

## **Incerteza de medição na determinação do teor de etanol combustível em gasolina pela norma NBR 13992.**

**Celso Saraiva<sup>1</sup>, Aline Magalhães<sup>2</sup>, Eduardo Coelho<sup>2</sup>, Kesio Freitas<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Unicamp/ CTC; <sup>2</sup> CAO A Montadora de Veículos

E-mail: [celso@cotuca.unicamp.br](mailto:celso@cotuca.unicamp.br); [aline.silva@caoamontadora.com.br](mailto:aline.silva@caoamontadora.com.br);  
[eduardo.faria@caoamontadora.com.br](mailto:eduardo.faria@caoamontadora.com.br); [kesio.ferreira@caoamontadora.com.br](mailto:kesio.ferreira@caoamontadora.com.br)

**Resumo:** Neste trabalho são apresentados os resultados de um estudo da estimativa da incerteza da medição envolvida no ensaio normalizado de Determinação do Teor de Etanol Anidro Combustível em gasolina automotiva, realizado pelo Laboratório Petroquímico do Centro de Pesquisas e Eficiência Energética – CPEE da CAO A e também pretende apresentar as componentes de incerteza dominantes em diversidade de condições de realização dos ensaios, apontando cuidados especiais que devem ser tomados na condução deste ensaio, para assegurar adequada margem de segurança no processo de decisão sobre a conformidade do produto.

**Palavras-chave:** Teor de etanol na gasolina, Incerteza na norma ABNT NBR 13992, incerteza na análise de teor de etanol.

**Abstract:** In this work are presented the results of an estimation uncertainty study of the measurement involved in the standardized test of Determination of Anhydrous Ethanol Fuel Content in automotive gasoline, conducted by the Petrochemical Laboratory of the Center of Research and Energy Efficiency – CPEE of CAO A. The work also intends to present the dominant uncertainty components in the diversity of test conditions and to point out special precautions that must be taken in the conduct of this test, to ensure adequate margin of safety in the process of deciding whether or not to comply with the product.

**Keywords:** Ethanol content in gasoline, Uncertainty in ABNT NBR 13992, uncertainty in ethanol content analysis

### **1 INTRODUÇÃO**

A gasolina é um dos principais combustíveis usado por veículos automotores no Brasil. Genericamente falando, ela é uma mistura de nafta, que é um produto da destilação do petróleo, com solventes e álcool anidro em proporções regulamentadas pela ANP. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da RESOLUÇÃO ANP N° 40, de 25.10.2013, regula as especificações das gasolinas de uso

automotivo, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico n° 3/2013, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Para Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) em Gasolina automotiva, a citada resolução estabelece o método de ensaio descrito na norma ABNT NBR 13992, que consiste

basicamente na medição, em uma proveta, de 50 ml de amostra de gasolina e adição de 50 ml de uma solução de cloreto de sódio com água a 10% (m/v). Em seguida a solução é cuidadosamente agitada e deixada em repouso para separação das fases, avaliadas na própria vidraria.

### **3 ABORDAGENS PARA ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO**

De uma maneira geral, as abordagens aplicáveis na estimativa da incerteza de medição em ensaios químicos e físico-químicos podem ser assim agrupadas:

- Àquelas estabelecidas no Guia para a expressão de incerteza de medição (Guia ISO ou ISSO GUM 1995 com pequenas correções) denominada neste trabalho de **abordagem componente a componente**;
- Decorrentes de abordagens adicionais propostas no Guia Eurachem CITAC 2: baseadas em informação interlaboratorial ou supralaboratorial e abordagem baseada em dados da validação e/ou controle da qualidade do método analítico, normalmente denominadas de **abordagem por estatística de desempenho**;
- Método alternativo, através de **simulação de Monte Carlo**.

#### **3.1 Abordagem componente a componente**

##### **3.1.1. Distribuição normal e a Componente padronizada do Tipo A**

Para uma grandeza de entrada  $x_i$  determinada por  $n$  observações repetidas independentes, a incerteza padrão da média, denominada de incerteza padrão do tipo A, obtida conforme (1):

$$u(X_i) = u_A = \frac{S(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

A componente do tipo A deverá ser estimada com um número  $n$  adequado de observações, 7 neste estudo.

##### **3.1.2. Componentes padronizadas do tipo B**

Frequentemente constituídas de Incerteza declarada no Certificado de Calibração e Fontes de incerteza quantificadas a partir de estimativas baseadas em limites máximos e em limites de desempenho: resolução do instrumento, especificações nominais, incertezas herdadas, efeitos ambientais, etc.

Em ensaios normalizados, é comum que sejam apresentados limites de desempenho do método. Conforme descrito no item E.4.2 do Guia ISO (ISO GUM), quando a incerteza-padrão de uma grandeza de entrada não pode ser avaliada pela análise de resultados de um número adequado de observações repetidas, deve-se adotar uma distribuição de probabilidade baseada em um conhecimento que é muito menos extenso do que seria desejável, que não torna, entretanto, a distribuição inválida ou irreal; como todas as distribuições de probabilidade, ela é uma expressão do conhecimento existente.

#### **4 Metodologia de análise para estimativa realística das componentes de incerteza de medição - teor de etanol anidro combustível pela norma NBR 13992**

Com o emprego da abordagem estabelecida no Guia ISO (componente a componente) foram identificadas como dominantes as seguintes componentes de incerteza de medição:

**Componente 1:** Repetibilidade do ensaio na medição de volume inicial de gasolina (50mL), em uma proveta compatível com os requisitos metrológicos estabelecidos na Portaria Inmetro 528 (exigida na norma ABNT NBR 13992). Foi obtida, por conversão em volume, de 7 determinações de massa em balança analítica, efetuadas pelo operador A. Os sete resultados obtidos foram verificados pelo teste de Grubbs, para identificação de eventuais outliers e empregados para determinação da componente do tipo A nesta condição inicial (desvio padrão normalizado para 7 repetições);

**Componente 2:** Repetibilidade do ensaio na medição de volume final da fase de água com cloreto de sódio adicionada à gasolina (no ponto 100mL), obtida de forma similar à anteriormente descrita, para o operador B, incluindo o teste de Grubbs. Para a conversão em volume foi adotada a média de sete valores das medições de densidade tanto da gasolina quanto da água com cloreto de sódio. As componentes de incerteza relativas às medições de massa e da densidade, realizadas para estabelecimento da repetibilidade em volume, são desprezíveis uma vez que foram realizadas com balanças analíticas e equipamentos com resolução 10 vezes melhor que àquelas estabelecidas na norma, estando eventuais efeitos incorporados nas componentes do tipo A;

**Componente 3:** Especificação da proveta empregada, estabelecida em  $\pm 0,2\text{mL}$  na Portaria Inmetro 528, de 03/12/2014, assumida como retangularmente distribuída;

**Componente 4:** Incerteza herdada da calibração da vidraria, efetuada em laboratório acreditado, declarada como  $\pm 0,03\text{mL}$  (expandida,  $k=2,37$ );

**Componente 5:** Efeitos da temperatura - A dilatação volumétrica é dada por  $\Delta V=V_i*B*\Delta\theta$ ; para um  $V_i$  máximo de 100mL,  $B=11\times 10^{-4}$  (coeficiente de dilatação volumétrica do álcool) e  $\Delta\theta=4^\circ\text{C}$ , resulta em  $\pm 0,4\text{mL}$  (no ponto 100ml), assumida como retangularmente distribuída.

**Componente 6:** Efeitos da resolução da vidraria, de 1mL, com distribuição triangular.

**Componente 7:** Efeitos decorrentes de incertezas no processo de diluição (adição de 50ml de uma solução de cloreto de sódio com água a 10%(m/v): Foram feitas medições práticas dos efeitos finais produzidos no método (teor de álcool na gasolina) decorrentes de eventuais erros na diluição da solução de cloreto de sódio com água a 10%(m/v). Sob o ponto de vista prático, supõem-se muito

improváveis erros de diluição maiores que  $\pm 2\%$  do valor nominal da diluição. Desta forma, verificou-se que diluições com concentrações entre 8% e 12% de cloreto de sódio produziram variações inferiores a 0,5mL na escala de leitura de diferença de volume, suposta retangularmente distribuída.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta um resumo das componentes de incerteza de medição predominantes envolvidas em ensaios do teor de etanol anidro combustível pela norma NBR 13992, tratadas conforme metodologia descrita no Guia ISO e quantificadas conforme sistemática anteriormente descrita.

**Tabela 1** – Sumário das componentes representativas e respectivo tratamento.

Descrição	Estimativa/ Distribuição	Valor Padronizado (mL)
Repetitividade @50mL de gasolina	0,2mL/ Tipo A, normal	0,04
Repetitividade @100mL da mistura	0,11mL/ Tipo A, normal	0,08
Incerteza herdada (certificado de calibração)	0,03mL/ Normal expandida ( $k=2,37$ )	0,01
Especificação da vidraria (Portaria Inmetro 528)	0,2mL/ retangular	0,12
Resolução da vidraria	1mL/ retangular	0,20
Efeitos da temperatura (@ $\Delta\theta=\pm 2^\circ\text{C}$ )	0,4mL/ retangular	0,29
Incerteza combinada expandida ( $k=2$ , determinado a partir da fórmula de Welch-Satterhwaite)		<b>0,9 mL</b>

As correlações foram eliminadas pela escolha apropriada da função modelo e das condições de realização dos ensaios secundários (repetibilidade em volume).

Esta incerteza também pode ser expressa como  $\pm 0,9\%$  (95% de confiança) do resultado da concentração de álcool na gasolina, em ensaios realizados de acordo com a norma ABNT NBR 13992: 2015.

Cabem algumas considerações:

- A menor incerteza capaz de ser obtida neste ensaio corresponde àquelas decorrentes da vidraria (classe, resolução e respectiva incerteza herdada), e é da ordem de 0,5% (para 95% de confiança);
- Cuidados especiais devem ser tomados na execução deste ensaio em relação ao treinamento e capacitação do executante, pois a repetibilidade, que inclui as habilidades do operador, pode vir a ser dominante e extrapolar os limites desejáveis de incerteza alvo;
- Deve ser observada com muito cuidado a CMC (capacidade de medição e calibração) do laboratório acreditado a ser contratado para assegurar a rastreabilidade das medições da proveta (idealmente, a incerteza máxima deveria ser da ordem de 0,07% ou melhor, correspondente aproximadamente à terça parte da sua especificação). Os pontos onde devem ser calibrados também são especificados na norma ABNT NBR 13992: 2015.
- Caso sejam tomados cuidados especiais e elementares na preparação da solução de NaCl, a respectiva componente de incerteza poderá ser negligenciada, e a incerteza de medição será de 0,68% (para 95% de confiança), sendo esta a estimativa mais realística para este ensaio, quando realizado em instalações adequadas e por profissionais suficientemente treinados.
- São sugeridos estudos complementares para que sejam fixados em norma os limites de tolerância para a concentração de NaCl, da faixa de temperatura da amostra e do ambiente laboratorial, uma vez que são contributos significativos na estimativa da incerteza.

## 6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas e Eficiência Energética – CPEE da CAO A pelo incentivo ao desenvolvimento de estudos que permitam uma constante evolução tecnológica de seus colaboradores e dos respectivos ambientes tecnológicos.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] ABNT/INMETRO. Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição (JCGM100-2008 - GUM 1995 com pequenas correções): ABNT, INMETRO, 2008. 120 p.
- [2] EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION (EA). EA-4/16 - EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing. Rev. 00, 2003. Disponível em: [www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org)
- [3] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Geometrical Product Specification (GPS) – Inspection by measurement of workpieces and measuring equipment; Part 1: Decision rules for proving conformance or nonconformance with specifications, ISO 14253 – 1. Geneva 1998.
- [4] BIPM. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) - Supplement 1: Numerical methods for the propagation of distributions - Temporary ISO Guide 9998. BIPM/JCGM-WG1-SC1-N10. 2006.
- [5] SARAIVA, C.P. – ABNT - Notas do Curso de Estimativa da Incerteza de Medição.
- [6] Primeira Edição Brasileira do Guia EURACHEM/CITAC – Determinando a Incerteza na Medição Analítica – (QUAM-2002-Versão Brasileira) Segunda Edição – 2002 (SBM)