

Relatório Final da Comparação
Interlaboratorial para Avaliação do
Desempenho de Eletrodos na Medição de
pHe em Etanol Combustível



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ELETRODOS NA MEDIÇÃO DE pHe EM ETANOL COMBUSTÍVEL

RELATÓRIO FINAL – Nº 001/2010

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

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

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)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Preparação dos Itens de Comparação	4
3. Homogeneidade e Estabilidade dos itens de Comparação.....	5
3.1. Homogeneidade	5
3.2. Estimativa de Incerteza da Homogeneidade.....	6
3.3. Estabilidade.....	7
3.3.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração	8
3.3.2. Estimativa de Incerteza da Estabilidade de Curta Duração.....	9
3.3.3. Estudo de Estabilidade de Longa Duração	9
3.3.4. Estimativa de Incerteza da Estabilidade de Longa Duração	10
4. Procedimentos, Eletrodos e MRC de pH utilizados na Comparação Interlaboratorial.....	11
5. Análise Estatística	12
5.1. Teste de Grubbs.....	12
5.2. Repetitividade e Reprodutibilidade	13
5.2.1. Desvio padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade	13
5.2.2. Limite da Repetitividade e Reprodutibilidade	13
5.3. Testes <i>F</i> e <i>t</i>	14
6. Resultados e Discussão	15
6.1. Resultados dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade	16
6.1.1. Resultados de pHe do Etanol combustível 0,1% (H ₂ O m/m).....	16
6.1.2. Resultados de pHe do Etanol combustível 0,6% (H ₂ O m/m).....	20
6.1.3. Resultados de pHe do Etanol combustível 6,8% (H ₂ O m/m).....	24
6.2. Resultados dos Laboratórios em Valores Numéricos	28
6.3. Resultados dos Testes Estatísticos <i>F</i> e <i>t</i>	31
6.4. Desempenho dos Eletrodos com Relação ao Eletrodo ORION	34
7. Conclusões	38
8. Laboratórios Participantes.....	40
9. Referências Bibliográficas	41

1. Introdução

O potencial do íon hidrogênio, denominado pH, é um dos parâmetros utilizados para a avaliação da qualidade de etanol combustível e tem sido aplicado como um indicativo do risco de corrosão que pode ser provocado por etanol de baixa qualidade. Por se tratar de um parâmetro que pode ser determinado por um procedimento simples de medição, e sem a exigência de equipamentos sofisticados e analistas especializados, a medição de pH em etanol combustível, denominada pHe, tem sido amplamente empregada com essa finalidade [1]. Diversas organizações nacionais e internacionais, através de regulamentações ou normas, têm estabelecido valores desejáveis de pH variando no intervalo de 6,5 a 9,0.

Ao longo dos últimos anos, vários aspectos relacionados à medição do pH em matrizes não aquosas vem sendo discutidos, principalmente no que se refere à medição de pHe em matriz de etanol, tais como o uso de diferentes eletrodos de pH, a necessidade de medições rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI), além da garantia da confiabilidade metrológica dessas medições.

A determinação do pHe em etanol combustível é uma forma de se expressar a força ácida do meio, uma vez que esse parâmetro reflete a concentração de íons H^+ livres em solução. Dessa forma, a determinação de outros parâmetros como o índice de acidez, é também de fundamental importância para a avaliação da qualidade e do poder corrosivo desse combustível, uma vez que na determinação da acidez as contribuições totais tanto de ácidos fortes quanto de ácidos fracos são contempladas.

As medições de pH em matrizes não-aquosas são realizadas em condições de não-equilíbrio, e em amostras de etanol com baixo teor de água a determinação de pHe tem apresentado diversos problemas, tais como a instabilidade das leituras, tempos longos de resposta e resultados dependentes do tipo de eletrodo utilizado. Esses problemas ocorrem provavelmente devido à baixa condutividade da amostra, desidratação da membrana de vidro do eletrodo e elevação do potencial de junção líquida. Apenas em misturas álcool-água em que o teor de água é superior a 30%, a medição pode ser considerada tipicamente de pH, isto é, semelhante à medição de pH em meio aquoso [1].

Atualmente, em função da carência de soluções tampão de referência de pH em meio de etanol, o medidor de pH em todos ensaios é calibrado com soluções tampão de referência de pH em meio aquoso, podendo acarretar erros no valor de pHe medido. Para comparar as medições de pHe realizadas em soluções não-aquosas é necessário que as soluções tampão de pH de calibração sejam produzidas com o mesmo solvente da amostra [1].

O pH em meio aquoso abrange um intervalo de 0-14, enquanto que em etanol esse intervalo varia de - 4,2 a 19,1. Na água, o meio neutro é alcançado em pH igual a 7, enquanto que em etanol esse valor de pH é igual a 9,6. Portanto, comparações de valores de pH em diferentes meios deve ser realizada com critério, pois nem sempre considerações de determinados efeitos em meio aquoso são válidas para misturas não-aquosas [1].

Mediante a dificuldade em realizar medições de pH em soluções não aquosas, o Inmetro tem focado sua atenção na necessidade em realizar medições exatas e confiáveis em etanol objetivando desenvolver materiais de referência certificados (MRC) para a medição de vários parâmetros em álcool combustível [2].

Em 2007, o Inmetro coordenou um Ensaio de Proficiência com a participação de 23 laboratórios para a medição de diversos parâmetros em álcool combustível, e entre eles o pHe, cujas medições foram realizadas por 19 laboratórios, sendo que neste EP foi observado uma diferença de aproximadamente uma unidade no valor de pH nos resultados entre os laboratórios que utilizaram eletrodos combinados de pH contendo como soluções internas uma solução aquosa de KCl 3,0 mol.L⁻¹ e uma solução etanólica saturada de LiCl [3].

Tendo em vista o exposto acima e atendendo à solicitação da Comissão de Estudo de Etanol Combustível (CEEC) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), o Inmetro atuou na organização e coordenação dessa comparação interlaboratorial (CI) intitulada como “Avaliação do Desempenho de Eletrodos na Medição de pHe em Etanol Combustível”.

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 pré-determinadas. Uma CI consiste em uma ferramenta utilizada para vários propósitos, e no caso específico dessa comparação, o objetivo principal consistiu em avaliar o desempenho de diferentes tipos de eletrodos utilizados em medições de pHe em etanol combustível (EC) com diferentes teores de água. Para isso, os valores de pHe de amostras de EC com três diferentes teores de água (0,1; 0,6 e 6,8% H₂O m/m) foram determinados utilizando-se cinco tipos de eletrodos combinados de pH: ORION (Ross Sure-Flow N° 8172 BN), de junção líquida simples com eletrólito interno de KCl, de junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com eletrólito interno de KCl e de junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl.

O método de medição de pHe descrito na Norma ASTM D 6423-08 (*Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol*) [4], foi utilizado como referência nas medições de pHe de todas as amostras. Essa Norma estabelece o uso do eletrodo ORION (Ross Sure-Flow N° 8172 BN), que ao longo de todo esse trabalho será denominado

simplesmente como ORION, para a determinação de pHe de etanol combustível e afirma que o uso de outros eletrodos sob as mesmas condições, pode fornecer diferentes resultados devido às diferenças de membranas, tipos de vidro utilizados na confecção dos eletrodos e variados tipos de junção líquida.

O presente relatório visa apresentar os resultados dessa CI para a avaliação do desempenho de eletrodos na medição de pHe em etanol combustível, além de compará-los com os resultados obtidos com o uso do eletrodo ORION, a fim de sugerir o uso de um ou mais eletrodos de pH adequados para a medição desse parâmetro. Além disso, os dados obtidos nesse trabalho podem fornecer subsídios para uma discussão quanto à relevância da imposição do uso de um determinado eletrodo nas medições de pHe, conforme requerido pela Norma ASTM D 6423 e também dar suporte à elaboração de uma Norma brasileira específica para medições de pHe em etanol anidro, mais harmonizada, necessária à determinação adequada desse importante parâmetro de qualidade, o que irá contribuir para um comércio nacional e internacional de biocombustíveis mais justo.

2. Preparação dos Itens de Comparação

As amostras de etanol combustível foram fornecidas pela Copersucar e as etapas de preparação, estudos de homogeneidade e estabilidade dos itens de comparação foram realizadas pelo Laboratório de Eletroquímica (Label) do Inmetro. Os itens de comparação consistiram de três amostras de etanol combustível com diferentes teores de água (0,1%; 0,6% e 6,8 % m/m), cujos valores exatos foram determinados no Laboratório de Orgânica (Labor) do Inmetro por meio da técnica de titulação coulométrica de Karl Fischer. As atividades realizadas para o preparo dos itens de comparação estão descritas a seguir.

- A amostra original de etanol foi coletada diretamente do tanque de uma usina em dois recipientes de 50 L cada um, contendo um teor de água de aproximadamente 0,1% (H₂O m/m). Dessa amostra original, cerca de 27,0 L foram envasados em 90 garrafas de vidro de borossilicato com tampa com sistema anti-gotejamento de 250,0 mL;
- A partir do etanol de teor de água 0,1% (H₂O m/m) foram preparados dois lotes contendo cada um 27 L de etanol; um com teor de água de 0,6% e outro com 6,8% (H₂O m/m). Cada lote foi preparado mediante a adição de determinada massa de água tipo I (condutividade menor 0,1 µS/cm) à amostra original.
- Todas as garrafas foram identificadas de acordo com os diferentes teores de água e embaladas para envio aos laboratórios participantes da CI;
- As garrafas foram estocadas nas condições de climatização do laboratório (20 ± 5) °C.

3. Homogeneidade e Estabilidade dos itens de Comparação

Para os estudos de homogeneidade e estabilidade dos itens de comparação, todas as medições de pHe foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Norma ASTM D6423 utilizando-se um eletrodo combinado de pH de junção líquida simples com eletrólito interno de KCl.

3.1. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado. Nessa CI, foram selecionadas aleatoriamente 10 garrafas de cada tipo de etanol combustível (0,1%; 0,6% e 6,8% H₂O m/m) que foram analisadas em quintuplicata, totalizando 150 medições. A análise estatística foi realizada de acordo com o *ISO GUIDE 35* [5] que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único, para estimar a homogeneidade de uma amostragem. Nessa CI, são apresentados apenas os resultados dos testes ANOVA e os cálculos de estimativa de incerteza da homogeneidade para cada tipo de etanol combustível.

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os resultados da análise de variância ANOVA para o etanol combustível 0,1%; 0,6% e 6,8% (H₂O m/m), respectivamente. Os dados da média quadrática e número de graus de liberdade foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade das amostras (Tabela 4).

Tabela 1. Dados de ANOVA do estudo de homogeneidade do EC 0,1% (H₂O m/m).

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p\text{-valor}$	F_{tabelado}
Entre grupos	0,0277	9	0,0031	0,4030	0,9261	2,1240
Dentro dos grupos	0,3051	40	0,0076			
Total	0,3327	49				

Tabela 2. Dados de ANOVA do estudo de homogeneidade do EC 0,6% (H₂O m/m).

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p\text{-valor}$	F_{tabelado}
Entre grupos	0,0514	9	0,0057	1,1977	0,3233	2,1240
Dentro dos grupos	0,1908	40	0,0048			
Total	0,2422	49				

Tabela 3. Dados de ANOVA do estudo de homogeneidade do EC 6,8% (H₂O m/m).

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p\text{-valor}$	F_{tabelado}
Entre grupos	0,0374	9	0,0042	1,5141	0,1764	2,1240
Dentro dos grupos	0,1100	40	0,0027			
Total	0,1474	49				

Como pode ser visto nas Tabelas 1, 2 e 3, em todos os casos o valor de $F_{\text{calculado}}$ é menor que o F_{tabelado} indicando que essas amostras provavelmente são homogêneas.

3.2. Estimativa de 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 (Tabelas 1 a 3). Para isso, foram utilizadas inicialmente as Equações 1 e 2 para calcular o desvio padrão entre garrafas (s_{entre}):

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

$$S_{\text{entre}} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{\text{dentro}}}} \quad (2)$$

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 ($\%_{\text{homog}}$) 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;

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

Os dados dos estudos de homogeneidade do etanol combustível 0,1%; 0,6% e 6,8% (H₂O m/m) como valor médio de pHe de todas as medições, incerteza da homogeneidade (u_{homog}) e sua contribuição relativa com relação ao valor médio ($\%_{\text{homog}}$), calculados a partir dos dados das Tabelas 1 a 3 e as equações 1 a 4, são dados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da estimativa de incerteza da homogeneidade do pHe em EC.

Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Valor médio de pHe (n=50 medições)	Incerteza da homogeneidade - u_{homog} (em valores absolutos de pHe)	Contribuição relativa da homogeneidade - $\%_{\text{homog}}$ (em %)
0,1	7,043	0,018	0,3
0,6	6,948	0,015	0,2
6,8	7,289	0,017	0,2

Analisando-se a Tabela 4, pode ser verificado que as contribuições relativas das incertezas da homogeneidade com relação ao valor médio irrelevantes, em torno de 0,3%.

3.3. Estabilidade

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [6] como sendo a capacidade do Material de Referência (MR) em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo pré-estabelecido, quando estocado nas condições especificadas e visando 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 [5]. Quando o valor de p for maior que 0,05 a amostra é considerada estável com um nível de confiança equivalente a 95%. Nessa CI, são apresentados apenas os resultados dos testes de regressão linear e os cálculos de estimativa de incerteza do estudo de estabilidade para cada tipo de etanol combustível.

3.3.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração

A estabilidade de curta duração é realizada para avaliar o comportamento da amostra submetida a condições ambientes diferentes daquele de armazenamento, como por exemplo, temperaturas elevadas, o que pode acontecer durante o transporte do etanol combustível. Nessa CI, o estudo de curta duração foi realizado segundo o modelo *isochronus* [4], que estabelece a realização das análises em condições de repetitividade, o que permite minimizar a dispersão dos dados e alcançar melhores resultados. Para cada tipo de etanol combustível (0,1%; 0,6% e 6,8% H₂O m/m), três garrafas foram selecionadas aleatoriamente de cada lote e foram armazenadas na temperatura de 50,0 °C por períodos de 5, 11 e 15 dias. No 15º dia, as nove garrafas foram retiradas da estufa e o pHe foi determinado em triplicata. Além das três garrafas armazenadas a 50,0 °C, para cada item da comparação, o pHe de uma garrafa que não foi colocada na estufa, também foi determinado (representativa do tempo zero).

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados de regressão linear aplicada à média das medições em função do tempo de armazenamento para o etanol combustível 0,1%; 0,6% e 6,8% (H₂O m/m), respectivamente. Os dados de erro padrão da variável tempo foram utilizados para calcular a estimativa de incerteza da estabilidade de curta duração das amostras (Tabela 8).

Tabela 5. Dados da regressão linear da estabilidade curta do EC 0,1% (H₂O m/m).

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	p-valor
Interseção	7,0766	0,0176	402,1434	6,1835 × 10 ⁻⁶
Semana	-0,0033	0,0018	-1,7877	0,2157

Tabela 6. Dados da regressão linear da estabilidade curta do EC 0,6% (H₂O m/m).

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	p-valor
Interseção	7,1098	0,0327	217,7103	2,1097 × 10 ⁻⁵
Semana	-0,0037	0,0034	-1,0858	0,3910

Tabela 7. Dados da regressão linear da estabilidade curta do EC 6,8% (H₂O m/m).

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	p-valor
Interseção	7,0991	0,0282	251,7843	1,5774 × 10 ⁻⁵
Semana	-0,0002	0,0029	-0,0570	0,9597

Tendo em vista que em todos os casos o valor de p calculado para o tempo foi maior do que 0,05 pode-se afirmar que não houve diferença significativa entre os resultados das medições e que, desta forma, a amostra pode ser considerada estável à temperatura de 50,0 °C durante o tempo de estudo.

3.3.2. Estimativa de Incerteza da Estabilidade de Curta Duração

A partir dos dados de regressão linear das Tabelas 5, 6 e 7 a incerteza inerente à estabilidade de curta duração ($u_{est\ Curta}$) foi calculada através da Equação 5, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. Os resultados da $u_{est\ curta}$ foram reportados na Tabela 8. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade curta com relação ao valor médio também foi calculada conforme a Equação 4, substituindo-se $\%_{homog}$ e u_{homog} por $\%_{est\ Curta}$ e $u_{est\ Curta}$, respectivamente.

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

Onde:

$s(b_1)$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo.

Tabela 8. Dados da estimativa de incerteza da estabilidade de curta duração do EC.

Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Valor médio de pHe (n=12 medições)	Incerteza da Estabilidade curta - $u_{est\ Curta}$ (em valores absolutos de pHe)	Contribuição relativa da Estabilidade curta - $u_{est\ Curta}$ (em %)
0,1	7,051	0,027	0,4
0,6	7,081	0,051	0,7
6,8	7,098	0,044	0,6

Analisando-se a Tabela 8, pode ser verificado que as contribuições relativas das incertezas da estabilidade de curta duração com relação ao valor médio são muito baixas, no máximo 0,7%.

3.3.3. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

O estudo de longa duração é realizado para acompanhar o valor da propriedade de interesse de um material ao longo do tempo. Nessa CI foi utilizado o modelo clássico [5], no qual as garrafas selecionadas ficaram armazenadas nas condições ambientais do Label com temperatura variando de $20,0 \pm 2,0$ °C e em períodos de tempo pré-estabelecidos (0, 3, 5 e 7 semanas) uma garrafa de cada item de comparação foi analisada.

Nas Tabelas 9, 10 e 11 são apresentados os resultados de regressão linear aplicada à média das medições em função do tempo de armazenamento para o etanol combustível 0,1%; 0,6% e 6,8% (H₂O m/m), respectivamente. Os dados de erro padrão da variável tempo foram utilizados para calcular a estimativa de incerteza da estabilidade de longa duração das amostras (Tabela 12).

Tabela 9. Dados da regressão linear da estabilidade longa do EC 0,1% (H₂O m/m).

	Coeficiente	Erro padrão	t _{calculado}	p-valor
Interseção	7,0686	0,0356	198,5514	2,5365 × 10 ⁻⁵
Semana	-0,0173	0,0078	-2,2190	0,1567

Tabela 10. Dados da regressão linear da estabilidade longa do EC 0,6% (H₂O m/m).

	Coeficiente	Erro padrão	t _{calculado}	p-valor
Interseção	6,9969	0,0856	81,7558	0,0001
Semana	-0,0058	0,0188	-0,3070	0,7878

Tabela 11. Dados da regressão linear da estabilidade longa do EC 6,8% (H₂O m/m).

	Coeficiente	Erro padrão	t _{calculado}	p-valor
Interseção	7,0720	0,0515	137,3088	0,0046
Semana	-0,0373	0,0200	-1,8724	0,3123

Tendo em vista que para todos os tipos de etanol, o valor de *p* calculado foi maior do que 0,05, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução foi considerada estável à temperatura de 20,0 ± 2 °C até o término das medições pelos laboratórios participantes.

3.3.4. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Longa Duração

A partir dos dados de regressão linear das Tabelas 9, 10 e 11 a incerteza inerente à estabilidade de longa duração (*u_{est Longa}*) foi calculada também através da Equação 5, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. Os resultados da *u_{est Longa}* estão na Tabela 12. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade longa com relação ao valor médio também foi calculada conforme a Equação 4, substituindo-se %*homog* e *u_{homog}* por %*est Longa* e *u_{est Longa}*, respectivamente.

Tabela 12. Resultados da estimativa de incerteza da estabilidade de longa duração do EC.

Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Valor médio de pH _e (n≅15 medições)	Incerteza da Estabilidade longa - <i>u_{est Longa}</i> (em valores absolutos de pH _e)	Contribuição relativa da Estabilidade longa - <i>u_{est Longa}</i> (em %)
0,1	6,997	0,055	0,8
0,6	6,962	0,132	1,9
6,8	7,060	0,080	1,1

Analisando-se a Tabela 12, pode ser verificado que as contribuições relativas das incertezas da estabilidade de longa duração com relação ao valor médio foram também insignificantes, menores que 2%.

4. Procedimentos, Eletrodos e MRC de pH utilizados na Comparação Interlaboratorial

Para a determinação do valor de pHe em etanol combustível, os laboratórios participantes dessa CI utilizaram a metodologia descrita na Norma ASTM D 6423-08 (*Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol*) [4].

Cada laboratório participante realizou as medições de pHe dos três itens da comparação utilizando três tipos de eletrodos, compreendendo nove ensaios. Porém, com o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade das medições, cada ensaio foi realizado duas vezes, em dois dias distintos, totalizando dezoito ensaios, conforme detalhado na Tabela 13. Para cada ensaio, foram realizadas dez replicatas de medição, totalizando 180 medições distribuídas ao longo de seis dias. A fim de garantir a confiabilidade dos resultados, antes de iniciar as medições de pHe com cada tipo de amostra e eletrodo, ou seja, antes do início de cada ensaio, o conjunto eletrodo e medidor de pH foi submetido a uma verificação intermediária (calibração) através do uso de MRC de pH de valores nominais 4,0 e 6,9 produzidos pelo Inmetro, os quais foram fornecidos gratuitamente aos participantes. Cada laboratório participante recebeu duas garrafas de 250 mL de cada MRC, cujo valor certificado, incerteza associada e outras informações relevantes constavam nos seus respectivos certificados. Cada laboratório participante reportou a inclinação da reta (*slope*) referente a 18 verificações intermediárias realizadas.

Tabela 13. Tipos de etanol combustível, eletrodos e números dos ensaios utilizados na CI.

Dia do ensaio	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Tipo de eletrodo/N° do ensaio*		
		“ORION”	Eletrodo “X”	Eletrodo “Y”
1	0,1	1	2	3
2	0,6	4	5	6
3	6,8	7	8	9
4	0,1	10	11	12
5	0,6	13	14	15
6	6,8	16	17	18

* Para cada ensaio foi utilizado um frasco com 250 mL de amostra e as determinações de pHe foram realizadas em dez replicatas.

Com o objetivo de avaliar um maior número de eletrodos utilizados em medições de pHe de etanol combustível, e comparar os resultados com o eletrodo ORION, os laboratórios participantes dessa CI foram organizados em três grupos. Todos os laboratórios participantes utilizaram o eletrodo ORION e

o eletrodo “X” para a determinação de pHe dos três tipos de etanol, e cada grupo trabalhou com um determinado eletrodo “Y”. As especificações dos eletrodos ORION, “X” e “Y”, são dadas na Tabela 14.

Tabela 14. Grupos, laboratórios e especificações dos eletrodos ORION, “X” e “Y”.

Grupo de laboratórios	Laboratório	Eletrodo combinado de pH						
		ORION	“X”	“Y”				
I	DE/25	ORION Ross Sure-Flow N°8172 BN	Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl (3,0 mol.L ⁻¹)	Junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl (3,0 mol.L ⁻¹)				
	DE/09							
	DE/20							
II	DE/49			ORION Ross Sure-Flow N°8172 BN	Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl (3,0 mol.L ⁻¹)	Par redox com eletrólito interno de KCl (3,0 mol.L ⁻¹)		
	DE/02							
	DE/12							
III	DE/07					ORION Ross Sure-Flow N°8172 BN	Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl (3,0 mol.L ⁻¹)	Junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl (solução etanólica saturada)
	DE/19							
	DE/37							

5. Análise estatística

5.1. Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers*, tanto para os resultados obtidos nos estudos de homogeneidade e estabilidade, quanto para os resultados enviados pelos laboratórios, foi utilizado o Teste de Grubbs segundo a ISO 5725 (E) [7]. Os resultados foram ordenados em ordem crescente e foi considerada a hipótese de que o menor valor, x_1 , ou o maior valor, x_n , fossem valores dispersos. Os valores da estatística de Grubbs (G) foram calculados usando-se as Equações 6 e 7; o risco de falsa rejeição foi considerado como 5% e foram comparados com os valores tabelados.

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

$$G_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (7)$$

Onde:

s = desvio padrão;

\bar{x} = média;

x_1 = menor valor;

x_n = maior valor.

Os valores dispersos foram testados considerando os resultados obtidos de cada laboratório e entre as médias dos laboratórios. Os valores dispersos encontrados foram retirados e, portanto, não foram considerados nos cálculos estatísticos.

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) [7] das medições dos laboratórios foram calculadas segundo as Equações 8 e 9, com o auxílio das Equações 10 a 12.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (8)$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (9)$$

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad (10)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p - 1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2 \quad (11)$$

$$\eta = \frac{1}{p - 1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (12)$$

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. A Norma ASTM D6423 estabelece que para efeitos de repetitividade, somente um caso em vinte poderá exceder 0,29 unidades de pHe. 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. Nas medições de pHe de etanol combustível somente um caso em vinte poderá exceder o valor de 0,52, quando a reprodutibilidade estiver sendo avaliada. Nessa CI, os limites de reprodutibilidade e repetitividade da determinação de pHe em etanol combustível pelos cinco tipos de eletrodos nos três itens da comparação foram calculados segundo a Norma ASTM E 691 [8], utilizando-se as Equações 13 e 14:

$$R = 2,8 \cdot s_R \quad (13)$$

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad (14)$$

5.3. Testes F e t

Para verificar se os resultados obtidos pelos diferentes eletrodos utilizados nas determinações de pHe 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 15). O valor de $F_{\text{calculado}}$ é então comparado com o valor de F_{tabelado} .

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (15)$$

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 16 com o auxílio da Equação 17.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{agrupado}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (16)$$

$$s_{agrupado} = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (17)$$

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 $F_{calculado} > F_{tabelado}$ as variâncias são significativamente diferentes e o valor de $t_{calculado}$ é determinado pela Equação 18.

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (18)$$

6. Resultados e Discussão

6.1. Resultados dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade

Nesta CI, o método descrito na Norma ASTM D 6423 foi utilizado para a realização das medições de pHe dos três tipos de etanol combustível (0,1%; 0,6% e 6,8% H₂O m/m) e com os cinco tipos de eletrodos combinados de pH avaliados (ORION, de junção simples e dupla com KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl).

Os valores de desvios padrão de repetitividade e reprodutibilidade em valores absolutos de pHe (calculados pelas equações 8 a 11) e o desvio padrão relativo (% DPR) em relação ao valor médio de cada eletrodo para as amostras de etanol combustível são mostrados nas Tabelas 15, 16 e 17. Além disso, foram calculados os limites de reprodutibilidade e repetitividade segundo a Norma ASTM E 691 e os mesmos foram comparados com os valores estabelecidos na Norma ASTM D 6423 adotada como referência nessa CI.

Os resultados de média e desvio padrão do pHe das amostras de etanol combustível foram inicialmente reportados na forma de gráficos. Ao final dessa discussão, os resultados das médias e os desvios padrão relativos (DPR) de todos os laboratórios para cada tipo de eletrodo e etanol combustível avaliados podem ser encontrados em valores numéricos nas Tabelas (18 a 22).

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.

6.1.1. Resultados de pHe do Etanol combustível 0,1% (H₂O m/m)

Na Tabela 15 são apresentados os dados de repetitividade e reprodutibilidade para o EC 0,1% (H₂O m/m).

Tabela 15. Desvios padrão da repetitividade, reprodutibilidade para as medições de pHe de EC 0,1% (H₂O m/m).

Tipo de eletrodo combinado de pH	Média total em valores absolutos de pHe	Desvio padrão de repetitividade (s _r)		Desvio padrão de reprodutibilidade (s _R)		Limite de reprodutibilidade calculado	Limite de repetitividade calculado
		Valores absolutos de pHe	DPR (%)	Valores absolutos de pHe	DPR (%)		
ORION Ross Sure-Flow N° 8172 BN	6,99	0,15	2,08	0,30	4,29	0,84	0,41
Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl	7,05	0,11	1,60	0,30	4,24	0,84	0,32
Junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl	7,15	0,07	1,04	0,18	2,54	0,51	0,21
Par redox com eletrólito interno de KCl	6,98	0,10	1,38	0,63	8,96	1,75	0,27
Junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl	6,16	0,09	1,42	0,36	5,78	1,00	0,25

Como pode ser visto na Tabela 15 o desvio padrão de repetitividade apresentou valores abaixo de 3% para todos os eletrodos testados. Com exceção do eletrodo par redox, todos os outros apresentaram reprodutibilidade abaixo de 6%. O eletrodo combinado de junção dupla com KCl apresentou os melhores resultados de reprodutibilidade e foi o único que apresentou valores de limite de reprodutibilidade (0,51) abaixo do valor estabelecido (0,52) pela ASTM D 6423. O limite de repetitividade estabelecido pela ASTM D 6423 (0,29) foi alcançado nas medições de pHe realizadas com os eletrodos combinados de pH de junção dupla com KCl, par redox e junção simples com LiCl. Como a repetitividade é baseada no número de medições e no desvio padrão de cada laboratório, e não na variação entre os laboratórios, como ocorre na reprodutibilidade, era de se esperar que um maior número de eletrodos avaliados atendesse ao limite especificado na Norma de referência.

Na Figura 1 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo de pH ORION.

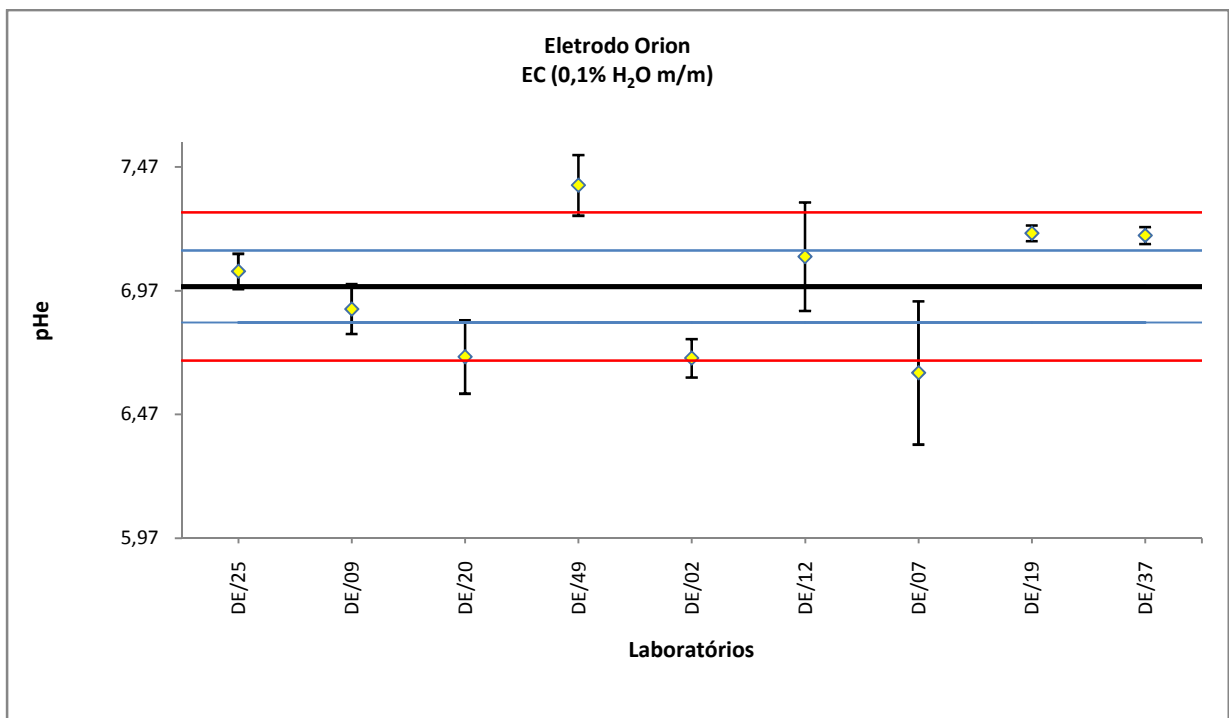


Figura 1. Resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) do eletrodo ORION.

Analisando-se a Figura 1 pode ser observado que todos os laboratórios, considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentaram resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$. Para o eletrodo ORION, o laboratório DE/07 apresentou medições com maior desvio padrão, além da média das medições um pouco abaixo do intervalo inferior considerado. O laboratório DE/49 apresentou a média do seu resultado acima do intervalo estabelecido.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno de KCl.

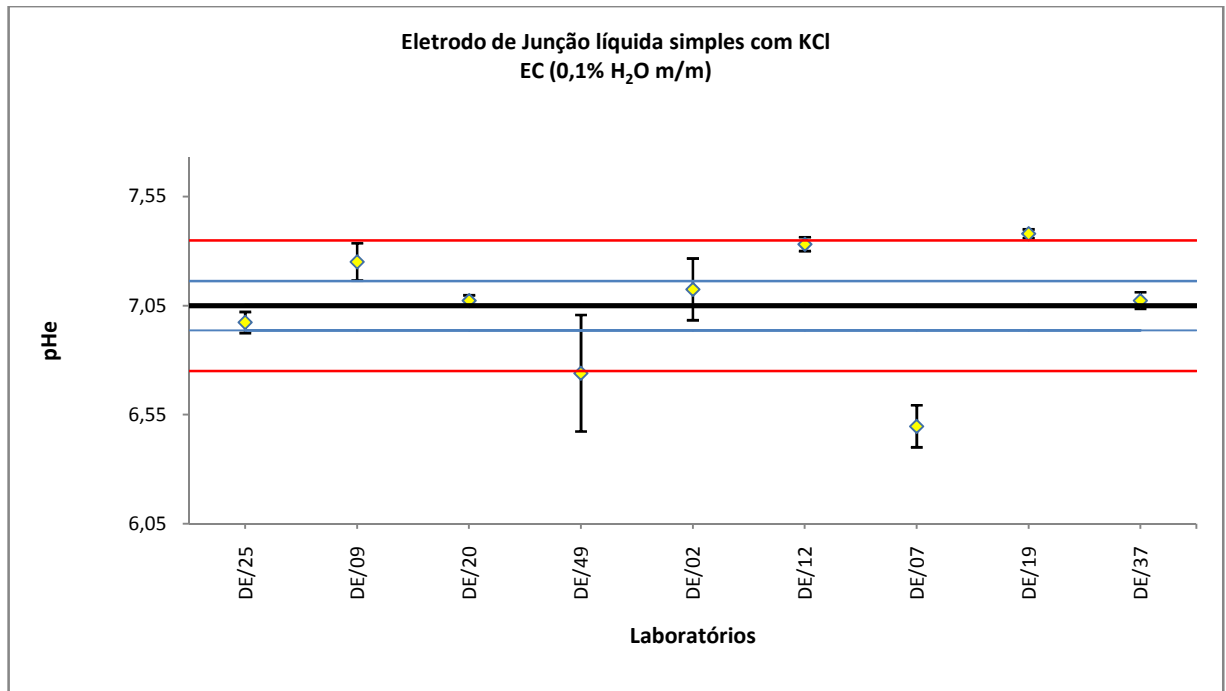


Figura 2. Resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) do eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno de KCl.

Analisando-se a Figura 2 pode ser observado que o laboratório DE/19 apresentou valor de pHe $7,38 \pm 0,02$ e o DE/07 pHe $6,50 \pm 0,10$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 6,75 e 7,35, portanto, esses dois laboratórios apresentaram resultados um pouco discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os maiores desvios padrão para esse eletrodo foram apresentados pelo laboratório DE/49.

Na Figura 3 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) determinados pelos eletrodos combinados de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

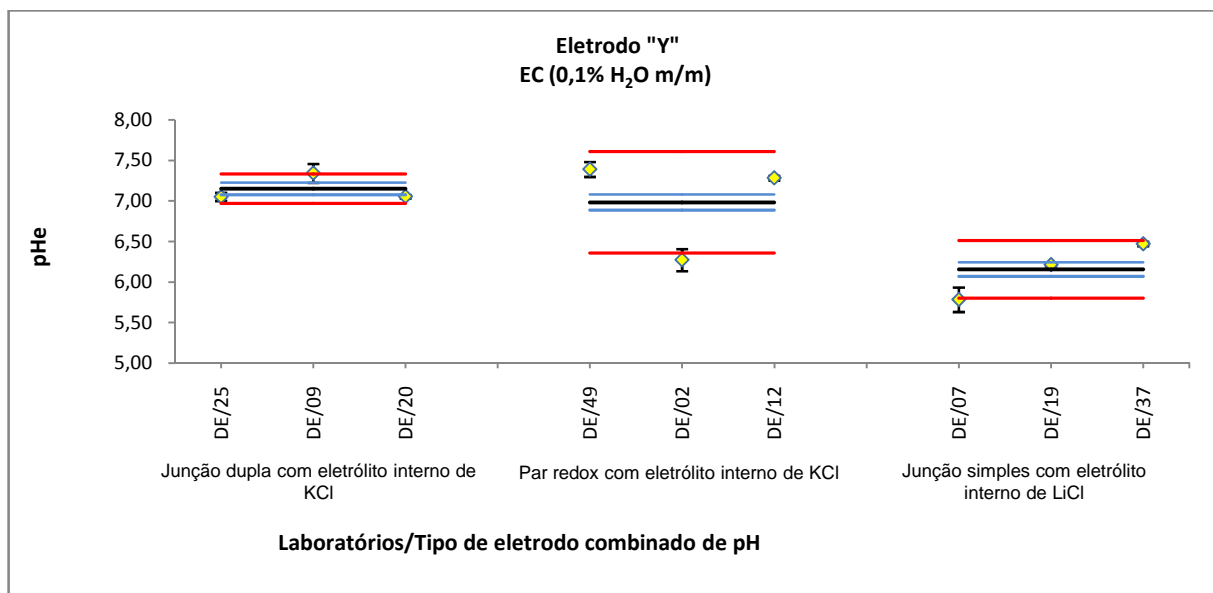


Figura 3. Resultados de pHe do EC 0,1% (H₂O m/m) dos eletrodos combinados de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

Nas medições com os eletrodos "Y" os laboratórios que determinaram o pHe com o eletrodo combinado de junção dupla com KCl apresentaram a menor dispersão das medições. Todos os laboratórios, considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentaram resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$.

6.1.2. Resultados de pHe do Etanol Combustível 0,6% (H₂O m/m)

Na Tabela 16 são apresentados os dados de repetitividade e reprodutibilidade para o EC 0,6% (H₂O m/m).

Tabela 16. Desvios padrão da repetitividade, reprodutibilidade para as medições de pHe de EC 0,6% (H₂O m/m).

Tipo de eletrodo combinado de pH	Média total em valores absolutos de pHe	Desvio padrão de repetitividade (s _r)		Desvio padrão de reprodutibilidade (s _R)		Limite de reprodutibilidade calculado	Limite de repetitividade calculado
		Valores absolutos de pHe	DPR (%)	Valores absolutos de pHe	DPR (%)		
ORION Ross Sure-Flow N° 8172 BN	6,99	0,15	2,09	0,30	4,28	0,84	0,41
Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl	7,07	0,13	1,79	0,28	3,96	0,78	0,35
Junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl	7,11	0,05	0,72	0,08	1,19	0,24	0,14
Par redox com eletrólito interno de KCl	6,97	0,15	2,15	0,52	7,53	1,47	0,42
Junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl	6,24	0,08	1,27	0,28	4,53	0,79	0,22

Como pode ser visto na Tabela 16 o desvio padrão de repetitividade apresentou valores abaixo de 3% para todos os eletrodos testados. Com exceção do eletrodo par redox, todos os outros apresentaram reprodutibilidade abaixo de 5%. O eletrodo combinado de junção dupla com KCl apresentou os melhores resultados de reprodutibilidade e foi o único que apresentou valores de limite de reprodutibilidade (0,24) abaixo do valor estabelecido (0,52) pela ASTM D 6423. Os eletrodos de junção dupla com KCl e junção simples com LiCl apresentaram limite de repetitividade inferior ao estabelecido pela ASTM D 6423 (0,29) .

Na Figura 4 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo de pH ORION.

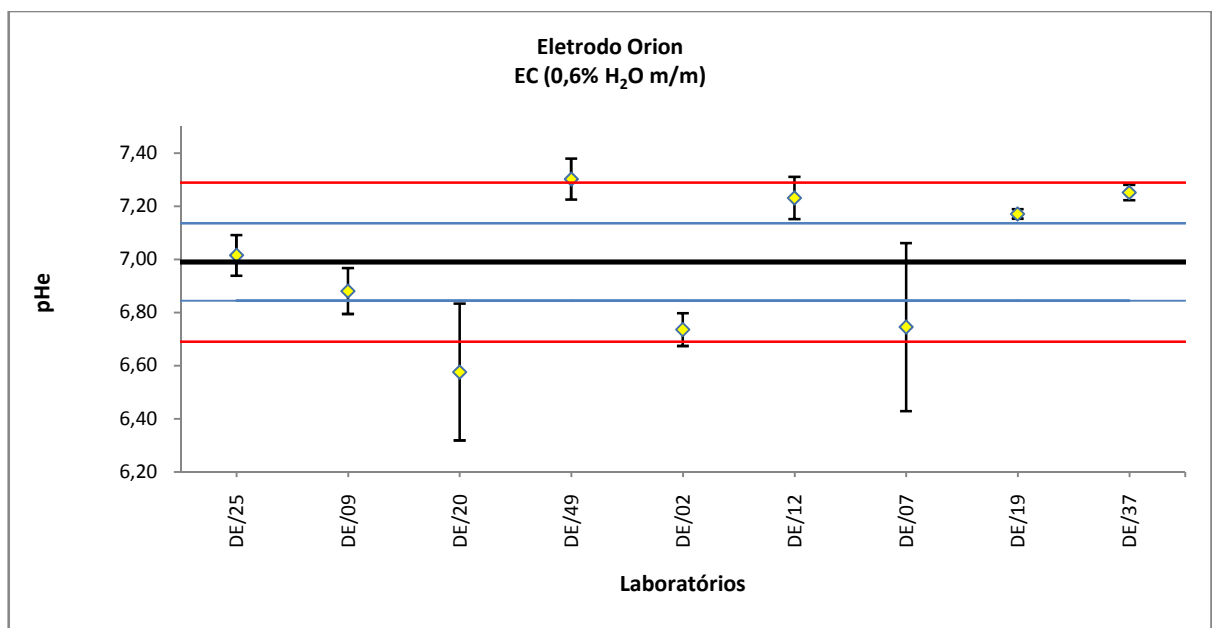


Figura 4. Resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) do eletrodo ORION.

Analisando-se a Figura 4 pode ser observado que todos os laboratórios, considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentaram resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$. Para o eletrodo ORION o laboratório DE/07 apresentou medições com maior desvio padrão. Vale ressaltar que o laboratório DE/20 apresentou média das medições de pHe fora do intervalo determinado, porém o desvio padrão de suas medições alcançou o limite inferior desse mesmo intervalo.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno de KCl.

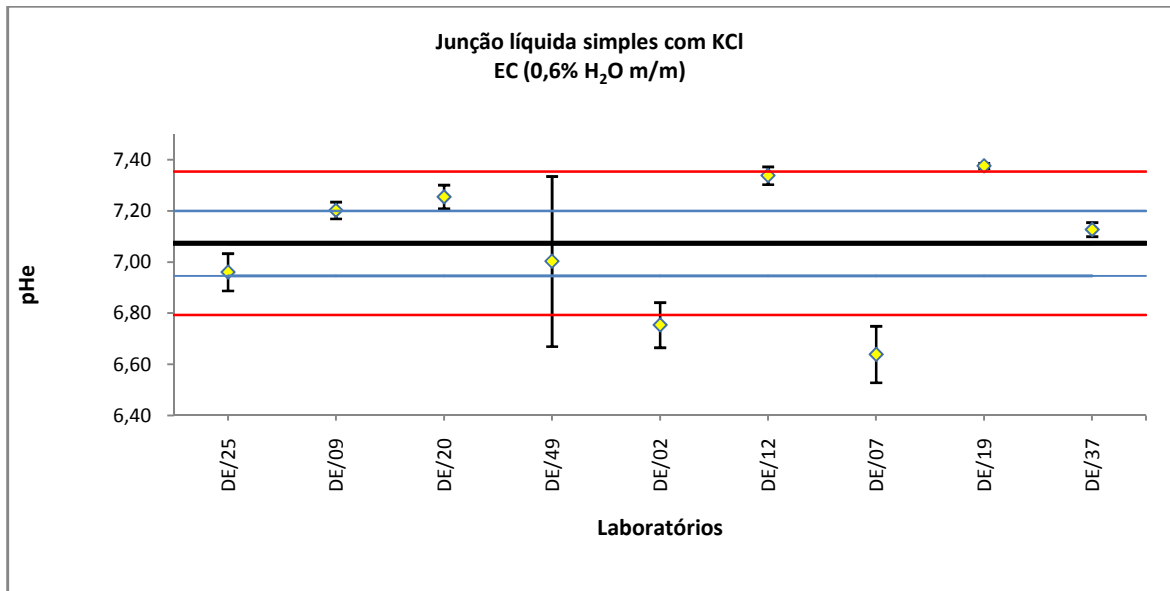


Figura 5. Resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) do eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno de KCl.

Analisando-se a Figura 5 pode ser observado que o laboratório DE/19 apresentou valor de pHe $7,38 \pm 0,01$ e o DE/07 pHe $6,64 \pm 0,11$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 6,79 e 7,35, portanto, esses dois laboratórios apresentarem resultados um pouco discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os maiores desvios padrão para esse eletrodo foram apresentados pelo laboratório DE/49.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) determinados pelos eletrodos combinados de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

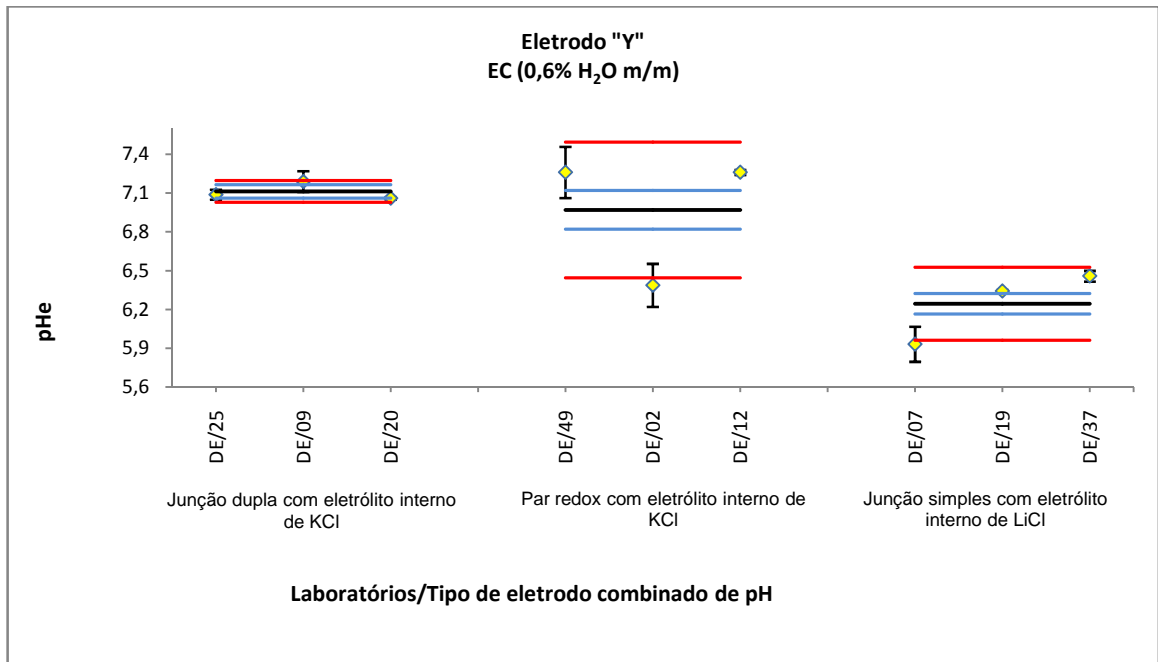


Figura 6. Resultados de pHe do EC 0,6% (H₂O m/m) dos eletrodos combinados de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

Nas medições com os eletrodos "Y" os laboratórios que determinaram o pHe com o eletrodo combinado de pH de junção dupla com KCl apresentaram a menor dispersão das medições.

Todos os laboratórios, considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentaram resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$.

6.1.3. Resultados de pHe do Etanol Combustível 6,8% (H₂O m/m)

Na Tabela 17 são apresentados os dados de repetitividade e reprodutibilidade para o EC 6,8% (H₂O m/m).

Tabela 17. Desvios padrão da repetitividade, reprodutibilidade para as medições de pHe de EC 6,8% (H₂O m/m).

Tipo de eletrodo combinado de pH	Média total em valores absolutos de pHe	Desvio padrão de repetitividade (s _r)		Desvio padrão de reprodutibilidade (s _R)		Limite de reprodutibilidade calculado	Limite de repetitividade calculado
		Valores absolutos de pHe	DPR (%)	Valores absolutos de pHe	DPR (%)		
ORION Ross Sure-Flow N° 8172 BN	7,10	0,11	1,55	0,24	3,36	0,67	0,31
Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl	7,11	0,08	1,16	0,27	3,73	0,74	0,23
Junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl	7,27	0,06	0,83	0,10	1,34	0,27	0,17
Par redox com eletrólito interno de KCl	7,06	0,08	1,18	0,60	8,53	1,69	0,23
Junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl	6,51	0,03	0,43	0,15	2,33	0,42	0,08

Como pode ser visto na Tabela 17 o desvio padrão de repetitividade apresentou valores abaixo de 2% para todos os eletrodos testados. Com exceção do eletrodo par redox, todos os outros apresentaram reprodutibilidade abaixo de 4%. O eletrodo de junção dupla com KCl apresentou os melhores resultados de reprodutibilidade, sendo ele e o eletrodo de junção simples com LiCl os únicos que apresentaram valores de limite de reprodutibilidade (0,27 e 0,42, respectivamente) abaixo do valor estabelecido (0,52) pela ASTM D 6423. Com exceção do eletrodo ORION, os demais apresentaram limite de repetitividade inferior ao estabelecido pela ASTM D 6423 (0,29). Esses dados comprovam que as medições de pHe realizadas em amostras de etanol com teores de água mais elevados são realizadas com maior estabilidade e menores variações, ou seja, apresentam menores desvios padrão.

Na Figura 7 são apresentados os resultados de pHe do EC 6,8% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo de pH ORION.

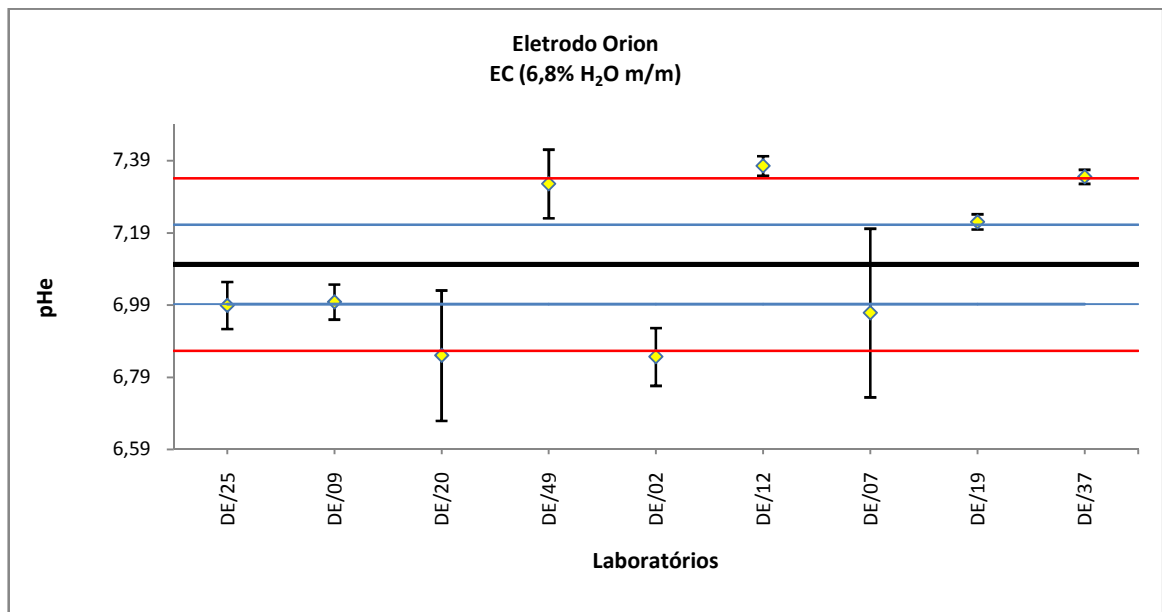


Figura 7. Resultados de pHe do EC 6,8% (H₂O m/m) do eletrodo ORION.

Analisando-se a Figura 7 pode ser observado que o laboratório DE/12 apresentou valor de pHe $7,38 \pm 0,03$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 6,86 e 7,34 portanto, esse laboratório apresentou resultados ligeiramente discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os demais laboratórios, considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentaram resultados médios dentre dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$. O laboratório DE/07 apresentou os maiores desvios-padrão para o eletrodo ORION.

Na Figura 8 são apresentados os resultados de pHe do EC 6,8% (H₂O m/m) determinados pelo eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno de KCl.

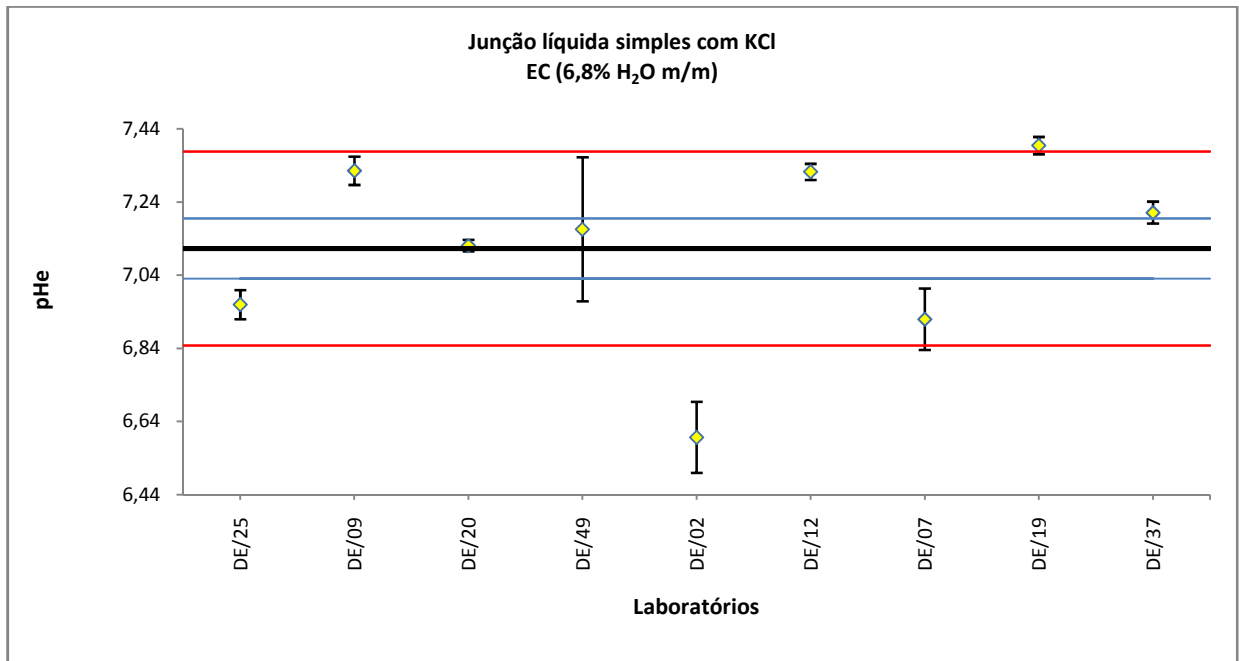


Figura 8. Resultados de pHe do EC 6,8% (H₂O m/m) do eletrodo combinado de pH de junção simples com eletrólito interno KCl.

Nas medições com o eletrodo de junção simples com KCl (Figura 8) o laboratório DE/02 apresentou pHe $6,60 \pm 0,10$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 6,85 e 7,38 portanto, esse laboratório apresentou resultados discrepantes com relação aos outros laboratórios. Os maiores desvios padrão para esse eletrodo foram apresentados pelo laboratório DE/49.

Na Figura 9 são apresentados os resultados de pHe do EC 6,8 % (H₂O m/m) determinados pelos eletrodos combinado de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

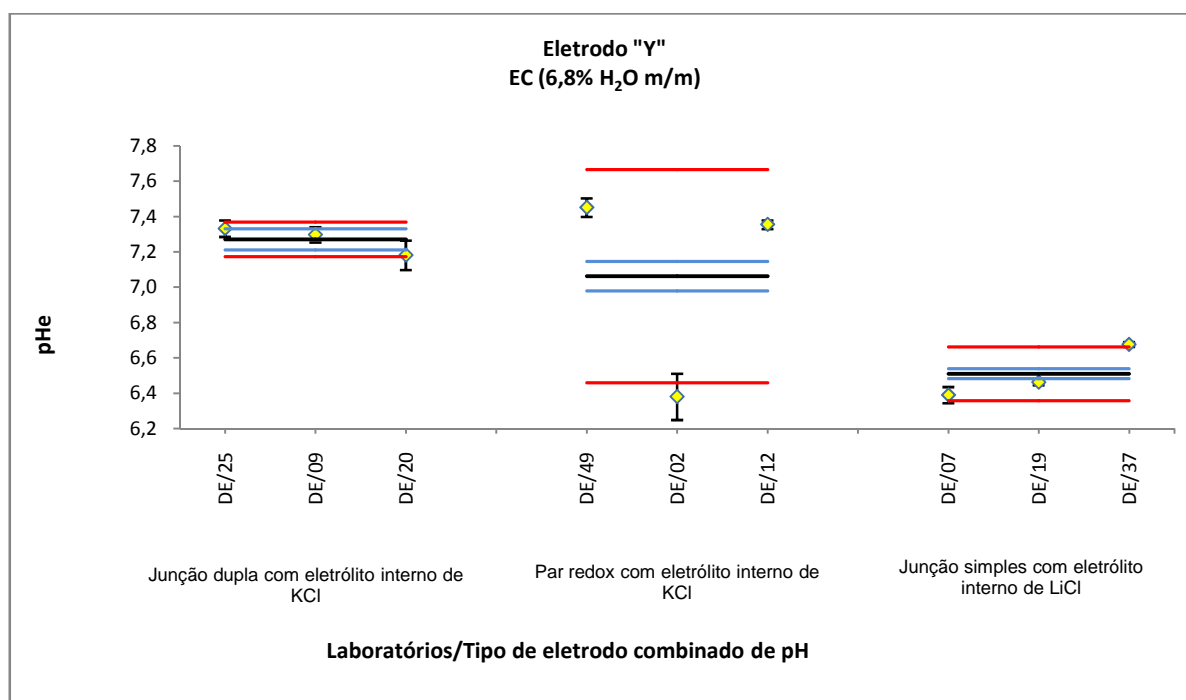


Figura 9. Resultados de pHe do EC 6,8% (H₂O m/m) dos eletrodos combinados de junção dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl.

Nas medições com os eletrodos "Y" (Figura 9), os laboratórios que determinaram o pHe com o eletrodo de junção dupla com KCl apresentaram a menor dispersão. O laboratório DE/02 considerando-se os desvios padrão de suas medições, apresentou resultados médios dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$. O laboratório DE/37 apresentou valor de pHe $6,68 \pm 0,01$ enquanto o intervalo estabelecido pela reprodutibilidade foi entre 6,36 e 6,66, portanto esse laboratório apresentou resultados ligeiramente discrepantes com relação aos outros laboratórios.

6.2. Resultados dos Laboratórios em Valores Numéricos

Os valores de pHe obtidos pelos 9 laboratórios participantes dessa CI estão reportados nas Tabelas 18, 19, 20, 21 e 22 como média e desvio padrão relativo (DPR). As médias foram calculadas descontando-se os valores dispersos determinados pelo teste de Grubbs. Toda a análise estatística foi realizada levando-se em conta os dados com os respectivos Algarismos Significativos informados pelos laboratórios. Entretanto, para proporcionar uma melhor visualização dos dados ao longo desse relatório, todos os valores de pHe foram reportados com três algarismos significativos. Para os eletrodos de pH Orion e de junção líquida simples com eletrólito interno de KCl as médias foram calculadas com os dados de 9 laboratórios, ou seja, foram consideradas cerca de 180 medições. Por outro lado, para os eletrodos combinados de junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl, de par redox com eletrólito interno de KCl e de junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl os resultados médios foram calculados considerando aproximadamente 60 dados, provenientes de 3 laboratórios.

Tabela 18. Resultados médios e DPR das determinações de pHe de etanol combustível pelo eletrodo de pH Orion.

Laboratório	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)					
	0,1		0,6		6,8	
	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)
DE/25	7,05	1,01	7,02	1,09	6,99	0,93
DE/09	6,90	1,46	6,88	1,25	7,00	0,69
DE/20	6,70	2,21	6,58	3,91	6,85	2,64
DE/49	7,40	1,66	7,30	1,06	7,33	1,30
DE/02	6,70	1,15	6,74	0,92	6,85	1,17
DE/12	7,11	3,09	7,23	1,10	7,38	0,37
DE/07	6,64	4,36	6,75	4,69	6,97	3,35
DE/19	7,20	0,44	7,17	0,25	7,22	0,29
DE/37	7,19	0,48	7,25	0,40	7,35	0,27
Média geral	6,99	1,76	6,99	1,63	7,10	1,22

Tabela 19. Resultados médios e DPR das determinações de pHe de etanol pelo eletrodo combinado de pH de junção líquida simples com eletrólito interno de KCl.

Laboratório	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)					
	0,1		0,6		6,8	
	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)
DE/25	6,97	0,69	6,96	1,05	6,96	0,57
DE/09	7,25	1,18	7,20	0,45	7,33	0,53
DE/20	7,07	0,34	7,26	0,64	7,12	0,22
DE/49	6,74	3,96	7,00	4,74	7,17	2,75
DE/02	7,12	1,99	6,75	1,30	6,60	1,47
DE/12	7,33	0,43	7,34	0,47	7,32	0,30
DE/07	6,50	1,48	6,64	1,66	6,92	1,22
DE/19	7,38	0,27	7,38	0,15	7,39	0,32
DE/37	7,07	0,53	7,13	0,39	7,21	0,42
Média geral	7,05	1,21	7,07	1,21	7,11	0,87

Tabela 20. Resultados médios e DPR das determinações de pHe de etanol combustível pelo eletrodo combinado de pH de junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl.

Laboratório	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)					
	0,1		0,6		6,8	
	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)
DE/25	7,05	0,71	7,09	0,53	7,33	0,64
DE/09	7,34	1,59	7,19	1,12	7,30	0,60
DE/20	7,05	0,31	7,06	0,14	7,18	1,16
Média geral	7,15	0,87	7,11	0,60	7,27	0,80

Tabela 21. Resultados médios e DPR das determinações de pHe de etanol combustível pelo eletrodo de pH de par redox com eletrólito interno de KCl.

Laboratório	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)					
	0,1		0,6		6,8	
	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)
DE/49	7,39	1,25	7,26	2,74	7,45	0,70
DE/02	6,27	2,17	6,39	2,61	6,38	2,05
DE/12	7,28	0,39	7,26	0,27	7,35	0,33
Média geral	6,98	1,27	6,97	1,87	7,06	1,03

Tabela 22. Resultados médios e DPR das determinações de pHe de etanol combustível pelo eletrodo combinado de pH de junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl.

Laboratório	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)					
	0,1		0,6		6,8	
	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)	Média	DPR (%)
DE/07	5,78	2,60	5,93	2,28	6,39	0,72
DE/19	6,21	0,31	6,34	0,18	6,46	0,25
DE/37	6,47	0,44	6,46	0,64	6,68	0,19
Média geral	6,16	1,12	6,24	1,03	6,51	0,38

Analisando-se as Tabelas 18 e 21, verifica-se que a maior variação durante as medições de pHe ocorreram com os eletrodos ORION e de par redox com KCl, pois esses eletrodos apresentaram, em geral, os maiores desvios padrão. As amostras de etanol com 0,1% H₂O m/m apresentaram valores médios com maiores variações nas medições absolutas de pHe (intervalo de 6,64 – 7,4 ORION) e de (6,27 – 7,39 para o eletrodo par redox).

Analisando-se a Tabela 20 verifica-se que o eletrodo combinado de pH de junção dupla com KCl apresentou os menores desvios padrão, ou seja, para esse tipo de eletrodo, as medições de pHe tiveram boa repetitividade, isto é, apresentaram boa precisão.

6.3. Resultados dos Testes estatísticos *F* e *t*

A partir dos valores médios obtidos por cada laboratório foram calculadas as médias gerais para cada item de ensaio e cada eletrodo testado. As médias gerais denominadas “A” a “F” foram calculadas a partir dos dados dos nove laboratórios obtidos nas medições de pH_e de etanol combustível com os eletrodos de pH Orion e de junção líquida simples com eletrólito interno de KCl, conforme detalhado na Tabela 23. Já as médias gerais denominadas “G” a “X” foram calculadas a partir dos dados dos três laboratórios de cada grupo e estão descritas na Tabela 24.

Tabela 23. Médias gerais dos resultados de pH_e “A” a “F” dos ensaios realizados por todos os laboratórios com os eletrodos de pH Orion e de junção líquida simples com KCl.

Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Tipo de eletrodo combinado de pH/pH _e da média geral	
	Orion	Junção líquida simples com KCl
0,1	A = 6,99	D = 7,05
0,6	B = 6,99	E = 7,07
6,8	C = 7,10	F = 7,11

Tabela 24. Médias gerais dos resultados de pH_e “G” a “X” dos ensaios realizados pelos três laboratórios de cada grupo com os eletrodos de pH Orion, combinados de junção líquida dupla com KCl, de par redox com KCl e de junção líquida simples com LiCl.

Grupo de laboratórios	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)	Tipo de eletrodo combinado de pH/pH _e da média geral			
		“ORION”	“Y”		
			Junção líquida dupla com KCl	Par redox com KCl	Junção líquida simples com LiCl
I	0,1	G = 6,88	H = 7,15	-	-
	0,6	I = 6,82	J = 7,11	-	-
	6,8	K = 6,95	L = 7,27	-	-
II	0,1	M = 7,07	-	N = 6,98	-
	0,6	O = 7,09	-	P = 6,97	-
	6,8	Q = 7,18	-	R = 7,06	-
III	0,1	S = 7,01	-	-	T = 6,16
	0,6	U = 7,06	-	-	V = 6,24
	6,8	W = 7,18	-	-	X = 6,51

Os dados utilizados para calcular as médias “A” a “X” foram utilizados para investigar a existência de correlação entre os valores de pH_e de etanol combustível determinados pelos eletrodos avaliados nessa CI. Para isso, foram calculados os testes *F* e *t* dos dados das seguintes médias: **A e D; B e E; C e F; G e H; I e J; K e L; M e N; O e P; Q e R; S e T; U e V; W e X.**

A fim de comparar as variâncias dos grupos de medidas foram realizados os testes F , conforme explicitado nas Tabelas 25, 26 e 27.

Tabela 25. Resultados dos testes F realizados para comparar as variâncias dos eletrodos nas medições de pHe de etanol combustível 0,1% (H₂O m/m).

Parâmetros	Grupos de dados							
	D	A	G	H	N	M	T	S
Média	7,05	6,99	6,88	7,15	6,98	7,07	6,16	7,01
Variância	0,08	0,07	0,03	0,03	0,38	0,12	0,12	0,10
Observações	9		3		3		3	
Graus de liberdade	8		2		2		2	
$F_{\text{calculado}}$	1,13		1,08		3,08		1,16	
F_{tabelado}	3,44		19		19		19	

Tabela 26. Resultados dos testes F realizados para comparar as variâncias dos eletrodos nas medições de pHe de etanol combustível 0,6% (H₂O m/m).

Parâmetros	Grupos de dados							
	B	E	I	J	P	O	V	U
Média	6,99	7,07	6,82	7,11	6,97	7,09	6,24	7,06
Variância	0,07	0,07	0,05	0,00	0,25	0,10	0,08	0,07
Observações	9		3		3		3	
Graus de liberdade	8		2		2		2	
$F_{\text{calculado}}$	1,08		10,93		2,67		1,03	
F_{tabelado}	3,44		19		19		19	

Tabela 27. Resultados dos testes F realizados para comparar as variâncias dos eletrodos nas medições de pHe de etanol combustível 6,8% (H₂O m/m).

Parâmetros	Grupos de dados							
	F	C	L	K	R	Q	W	X
Média	7,11	7,10	7,27	6,95	7,06	7,18	7,18	6,51
Variância	0,06	0,05	0,01	0,01	0,35	0,09	0,04	0,02
Observações	9		3		3		3	
Graus de liberdade	8		2		2		2	
$F_{\text{calculado}}$	1,38		1,11		4,11		1,67	
F_{tabelado}	3,44		19		19		19	

Analisando-se as Tabelas 25, 26 e 27 verifica-se para todos os casos, $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, indicando que para os cinco tipos de eletrodos avaliados nas medições de pHe em etanol combustível de amostras com três teores de água, as variâncias dos grupos de dados comparados são equivalentes. Para todos os casos, os grupos de dados foram comparados utilizando o teste t presumindo-se variâncias equivalentes, e os resultados desse teste estão compilados nas Tabelas 28, 29 e 30.

Tabela 28. Resultados dos testes *t* realizados para comparar os resultados das medições de pHe de etanol combustível 0,1% (H₂O m/m) obtidas com diferentes eletrodos.

Parâmetros	Grupos de dados							
	D	A	H	G	M	N	S	T
Média	7,05	6,99	7,15	6,88	7,07	6,98	7,01	6,16
Variância	0,08	0,07	0,03	0,03	0,12	0,38	0,10	0,12
Observações	9	9	3	3	3	3	3	3
Variância agrupada	0,08		0,03		0,25		0,11	
Graus de liberdade	16		4		4		4	
$t_{\text{calculado}}$	0,48		1,92		0,21		3,12	
p	0,64		0,13		0,84		0,04	
t_{tabelado}	2,12		2,78		2,78		2,78	

Tabela 29. Resultados dos testes *t* realizados para comparar os resultados das medições de pHe de etanol combustível 0,6% (H₂O m/m) obtidas com diferentes eletrodos.

Parâmetros	Grupos de dados							
	E	B	J	I	O	P	U	V
Média	7,07	6,99	7,11	6,82	7,09	6,97	7,06	6,24
Variância	0,07	0,07	0,00	0,05	0,10	0,25	0,07	0,08
Observações	9	9	3	3	3	3	3	3
Variância agrupada	0,07		0,03		0,17		0,08	
Graus de liberdade	16		4		4		4	
$t_{\text{calculado}}$	0,67		2,13		0,35		3,62	
p	0,51		0,10		0,74		0,02	
t_{tabelado}	2,12		2,78		2,78		2,78	

Tabela 30. Resultados dos testes *t* realizados para comparar os resultados das medições de pHe de etanol combustível 6,8% (H₂O m/m) obtidas com diferentes eletrodos.

Parâmetros	Grupos de dados							
	F	C	L	K	Q	R	W	X
Média	7,11	7,10	7,27	6,95	7,18	7,06	7,18	6,51
Variância	0,06	0,05	0,01	0,01	0,09	0,35	0,04	0,02
Observações	9		3		3		3	
Variância agrupada	0,05		0,01		0,22		0,03	
Graus de liberdade	16		4		4		4	
$t_{\text{calculado}}$	0,10		4,91		0,31		4,75	
p	0,92		0,01		0,77		0,01	
t_{tabelado}	2,12		2,78		2,78		2,78	

Observando-se as Tabelas 28, 29 e 30 verifica-se que o eletrodo combinado de junção líquida simples com LiCl apresentou valores discordantes do eletrodo ORION para todas as amostras testadas ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$). Nesse caso, pode-se afirmar que os dois eletrodos não produzem o

mesmo resultado. Para o eletrodo combinado de junção dupla com KCl foi observado que os resultados das medições de etanol combustível 6,8% não apresentam concordância com os resultados do eletrodo ORION (grupos de dados K e L). Para todos os outros casos $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$, o que indica que o uso do eletrodo ORION ou de junção líquida simples, par redox ou de junção dupla, todos com eletrólito interno de KCl, produzem resultados semelhantes de pHe em etanol combustível.

6.4. Desempenho dos eletrodos com relação ao eletrodo ORION

Na Tabela 31 são fornecidos os dados da média total de pHe para cada eletrodo e a diferença percentual entre a média de cada eletrodo com relação ao Orion (Considerado nessa CI como referência).

Tabela 31. Média total das determinações de pHe de etanol combustível por diferentes eletrodos e a diferença percentual com relação ao eletrodo ORION.

Tipo de eletrodo combinado de pH	Média total em valores absolutos de pHe			Diferença em relação ao ORION (%)		
	Etanol combustível (% H ₂ O m/m)			Etanol combustível (% H ₂ O m/m)		
	0,1	0,6	6,8	0,1	0,6	6,8
ORION Ross Sure-Flow N°8172 BN	6,99	6,99	7,10	-	-	-
Junção líquida simples com eletrólito interno de KCl	7,05	7,07	7,11	0,89	1,18	0,15
Junção líquida dupla com eletrólito interno de KCl	7,15	7,11	7,27	2,31	1,77	2,38
Par redox com eletrólito interno de KCl	6,98	6,97	7,06	0,07	0,28	0,56
Junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl	6,16	6,24	6,51	11,90	10,67	8,33

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os gráficos dos resultados de pHe determinados pelos eletrodos combinados de pH ORION, de junção simples e dupla com KCl, par redox com KCl e junção simples de LiCl nas amostras de EC 0,1; 0,6 e 6,8% (H₂O m/m).

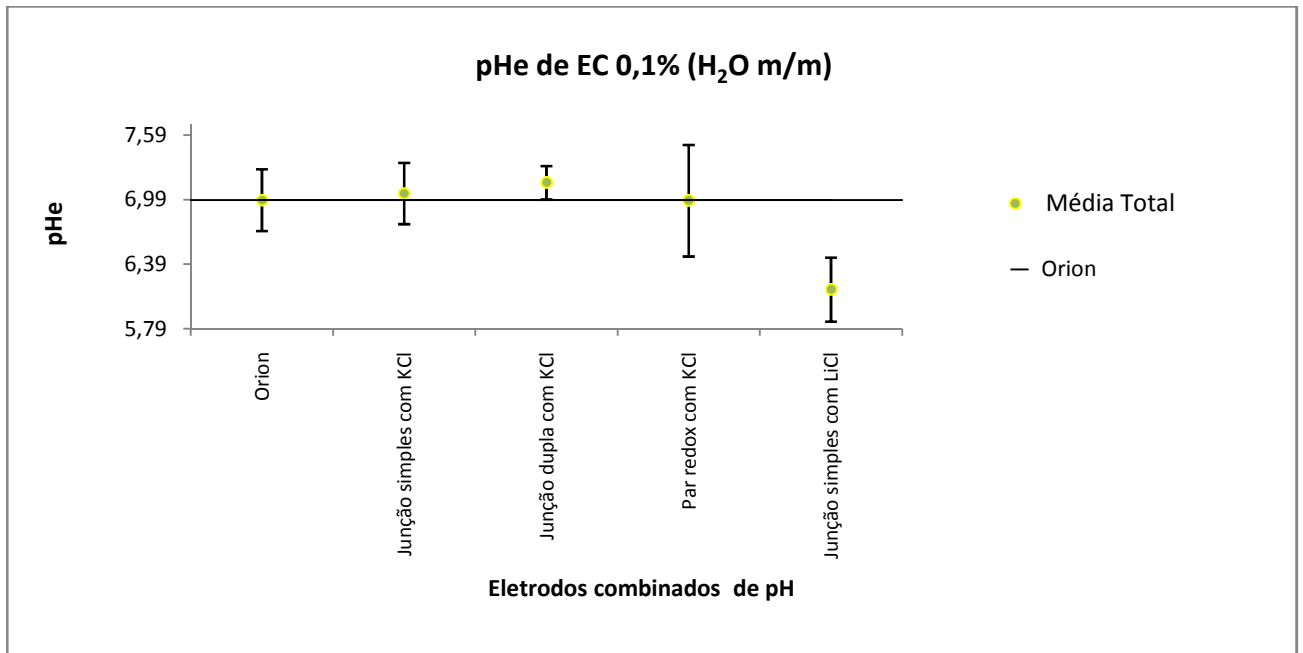


Figura 10. Resultados de pHe determinados pelos eletrodos combinados de pH ORION, de junção simples e dupla com KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl nas amostras de EC 0,1% (H₂O m/m).

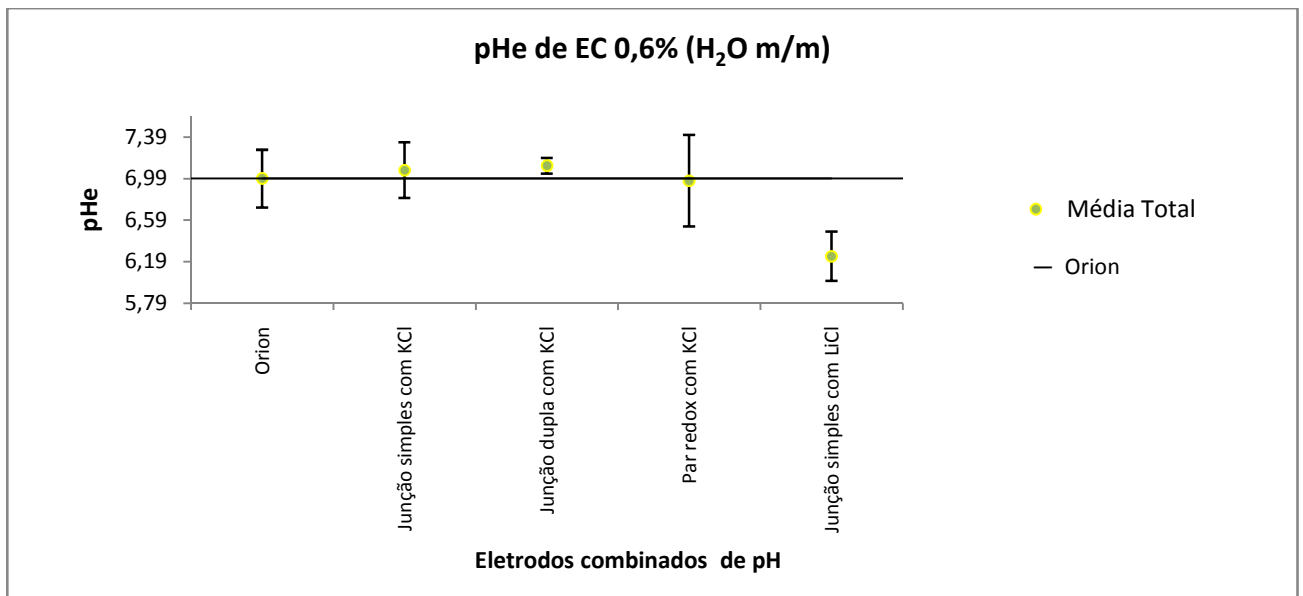


Figura 11. Resultados de pHe determinados pelos eletrodos combinados de pH ORION, de junção simples e dupla com KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl nas amostras de EC 0,6% (H₂O m/m).

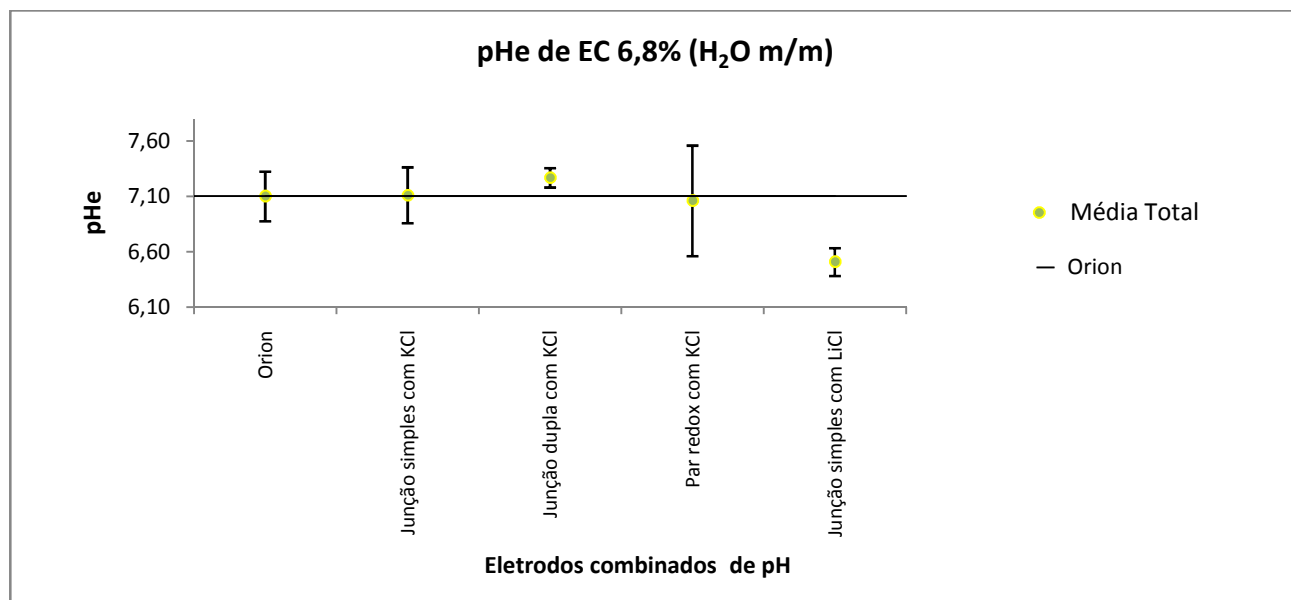


Figura 12. Resultados de pHe determinados pelos eletrodos combinados de pH ORION, de junção simples e dupla com KCl, par redox com KCl e de junção simples com LiCl nas amostras de EC 6,8% (H₂O m/m).

Como pode ser observado na Tabela 31 e nas Figuras 10, 11 e 12 o eletrodo combinado de pH de junção líquida simples com LiCl é o que apresenta a maior diferença com relação ao eletrodo ORION nas medições de pHe de etanol combustível. Dos eletrodos avaliados, esse é o único com eletrólito interno composto por uma solução etanólica saturada de LiCl; os outros quatro tipos de eletrodos avaliados continham uma solução 3,0 mol.L⁻¹ de KCl como solução de preenchimento. Essa grande diferença observada provavelmente se deve às diferentes interações das soluções internas dos eletrodos com o meio alcoólico no qual o pHe estava sendo medido, às diferentes mobilidades dos íons Li⁺ (18 × 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹) e K⁺ (24 × 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹) em etanol, além da taxa de escoamento da solução interna dos eletrodos combinados que interfere na junção líquida dos mesmos [4;9-12].

Os três eletrodos de pH com eletrólito interno de KCl (de junção líquida simples e dupla, par redox) apresentaram dados de pHe de etanol combustível muito similares àqueles obtidos com o eletrodo ORION. Em todos os casos, a diferença apresentada entre os eletrodos foi inferior a 3%. Em geral, a média do eletrodo par redox foi a que mais se aproximou do eletrodo ORION, porém as médias dos laboratórios obtidas com o uso desse eletrodo apresentaram-se muito discrepantes e com desvio padrão relativamente alto. Essa discrepância pode ser explicada pelas médias do laboratório DE/02, sempre bem inferiores a dos demais laboratórios do Grupo II (DE/49 e DE/12) como foi mostrado na Tabela 21. É importante ressaltar que o Teste de Grubbs foi aplicado tanto aos dados de cada laboratório, como entre as médias, a fim de verificar a existência de valores discrepantes dentro e entre os laboratórios. Para o laboratório DE/02 utilizando-se os valores de pHe 6,27 6,39 e 6,38 de EC (0,1%; 0,6% e 6,8% H₂O m/m) respectivamente, do eletrodo

combinado par redox com KCl, o valor $G_{\text{calculado}}$ do teste de Grubbs ficou praticamente igual ao G_{tabelado} . Mas segundo a ISO 5725-2 [7], se o valor calculado for igual ou menor ao valor tabelado, é considerado aceito. O mesmo ocorreu para o laboratório DE/09 com o eletrodo de junção líquida dupla com KCl, valor de pHe 7,34 de EC (0,1%). Nesses casos, a eliminação dos resultados desses laboratórios poderia levar a conclusões diferentes das expostas aqui. No geral, o eletrodo combinado de junção dupla com KCl apresentou a maior discrepância com relação ao eletrodo ORION. Apesar das medições realizadas com esse eletrodo apresentaram boa repetitividade (desvio padrão pequeno), os valores absolutos de pHe obtidos são ligeiramente maiores que aqueles obtidos com o ORION em todos os tipos de amostras.

7. Conclusões

Nesta CI o pHe de três tipos de etanol combustível (0,1%; 0,6% e 6,8% H₂O m/m) foi determinado com cinco tipos de eletrodos combinados de pH: ORION (Ross Sure-Flow N° 8172 BN), de junção simples e dupla com eletrólito interno de KCl, par redox com KCl de junção simples com LiCl. O método descrito na Norma ASTM D 6423 foi utilizado para a realização das medições de pHe de todos os ensaios, sendo os resultados fornecidos pelo eletrodo ORION tomados como referência, e os dados de pHe dos demais eletrodos comparados com ele. A Norma ASTM D 6423 sugere o uso do eletrodo ORION, pois como é afirmado no próprio texto, o uso de diferentes eletrodos nas condições estipuladas pela Norma, poderá fornecer resultados diferentes daqueles produzidos pelo ORION, uma vez que eletrodos com diferentes membranas de vidro, junções líquidas ou outras pequenas diferenças podem afetar a resposta nas condições de não-equilíbrio.

Tendo em vista esses fatos, nesse trabalho foi realizada uma avaliação do desempenho de diversos eletrodos de pH nas medições de pHe de etanol combustível, além da verificação da real necessidade de se utilizar apenas o eletrodo ORION para esse propósito.

As maiores variações durante as medições de pHe ocorreram com o uso dos eletrodos ORION e par redox com KCl, pois esses eletrodos apresentaram, em geral, os maiores desvios padrão. Os resultados obtidos em amostras de etanol 0,1% H₂O m/m apresentaram as maiores variações em medições absolutas de pHe (6,64 – 7,4 para o eletrodo ORION) e (6,27 – 7,39 para o eletrodo par redox).

Considerando-se que do total de 81 médias de resultados produzidas pelos laboratórios (Figuras 1 a 9), somente 7 médias não ficaram situadas nos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$, pode-se afirmar que as medições de pHe realizadas pelos laboratórios apresentaram concordância satisfatória. Em todos os ensaios o desvio padrão de repetitividade ficou abaixo de 3% e o desvio padrão de reprodutibilidade, com exceção para o eletrodo par redox, foi inferior a 6%. Para o eletrodo par redox esse valor foi cerca de 8,3%.

Para todos os tipos de etanol combustível, apenas o eletrodo combinado de junção dupla com KCl apresentou limite de reprodutibilidade inferior ao valor estabelecido (0,52) pela ASTM D 6423. No etanol combustível 0,6% (H₂O m/m), o eletrodo combinado de junção simples com LiCl também apresentou limite de reprodutibilidade inferior ao valor estabelecido. No etanol combustível 6,8% (H₂O m/m), apenas o eletrodo ORION não apresentou limite de repetitividade inferior ao valor estabelecido na ASTM D 6423, igual a 0,29. Como na repetitividade avalia-se apenas o desvio padrão de cada laboratório, e não as variações das medições entre eles, já se esperava que um maior número de laboratórios atendesse a esse quesito. Para os outros tipos de etanol, os eletrodos

de junção dupla com KCl e junção simples com LiCl também apresentaram limite de repetitividade abaixo do valor especificado.

A fim de comparar estatisticamente os resultados obtidos pelos diversos eletrodos, foram aplicados os testes F e t . Verificou-se que para todos os casos as variâncias foram equivalentes ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$). Dessa forma, testes t presumindo-se variâncias equivalentes foram aplicados aos diferentes grupos de dados. Os resultados comprovaram que para todos os tipos de etanol combustível, o pHe determinado por um eletrodo combinado de pH de junção líquida simples com LiCl é significativamente diferente do resultado obtido com um eletrodo ORION. Para o etanol combustível 6,8% (H₂O m/m), o pHe medido pelo eletrodo combinado de junção dupla com KCl também não foi equivalente ao pHe do eletrodo tomado como referência. Para todas as demais análises, os resultados dos testes t indicaram que o uso do eletrodo ORION ou de junção líquida simples, par redox ou de junção dupla, todos contendo eletrólito interno de KCl, produzem resultados comparáveis nas medições de pHe em etanol combustível.

Com exceção do eletrodo de junção líquida simples com LiCl, todos os eletrodos apresentaram resultados de pHe com uma diferença menor que 3%, quando comparados ao eletrodo ORION. Esses dados, aliados aos resultados dos testes t , permitem concluir que, de uma maneira geral, os eletrodos combinados de pH com eletrólito interno de KCl produzem resultados equivalentes, e portanto, comparáveis de medição de pHe nas três diferentes amostras de etanol combustível analisadas nessa CI.

Para finalizar, vale ressaltar que os resultados gerados nessa Comparação Interlaboratorial fornecem subsídios para o questionamento, no âmbito da ASTM, quanto à recomendação da utilização de um determinado eletrodo, além de contribuir para a elaboração de uma norma nacional (ABNT) para medição de pHe em etanol combustível.

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 eletrodos 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 9 laboratórios participantes desta CI. A lista dos laboratórios participantes é apresentada na Tabela 32.

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 32. 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 Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci Divisão de Metrologia Química - Dquim Laboratório de Eletroquímica – Label
5.	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Aplicação e Produto
6.	Mettler Toledo Ind. e Com. Ltda MT Laboratório
7.	Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório de Eletroanálise
8.	SGS do Brasil Ltda OG&C
9.	Instituto Nacional de Tecnologia Laboratório de Corrosão e Proteção

Total de participantes: 09 laboratórios.

4. Referências Bibliográficas

- [1] Spitzer, P., Fisicaro, P., Seitz S. Champion, R., "pH and conductivity as parameters to characterize bioethanol", *Accred Qual Assur*, 2009.
- [2] Borges, P. P., Fraga, I. C. S., Marques, B. S. R., Dias, J. C., Cunha, V. S., "pH measurement in bioethanol by using different electrodes and according to international Standards", *Journal of ASTM International (JAI)*, 2010.
- [3] Ensaio de Proficiência em Álcool Etílico Anidro Combustível, 1ª rodada, 2007, <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/palestraAlcoolEtilico/RelatorioAlcoolEtilico.pdf>, acessado em 12 de maio de 2010.
- [4] ASTM D 6423 "Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol", *American Society for Testing and Material*, 2008. Disponível em <http://www.astm.org/Standards/D6423.htm>.
- [5] NBR ISO/IEC GUIDE 35, "Reference materials, General and statistical principles for certification", 2006.
- [6] NBR ISO Guia 30, "Termos e definições relacionados com materiais de referência", 2000.
- [7] ISO 5725 (E), "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", 1994.
- [8] 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>.
- [9] Frant, M. S., "How to measure pH in mixed & nonaqueous solutions", *Today's Chemist at Work*, ACS, June, pp.39-42, 1995.
- [10] Feldman, I., "Use and abuse of pH measurements", *Anal. Chem.*, vol. 28, 12, pp.1859-1866, 1956.
- [11] Bagg, J., "Computer calculations of liquid-junction potentials-II. Junction potentials for junctions with concentrated KCl", *Electrochim. Acta*, vol. 35, 2, pp.367-370, 1990.
- [12] Galster, H., "pH Measurement. Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation", VCH, New York, 1991.
- [13] Harris, D.C., "Análise Química Quantitativa", Rio de Janeiro: LTC, 6ª Edição, 2005.



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