

Autores: Paulo Roberto Guimarães Couto - INMETRO/DIMCI
Ilse Maria Guilhermino Lemos - UFRJ/ ESCOLA DE QUIMICA

Incerteza de Medição nos Resultados de Análises de Combustíveis

Resumo

O resultado de uma medição é utilizado como um parâmetro para inúmeras aplicabilidades, como: Comercializar produtos, Inspeccionar materiais em relação à especificações/limites determinados por Norma, Apoiar uma decisão judicial, Melhorar a qualidade específica de produtos, Estimar lucratividade e Comparação visando o mútuo reconhecimento entre laboratórios e sistemas metrológicos.

Este trabalho visa demonstrar a relevância e aplicação do **ISO GUM 95** nas análises de combustíveis realizadas pelo **LABCOM** da **EQ/UFRJ** apresentando planilhas e discussões. O artigo discute também a importância estratégica da Confiabilidade Metrológica dos resultados de medição e atuação de um laboratório perante ao quadro da Ciência da Medição no País.

Palavras chave: cálculo de incerteza; resultados de medição, confiabilidade metrológica.

1. INTRODUÇÃO

Com o processo de globalização e a conseqüente abertura do Brasil ao mercado externo é de vital importância que a indústria, laboratórios, centro de pesquisas etc. do País urgentemente evidenciem o determinado nível de qualidade declarado para os seus produtos e serviços, estabelecendo-se de forma segura e concreta em uma competitividade nacional e internacional.

No ciclo da **ISO 9000** pode-se citar três etapas importantes: a aquisição de matéria prima, o controle de processo e a qualidade final do produtos. Para que estas etapas sejam realmente bem estabelecidas a interdependência entre Metrologia, Normalização e Qualidade deve ser obedecida.

Apesar desta forte interdependência entre Metrologia, Normalização e Qualidade, ainda são identificados no País, três grupos de usuários dos serviços de Metrologia :

- I) Aquele que entende perfeitamente a integração entre Metrologia, Normalização e Qualidade;
- II) Aquele que utiliza os serviços de Metrologia apenas para o cumprimento de situações legais e administrativas;
- III) Aquele que ainda ignora a Metrologia como uma ferramenta importante para a Qualidade

Adicionalmente , muitos ainda confundem os termos rastreabilidade e confiabilidade metrológica não interpretando de forma correta os objetivos da Norma **NBR ISO/IEC 17025** e das Normas série **ISO 9000**.

Por outro lado, as perdas ocorridas em razão de erros, defeitos de produção, tempo perdido em retrabalho, excesso de refugo e outras formas de desperdício se elevam a cifras bastante relevantes em relação ao **Produto Interno Bruto (PIB)**. Certamente o aspecto metrológico é responsável por grande parte deste desperdício por motivos tais como :i) o grande número de instrumentos super dimensionados existentes no parque industrial brasileiro em relação às necessidades específicas de um processo ii) e os erros de medição na comercialização dos produtos.

No que tange a especificação de um instrumento sem a prévia análise da tolerância do seu processo específico, pode levar a uma relação custo benefício bastante elevada. Em outras palavras, a tolerância do processo geralmente não justifica a aquisição de determinados instrumentos. Em conseqüência deste fato é muito comum ser encontrado no parque industrial brasileiro um conjunto de instrumentos de um bom nível de exatidão sendo subutilizados e sucateados, o que contribui de certa forma para o desperdício e elevação do custo do produto final.

Adicionalmente, a especificação de um instrumento com um índice de exatidão grosseiro em relação às tolerâncias de um determinado processo pode levar também a resultados que comprovam um grande desperdício. Por exemplo o erro de 2% na medição de pressão no enchimento de cilindros de 50 litros com gás nitrogênio, acarreta um desperdício da ordem de 49% de uma produção diária de 1000 cilindros em um período de 20 dias. Realizando este mesmo modelo de avaliação para outras áreas, tais como: as comercializações de energia elétrica, gás natural; petróleo, aço etc, é pode-se concluir novamente a comprovação de que o aspecto metrológico se estabelece como uma fonte elevada de desperdício.

Toda as análises efetuadas nos parágrafos anteriores estão baseadas em resultados de medição. A expressão de um resultado de medição consiste no seu valor mais provável corrigido do erro sistemático mais ou menos a sua incerteza de medição. Tem sido crescente a solicitação para que os laboratórios evidenciem a qualidade de seus resultados. Em atendimento ao processo da globalização principalmente nas áreas de comércio exterior, é cada vez maior a necessidade de se evidenciar a confiabilidade dos resultados de medição. Deste modo os laboratórios são freqüentemente demandados a participarem de comparações laboratoriais (programas de proficiência) objetivando o mútuo reconhecimento e conseqüente eliminação da duplicação de esforços para a obtenção de um resultado de medição. A evidência da confiabilidade desses resultados fora da própria organização é vital para que se alcance este objetivo.

2. OBJETIVO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo - **LABCOM**, do **Departamento de Processos Orgânicos** da **Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro**, em conjunto com o **INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO**, com o qual mantém convênio de cooperação técnica e científica. O **LABCOM** está capacitado para realizar trabalhos de estudo e pesquisa sobre qualidade de combustíveis e lubrificantes, bem como controle e monitoramento da qualidade de derivados líquidos de petróleo.

O **INMETRO** tem por finalidade a execução no País, das políticas de Metrologia Científica e Industrial, Metrologia Legal, Normalização e Certificação da Qualidade dos produtos industriais, de acordo com as normas baixadas pelo **CONMETRO**.

3. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foram aplicados os fundamentos do **International Organization for Standardization, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Geneva, 1993, revised and reprinted in 1995** - **ISO GUM 95**, documento que harmoniza a forma para a estimativa da incerteza de medição, sem a qual os resultados não poderiam ser comparados. O **ISO GUM 95** se estabelece também como uma ferramenta poderosíssima para se definir a toda a instrumentação de um determinado processo.

Para os laboratórios químicos existe a literatura específica **EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement - Second Edition -Final Draft: April 2000**, porém como foi citado anteriormente o **ISO GUM 95** é base literária para qualquer documento que trate do assunto Incerteza de Medição, portanto não há restrição à aplicação do **ISO GUM 95** para estimativa da incerteza dos resultados de medição nos ensaios de um laboratório químico. Neste trabalho apresentaremos sua aplicação nos ensaios de **Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível em Gasolina Automotiva - NBR 13992**, **Teor de Hidrocarbonetos em Álcool Etílico Anidro Combustível - NBR 13993** e **Densidade Relativa em Produtos de Petróleo ASTM D 1298**, que são características de especificação determinadas pelas **Portarias ANP n° 197, de 28 de dezembro de 1999, n° 45 de 16 de março de 2001 e n° 032, de 04 de agosto de 1997**, utilizadas na fiscalização e controle da qualidade dos combustíveis automotivos.

Neste trabalho apresentaremos a aplicação do **ISO GUM 95** na estimativa da incerteza nos ensaios: i) Teor de álcool anidro combustível em gasolina automotiva ii) Teor de gasolina em álcool etílico hidratado combustível iii) densidade relativa em produtos de petróleo.

Seguindo às recomendações da Norma **REQUISITOS GERAIS PARA COMPETÊNCIA DE LABORATÓRIOS DE ENSAIO E CALIBRAÇÃO - NBR ISO/IEC 17025:JAN 2001** todas as medições dos ensaios foram realizadas com instrumentos calibrados e suas indicações foram corrigidas dos seus erros sistemáticos a partir dos seus respectivos certificados.

4. RESULTADOS/DISCUSSÕES

Abaixo são apresentados as planilhas de incerteza dos ensaios, seguindo as recomendações do ISO GUM 95.

4.1 Teor de Álcool Etilico Anidro Combustível em Gasolina Automotiva - NBR 13992

- Teor alcóolico na gasolina pode ser definido pela expressão:

$$C\% = \frac{(V_{(água+álcool)} - V_{i(água)})}{V_{i(gasolina)}} * 100 \text{ onde ,}$$

$C\%$ = Percentagem de teor alcóolico;

$V_{(água+álcool)}$ = Volume final de álcool + água;

$V_{i(água)}$ = Volume inicial da água;

$V_{i(gasolina)}$ = Volume inicial da gasolina.

Teor de álcool anidro combustível em gasolina automotiva (tabela 1)

Fontes de Incerteza	Valor(mL)	Distribuição	Divisor	Coef.e Sensi/mL.	Incerteza (mL/mL)	Graus de liberdade
Certificado de calibração da proveta em 100mL	0,2	normal	2,25	0,02	1,78e-03	∞
Certificado de calibração do termômetro (50mL) *	1,26 e-03	normal	2	0,02	1,26e -05	∞
Coeficiente de dilatação volumétrica da água (50mL)	2,8e-03	retangular	√3	0,02	3,23e-05	∞
Certificado de calibração da proveta em (50mL)	0,2	normal	2,25	0,004	3,56e-04	∞
Certificado de calibração do termômetro (50mL) *	1,26e-03	normal	2	0,004	2,52e-06	∞
Coeficiente de dilatação volumétrica da gasolina(50mL)	2,8e-03	retangular	√3	0,004	6,47e-06	∞
Certificado de calibração da proveta em (60mL)	0,2	normal	2,25	0,02	1,78e-03	∞
Certificado de calibração do termômetro (60mL) *	1,61e-02	normal	2	0,02	1,61 e-04	∞
Coef de dilatação volumétrica da água + álcool (60mL)	3,36e-03	retangular	√3	0,02	3,88e-05	∞
Incerteza Combinada		normal			2,55e-03	∞
Incerteza Expandida (95%:k=2)		normal			5,1e-03 (0,51%)	∞

4.2 Teor de Hidrocarbonetos em Álcool Etilico Anidro Combustível - NBR 13993

O Teor de Hidrocarbonetos pode ser definido pela expressão:

$$C\% = \frac{(V_{(total)}) - (V_{(fase\ aquosa)})}{V_{i(álcool)}} * 100 \text{ onde ,}$$

$C\%$ = Percentagem de hidrocarbonetos;

$V_{(total)}$ = Volume total de líquido álcool + água;

$V_{(fase\ aquosa)}$ = Volume da fase aquosa após a extração;

$V_{i(álcool)}$ = Volume inicial de álcool.

Teor de Hidrocarbonetos em Álcool Etilico Anidro Combustível (tabela 2)

Fontes de Incerteza	Valor(mL)	Distribuição	Divisor	Coef.e Sensi/mL.	Incerteza (mL/mL)	Graus de liberdade
Certificado de calibração da proveta em 100mL	0,2	normal	2,25	0,02	1,78e-03	∞
Certificado de calibração do termômetro (50mL)*	1,26 e-03	normal	2	0,02	1,26e -05	∞
Coef de dilat vol água (50mL)	2,8e-03	retangular	$\sqrt{3}$	0,02	3,23e-05	∞
Certificado de calibração da proveta em (50mL)	0,2	normal	2,25	0,004	3,56e-04	∞
Certificado de calibração do termômetro (50mL)*	1,34e-02	normal	2	0,004	2,52e-05	∞
Coeficiente de dilatação volumétrica do álcool (50mL)	2,8e-03	retangular	$\sqrt{3}$	0,004	6,47e-06	∞
Certificado de calibração da proveta em (99mL)	0,2	normal	2,25	0,02	1,78e-03	∞
Certificado de calibração do termômetro (99mL)*	2,49e-03	normal	2	0,02	2,49 e-05	∞
Coef de dilatação volumétrica da água + álcool (99mL)	2,21e-03	retangular	$\sqrt{3}$	0,02	2,55e-05	∞
Incerteza Combinada		normal			2,54e-03	∞
Incerteza Expandida (95%:k=2)		normal			5,1e-03 (0,51%)	∞

4.3 Densidade relativa em produtos de petróleo - ASTM D 1298

Nos ensaios para as determinações da Densidade de um produto de petróleo e da Massa Específica de álcool etílico e suas misturas são utilizadas as mesmas metodologias, conseqüentemente as suas respectivas planilhas de incerteza seguem o mesmo modelo. Deste modo a equação do mensurando segue de acordo com a expressão:

$$\rho_{20^{\circ}C} = \rho_{20(1)} + \left\{ \frac{[(\rho_{medida} - \rho_1) \cdot (\rho_{20(2)} - \rho_{20(1)})]}{\rho_2 - \rho_1} \right\} \text{ onde:}$$

$\rho_{20^{\circ}C}$ = Densidade do produto a 20°C;

$\rho_{20(1)}$ = Densidade corrigida para 20°C (0,7893) Limite inferior de acordo;

ρ_{medida} = Densidade medida pelo densímetro na temperatura (0,7852 ; 26°C);

ρ_1 = Densidade observada (0,785) Limite inferior de acordo;

ρ_2 = Densidade observada (0,786) Limite superior de acordo;

$\rho_{20(2)}$ = Densidade corrigida para 20°C (0,7903) Limite superior de acordo.

Densidade Relativa em Produtos de Petróleo (tabela 3)

Fontes de Incerteza	Valor	Distribuição	Divisor	Coef. e Sensibilidade	Incerteza	Graus de liberdade
Limite inferior da densidade corrigida para 20°C $\rho_{20(1)}$	0,0001	retangular	$\sqrt{3}$	0,8	0,000046	∞
Certificado do densímetro ρ_{medida}	0,0003	normal	2	1	0,00015	∞
Limite inferior da densidade observada ρ_1	0,0001	retangular	$\sqrt{3}$	0,8	0,000046	∞
Limite superior da densidade corrigida para 20°C $\rho_{20(2)}$	0,0001	retangular	$\sqrt{3}$	0,2	0,000012	∞
Limite superior da densidade observada ρ_2	0,0001	retangular	$\sqrt{3}$	0,2	0,000012	∞
Certificado de calibração do termômetro	0,12°C	Normal	2	0,0008 °C	0,000048	∞
Incerteza Combinada		normal			0,00015	∞
Incerteza Expandida (95%:k=2)		normal			0,00030	∞

5. CONCLUSÕES

5.1 Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível em Gasolina Automotiva - NBR 13992 e Teor de Hidrocarbonetos em Álcool Etílico Anidro Combustível - NBR 13993

Analisando as planilhas das estimativas das incertezas dos ensaios de Teor Alcoólico e de Teor de Hidrocarbonetos conclui-se que o fator preponderante da incerteza de medição destes ensaios é a incerteza proveniente do certificado de calibração da proveta.

Conseqüentemente fica evidenciada a necessidade de calibração das provetas, visto que, as Determinações do Teor Alcoólico e do Teor de Hidrocarbonetos são os ensaios mais significativos e simples dentre os testes que podem ser realizados para a verificação da qualidade do produto, a qual é controlada através de fiscalizações efetuadas por Órgãos Governamentais

Observa-se também que as incertezas de medição estimadas para os ensaios de Teor Alcoólico e Teor de Hidrocarbonetos estão na ordem de 0,51%, valor compatível com o limite de tolerância de 1% como especificado nas **Portarias ANP nº 197, de 28 de dezembro de 1999 e nº 45 de 16 de março de 2001**, respectivamente.

Durante a realização dos ensaios de rotina é comum a danificação das provetas. Devido a importância da incerteza de medição das provetas nesses ensaios e do custo das suas calibrações, os laboratórios devem ter a preocupação de estabelecer uma rotina de trabalho de modo a evitar qualquer dano às mesmas.

Em relação às calibrações das provetas sugere-se que as mesmas sejam calibradas nos pontos de 50, 60, 65, 70 e 100 mL, visto que estes são os volumes nominais medidos rotineiramente nestes ensaios. Esta decisão é oportuna devido ao conceito pontual da incerteza de medição e ao custo da calibração destes instrumentos.

No estabelecimento da validação deste tipo de ensaio com relação aos operadores, as suas respectivas dispersões devem ser da ordem de grandeza da incerteza do certificado de calibração da proveta. Isto não ocorrendo a incerteza preponderante do ensaio será a do operador o que compromete totalmente a adequação da incerteza à tolerância do respectivo ensaio.

Em virtude da instrumentação atualmente utilizada se faz necessário uma avaliação dos limites de tolerância do instrumento estabelecidos pelas normas vigentes.

5.2 Densidade relativa em produtos de petróleo - ASTM D 1298

Analisando as planilhas das estimativas das incertezas dos ensaios de densidade relativa conclui-se que: o fator preponderante da incerteza de medição destes ensaios é a incerteza proveniente do certificado de calibração do densímetro.

O valor da incerteza expandida estimada para estes ensaios é de 0,0003. Este dado comparado com o valor 0,0005 que é a repetitividade dos ensaios conforme Norma **ASTM D 1298** evidencia a necessidade de calibração dos densímetros.

Como foi citado no parágrafos anteriores, em qualquer das situações, os laboratórios devem sempre realizar esforços de modo a evidenciar a sua competência e confiabilidade metrológica dos seus resultados, principalmente nestes ensaios onde a incerteza de medição e o limite de tolerância são valores muito próximos. Em qualquer situação a implantação e implementação da Norma "**NBR ISO/IEC 17025:Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração-JAN 2001**" é a forma mais indicada de proporcionar esta evidência

A massa específica a 20⁰C é a grandeza de comercialização da gasolina. O abastecimento de um caminhão cujo o tanque tem a capacidade de 32 m³, com uma gasolina que possua uma massa específica de (767,5±0,3) kg/m³ ; esta incerteza acarreta um desperdício da ordem de 12,8 L do produto por caminhão. Contabilizando-se o desperdício nacional diário em 20 dias, no abastecimento de 500 caminhões- tanque da mesma capacidade, o desperdício é da ordem de 127,9 m³ de gasolina. Este quantidade equivale a quatro caminhões tanque de 32m³ por mês. Estes números sugerem a realização de esforços para a melhoria da incerteza de medição destes ensaios.

Em função de todo o panorama exposto neste trabalho o laboratório deve estabelecer procedimentos consistentes para a validação dos seu métodos de ensaio como também assumir uma responsabilidade mais abrangente além daquela de somente realizar os ensaios dos produtos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores da EQ/UFRJ coordenadores do LABCOM e aos parceiros do INMETRO/LAMOC pela colaboração na revisão deste trabalho e aos técnicos Leandro J. Rodrigues Pereira e Estevam Pandini Neto pelas realizações da medições no laboratório.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- I. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - INMETRO (Segunda Edição1993);
- II. Tabelas de Correção das Densidades e dos Volumes dos Produtos de Petróleo -Petróleo Brasileiro S.A 1970 -Conselho Nacional do Petróleo - Instituto Nacional de Pesos e Medidas;
- III. Couto,PRG, Monteiro,LC; A Função de um Laboratório de Metrologia de acordo com o contexto de globalização, Metrologia 2000-São Paulo-Brasil- Dezembro de 2000;
- IV. Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração- NBR ISO/IEC 17025: JAN 2001;
- V. International Organization for Standardization, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,Geneva,1993, revised and reprinted in 1995” (ISO GUM 95);
- VI. Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível em Gasolina Automotiva - NBR 13992;
- VII. Teor de Hidrocarbonetos em Álcool Etílico Anidro Combustível - NBR 13993;
- VIII. Densidade Relativa em Produtos de Petróleo ASTM D 1298.