de Grubbs para célula não-platinizada ($p = 20$)

Laboratório CE/67		G	G_{tab}
MÍNIMO	97,1	$G_1 = 3,256$	(1%) = 3,001
MÁXIMO	101,4	$G_p = 1,260$	(5%) = 2,709
MÉDIA	100,2	Conclusão: G_1 é disperso; G_p é aceito	

Tabela 7 – Resultado do teste de Grubbs para célula platinizada ($p = 20$)

Laboratório CE/10		G	G_{tab}
MÍNIMO	102,0	$G_1 = 2,727$	(1%) = 3,001
MÁXIMO	106,4	$G_p = 1,266$	(5%) = 2,709
MÉDIA	105,0	Conclusão: G_1 é questionável; G_p é aceito	

Tabela 8 – Resultado do teste de Grubbs para célula platinizada ($p = 20$)

Laboratório CE/11		G	G_{tab}
MÍNIMO	64,2	$G_1 = 3,768$	(1%) = 3,001
MÁXIMO	95,0	$G_p = 1,268$	(5%) = 2,709
MÉDIA	87,7	Conclusão: G_1 é disperso; G_p é aceito	

Tabela 9 – Resultado do teste de Grubbs para célula platinizada ($p = 20$)

Laboratório CE/24		G	G_{tab}
MÍNIMO	92,9	$G_1 = 1,009$	(1%) = 3,001
MÁXIMO	107,7	$G_p = 2,970$	(5%) = 2,709
MÉDIA	96,7	Conclusão: G_1 é aceito; G_p é questionável	

Todos os valores dispersos foram excluídos dos cálculos estatísticos, considerando-se um intervalo de confiança de 99%. Dessa forma, esses valores não foram utilizados para os cálculos de médias, desvios padrão e limites de repetitividade e reprodutibilidade e testes F e t . Além disso, nessa CI adotou-se como critério a exclusão dos valores considerados questionáveis. Por

exemplo, o valor 107,7 apresenta uma diferença de aproximadamente 10% com relação à média e com 95% de confiabilidade o mesmo pode ser considerado um valor disperso.

De acordo com os resultados do teste de Grubbs aplicado entre as médias dos resultados dos laboratórios ($p = 9$), não foram encontrados valores dispersos ou questionáveis.

De acordo com os resultados do teste de Grubbs para verificar a existência de dois valores dispersos, aplicado nos resultados dos laboratórios ($p = 20$), não foram encontrados valores dispersos ou questionáveis.

6.2 Resultados das Medições dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade

Os resultados de média e desvio padrão relativo (DPR) das medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível com as células não-platinizada e platinizada estão reportados na Tabela 10. Os valores de desvios padrão de repetitividade e reprodutibilidade, e os limites de repetitividade e reprodutibilidade estão detalhados na Tabela 11.

Tabela 10. Resultados médios e desvio padrão relativo (DPR) dos laboratórios nas determinações de condutividade eletrolítica em etanol combustível.

Condutividade eletrolítica em etanol combustível				
Laboratório	CÉLULA NÃO-PLATINIZADA		CÉLULA PLATINIZADA	
	Média ($\mu\text{S/m}$)	DPR (%)	Média ($\mu\text{S/m}$)	DPR (%)
CE/10	102,4	0,7	105,2	0,8
CE/11	93,8	1,9	88,9	3,3
CE/24	93,1	1,3	96,1	2,8
CE/31	117,9	0,8	110,3	3,0
CE/33	99,4	1,2	92,5	3,8
CE/37	102,3	2,0	99,1	4,5
CE/43	107,1	2,5	103,7	1,4
CE/67	100,4	0,6	100,9	1,7
CE/95	106,7	3,7	98,6	1,5
Geral	102,6	7,4 *	99,5	6,6*

* Desvio padrão relativo entre as médias dos laboratórios.

Como observado na Tabela 10, os resultados de condutividade eletrolítica obtidos com o uso de célula não-platinizada foram ligeiramente superiores àqueles obtidos com a célula-platinizada, cerca de 3%. As variações entre as medidas feitas pelos laboratórios foram equivalentes, cerca de 7%.

Tabela 11. Resultados de desvio padrão e limites de repetitividade e reprodutibilidade das determinações de condutividade eletrolítica em etanol combustível.

Célula de condutividade	Desvio padrão de repetitividade (s_r)		Limite de repetitividade (r)	Desvio padrão de reprodutibilidade (s_R)		Limite de reprodutibilidade (R)
	Valores absolutos	DPR (%)		Valores absolutos	DPR (%)	
Não-platinizada	1,97	1,9	5,52	7,80	7,6	21,85
Platinizada	2,75	2,8	7,69	7,04	7,1	19,72

Na Tabela 11 pode ser verificado que para a célula não-platinizada o desvio padrão de repetitividade foi aproximadamente 1,9% e o limite de repetitividade, que consiste no produto $2,8 \times s_r$ (Equação 14), foi igual a $5,52 \mu\text{S/m}$. Esse valor é inferior ao que é estabelecido atualmente na Norma ABNT NBR 10547 que estabelece uma repetitividade igual a $10 \mu\text{S/m}$ para medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível. O limite de reprodutibilidade obtido nessa comparação interlaboratorial foi igual a $21,85 \mu\text{S/m}$ e também é inferior ao valor de $30 \mu\text{S/m}$ estabelecido na Norma citada. Nesse ponto é importante ressaltar que a Norma ABNT NBR 10547 estipula o uso de células de condutividade não-platinizada para medições em etanol combustível. Ainda na Tabela 11, pode ser observado que para a célula platinizada, a repetitividade foi igual a 7,69 e a reprodutibilidade 19,72.

Os resultados dos laboratórios, bem como o desvio padrão das suas medições estão reportados na forma de gráficos nas Figuras 1 e 2. Além disso, os desvios padrão absolutos de repetitividade e reprodutibilidade foram utilizados como critérios de avaliação dos resultados. Para a interpretação dos gráficos, devem-se considerar as seguintes definições:

- A linha preta representa a média total de todos os laboratórios (y), após a exclusão dos valores dispersos.
- O intervalo entre $y \pm s_r$, ou seja, o desvio da repetitividade é definido entre as linhas azuis.
- O intervalo entre $y \pm s_R$, ou seja, o desvio da reprodutibilidade é definido entre as linhas vermelhas.

Na Figura 1 são apresentados os dados obtidos de condutividade eletrolítica de etanol combustível com o uso de célula não-platinizada, os quais são apresentados em ordem crescente em $\mu\text{S/m}$.

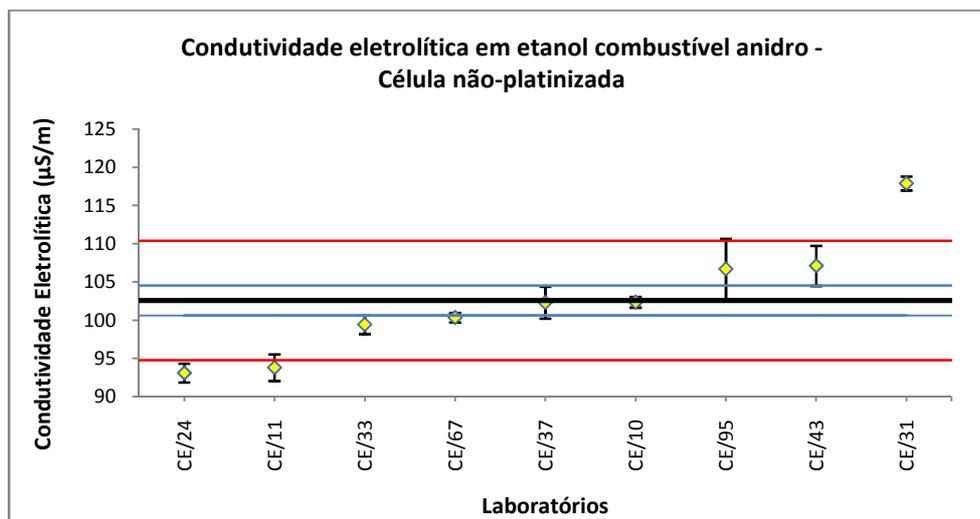


Figura 1. Resultados de condutividade eletrolítica em etanol combustível com o uso da célula não-platinizada.

Analisando-se a Figura 1 pode ser observado que dos nove laboratórios participantes, sete apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$ (linhas vermelhas). Isso pode ser afirmado considerando-se os desvios padrão das medições feitas pelos laboratórios como uma faixa de resultados aceitáveis. O laboratório CE/24 apresentou valor de condutividade eletrolítica igual a $(93,1 \pm 1,2) \mu\text{S/m}$ e o CE/31 igual a $(117,9 \pm 0,9) \mu\text{S/m}$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 94,8 e 110,4, portanto, esses dois laboratórios apresentaram resultados um pouco discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os maiores desvios padrão para a célula não-platinizada foram apresentados pelo laboratório CE/95.

Na Figura 2 são apresentados os dados de condutividade eletrolítica em $\mu\text{S/m}$ de etanol combustível da célula platinizada.

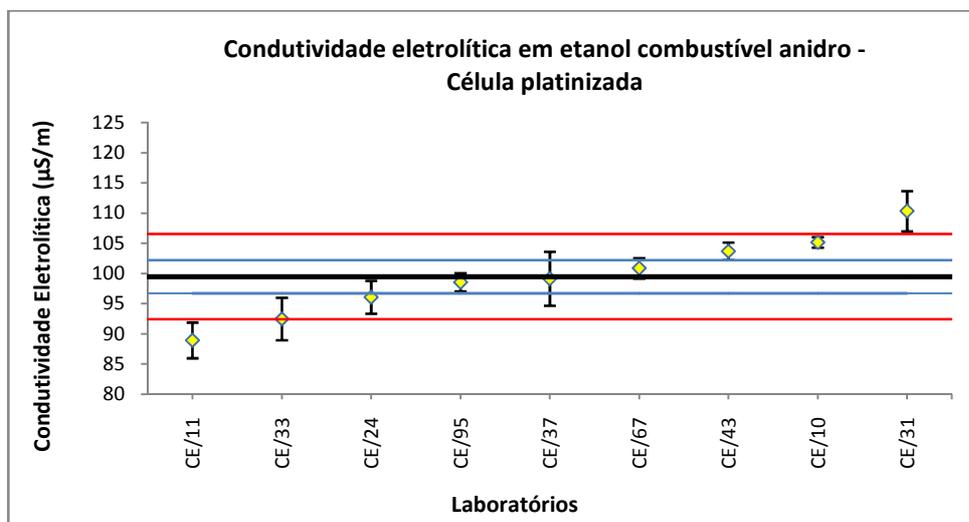


Figura 2. Resultados de condutividade eletrolítica em etanol combustível com o uso da célula platinizada

Analisando-se a Figura 2 pode ser observado que dos nove laboratórios participantes, sete apresentaram resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$ (linhas vermelhas). Isso pode ser afirmado considerando-se os desvios padrão das medições feitas pelos laboratórios como uma faixa de resultados aceitáveis. O laboratório CE/11 apresentou valor de condutividade eletrolítica igual a $(88,9 \pm 3,0) \mu\text{S/m}$ e o CE/31 igual a $(110,3 \pm 3,3) \mu\text{S/m}$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 92,4 e 106,5, portanto, esses dois laboratórios apresentaram resultados um pouco discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os maiores desvios padrão para a célula platinizada foram apresentados pelo laboratório CE/37.

6.3 Resultados dos Testes Estatísticos *F* e *t*

A fim de avaliar a concordância entre os resultados de condutividade eletrolítica em etanol combustível obtidos pelas células platinizada e não-platinizada, os testes *t* e *F* foram aplicados aos grupos de dados reportados pelos nove laboratórios participantes dessa CI (Tabela 6). O teste *F* foi utilizado para avaliar as variâncias entre as medições e os dados estão compilados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados do teste *F* realizado para comparar as variâncias das células não-platinizada e platinizada nas medições de condutividade eletrolítica em etanol.

Parâmetros do teste <i>F</i>	Tipo de célula	
	Não-platinizada	Platinizada
Média	102,6	99,5
Variância	56,9	42,7
Observações	9	9
Graus de liberdade	8	8
$F_{\text{calculado}}$	1,33	
F_{tabelado}	3,44	

Analisando-se a Tabela 12 verifica-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, indicando que as variâncias dos grupos de dados comparados são equivalentes. Nesse caso, as medições de condutividade eletrolítica das células não-platinizada e platinizada foram comparadas utilizando-se o teste *t* presumindo-se variâncias equivalentes, e os resultados desse teste estão compilados na Tabelas 13.

Tabela 13. Resultados do teste *t* realizados para comparar os resultados das medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível com células não-platinizada e platinizada.

Parâmetros do teste <i>t</i>	Tipo de célula	
	Não-platinizada	Platinizada
Média	102,6	99,5
Variância	56,9	42,7
Observações	9	9
Variância agrupada	49,8	
Graus de liberdade	16	
$t_{\text{calculado}}$	0,93	
<i>p</i>	0,18	
t_{tabelado}	2,12	

Observando-se a Tabela 13, pode ser verificado $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$, indicando que as medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível realizadas com os dois tipos de células são equivalentes. O valor de *p* maior que 0,05 indica com 95% de confiança que as células de condutividade não-platinizada e platinizada produzem resultados concordantes.

6.4 Comparação dos Resultados das Células Não-platinizada e Platinizada

A comparação dos resultados obtidos com as células não-platinizada e platinizada pelos laboratórios está ilustrada na Figura 3.

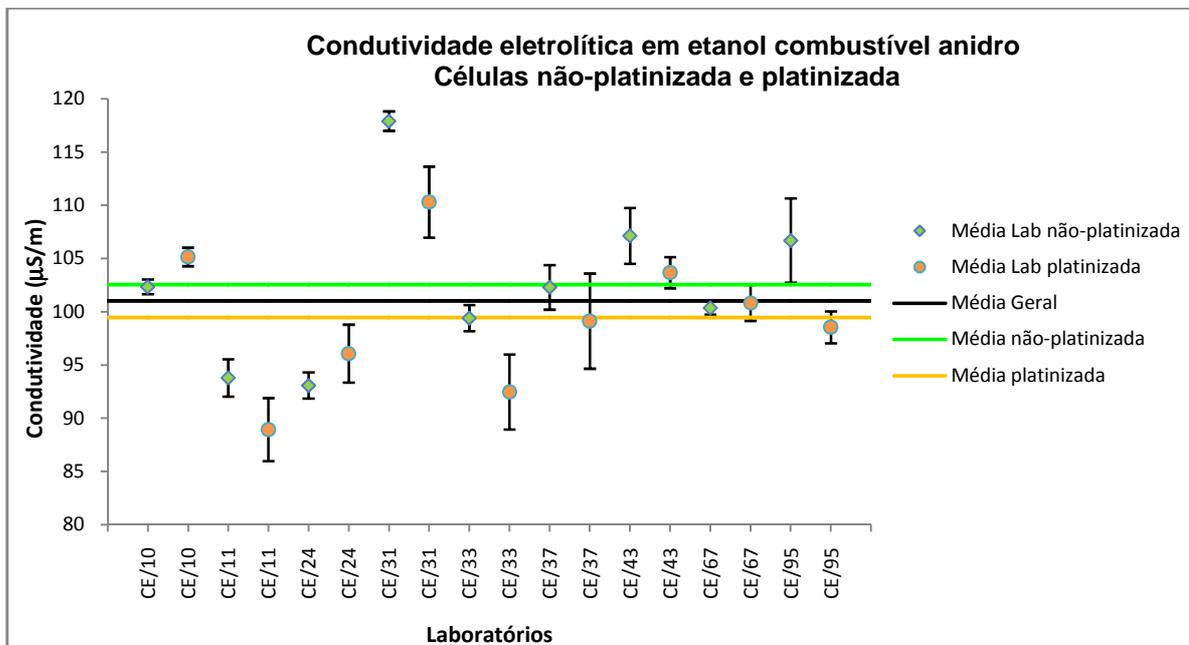


Figura 3. Resultados de condutividade eletrolítica em etanol combustível com células não-platinizada e platinizada.

Analisando-se a Figura 3, pode ser observado que o valor médio de condutividade eletrolítica em etanol combustível com célula não-platinizada ($102,6 \pm 7,5$) $\mu\text{S/m}$ foi superior a média dos resultados com célula platinizada ($99,5 \pm 6,5$) $\mu\text{S/m}$. Mas, considerando-se os desvios-padrão das medições pode ser verificado que as médias são concordantes, o que foi comprovado pelo teste *t*. Com exceção dos laboratórios CE/10, CE/24 e CE/67, os resultados dos demais laboratórios demonstraram que as medições de condutividade eletrolítica com célula não-platinizada são superiores àqueles obtidos com célula platinizada. As diferenças apresentadas pelos laboratórios podem ser associadas ao uso de células de condutividade de diferentes fabricantes e atendimento das condições estipuladas pelo método de ensaio, como calibração do instrumento de medição, controle de temperatura através do uso de um banho termostático e tempo de análise.

7. Conclusão

Nesta comparação interlaboratorial (CI) a condutividade eletrolítica em etanol combustível anidro foi determinada através do uso de células de condutividade não-platinizada e platinizada, com o objetivo de se estabelecer os valores de repetitividade e a reprodutibilidade do método de medição descrito na Norma “ABNT NBR 10547– Álcool etílico – Determinação da condutividade elétrica”. A versão vigente dessa Norma foi aprovada em 2006 e estabelece o uso de célula de condutividade não-platinizada para determinação de condutividade a 20 °C. Além disso, os dados de precisão da referida Norma foram estabelecidos pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC). Nessa CI, nove laboratórios realizaram as medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível com a obtenção de aproximadamente 360 dados. Todos os laboratórios participantes utilizaram um material de referência de condutividade eletrolítica para calibração dos instrumentos de medição, além de um banho termostático para assegurar que as medições fossem realizadas a 20 °C. Dessa forma, os valores de repetitividade e a reprodutibilidade da referida Norma foram determinados com confiabilidade e rastreabilidade metrológica.

Os dados dessa comparação indicaram que as medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível com célula não-platinizada ($102,6 \pm 7,5$) $\mu\text{S/m}$ apresentaram resultados maiores do que aqueles obtidos com célula platinizada ($99,5 \pm 6,5$) $\mu\text{S/m}$. Para as medições realizadas com a célula não-platinizada, o limite da repetitividade do método foi igual a 5,52 $\mu\text{S/m}$ e o limite da reprodutibilidade igual a 21,85 $\mu\text{S/m}$, enquanto que para a célula platinizada foram obtidos os limites de 7,69 $\mu\text{S/m}$ para a repetitividade e 19,72 $\mu\text{S/m}$ para a reprodutibilidade. Apesar da diferença de aproximadamente 3% entre os resultados obtidos pelas diferentes células, os testes *F* e *t* aplicados aos conjuntos de dados indicaram que os resultados são equivalentes e que essa diferença é praticamente igual ao desvio padrão das medições.

Portanto, os resultados dessa CI demonstraram que as medições de condutividade eletrolítica em etanol combustível podem ser realizadas com células não-platinizada e platinizada, uma vez que os dois tipos de células apresentaram resultados concordantes. Para a atualização dos dados de precisão da Norma “ABNT NBR 10547– Álcool etílico – Determinação da condutividade elétrica” o limite atual de repetitividade (10 $\mu\text{S/m}$) deverá ser substituído por 5,5 $\mu\text{S/m}$ e o de reprodutibilidade (30 $\mu\text{S/m}$) por 21,9 $\mu\text{S/m}$. Além disso, os dados de precisão em porcentagem também poderão ser reportados como 1,9% para repetitividade e 7,6% para reprodutibilidade. A realização dessa comparação também representa uma oportunidade de se avaliar o desempenho dos laboratórios envolvidos em medições de condutividade eletrolítica e proporcionar a melhoria contínua na qualidade dos resultados dessas medições, além de contribuir para a futura revisão da norma vigente para a medição dessa grandeza.

É importante destacar que a Norma ABNT NBR 10547 será apresentada a uma comissão da ISO como proposta de metodologia a ser adotada internacionalmente nas medições de condutividade eletrolítica de etanol combustível. Dessa forma, o Inmetro está contribuindo para a geração de dados com confiabilidade e rastreabilidade metrológica, fato que reforça a importância dessa Instituição no cenário internacional agregando valor às pesquisas brasileiras.

8. Laboratórios Participantes

A participação nesta comparação interlaboratorial foi direcionada a todos os laboratórios de pesquisas de instituições/empresas que trabalham com biocombustíveis e empresas que comercializam célula que tenham representantes ou membros na Comissão de Estudo de Etanol Combustível (CEEC).

Recebemos a inscrição de oito laboratórios da CEEC. O Inmetro não somente organizou esta CI, mas também realizou as medições e seus resultados estão codificados no relatório desta CI. Desta forma, o Inmetro também é um laboratório participante, perfazendo um total de 09 laboratórios participantes desta CI. A lista dos laboratórios participantes é apresentada na Tabela 14.

É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes na CI, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 14. Laboratórios participantes

Instituição	
1.	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis CPT - Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
2.	CTC- Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
3.	DIGICROM Analítica Ltda DIGIMED
4.	Instituto Nacional de Tecnologia Laboratório de Corrosão e Proteção
5.	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Aplicação e Produto
6.	Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório de Eletroanálise
7.	IPT
8.	PUC- RIO
9.	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci Divisão de Metrologia Química - Dquim Laboratório de Eletroquímica – Label

Total de participantes: 09 laboratórios.

9. Referências Bibliográficas

- [1] Fraga, I. C. S., Borges, P. P., Marques, B. S. R., Junior. W. B. S., Ribeiro, C. M., Sobral, S. P., Lopes, J. C., Dias, J. C. Souza, V. “Implantação do Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica no Inmetro” – CD do Enqualab 2008, São Paulo, 2008.
- [2] Spitzer, P., Fisicaro, P., Seitz, S., and Champion, R., “pH and Electrolytic Conductivity as Parameters to Characterize Bioethanol,” *Accred. Qual. Assur.*, Vol. 14, 2009, pp. 671-676.
- [3] Resolução da ANP N° 36 de 06/12/2005 para especificação do álcool combustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- [4] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª Edição Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.
- [5] ABNT NBR 10547 – Álcool etílico – Determinação da condutividade elétrica, 2006. Disponível em: <http://www.abnt.org.br>.
- [6] ISO *Guide 35 – Reference materials – General and statistical principles for certification*, 3rd edition, 2006.
- [7] ABNT ISO Guia 30:2000, Termos e definições relacionados com materiais de referência. Primeira edição, 2000.
- [8] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [9] ASTM E 691 “Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method”, American Society for Testing and Material, 2008. Disponível em <http://www.astm.org/Standards/E691.htm>.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br