

Avaliação da incerteza de medição e melhoria nos ensaios de combustíveis

por

Washington Luiz da Silva Martins

**Universidade Federal de Santa Catarina
Pós-Graduação em Metrologia Científica e Industrial
Departamento de Engenharia Mecânica
Labmetro**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em METROLOGIA na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

Florianópolis, 10 de novembro de 2003

Avaliação da incerteza de medição e melhoria nos ensaios de combustíveis

Washington Luiz da Silva Martins

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

Mestre em METROLOGIA

e aprovada na sua forma final pelo

Programa de Pós-Graduação em Metrologia Científica e Industrial da Universidade

Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Gustavo Daniel Donatelli, Dr. Eng.

Orientador

Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, Ph.D.

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Armando Albertazzi Júnior, Dr. Eng.

Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, Ph.D.

Prof. Celso Luiz Nickel Veiga, Dr. Eng.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a incerteza de medição e proporcionar melhorias da realização de ensaios de combustíveis através do uso de normas gerais, dos guias (EURACHEM e ISO GUM), de ferramentas da qualidade e métodos de ensaios de combustíveis, propondo, assim, uma sistemática de avaliação e melhoria do ensaio, gerenciada pelo ciclo PDCA (Planejamento, Execução, Checagem e Ação) na busca da melhoria contínua. Para a aplicação, têm-se dois casos práticos: o primeiro relaciona-se com condutividade elétrica do álcool combustível, utilizando um condutivímetro. Antes, porém, foi feita uma aplicação interna da sistemática na qual foi necessário calcular a incerteza expandida da preparação da solução padrão do KCl (referência para regulagem do condutivímetro), a seguir, foi rodado duas vezes o PDCA. Para o primeiro ciclo do PDCA foram adotados os procedimentos seguidos pelo laboratório, obtendo-se uma incerteza de 0,076 mS/cm associada a cada medição, superior à incerteza alvo: 0,050 mS/cm. Já no segundo ciclo, foram utilizadas as melhorias já evidenciadas no primeiro ciclo, obtendo-se uma incerteza de 0,035 mS/cm associada a cada medição, inferior à incerteza alvo: 0,050 mS/cm. A segunda aplicação está relacionada à medição da massa específica da gasolina comum utilizando um densímetro graduado, obtendo-se uma incerteza de 0,0012 g/ml associada a cada medição, que foi igual a incerteza alvo estabelecida. Já este ensaio é considerado mais complexo que o primeiro, do ponto de vista de execução e, também, um dos mais importantes nos ensaios de combustíveis.

Abstract

The present work has as objective to evaluate the measurement uncertainty and to provide improvements of the accomplishment of fuel assays through the use of general norms, of the guides (EURACHEM and ISO GUM), of tools of the quality and methods of fuel assays, considering, thus, a systematics of evaluation and improvement of the assay, managed for cycle PDCA (Planning, Execution, Check and Act) in the search of the continuous improvement. For the application, two practical cases are had: the first one becomes related with electric conductivity of the combustible alcohol, using one instrument of measurement. Before, however, an internal application of systematics in which was made was necessary to calculate the expanded uncertainty of the preparation of the solution standard of the KCl (reference for regulation), to follow, was twirled two times the PDCA. For the first cycle of the PDCA the procedures followed for the laboratory had been adopted, getting themselves an uncertainty of 0,076 mS/cm associated to each measurement, superior to the white uncertainty: 0,050 mS/cm. In the following cycle, the improvements already evidenced in the first cycle had been used, getting themselves an uncertainty of 0,035 mS/cm associated to each measurement, inferior to the white uncertainty: 0,050 mS/cm. The second application is related to the measurement of the specific mass of the common gasoline using a graduated areometer, getting an uncertainty of 0,0012 g/ml associated to each measurement, that was equal the established white uncertainty. Already this assay is considered complex more than the first one, of the point of view of execution and, also, one of most important in the fuel assays.

Este trabalho é dedicado à:

Deus, meus avós (Severino e Maria) [*in memoriam*], meu padrasto (José) [*in memoriam*], minha mãe (Filomena), meus irmãos (Marcos e Willame), minha namorada (Luana) e aos nossos pais [*in memoriam*].

Agradecimentos

- A DEUS, pela saúde, bênçãos e oportunidades em toda a minha vida.
- À UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina), por ter sido o palco da realização deste trabalho.
- À ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo financiamento do Programa de Mestrado em Metrologia Científica e Industrial da UFSC.
- Em especial ao Professor e amigo Gustavo Daniel Donatelli, pelas orientações e dedicação a mim oferecido.
- Ao LABMETRO E A CERTI, que disponibilizou infra-estrutura para a realização da parte teórica deste trabalho.
- À Central de Análises químicas da UFSC, que disponibilizou pessoal e infra-estrutura laboratorial para a realização da parte experimental deste trabalho.
- Ao Professor Carlos Alberto Schneider, pelo encaminhamento e direcionamento do trabalho de curso.
- À minha mãe (Filomena), irmãos (Marcos e Willame), avós (Severino e Maria) [in memorian] e pai (Henrique - in memorian) pelo amor e compreensão despendidos em todas as realizações de minha vida.
- Ao meu querido Padastro José (in memorian), que foi nosso Pai e Companheiro de criação até os dias atuais, sendo que Deus resolveu levá-lo poucos dias após minha defesa.
- À minha namorada Luana, pelo carinho durante esta jornada.
- A todos os colegas, professores e funcionários do LABMETRO que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho.

Sumário

Aprovação	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Dedicatória	v
Agradecimentos	vi

CAPÍTULO 1

Panorama metrológico dos ensaios de combustíveis	
1.1 Avaliação de conformidade dos combustíveis no Brasil.....	1
1.2 Visão Geral da atividade de ensaio de combustível e seus métodos.....	4
1.2.1 Os Principais métodos de ensaios e suas finalidades.....	7
1.2.2 Matriz de decisão dos métodos de ensaios selecionados para estudo de aplicação.....	9
1.3 Desafios metrológicos nos ensaios de combustíveis.....	10
1.4 Objetivos do trabalho.....	11
1.5 Estrutura da dissertação.....	15
	16

CAPÍTULO 2

Elementos da proposta para a avaliação da incerteza de medição e melhoria de ensaio de combustível	17
2.1 Norma para garantia da qualidade em laboratórios de ensaios (Norma NBR ISO/IEC 17025).....	18
2.2 Guias para avaliação da incerteza de medição.....	19
2.2.1 Guia ISO GUM.....	19
2.2.2 Guia EURACHEM.....	19
2.3 Ferramentas da qualidade para melhoria contínua.....	20
2.3.1 Ferramenta 1 (Fluxograma).....	20
2.3.2 Ferramenta 2 (Diagrama de causa e efeito).....	21
2.3.3 Ferramenta 3 (Lista de verificação "Check list").....	22
2.3.4 Ferramenta 4 (Diagrama de Pareto).....	22
2.3.5 Ferramenta 5 (Dispersão).....	23
2.3.6 Ferramenta 6 (Controle estatístico de processo - CEP).....	23
2.4 Ciclo PDCA para o gerenciamento.....	27
2.5 Descrição da proposta.....	27

CAPÍTULO 3

Avaliação da incerteza de medição e melhoria do ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível.....

3.1	Visão da atividade de ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo).....	30
3.2	“Planejamento” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo).....	31
3.2.1	“Planejamento” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCI)	32
3.2.2	“Execução” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCI).....	36
3.2.2.1	Especificação do mensurando.....	37
3.2.2.2	Identificação e análise das fontes de incerteza.....	38
3.2.2.3	Quantificação das componentes de incerteza.....	39
3.2.2.4	Cálculo da incerteza padrão combinada.....	41
3.2.2.5	Cálculo da incerteza expandida.....	44
3.2.3	“Checagem” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCI).....	46
3.2.4	“Ação” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCI).....	47
3.3	“Execução” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo).....	49
3.3.1	Especificação do mensurando.....	50
3.3.2	Identificação e análise das fontes de incerteza.....	51
3.3.3	Quantificação das componentes de incerteza.....	51
3.3.4	Cálculo da incerteza padrão combinada.....	54
3.3.5	Cálculo da incerteza expandida.....	56
3.4	“Checagem” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo).....	57
3.5	“Ação” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo).....	58
3.6	Visão da atividade de ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo).....	67
3.7	“Planejamento” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo).....	68
3.8	“Execução” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo).....	69
3.9	“Checagem” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo).....	71
3.10	“Ação” da Sistemática proposta para a condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo).....	74

CAPÍTULO 4

Avaliação da incerteza de medição e melhoria do ensaio da massa específica da gasolina comum.....	82
4.1 Visão da atividade de ensaio da massa específica da gasolina comum.....	83
4.2 "Planejamento" da Sistemática proposta para a massa específica da gasolina comum.....	84
4.3 "Execução" da Sistemática proposta para a massa específica da gasolina comum.....	87
4.3.1 Especificação do mensurando.....	88
4.3.2 Identificação e análise das fontes de incerteza.....	89
4.3.3 Quantificação das componentes de incerteza.....	91
4.3.4 Cálculo da incerteza padrão combinada.....	92
4.3.5 Cálculo da incerteza expandida.....	94
4.4 "Checagem" da Sistemática proposta para a massa específica da gasolina comum.....	94
4.5 "Ação" da Sistemática proposta para a massa específica da gasolina comum.....	98

CAPÍTULO 5

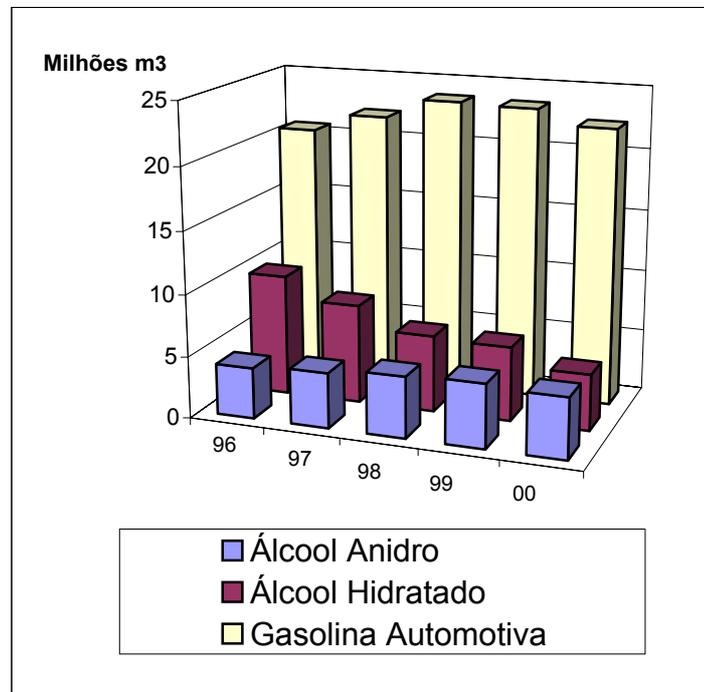
Conclusões e Recomendações.....	101
Referências Bibliográficas.....	105

Capítulo 1

Panorama metrológico dos ensaios de combustíveis

O brasileiro está cada vez mais preocupado com a qualidade do combustível consumido. Desta forma, surgem pesquisas de várias universidades, com o objetivo de avaliar os diversos ensaios que são realizados neste setor.

A Figura 1.1 mostra o consumo brasileiro de combustível automotivo de 1996 a 2000. Foram 22.283.553 m³ de gasolina automotiva, 4.891.176 m³ de álcool anidro e 4.546.315 m³ de álcool hidratado no ano 2000, totalizando quase trinta e cinco milhões de metros cúbicos neste último ano [1].

Figura 1.1 Consumo Brasileiro de combustível em milhões de m³

Os processos de fabricação e comercialização desses combustíveis não são ideais, fazendo com que o consumidor final receba, muitas vezes, combustíveis cujas propriedades se afastam de forma inaceitável daquelas especificadas pelas normas nacionais. Para que isso não ocorra, faz-se necessário, que na produção, distribuição e comercialização sejam realizadas ações de controle, melhoria no processo e avaliações de conformidade de produto, no âmbito de um sistema eficiente de garantia da qualidade. Essas ações precisam se basear em dados confiáveis, ou seja, dados que descrevam a característica sob estudo com uma exatidão suficiente, para que as decisões que são tomadas com base nelas sejam corretas a todos os efeitos práticos.

A abrangência da Metrologia, como uma das variáveis que afetam na qualidade do produto, é comprovada pela necessidade de medições nas diversas etapas dos processos, com o objetivo de verificar se as grandezas funcionais dos produtos estão de acordo com as especificações. “A metrologia exerce um papel coadjuvante dentro do sistema de garantia da qualidade, dando suporte a todas as avaliações da qualidade dos produtos e dos processos, desde as fases de projeto e desenvolvimento, até a fase de rotina de produção” (Figura 1.2) [2].

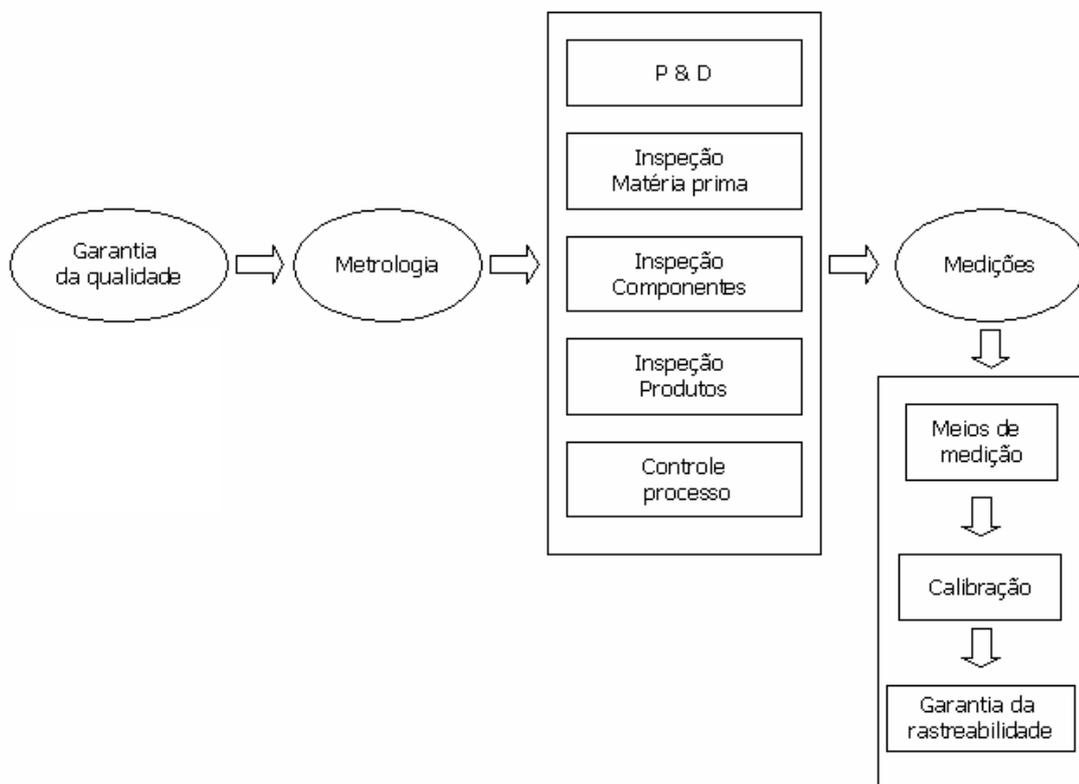


Figura 1.2 Abrangência e atividades da metrologia na garantia da qualidade dos produtos (modificado a partir de [2]).

Neste contexto, o objetivo da metrologia é justamente estabelecer as condições para que dados confiáveis possam ser obtidos de forma técnica e economicamente eficiente.

Esta dissertação trata dos aspectos metrológicos dos ensaios para avaliação de conformidade de combustíveis, com foco na proteção do consumidor, no sentido de não ser lesado. O presente capítulo apresenta brevemente a estrutura do sistema brasileiro de laboratórios de ensaios de combustíveis, visão da atividade de ensaio de combustível com seus métodos e finalidades e as dificuldades de se obter resultados confiáveis nesta área da metrologia química. Encerra-se o capítulo com a descrição dos objetivos e com a estrutura de apresentação da dissertação.

1.1 Avaliação de conformidade dos combustíveis no Brasil

Nos últimos anos assistiu-se a uma crescente preocupação com a qualidade dos combustíveis líquidos comercializados no Brasil. Essa preocupação tem sido tema de tratamento freqüente na mídia, gerando reações entre os consumidores, mas também respostas por parte das indústrias e dos órgãos de regulamentação e fiscalização.

Com objetivo de proteger os consumidores, está sendo criada uma estrutura de laboratórios de ensaios de combustíveis, que deverá responder as mais altas exigências metrológicas internacionais. Em razão das dimensões do território nacional, da impossibilidade logística de avaliar a qualidade dos combustíveis num único laboratório e da existência de um número expressivo de laboratórios em Universidades e Institutos de Pesquisas, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu, até o momento, convênios com 26 instituições envolvendo cerca de 250 profissionais, que atuam hoje no monitoramento da qualidade dos combustíveis brasileiros (Figura 1.3) [3], surge, desta forma, a Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio de Combustíveis (RN - LEC).

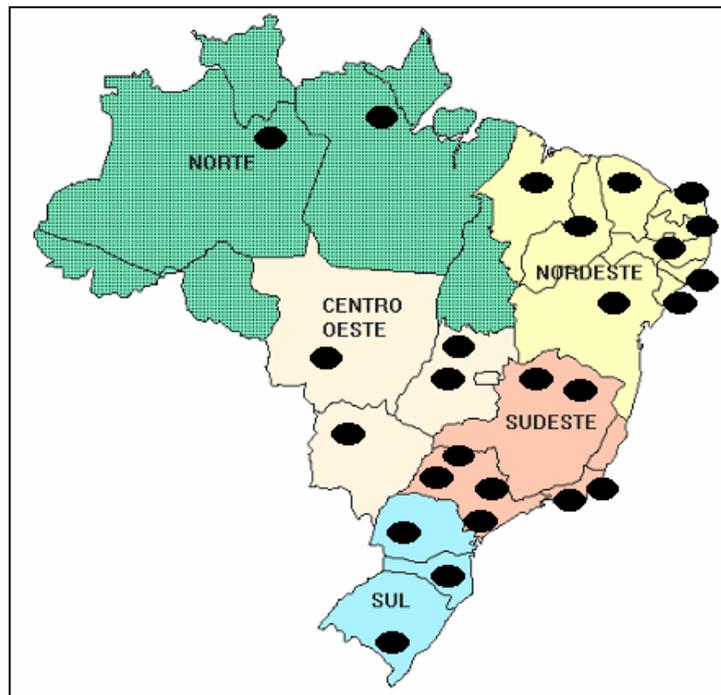


Figura 1.3 Localização das Instituições de monitoramento da qualidade do combustível

Para dar uma idéia do volume das atividades dos laboratórios integrantes da Rede, foram apresentadas na tabela 1.1, informações relevantes sobre oito desses laboratórios. Nela, pode-se observar o grande número de amostras processadas anualmente (em média, mais de 7000), assim como a importância do número de pessoas envolvidas (no mínimo, 8 por laboratório).

Assegurar qualidade, comprovar eficiência, demonstrar a exatidão de resultados de medições são atitudes fundamentais cobradas nas atividades diárias dos laboratórios de ensaios [4]. Para dar suporte a esses laboratórios no que se refere à melhoria das práticas metrológicas, foi criado um programa de Assistência Técnica denominado CAT-RN-LEC, direcionado aos laboratórios de Universidades e Institutos de Pesquisas, contratados pela ANP para executar atividades de ensaios de combustíveis [5]. O objetivo desse programa é conseguir que os resultados emitidos por esses laboratórios estejam em consonância com os mais exigentes requisitos metrológicos internacionais.

Aspectos Laboratórios	amostras / ano	ensaios / ano	Porte da equipe (Pessoal)	Faturamento (R\$)
IPT/FURB	7693	38210	10	814317
UFPR	12708	100776	27	1633000
IPT/SP	8992	44178	17	1018659
UNESP	6686	51856	12	775288
UFMG	9147	49359	13	1107587
CEPAT	4587	36696	34	Não aplicável
UFRN+PB	5280	26400	22	720000
PI	2160	21600	8	270000
TOTAL	57253	369075	143	6338851

Tabela 1.1 Situação de 8 laboratórios da RN-LEC

Entre essas exigências, a principal é a que diz respeito a rastreabilidade dos resultados de ensaios. Sem rastreabilidade não pode existir avaliação de conformidade, nem comparabilidade de resultados emitidos por distintos laboratórios. Para que a rastreabilidade seja significativa, é necessário quantificar a incerteza de medição com referência aos padrões nacionais ou internacionais, gerando continuamente dados para demonstrarem que o processo de medição está sob controle estatístico [6].

Essa tarefa, aparentemente é mais fácil quando utilizada na abordagem física. Porém, numa abordagem química se torna difícil, tendo que se justificar conceitos complexos de serem aplicados às medições que estão sendo realizadas [7].

1.2 Visão Geral da atividade de ensaio de combustível e seus métodos

A atividade geral de ensaio de combustível é seqüenciada através da Figura 1.4, que apresenta uma visão geral do caminho percorrido pela amostra de combustível até o resultado final da análise.

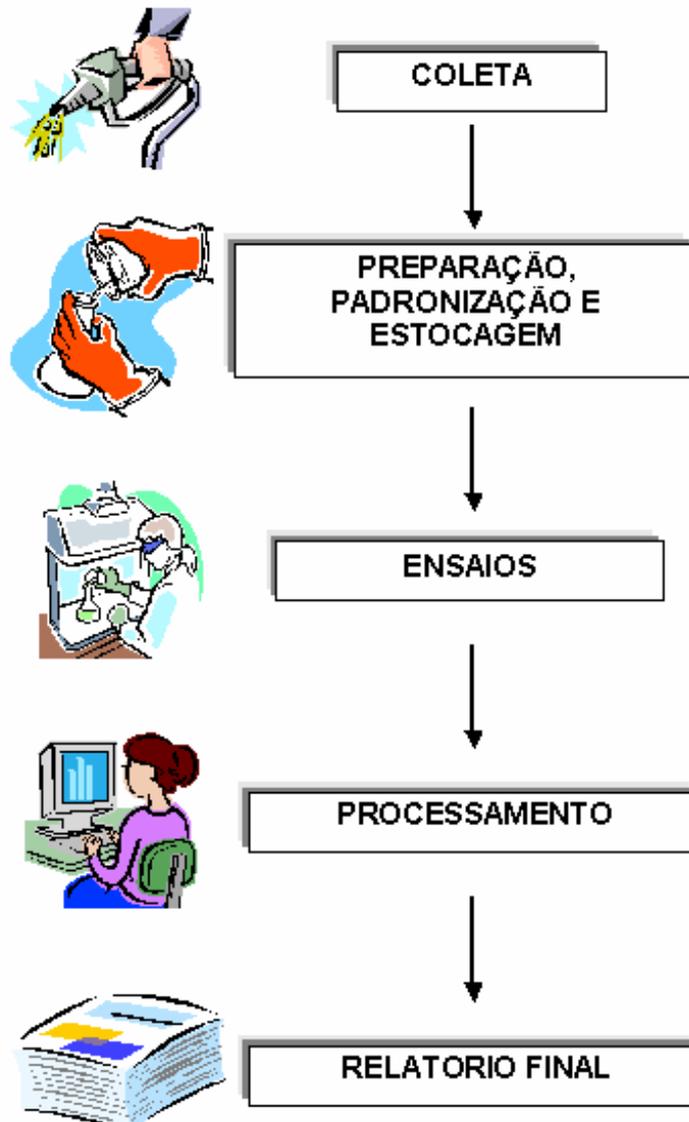


Figura 1.4 Visão macro do fluxo da amostra de combustível

Ensaio é uma operação que consiste na determinação de uma ou mais

características de um dado produto, processo ou serviço, de acordo com um procedimento especificado [8].

Características dos ensaios regulares	Tipos de combustíveis			Método utilizado
	gasolina	diesel	álcool	
aspecto	x	x	x	visual (NBR 7148 / ASTM D 1298)
cor		x		ASTM D 1500
composição quanto ao tipo de hidrocarbonetos	x			infravermelho
teor de AEAC	x			NBR 13992 / infravermelho
massa específica	x	x	x	NBR 7148 / 5992 / 5995 ASTM D 1298 ASTM D 4052 MB 1533
densidade relativa	x	x		NBR 5992
teor alcoólico			x	MB 1533 / ASTM D 4052 / NBR 5992
destilação	x	x		ASTM D 86
MON (número de octano motor e índice de octanagem)	x			ASTM D 2700/IR / Infravermelho
IAD (índice anti-detonante)	x			ASTM D 2699 / IR / ASTM D 2700 / IR / infravermelho
Condutividade elétrica			x	NBR 10547 / MB 2788
teor de hidrocarbonetos			x	NBR 13993
ph			x	NBR 10891 / MB 1533
enxofre		x		ASTM D 4294 / NBR 14533
benzeno	x			ASTM D 6277 / infravermelho
índice de cetano		x		ASTM D 4737
Características dos ensaios complementares	Tipos de combustíveis			Método utilizado
	gasolina	diesel	álcool	
enxofre	x			NBR 6563 / 14533 / ASTM D 1266 / 2622 / 3120 / 4294 / 5453
motor CFR	x	x		
composição quanto ao tipo de hidrocarbonetos – por cromatografia	x			
ponto de entupimento de filtro à frio nos estados de SP, MT, MS, PR, SC, RS		x		
cloretos			x	NBR 10895
sulfatos			x	NBR 10894
cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa	x			ASTM D 5986
determinação de sódio			x	NBR 10422
determinação de ferro			x	NBR 11331
determinação de cobre			x	NBR 10893

Tabela 1.2 Características analisadas nos ensaios e os métodos utilizados [9] [10]

Desta forma, para se obter esse procedimento especificado, foram pesquisados,

junto à ANP, a portaria nº 2, que estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) [9] e a portaria nº 309, que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas [10]. Com base nessas informações, foi formada, a Tabela 1.2, na página anterior, que detalha para cada característica de ensaio, os métodos utilizados em três tipos de combustíveis.

Conclui-se que estar diante de uma variedade de métodos de ensaios para três tipos de combustíveis. Portanto, para se decidir quais métodos de ensaios estudar, foram feitas relações dos principais métodos com suas respectivas finalidades e elaborada uma matriz para decisão da aplicação do trabalho.

1.2.1 Os Principais métodos de ensaios e suas finalidades

Para se determinar os principais métodos de ensaios com suas respectivas finalidades, foram efetuados contatos com laboratórios de ensaios brasileiros e pesquisadas diversas normas [11]. Assim, foram relacionados os principais métodos de ensaios e uma breve descrição da finalidade de cada um conforme se segue adiante:

- ✓ Aspecto – Tem o objetivo, detectar contaminantes visíveis a olho nu, como partículas sólidas, água e outros.
- ✓ Cor - Visa diferenciar os vários tipos de combustíveis. No Brasil, as Companhias Distribuidoras estão utilizando diferentes corantes para distinguir a gasolina aditivada da gasolina não aditivada.
- ✓ Teor de AEAC - Visa a verificação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) existente em mistura de gasolina-álcool, o qual é adicionado à gasolina base, oriunda da refinaria, na Companhia Distribuidora.
- ✓ Massa específica - É uma importante propriedade do combustível, pois

está diretamente ligada ao teor energético total contido em uma determinada massa ou volume do mesmo e pode indicar a presença de contaminação.

- ✓ Destilação - É um ensaio básico de determinação das características de volatilidade do combustível. É utilizado para verificar as proporções leves e pesadas do combustível.
- ✓ Índice de octano motor (IOM) - O IOM de um combustível é determinado comparando-se sua tendência com a de um combustível de referência com valores de IOM conhecidos, sob condições operacionais padronizadas. É uma importante característica que está relacionada com a capacidade de queima da gasolina em motor de ignição por centelha sem que esta sofra detonação espontânea.
- ✓ Condutividade elétrica - Avaliação básica para a comprovação da qualidade da origem. O ensaio verifica contaminação por água.
- ✓ Potencial hidrogeniônico (Ph) - Avaliação básica para a comprovação da qualidade da origem, aplicado apenas ao álcool hidratado.
- ✓ Enxofre - Visa controlar a quantidade total de compostos de enxofre na gasolina. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois conferem ao produto, corrosividade e odor desagradável.

1.2.2 Matriz de decisão dos métodos de ensaios selecionados para estudo de aplicação

Após uma pesquisa com os laboratórios de ensaios de combustíveis, selecionaram-se todos os ensaios que poderiam ser realizados pela Central de Análises Químicas da UFSC, tendo em vista que o objetivo foi o de aplicar a sistemática em um laboratório qualquer, sem necessariamente estar credenciado junto à Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio, ou seja, a intenção foi a de trabalhar em uma situação adversa, para testar a sistemática.

Logo a seguir, foi montada uma matriz de decisão para definir dois ensaios para estudo, adotando notas de zero a dez de acordo com os critérios de importância, praticidade, disponibilidade, materiais, equipamentos e pessoal qualificado (Tabela 1.3).

Características dos Ensaios	Critérios de decisão					Total
	Importância da aplicação	Praticidade de operação	Disponibilidade de realização	Materiais e equipamentos	Pessoal Qualificado	
Aparência	2	10	6	10	10	38
Cor	2	10	6	10	10	38
Teor de AEAC	8	4	6	10	10	38
Massa específica	8	8	10	10	10	46
Destilação	6	4	6	6	10	32
Condutividade elétrica	7	10	10	10	10	47
ph	6	8	6	10	10	40
Escala: 2 → Muito Pouco Favorável 4 → Pouco Favorável 6 → Regularmente Favorável 8 → Favorável 10 → Muito Favorável						

Tabela 1.3 Matriz de decisão dos ensaios para estudo

Conforme observado na Tabela 1.3, se destacaram dois ensaios de combustíveis: condutividade elétrica do álcool combustível e massa específica da gasolina comum, sendo que, nesse último, é possível suspeitar da provável contaminação da gasolina com solventes.

Portanto, esses serão os ensaios de aplicação do trabalho.

1.3 Desafios metrológicos nos ensaios de combustíveis

A metrologia foi, inicialmente, aplicada na área física, nas medições de comprimento, massa e tempo, utilizando abordagens e terminologia bem conhecidos destes profissionais. Desafortunadamente, a metrologia química não apresenta um grau de desenvolvimento comparável. As abordagens de conceitos

bem definidos em Metrologia Física como unidades de medidas, padrões, cadeias de rastreabilidade e incertezas tornam-se difíceis de serem entendidas quando aplicadas à medição química, já que esta possui maior complexidade em decorrência da enorme quantidade de substâncias a serem determinadas em níveis de concentrações de átomos até 100%, dispersos em um universo infinito de matrizes analíticas [7] [12]. Importante ressaltar que além destes aspectos, outro fator de complexidade existente é que a maioria das medições químicas é realizada indiretamente, através da medição de uma ou mais propriedades físicas, como, por exemplo, a emissão ou absorção de luz ou ainda de uma grandeza elétrica, como potencial, resistência ou corrente. Isto torna este tipo de medição, uma medição relativa e nunca absoluta, já que até o presente momento é praticamente impossível identificar ou contar diretamente os átomos ou moléculas, que são os objetivos primordiais da química analítica [7].

Apesar da unidade de medição química de quantidade de matéria (mol) estar definida no Sistema Internacional de Unidades (SI) ainda é muito pouca utilizada nos laboratórios [7] [13]. Os laboratórios normalmente expressam os resultados das análises químicas em unidades como ppm, g/l, mg/kg, % e etc., o que dificulta muitas vezes a rastreabilidade direta das medições ao mol, fato este que, analisado sob o ponto de vista dos físicos e metrologistas, leva à idéia de uma grande desorganização na ciência química.

Lembramos ainda, que nos laboratórios químicos, assim como nos físicos, há necessidades de se preparar padrões, para permitir a comparabilidade das medidas e conseqüente rastreabilidade. A Figura 1.5 mostra uma comparação das características dos padrões físicos versus químicos, demonstrando a complexidade deste último.

	Metrologia física	Metrologia química
padrão	maioria não-destrutivo	maioria destrutivo
medição	direta	indireta
unidade	bem definida	não padronizada
incertezas	bem caracterizadas	complexas

Figura 1.5 Comparação do padrão físico e químico [7]

Apesar dessas dificuldades, existe na área química reconhecimento e conscientização da importância da metrologia, porém é necessário que sejam feitas adequações quanto a definições, nomenclatura e conceitos. Este é, sem dúvida, o grande desafio que se impõe agora aos metrologistas e aos químicos, com grande ênfase que está sendo dada à metrologia em química. Em curto espaço de tempo, será necessário contar com muitos químicos-metrologistas, ou com metrologistas voltados à química, para estudar e difundir conceitos metrológicos adequadamente adaptados às necessidades da área [14].

Para a obtenção de resultados de medição confiáveis, é necessário obedecer a uma hierarquia metrológica, aplicando-se então o conceito de rastreabilidade metrológica: "Propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas [15]. Incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão dos valores que poderiam ser, razoavelmente, atribuídos ao mensurando [15].

O cálculo da incerteza de medição está padronizado pelo Guia para a Expressão da Incerteza de Medição ISO GUM [16], de utilização obrigatória nos laboratórios credenciados junto às redes brasileiras de calibração e de ensaios. A aplicação do Guia não está isenta de dificuldades, associadas à complexidade dos métodos

estatísticos envolvidos e à necessidade de criar um modelo matemático que represente o processo de medição. Essas dificuldades já foram superadas para boa parte das tarefas de calibração. Infelizmente, não se pode afirmar o mesmo na área de ensaios, e, particularmente, dos ensaios químicos, que tem seu cálculo de incerteza de medição padronizado pelo Guia EURACHEM [17], derivado do ISO GUM [16].

No caso dos ensaios de combustíveis, o problema do cálculo de incerteza pode adquirir dimensões relevantes. A utilização de sofisticados aparelhos eletrônicos, materiais volumétricos, balanças, termômetros e outros, fazem com que esses ensaios relacionem aos mais diversos ramos da metrologia. O sistema de causas da incerteza de medição é assim muitas vezes complexo e pouco claro, requerendo conhecimentos muito além daqueles dominados pelo laboratorista que realiza o ensaio. Além disso, poucos laboratórios reconhecem que uma medida sem a avaliação da incerteza não tem significado algum. Mesmo para os que reconhecem, os métodos pelos quais determinam a incerteza e a forma como é relatada tem variado muito de setor para setor e, principalmente, de país para país. Não há um rigor maior nem uma uniformidade. A comparação entre resultados e, por conseqüência o mútuo reconhecimento, fica extremamente dificultado [18].

1.4 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma sistemática para avaliar a incerteza de medição e induzir a melhoria da qualidade dos ensaios de combustíveis.

Propõe-se o uso das ferramentas da qualidade, no escopo de uma visão de processos, para simplificar e sistematizar a identificação e caracterização das

causas dos erros de medição, colaborando assim para uma eficaz aplicação dos guias Eurachem e ISO GUM. Propõe-se também a aplicação do ciclo PDCA (Planejar – Fazer – Verificar – Atuar), para gerenciar a avaliação da incerteza de medição e induzir a melhoria contínua. Com o intuito de analisar as vantagens e dificuldades na utilização da sistemática, esta foi aplicada na análise das incertezas dos ensaios para determinação da condutividade do álcool combustível e da massa específica da gasolina comum.

Embora o foco desta dissertação seja os ensaios de combustíveis, deve-se salientar que o uso da sistemática não está restrito somente a estes, podendo ser aplicada a um amplo leque de ensaios físico-químicos requeridos pela indústria de petróleo e gás.

Detalhando o objetivo geral citado acima, pretendeu-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

1. Sistematizar e simplificar a análise de incerteza dos ensaios de combustíveis segundo os guias EURACHEM e GUM;
2. Implementar a sistemática em dois casos práticos de ensaios de combustíveis;
3. Determinação das principais fontes de incertezas presentes nos ensaios de combustíveis estudados;
4. Demonstração do resultado de medição, de maneira confiável, de dois ensaios de combustíveis estudados;

1.5 Estrutura da dissertação

O capítulo 2 aborda os elementos necessários para avaliação da incerteza de medição e melhoria dos ensaios de combustível. Nesta primeira parte, é feito um estudo geral para embasamento do trabalho, assim são apresentados as normas

gerais, guias, ferramentas da qualidade e o ciclo PDCA (Planejar – Fazer – Verificar – Atuar). Ao final do capítulo, apresenta-se a proposta metodológica, objeto desta dissertação.

O capítulo 3 trata do primeiro estudo de caso para a aplicação da sistemática proposta. O estudo consiste na avaliação da incerteza de medição do ensaio de condutividade elétrica do álcool combustível. Realizou-se também uma aplicação da sistemática para avaliação da incerteza da solução-padrão usada para verificar o equipamento.

O capítulo 4 trata do segundo estudo de caso, que consiste na avaliação da incerteza de medição do ensaio de determinação da massa específica da gasolina comum. Já este ensaio é considerado mais complexo que o anterior do ponto de vista de execução.

Finalmente, no capítulo 5, as conclusões e recomendações para continuidade dos trabalhos nesta área são apresentadas.

Capítulo 2

Elementos da proposta para a avaliação da incerteza de medição e melhoria de ensaio de combustível

Neste capítulo serão apresentadas as normas, guias, ferramentas da qualidade, o uso do ciclo PDCA para o gerenciamento da proposta e a sistemática para a proposta de trabalho.

Com relação às normas, além de se trabalhar com diversas, específica da área de combustíveis, tratou-se da NBR ISO / IEC 17025 "Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração" [19], que é considerada de uma maneira mais abrangente, visando à garantia da qualidade dos laboratórios de ensaios.

Os guias utilizados são o ISO GUM [16], que é um guia internacional para a expressão da incerteza de medição e o EURACHEM [17] que, também, é um guia internacional preparado à luz da experiência prática de estimativa de incerteza em laboratórios químicos e principalmente da consciência da necessidade da inclusão de procedimentos formais de garantia da qualidade pelos laboratórios.

São utilizadas, ainda, as ferramentas da qualidade como: fluxograma, diagrama de causa e efeito, lista de verificação, diagrama de Pareto, diagrama de dispersão e principalmente o uso de carta de controle (CEP), que consiste em métodos para entendimento, monitoramento, e melhoria de desempenho de processos no decorrer do tempo [20] [21].

Para gerenciar toda a proposta de trabalho é usado o ciclo PDCA, que é um eficiente modo de induzir melhoria no processo, padronizar as informações do controle da qualidade, evitar erros lógicos nas análises e tornar as informações mais fáceis de se entender. Este ciclo está composto em quatro fases: Planejar, Executar, Checar e Atuar [22].

No final deste capítulo, é apresentada a proposta de uma sistemática de avaliação da incerteza de medição e melhoria do ensaio de combustível, que é construída a partir da união dos elementos mencionados acima.

2.1 Norma para garantia da qualidade em laboratórios de ensaios (NBR ISO / IEC 17025)

A Norma NBR ISO/IEC 17025 "Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração" foi concebida para substituir o ISO / IEC Guia 25 e a norma EN 45001 [23].

Esta norma está dividida em dois requisitos: gerenciais e técnicos [19] [23] [24]. Quanto aos requisitos técnicos, a norma não altera significativamente a rotina do laboratório de ensaio, porém introduz uma exigência clara da necessidade do cálculo da incerteza de medição para ensaios (item 5.4.6.2 da norma), ou pelo menos que o laboratório tente identificar as componentes de incerteza e fazer uma estimativa razoável, baseada no conhecimento do desempenho do método utilizando dados de validações anteriores, experiência, etc [23].

Portanto, após analisar a norma NBR ISO/IEC 17025, é destacado o item 5.4.6 “Estimativa da Incerteza de Medição”, como o foco de atenção deste trabalho. [19] [24].

2.2 Guias para avaliação da incerteza de medição

2.2.1 Guia ISO GUM

Este guia estabelece regras gerais para avaliar e expressar a incerteza de medição que podem ser seguidas em vários níveis de exatidão e em muitos campos, desde o chão de fábrica até a pesquisa fundamental [16].

2.2.2 Guia EURACHEM

Este guia estabelece regras gerais para avaliar a incerteza de medição na área química [17] e está subdividido em 5 etapas [17]:

- ✓ Etapa 1 - Especificação do mensurando: - O objetivo desta primeira etapa é escrever um relato claro do que está sendo medido. Esta especificação inclui uma descrição do procedimento de medição e a relação matemática entre o mensurando e os parâmetros dos quais ele depende.
- ✓ Etapa 2 - Identificação e análise das fontes de incertezas: - O objetivo desta segunda etapa é enumerar todas as fontes de incerteza para cada um dos parâmetros que afetam o valor do mensurando.
- ✓ Etapa 3 - Quantificação das componentes de incerteza: - Nesta etapa, o tamanho de cada potencial fonte de incerteza ou é diretamente medido, ou estimado utilizando resultados experimentais anteriores ou derivado de análise teórica.
- ✓ Etapa 4 - Cálculo da incerteza padrão combinada: - Depois da estimativa de componentes individuais de incerteza, ou grupos de componentes de incerteza, e expressá-los como incertezas padrão, o próximo estágio é

calcular a incerteza padrão combinada usando procedimentos estabelecidos [25].

- ✓ Etapa 5 - Cálculo da incerteza expandida: - O estágio final é multiplicar a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência (k) escolhido a fim de obter uma incerteza expandida. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo que possa abranger uma grande fração da distribuição de valores, que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando. Para quase todos os fins recomenda-se que o fator de abrangência (k) corresponda a 2. Contudo, este valor de k pode ser insuficiente quando a incerteza combinada baseia-se em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos que seis). O valor de k então depende do número efetivo de graus de liberdade.

2.3 Ferramentas da qualidade para melhoria contínua

As ferramentas da qualidade permitem simplificar e sistematizar a análise de problemas. Usadas no escopo da melhoria contínua da qualidade, facilitam a identificação de oportunidades de melhoria, maximizando a relação de impacto e esforço. São especialmente adequadas para o trabalho em grupo, por seu foco na comunicação visual. No trabalho, utilizou-se: fluxograma, diagrama causa-efeito, lista de verificação, diagrama de Pareto e diagrama de dispersão.

2.3.1 Ferramenta 1: Fluxograma

É uma ferramenta de análise do processo de ensaio, pois esquematiza a seqüência e decisões de um ciclo de atividades. Esta ferramenta possui várias aplicações como: facilitar o entendimento do processo, ajudar na identificação de oportunidades para melhoria, ou seja, de gargalos e redundâncias que não agregam valor, e ainda, auxiliar na descrição do processo de medição [26] (Figura 2.1).

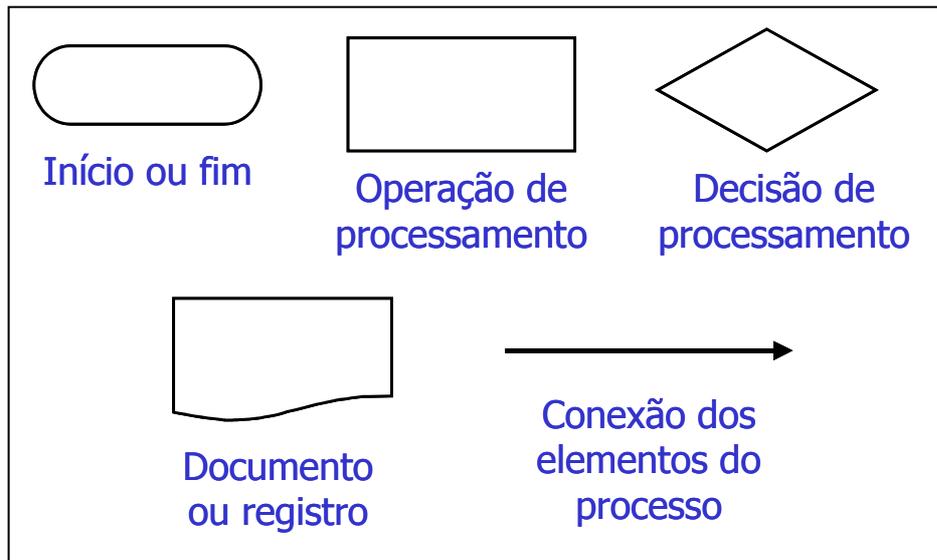


Figura 2.1 Simbologia utilizada para representar as diversas etapas de um processo de ensaio

2.3.2 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito

Também conhecido como Diagrama Espinha de Peixe (por seu formato) e Diagrama de Ishikawa (Kaoru Ishikawa - quem o criou), foi desenvolvido para representar a relação entre o "efeito" e todas as possíveis "causas" que podem estar contribuindo para este efeito. O efeito ou problema é colocado no lado direito do gráfico e as causas são agrupadas segundo categorias lógicas e listadas à esquerda [27] [28] (Figura 2.2).

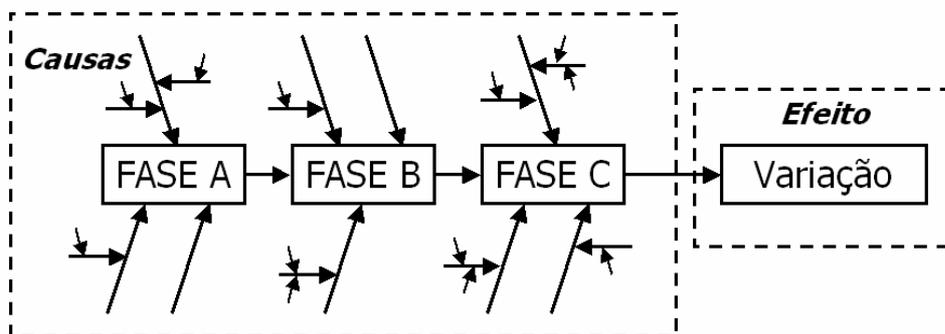


Figura 2.2 Diagrama de causa e efeito com as fases do processo de ensaio

2.3.3 Ferramenta 3: Lista de verificação ou Check list

Lista de verificação (ou check list) é uma ferramenta usada para o levantamento de dados sobre a qualidade de um produto ou o número de ocorrências de um evento qualquer [29] (Figura 2.3).

Lista de verificação de Relatórios de ensaios	
Nome do laboratório	Ok
Número de série	Falta número
Identificação das páginas	Ok
Declaração da referência do relatório	Ok
Identificação do interessado	Ok
Descrição do ensaio	Ok
Metodologia usada	Ok
Identificação dos equipamentos	Ok
Assinatura do técnico	Ok
Condições ambientais	Ok

Figura 2.3 Exemplo de lista de verificação

2.3.4 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto é um gráfico de colunas nas quais se reflete a frequência dos problemas. Nele, os eventos indesejáveis ou os custos ligados à qualidade e à produtividade são estratificados de acordo com as causas ou manifestações, e organizados em ordem decrescente de importância da esquerda para a direita [29] (Figura 2.4).

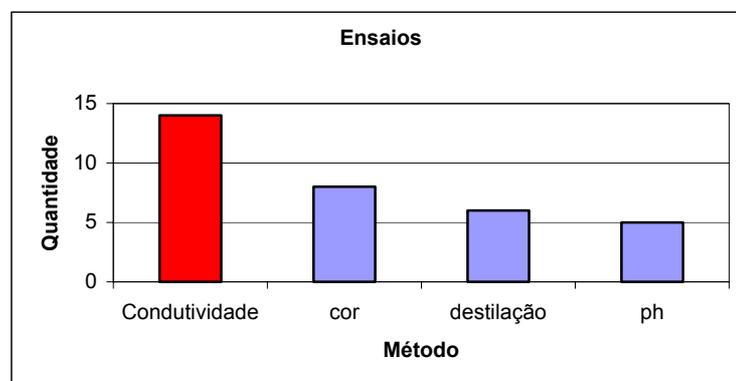


Figura 2.4 Exemplo de diagrama de pareto

2.3.5 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão

O diagrama de dispersão é um gráfico que permite estudar o comportamento de duas ou mais características ou variáveis em várias aplicações metrológicas (Figura 2.5).

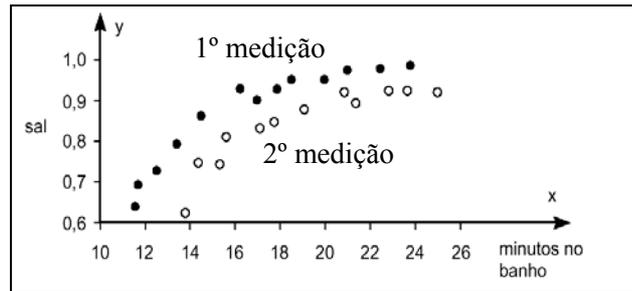


Figura 2.5 Exemplo de diagrama de dispersão

Para interpretar a correlação, deve-se observar a direção e a dispersão, ou seja, a maneira como os pontos se distribuem no gráfico. Por exemplo, quando os pontos no gráfico aparecem dispersos, não existe correlação entre as variáveis analisadas [29] (Figura 2.6).

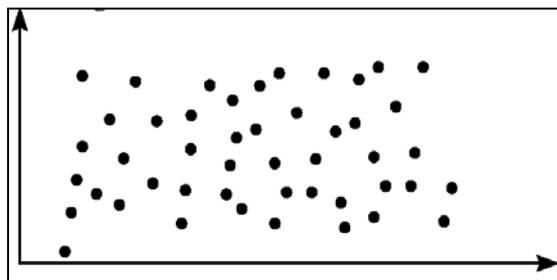


Figura 2.6 Exemplo de diagrama de dispersão com correlação nula

2.3.6 Ferramenta 6: Controle estatístico de processo - CEP

Metodologia que usa cartas de controle para levar o processo ao estado de estabilidade estatística ou previsibilidade. Permite conhecer o sistema de causas de variação de um processo e identificar em tempo real a ação de causas especiais de variação, isto é, causas que não pertencem ao processo. Quando

aplicado a processos de medição, torna-se um pilar fundamental da confiabilidade metrológica e fornece informação para o cálculo da incerteza de medição. Apesar disso, a aplicação do CEP para a garantia da qualidade das medições não é freqüente na metrologia brasileira [30]. Um ensaio está sujeito a variação de causas comuns e causas especiais.

As variações de causas comuns, também chamadas de causas inerentes ao processo, são de difícil detecção, pois são vistas como caixa preta. A redução desse tipo de variação não acontece de forma geral visto razões técnicas e econômicas, já que exigem uma troca direta de instrumentos e equipamentos exigindo grandes aplicações de caráter econômico [20].

As mudanças na média ou na dispersão do processo são ocasionadas por causas alheias ao processo, interferências tais como um operador mal treinado, um procedimento mal executado, um equipamento operando fora dos padrões, um material não conforme com as especificações, etc. Este tipo de variação denomina-se variação por causa especial ou assinalável. Pela sua magnitude e por não apresentar um comportamento aleatório, variações por causa especial são de fácil detecção e correção [20].

Os tipos de cartas de controle utilizadas neste trabalho são as Cartas de controle de indivíduos e amplitude móvel, tendo em vista se trabalhar com um processo químico, ou seja, o resultado da medição é a qualquer tempo relativamente homogêneo [21].

As cartas de indivíduos substituem às tradicionais cartas de controle de média e mediana quando se torna inviável técnica ou economicamente formar subgrupos (e.g. destruição do produto na avaliação, produção em pequenos lotes, etc.). Como principal desvantagem desta carta vem a baixa sensibilidade para detectar mudanças no processo, que, por outro lado, é compensada pela simplicidade

operacional facilitando assim sua construção e aplicação por operadores pouco treinados. Todas as características citadas tornam esse tipo de carta apropriada para a implantação do controle estatístico de processos (CEP) em ambientes pouco favoráveis [20].

Para a construção da carta de controle individual, é necessário determinar os limites de controle, e para isso, foi considerado o tamanho da amostra 2, pelo fato de ser usada uma amplitude móvel para duas medições sucessivas, isto implica nos seguintes dados [21]:

$$LSC_{AM} = 3,27 \bar{R}$$

$$LIC_{AM} = 0$$

$$LSC_X = \bar{\bar{X}} + 2,66 \bar{R}$$

$$LIC_X = \bar{\bar{X}} - 2,66 \bar{R}$$

Onde:

LSC_{AM} → limite superior de controle da amplitude móvel;

LIC_{AM} → limite inferior de controle da amplitude móvel;

LSC_X → limite superior de controle do processo;

LIC_X → limite inferior de controle do processo;

\bar{R} → média da amplitude móvel;

$\bar{\bar{X}}$ → média do processo;

Os limites assim construídos se denominam de limites 3-sigmas, por estarem a três desvios-padrão da média do processo.

Após a construção da carta, o processo passa a ser analisado em busca de sinais de causas especiais, i.e. sinais de "fora de controle". Para isso é necessário aplicar regras de detecção, por exemplo: regras de "Western Electric", que

permitem identificar o sinal dentre o ruído aleatório associado à ação do sistema de causas comuns.

Aplicando as regras de “Western Electric”, pode-se determinar se um processo está fora de controle quando existe pelo ao menos uma das seguintes situações [20] [31]:

- ✓ Regra I: um ponto fora dos limites de controle (regra de Shewhart).
- ✓ Regra II: dois em três pontos consecutivos fora dos limites de 2σ .
- ✓ Regra III: quatro em cinco pontos consecutivos fora dos limites de 1σ .
- ✓ Regra IV: oito pontos consecutivos abaixo ou acima da linha da média.

Estas regras são ilustradas na Figura 2.7 e são definidas por [20]:

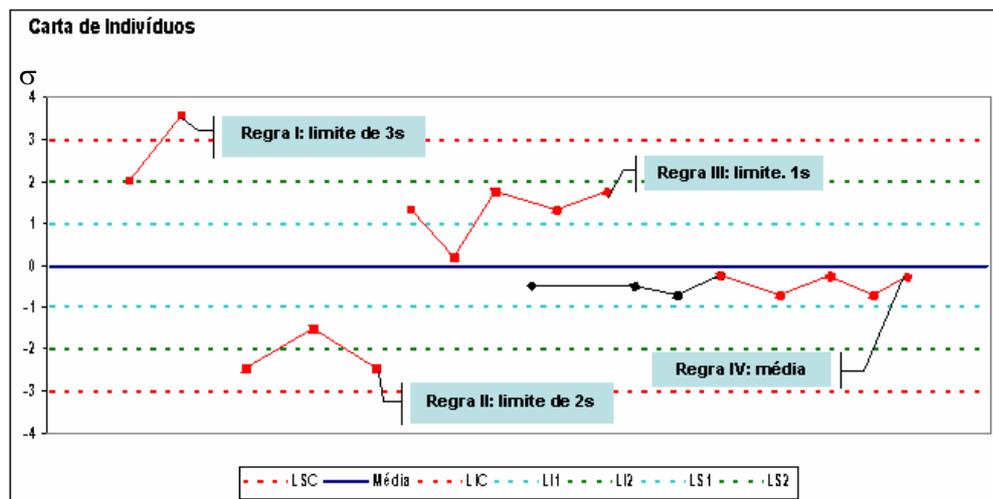


Figura 2.7 Exemplo de Carta de controle de indivíduos aplicando as regras da Western Electric [20].

Desta forma, o uso de cartas de controle individuais em metrologia laboratorial parece ser bastante útil, sendo adotadas com sucesso em diversas outras aplicações [30].

2.4 Ciclo PDCA para o gerenciamento

É o ciclo que descreve a seqüência de ações para a melhoria contínua da qualidade. O Ciclo PDCA representa o caminho a ser seguido para que as metas estabelecidas possam ser atingidas [22].

Girar o ciclo significa fazer com que as atividades sejam realizadas em seqüência e de maneira contínua. A primeira etapa é o Planejamento (Plan), que consiste em estabelecer metas e o método para alcançar as metas propostas. A segunda etapa é a Execução (Do), ou seja, executar as tarefas exatamente como foram previstos na etapa de planejamento. Na etapa de Checagem (Check) é feita a comparação do resultado alcançado com a meta planejada e a última etapa seria a Ação (Act), que consiste em atuar no processo em função dos resultados obtidos [22] (Figura 2.8). E assim, sucessivamente, replanejando e redefinindo as metas para alcançar novos objetivos.

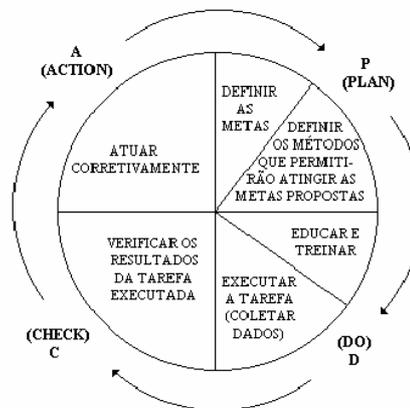


Figura 2.8 Funcionamento do PDCA

2.5 Descrição da proposta

O sistema para cálculo e gerenciamento da incerteza de medição em laboratórios de ensaios de combustíveis será montado a partir da seqüência de ações prescrita pelo ciclo PDCA (Figura 2.9). No estágio de planejamento (Plan), propõe-se estabelecer o valor de incerteza alvo e coletar e sistematizar a informação que descreve a condição em que o ensaio será feito. Imediatamente

(no Do), identifica-se às causas da incerteza, sistematizando as informações num diagrama de causa-efeito e as contribuições de cada fonte de incerteza no Pareto. A incerteza pode ser então avaliada, seguindo as recomendações internacionais de aplicação. Nesta avaliação será usado um modelo matemático que exprime o conhecimento que se possui sobre a medição. Na etapa de verificação (Check), coleta-se informação empírica para validar o modelo matemático e as hipóteses feitas sobre o comportamento das fontes de incerteza. Para isso, o processo de ensaio deverá ser executado repetidas vezes, usando amostras de valor invariável (por exemplo, obtidas de uma amostra petróleo prévia homogeneização). Os resultados, que são colocados em gráficos numa carta de controle, permitirão eliminar as causas especiais de variação, até conseguir um processo de ensaio previsível. Nessa etapa é avaliado se a incerteza do método é melhor do que aquela definida como incerteza alvo. Finalmente (no Act), estabelecem-se objetivos de melhoria para ajustar o valor da incerteza e/ou melhorar a realização do ensaio.

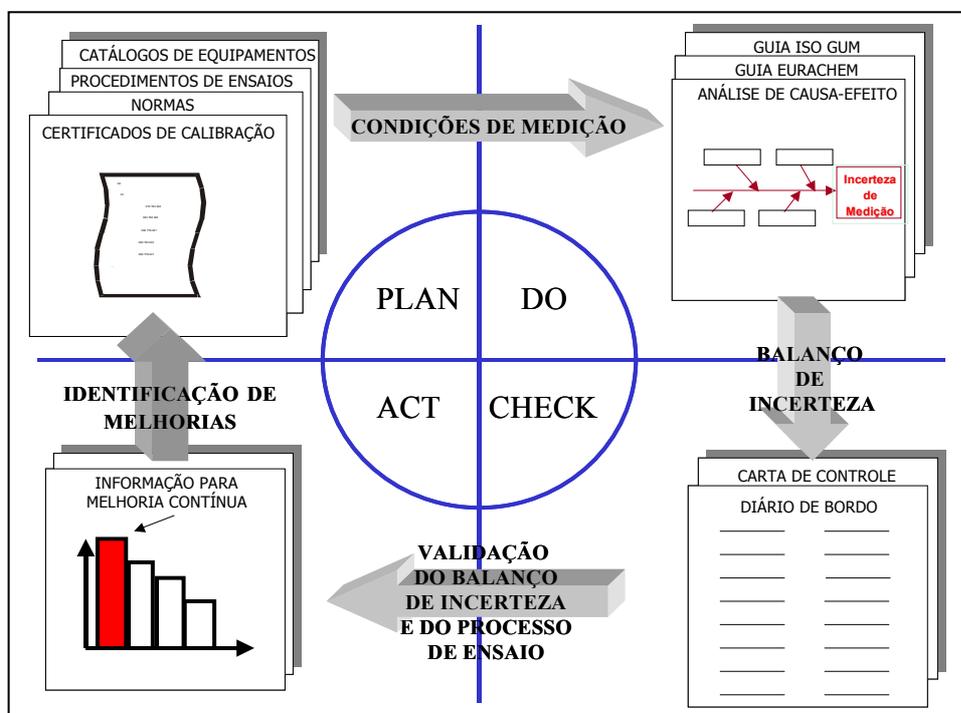


Figura 2.9 Ciclo PDCA e ferramentas da qualidade no gerenciamento da incerteza de medição nos ensaios de combustíveis

Durante o trabalho foi desenvolvido ainda, um procedimento mestre que descreva a seqüência de ações que um laboratório deve implementar para calcular e gerenciar sua incerteza. Esse procedimento, suportado por "Check list" apropriados, permitirá superar a problemática de cálculo de incerteza nos ensaios de combustíveis, já evidenciada na Introdução (Figura 2.10).

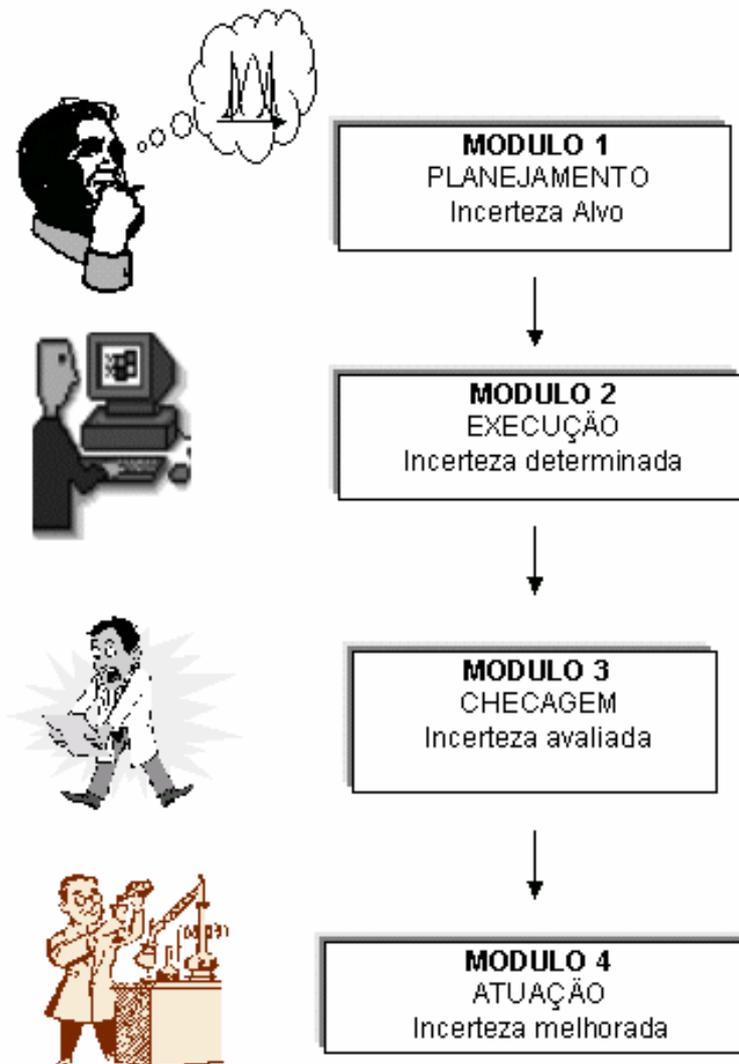


Figura 2.10 Visão geral da sistemática proposta para avaliação da incerteza de medição e melhoria de ensaios de combustíveis

Capítulo 3

Avaliação da incerteza de medição e melhoria do ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível

O ensaio de condutividade elétrica do álcool combustível se destaca pela sua praticidade de aplicação, conforme pesquisa aos laboratórios da rede de ensaios de combustíveis (RN-LEC).

Segundo a portaria nº 2 [9], que estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), para um álcool combustível ser considerado como produto conforme, a medida de sua condutividade elétrica tem que ser menor ou igual a 0,5 mS/cm.

A condutividade é uma medida da capacidade de conduzir corrente elétrica apresentada por um sistema contendo íons. A condutividade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas nos combustíveis, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações relativas de cada íon [32].

A medição da condutividade elétrica em análises químicas é uma rotina nos laboratórios, sendo importante em vários campos de aplicação, tais como as áreas de controle de ensaios de combustíveis, permitindo uma avaliação básica para a comprovação de sua qualidade da origem e verificando uma possível contaminação por água. Por se constituir em uma medição executada em larga escala, a comparabilidade e uniformidade das medições de condutividade ganham grande importância. Assim, sua correta determinação tem adquirido destaques para garantir a confiabilidade dos resultados [33].

O instrumento utilizado para a determinação da condutividade é o Condutímetro, que compreende de uma ponte de Wheatstone e de uma "célula de medição" para medir a resistência da amostra [32]. Esse instrumento pode medir diretamente a condutividade de maneira eficiente e prática, não necessitando realizar qualquer tipo de conversão. Este foi o modelo adotado nos experimentos [34] [35].

Neste capítulo, foi rodado duas vezes o PDCA, aplicando a sistemática proposta. Para o primeiro ciclo do PDCA foram adotados os procedimentos seguidos normalmente pelo laboratório e logo após foi rodado o segundo ciclo utilizando as melhorias já evidenciadas no primeiro ciclo, obtendo-se, assim, resultados finais do primeiro estudo de caso. Vale lembrar, que toda a parte experimental desta dissertação foi realizada em um laboratório não credenciado.

3.1 Visão da atividade de ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível (Primeiro Ciclo)

A medida direta da condutividade é explicada da seguinte maneira: com uma "célula de medição" fixa, qualquer variação na concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas nos combustíveis, na temperatura, na mobilidade dos íons, na valência dos íons e nas concentrações relativas de cada íon, provoca um sinal

perceptivo no sistema de medição, permitindo desta forma, a leitura do valor da condutividade na escala adequada.

A Figura 3.1 esquematiza a realização do ensaio de condutividade elétrica do álcool combustível seguido pelo laboratório.

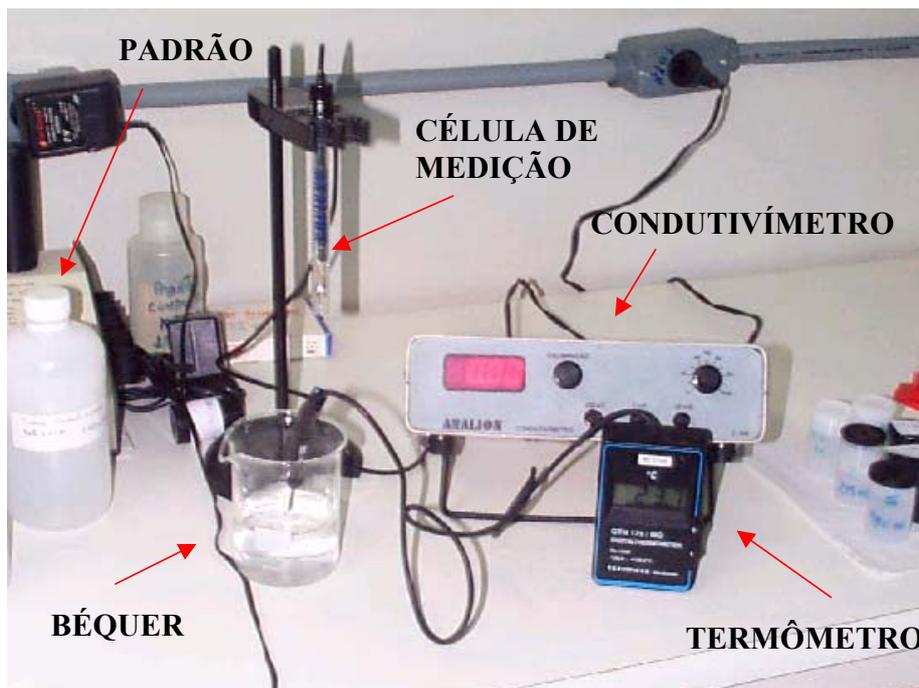
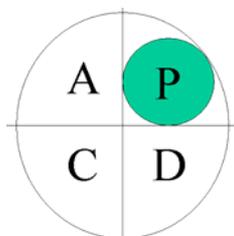


Figura 3.1 Ensaio de condutividade elétrica

3.2 “Planejamento” da Sistemática proposta (Primeiro Ciclo)



Com a ação do planejamento, definiu-se a incerteza alvo: 0,05 mS/cm. Que foi

estimada como 1/10 [54] do intervalo de tolerância da medida do álcool combustível (0 – 0,5) mS/cm especificada na portaria nº 2 [9].

Usando a ferramenta 3, definiu-se a incerteza alvo e as informações necessárias para a realização dos demais itens da Sistemática (Tabela 3.1).

Itens verificados	OK ou NG (*)	Observações
Incerteza alvo	OK	U = 0,05 mS/cm
Instrumento (Conduvímetro)	OK	Disponível no laboratório
Béquer de 100 ou 250 ml	OK	Disponível no laboratório
Termômetro analógico	OK	Disponível no laboratório
Termômetro digital	OK	Emprestado da Fundação Certi
Amostra de álcool combustível	OK	Foi adquirida após coleta
Portaria da ANP [9]	OK	Foi adquirida após pesquisa
Norma NBR ISO / IEC 17025 [19]	OK	Disponível no Pós MCI
Norma ISO 14253 –1 [54]	OK	Foi adquirido após pesquisa
Catálogos e manuais do Conduvímetro [34]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Procedimentos de ensaio de condutividade	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Normas da Petrobrás: N-2489A [36]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Normas ABNT: NBR 5800 [37], 11589 [38], 11192 [39]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Fluxograma do ensaio	OK	Foi traçado
Procedimento ISO GUM [16]	OK	Foi providenciado
Procedimento EURACHEM [17]	OK	Foi providenciado
Materiais de referência	OK	Conforme PDCA do Padrão
Normas ABNT: NBR 10547 [35], 14597 [40], Normas ASTM: ASTM D 1298 [41]	NG	
Certificado de calibração do conduvímetro	NG	
(*) OK → Disponível		
(*) NG → Não Disponível		

Tabela 3.1 Ferramenta 3: Lista de verificação para orientação técnica

O fluxograma de ensaio está com base nas normas e procedimentos disponíveis no laboratório.

Analisou-se o processo de medição da condutividade elétrica do álcool combustível também com a ferramenta 1 (Figura 3.2 e 3.3).

Vale salientar, que antes da medição da condutividade do álcool (Figura 3.3) é necessário a regulagem do condutivímetro (Figura 3.2), tendo em vista recomendação do fabricante deste equipamento.

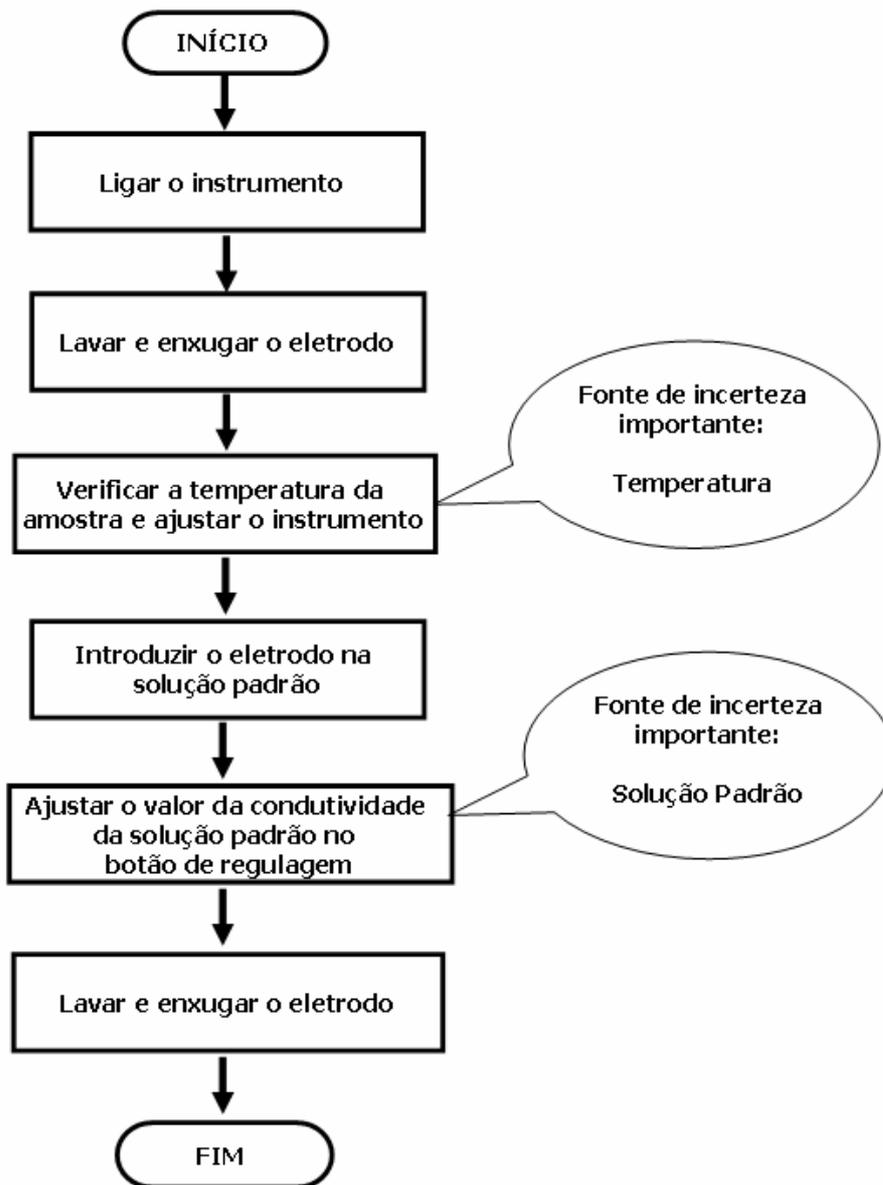


Figura 3.2 Ferramenta 1: Fluxograma de preparação do ensaio e regulagem do condutivímetro

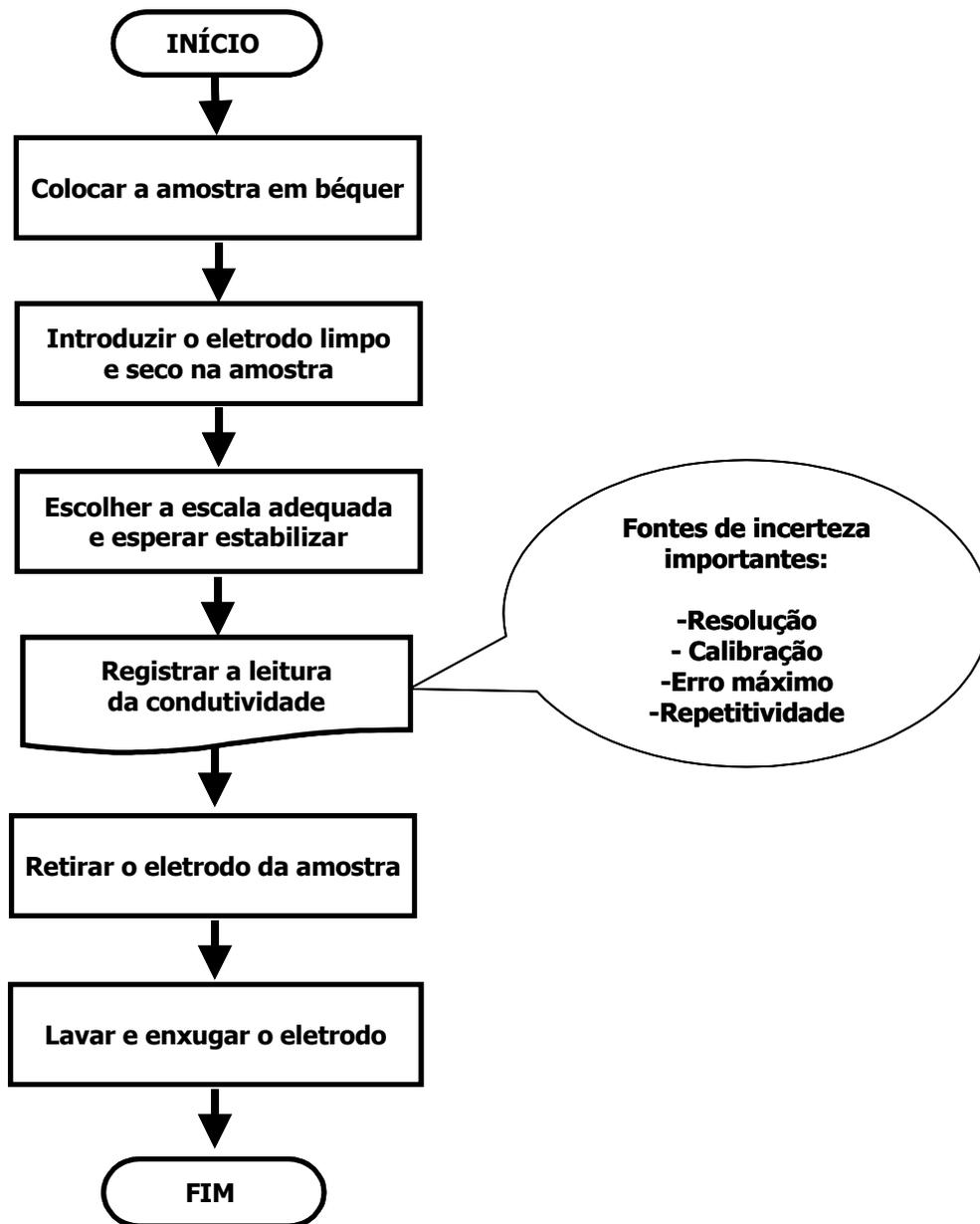
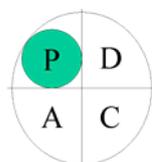


Figura 3.3 Ferramenta 1: Fluxograma do ensaio de medição da condutividade

Como não se pode trabalhar com instrumento não calibrado e sem material de referência, foi necessário preparar uma solução padrão de cloreto de potássio que servirá como material de referência para o estudo que se propõe. Essa solução foi escolhida com base na solicitação do fabricante do condutímetro estudado. Assim, será rodado o PDCA apenas para a preparação desta solução de KCl, que será a avaliação da incerteza do material de referência (KCl).

3.2.1 “Planejamento” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCl)



Usaram-se duas ferramentas da qualidade: lista de verificação “Check list” e fluxograma. Através da lista de verificação (Tabela 3.2), foi estimada a incerteza alvo da solução padrão como 1/10 do valor da incerteza alvo da condutividade ($U_{KCl} = 0,1 \times 0,05 = 0,005 \text{ mS/cm}$) [54]. Além disso, essa lista fornece uma relação das informações necessárias para a realização dos demais itens da sistemática.

Itens verificados	OK ou NG (*)	Observações
Incerteza alvo	OK	$U_{KCl} = 0,1 \times 0,05 = 0,005 \text{ mS/cm}$
Balança analítica de resolução 0,0001g	OK	Disponível no laboratório
Cloreto de potássio Puro (KCl)	OK	Disponível no laboratório
Água destilada	OK	Disponível no laboratório
Forno para desumidificação do KCl	OK	Disponível no laboratório
Pipeta	OK	Disponível no laboratório
Béquer de 100 ou 250 ml	OK	Disponível no laboratório
Termômetro analógico	OK	Disponível no laboratório
Termômetro digital	OK	Emprestado da Fundação Certi
Norma NBR ISO / IEC 17025	OK	Foi adquirido após pesquisa
Norma ISO 14253 -1	OK	Foi adquirido após pesquisa
Fluxograma do processo de preparação da solução padrão	OK	Foi traçado
Procedimento ISO GUM	OK	Foi providenciado
Procedimento EURACHEM	OK	Foi providenciado
Materiais de referência	NG	
Certificado de calibração da balança analítica	NG	
(*) OK → Disponível		
(*) NG → Não Disponível		

Tabela 3.2 Ferramenta 3: Lista de verificação para orientação técnica

O Fluxograma de preparação foi feito com base no procedimento pesquisado e disponível. Assim, analisou-se a preparação da solução padrão de cloreto de potássio (KCl), identificando as fontes de incerteza importante no ensaio

(Figura 3.4).

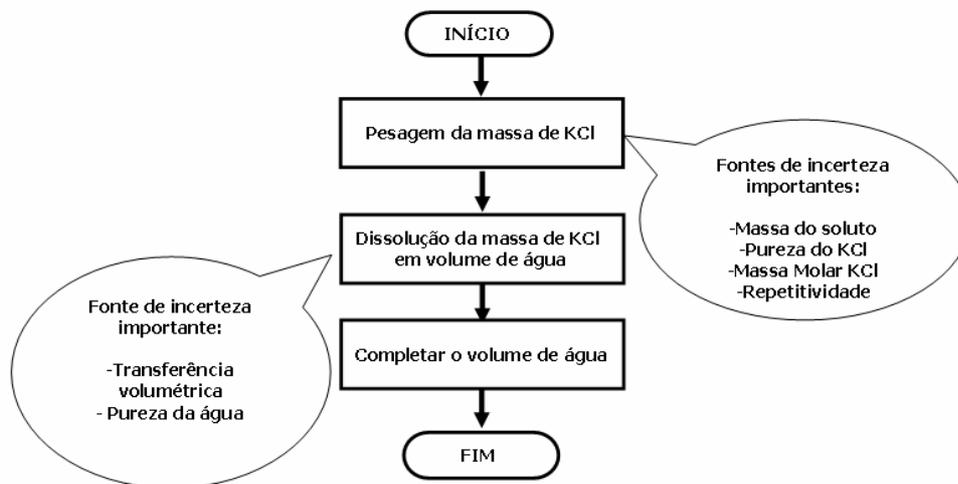
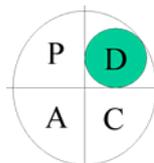


Figura 3.4 Ferramenta 1: Fluxograma do processo de preparação da solução padrão

Após a obtenção de todas essas informações, passou-se ao segundo item da sistemática (Execução).

3.2.2 “Execução” da Avaliação da incerteza do material de referência (KCl)



De posse principalmente dos guias ISO GUM [16] e EURACHEM [17], além de todas as informações obtidas no item PLANEJAMENTO, passou-se a especificação do mensurando, identificação e análise das fontes de incerteza, quantificação das componentes da incerteza, cálculo da incerteza combinada e finalmente, à expressão da incerteza expandida calculada, conforme segue adiante.

3.2.2.1 Especificação do mensurando:

O mensurando é a concentração da solução padrão de cloreto de potássio (KCl) e é considerado invariável, pois seu valor permanece constante durante o período que se está interessado no mesmo.

Os padrões devem apresentar um grau de exatidão consistente com seu uso. Quanto maior a pureza do material de referência utilizado, menor sua incerteza associada. O cloreto de potássio é um cristal incolor ou branco, estável ao ar e absorve umidade quando em contato com o meio ambiente. Por isso, é necessário, antes da pesagem, secá-lo em uma estufa a 110 °C durante duas horas [42].

Conforme visto no fluxograma da Figura 3.4, é necessário medir a massa do soluto (KCl) para se preparar a solução. Logo, é preciso se calcular o valor desta massa para a realização deste preparo.

O modelo matemático que descreve a relação do mensurando e os parâmetros dos quais ele depende é dado por:

$$C_{KCl} = \frac{1000 * m_{KCl} * P_{KCl}}{M_{KCl} * V} \quad (3.1)$$

Onde:

C_{KCl} = concentração molar da solução de cloreto de potássio (mol/l);

1000 = fator de conversão de (ml) para (l);

m_{KCl} = massa do cloreto de potássio (g);

P_{KCl} = pureza do cloreto de potássio;

M_{KCl} = massa molar do cloreto de potássio (g/mol);

V = volume de água (ml);

Para o devido cálculo foi usado os seguintes dados nominais:

$$C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$P_{\text{KCl}} = 1$$

$$M_{\text{KCl}} = 74,5513 \text{ g/mol}$$

$$V = 500 \text{ ml}$$

Logo:

$$m_{\text{KCl}} = 0,3727 \text{ g}$$

3.2.2.2 Identificação e análise das fontes de incerteza

A1.1-Pureza

A incerteza associada à pureza do KCl está expressa, no rótulo do fornecedor, como sendo o somatório das incertezas individuais das purezas dos vários componentes químicos. E mais, a contribuição da incerteza proveniente da não dissolução completa do soluto.

A1.2- Massa Molar

A incerteza associada à massa molar do composto pode ser determinada através da combinação das incertezas das massas atômicas de seus elementos constituintes. As incertezas individuais podem ser encontradas no *Journal of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [43].

A1.3- Massa do Soluto

Foram medidos 0,3727g para padronizar a solução de KCl. O procedimento de medição por diferença de massa, ou seja, uma ramificação para a determinação da tara (m_{tara}) e outra ramificação para a massa bruta (m_{bruta}). Cada uma das duas medidas está sujeita à variabilidade pela repetitividade e da incerteza da calibração da balança ou estimativas experimentais das especificações técnicas do fabricante no caso de não se ter disponível o certificado de calibração da balança. Essa última, a calibração, possui duas fontes de incerteza: a

sensibilidade e a linearidade. A contribuição da sensibilidade pode ser desprezada caso a medição seja feita na mesma escala e para uma faixa pequena de massa.

A1.4- Volume da solução

O volume da solução transferido pela pipeta está sujeito a quatro fontes de incerteza. Essas fontes de incerteza são repetitividade do volume transferido (variação no enchimento do frasco até a marca), a incerteza da calibração daquele volume (certificado do frasco), a incerteza resultante da diferença entre a temperatura do líquido no laboratório e a temperatura da calibração do frasco e, finalmente, a pureza da água utilizada na preparação da solução.

Todas as fontes de incerteza estão mostradas com o auxílio da ferramenta 2 (Figura 3.5).

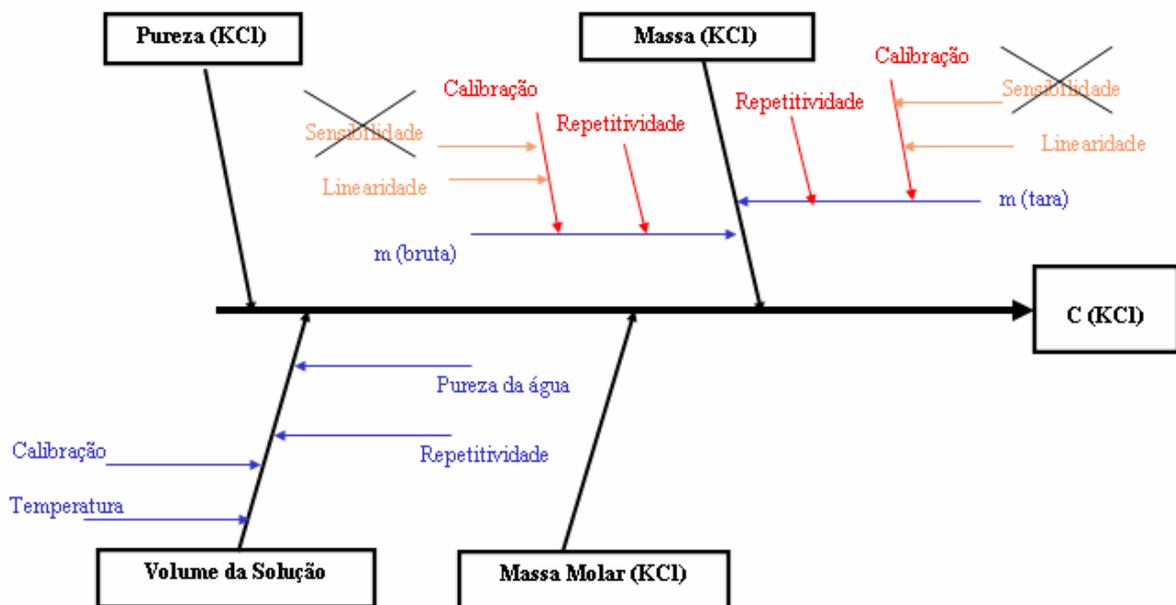


Figura 3.5 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito para a preparação da solução padrão

3.2.2.3 Quantificação das componentes de incerteza

A incerteza de cada fonte identificada anteriormente é quantificada pela sua incerteza padrão.

A1.1- Pureza (u_p)

Para a determinação da incerteza da pureza do KCl foram verificadas no rótulo as incertezas individuais dos vários componentes químicos no total de 0,0273 %. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_p = \frac{0,0273}{\sqrt{3}} = 0,0160 \%$$

Já a contribuição da incerteza proveniente da não dissolução completa do soluto está sendo desprezada, ou seja, supõe-se, que todo o composto se dissolva na água.

A1.2- Massa Molar (u_{MM})

As massas atômicas do KCl e suas respectivas incertezas são listadas e calculadas a incerteza padrão associada considerando distribuição retangular, conforme Tabela 3.3.

Elemento	Massa atômica	Incerteza citada	Incerteza padrão
K	39,0983	0,0001	$u(K) = 0,000058 \text{ g/mol}$
Cl	35,453	0,002	$u(Cl) = 0,001155 \text{ g/mol}$

Tabela 3.3 Incerteza de cada elemento químico citado na fonte IUPAC [43]

Como se está lidando com grandezas não correlacionadas, tem-se:

$$u_{MM} = \sqrt{(u(K))^2 + (u(Cl))^2}$$

$$u_{MM} = \sqrt{(0,000058)^2 + (0,001155)^2}$$

$$u_{MM} = 0,0012 \text{ g/mol}$$

A1.3- Massa do Sóluto (u_{ms})

Conforme verificada na Figura 3.5 a contribuição da incerteza da massa do sóluto é originada da não linearidade da balança e da repetitividade. O fabricante fornece o erro de linearidade da balança de $\pm 0,00015$ g. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{lin} = \frac{0,00015}{\sqrt{3}} = 0,00009 \text{ g}$$

Para avaliar a repetitividade da medição, foi medida 10 vezes a massa de 0,3727 g, obtendo-se um desvio padrão de 0,00005 g. Logo:

$$u_{repet} = 0,00005 \text{ g}$$

A resolução da balança analítica dada pelo fabricante foi de $u_{res} = 0,0001$ g. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{res} = \frac{0,0001}{2\sqrt{3}} = 0,00003 \text{ g}$$

Deve-se contar a contribuição da linearidade e resolução da balança uma vez, e no caso da contribuição da repetitividade, duas vezes, já que existe a contribuição da massa bruta e da tara. Logo, assumindo-se os efeitos da linearidade, repetitividade e resolução da balança como não correlacionados. Tem-se:

$$u_{ms} = \sqrt{(0,00009)^2 + (0,00005)^2 + (0,00005)^2 + (0,00003)^2}$$

$$u_{ms} = 0,00012 \text{ g}$$

A1.4- Volume da solução (u_v)

Para a quantificação desta componente temos, basicamente, três contribuições: A incerteza da calibração do balão volumétrico, a incerteza decorrente da diferença entre a temperatura de calibração e a temperatura do líquido e a repetitividade da transferência volumétrica. Neste item, foi descartada a contribuição da pureza da água por considerá-la isenta de elementos que comprometam sua qualidade.

1) Calibração do balão volumétrico $u(\Delta_p)$

O fabricante do balão informou a incerteza de 0,3 ml. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u(\Delta_p) = \frac{0,3}{\sqrt{3}} = 0,1732 \text{ ml}$$

2) Variação de temperatura $u(T)$

As medições se realizaram em um ambiente com variação máxima de temperatura de $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, volume transferido da solução de 500 ml e o coeficiente de expansão de volume da água de $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u(T) = \frac{3 * 500 * 2,1 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0,1819 \text{ ml}$$

3) Repetitividade $u(\Delta_{rep})$

Para o cálculo da repetitividade, foi realizada a operação de transferência volumétrica 12 vezes, obtendo-se um desvio padrão de 0,009 ml. Logo:

$$u(\Delta_{rep}) = 0,009 \text{ ml}$$

Como esses três efeitos são não correlacionados, temos:

$$u_v = \sqrt{(0,1732)^2 + (0,1819)^2 + (0,009)^2}$$

$$u_v = 0,2513 \text{ ml}$$

Todas as incertezas para da solução padrão são resumidas conforme Tabela 3.4.

	Descrição	Valor nominal (x)	Incerteza padrão u (x)	Incerteza padrão relativa u (x)/ x
(u _p)	Pureza do KCl	100,0000 %	0,0160 %	0,000160
(u _{MM})	Massa Molar do KCl	74,5513 g/mol	0,0012 g/mol	0,000016
(u _{ms})	Massa do KCl	0,37270 g	0,00012 g	0,000322
(u _v)	Volume da solução	500,0000 ml	0,2513 ml	0,000503

Tabela 3.4 Resumo das incertezas da solução padrão

3.2.2.4 Cálculo da incerteza padrão combinada (u_c)

Fazendo uso novamente da equação 3.1, aplicando o valor da massa do soluto m_{KCl} = 0,3727 g e com os outros valores da Tabela 3, tem-se o valor nominal da concentração do cloreto de potássio :

$$C_{KCl} = \frac{1000 * m_{KCl} * P_{KCl}}{M_{KCl} * V}$$

$$C_{KCl} = \frac{1000 * 0,37270 * 1,0}{74,5513 * 500}$$

$$C_{KCl} = 0,009999 \text{ mol/l}$$

Calculou-se ainda, a incerteza combinada do cloreto de potássio:

$$\frac{u_c(C_{KCl})}{C_{KCl}} = \sqrt{\left[\frac{u(P_{KCl})}{P_{KCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{KCl})}{M_{KCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{KCl})}{m_{KCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}$$

$$\frac{u_c(C_{KCl})}{C_{KCl}} = \sqrt{(0,000160)^2 + (0,000016)^2 + (0,000322)^2 + (0,000503)^2}$$

$$\frac{u_c(C_{KCl})}{C_{KCl}} = 0,000618$$

$$u_c(C_{KCl}) = 0,00000618 \text{ mol/l}$$

As contribuições podem ser comparadas utilizando a ferramenta 4, de maneira geral (Figura 3.6) e mais detalhadas (Figura 3.7).

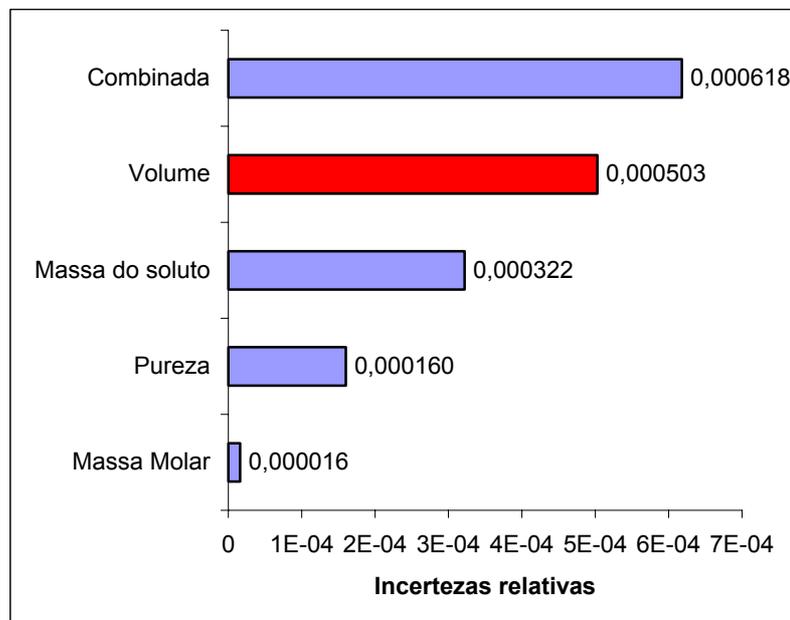


Figura 3.6 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto geral das contribuições das incertezas relativas para a preparação da solução padrão de KCl

Demonstrou-se nos gráficos da figura 3.6, destacado em vermelho, a fonte de incerteza geral (volume) e sua fonte de incerteza detalhada (calibração e temperatura - figura 3.7), que representa maior contribuição na incerteza combinada total. Portanto, para se melhorar a incerteza da solução padrão, para este estudo, essas são as fontes mais importantes.

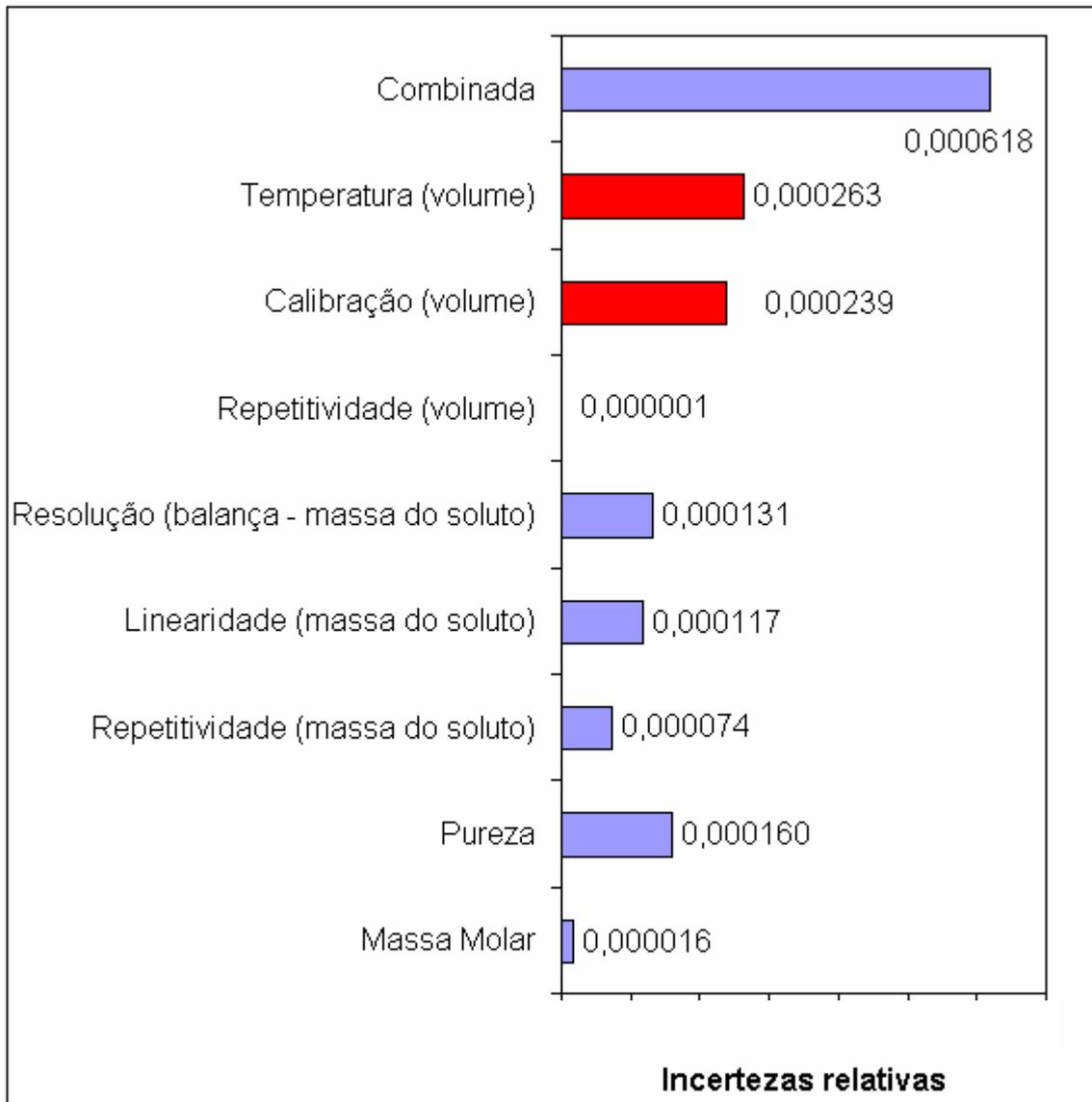


Figura 3.7 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto detalhado das contribuições das incertezas relativas para a preparação da solução padrão de KCl

3.2.2.5 Cálculo da incerteza expandida (U_{KCl})

A incerteza expandida (U_{KCl}) é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada por um fator de abrangência 2 (nível de confiança 95%).

$$U_{KCl} = 0,0000062 * 2$$

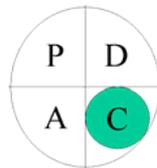
$$U_{KCl} = 0,000012 \text{ mol/l}$$

Assim, o resultado da medição da concentração da solução padrão de KCl é:

$$(0,009999 \pm 0,000012) \text{ mol/l}$$

O próximo passo foi avaliar o quanto esta incerteza influencia na condutividade elétrica da solução padrão, que serviu como fonte de incerteza na medida da condutividade elétrica do álcool combustível, que tem valor máximo de 0,5 mS/cm, para ser considerado produto conforme.

3.2.3 "CHECAGEM" da Avaliação da incerteza do material de referência (KCl)



Usando a ferramenta 5 (diagrama de dispersão) e utilizando dados do fabricante do condutímetro, verificou-se que a medida da condutividade elétrica aumenta na medida em que se aumenta a temperatura, isso, para uma concentração de KCl constante (Figura 3.8).

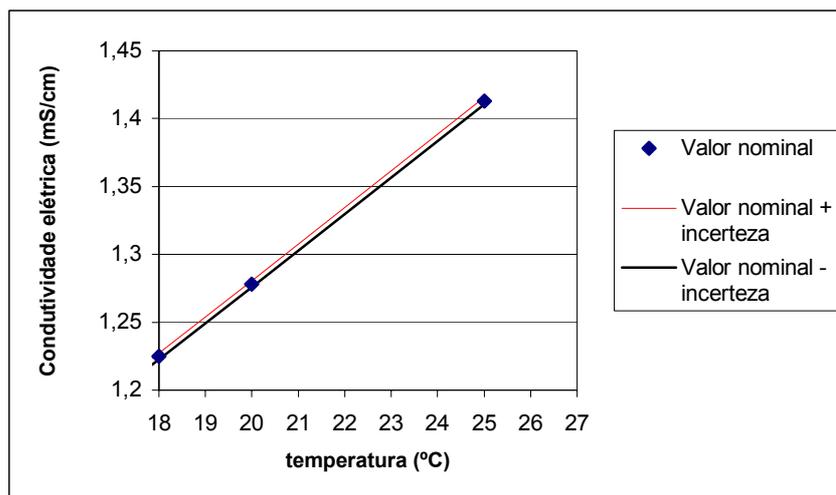


Figura 3.8 Ferramenta 5: comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura

Ainda, com a ferramenta 5, observa-se nos gráficos da Figura 3.9, construídos com base nos dados do fabricante do condutímetro estudado, a influência da preparação da solução padrão na medida da condutividade elétrica para a temperatura de 20 °C e 25 °C, que são as temperaturas importantes para este estudo.

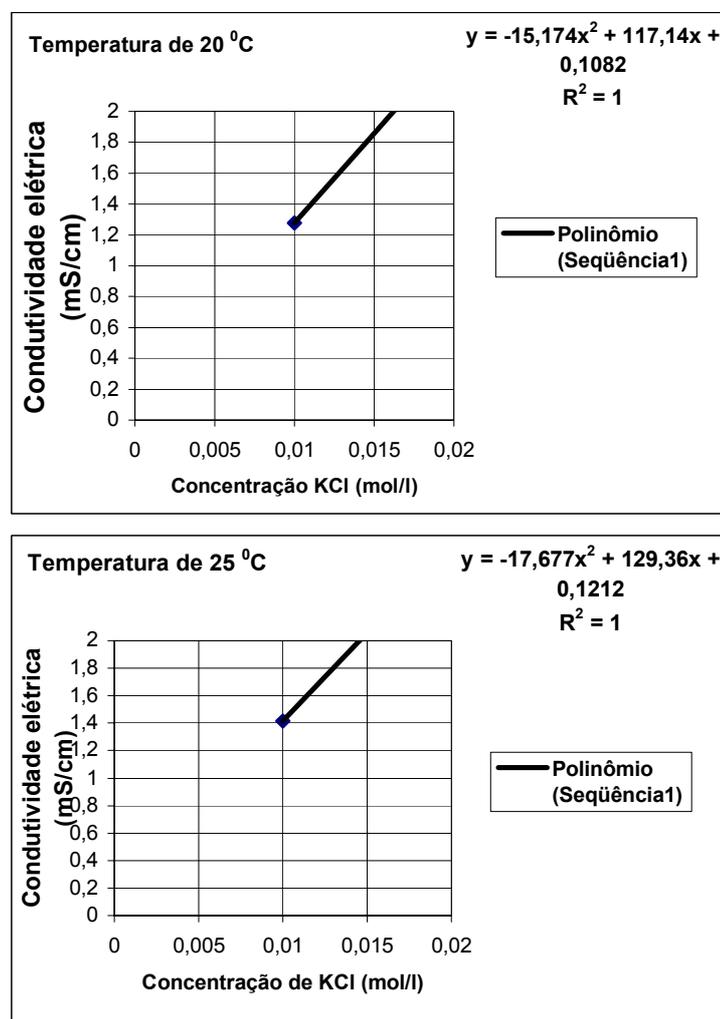


Figura 3.9 Ferramenta 5: comportamento da concentração do KCl na condutividade elétrica

Usando as equações polinomiais da Figura 3.9, obteve-se a incerteza expandida da condutividade elétrica, a partir da incerteza expandida da concentração de KCl ($U_{\text{Cond/KCl}}$):

$$U_{\text{Cond/KCl}} = 0,002337 \text{ mS/cm para temperatura de } 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$U_{\text{Cond/KCl}} = 0,002580 \text{ mS/cm para temperatura de } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Logo, verificou-se que as incertezas calculadas são menores que a incerteza alvo estabelecida previamente, isto é:

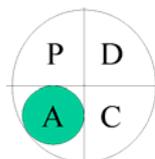
$$\text{Para } 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow U_{\text{Cond/KCl}} = \mathbf{0,0023 \text{ mS/cm}} < \mathbf{\text{Incerteza alvo} = 0,0050 \text{ mS/cm}}$$

$$\text{Para } 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow U_{\text{Cond/KCl}} = \mathbf{0,0026 \text{ mS/cm}} < \mathbf{\text{Incerteza alvo} = 0,0050 \text{ mS/cm}}$$

Para este estudo, a medida nominal da condutividade da solução padrão de concentração de 0,01 mol/l de KCl para a temperatura de 20 °C vale 1,278 mS/cm. Assim, $U_{\text{Cond/KCl}} = 0,002337 \text{ mS/cm}$ influencia como uma fonte de incerteza expandida ao valor dessa condutividade. Já para a temperatura de 25 °C a medida nominal da condutividade vale 1,413 mS/cm. Assim, $U_{\text{Cond/KCl}} = 0,002580 \text{ mS/cm}$ influencia como uma fonte de incerteza expandida ao valor dessa condutividade.

Esses dados serão utilizados como estimativa do cálculo da incerteza do ensaio de condutividade elétrica do álcool combustível.

3.2.4 "Ação" da Avaliação da incerteza do material de referência (KCl)



Como a incerteza determinada é menor do que a incerteza alvo, não houve necessidade de melhorar a incerteza do padrão.

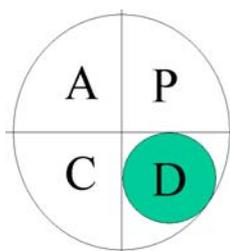
As informações para melhoria contínua foram sistematizadas (Tabela 3.5) a partir do que foi verificado e levantado na realização dos ensaios no laboratório-teste.

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES	
RECOMENDAÇÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA	
Itens verificados	Observações
1) Controlar a temperatura do ensaio em ± 3 °C	Para medições fora da faixa de ± 3 °C obtêm-se medições dispersas e muito longe do seu alvo, prejudicando o seu controle e obviamente sua incerteza associada.
2) Elaborar Plano de calibração periódica dos instrumentos de medição envolvidos	Para se ter controle das medidas é necessário ter um plano de calibração periódica de todos os instrumentos de medição.
3) Fazer Calibração dos instrumentos de medição envolvidos	
4) Na compra de novos instrumentos de medição exigir certificado de calibração ou calibrá-los	

Tabela 3.5 – Ferramenta 3: Lista de verificação para melhoria contínua

Após a obtenção destas informações, continua-se rodando o PDCA do primeiro ciclo para a avaliação da condutividade elétrica do álcool combustível.

3.3 "Execução" da sistemática proposta (Primeiro Ciclo)



De posse da incerteza da solução padrão, reiniciou-se o processo interrompido na página 35. A seguir, passou-se a especificação do mensurando, identificação e análise das fontes de incerteza, a quantificação das componentes da incerteza, cálculo da incerteza combinada, e, finalmente, o estabelecimento da incerteza expandida calculada, conforme se segue adiante.

3.3.1 Especificação do mensurando

O mensurando é a condutividade elétrica do álcool combustível e está sendo considerado invariável, pois seu valor permanece constante durante o período que se está interessado no mesmo.

Ao contrário do que ocorre nos condutores metálicos, nos quais a corrente elétrica é transportada por elétrons livres, o transporte de cargas nas soluções eletrolíticas é realizado pelos íons. Todos os íons presentes na solução participam dessa condução e por essa razão, pode-se dizer que a condutividade fornece uma informação global [32].

A maioria dos ácidos, bases, sais orgânicos e o próprio álcool são bons condutores de corrente elétrica. Já substâncias orgânicas como benzina, gasolina e açúcares, que não se dissociam em solução, não são bons condutores [32].

A temperatura de referência deste ensaio foi de 25 °C, por ser a temperatura mais próxima da temperatura ambiente e não haver necessidades de ajuste externo do aparelho durante as medições.

3.3.2 Identificação e análise das fontes de incerteza

A2.1 – Padrão do KCl em 25 °C

Conforme calculado no planejamento deste ciclo, se tem a incerteza expandida da condutividade elétrica proveniente da concentração da solução padrão de KCl de $U_{\text{Cond/KCl}} = \pm 0,002580 \text{ mS/cm}$ para a temperatura de 25 °C. Portanto, quando

se for analisar o próximo item, já se tem esta contribuição quantificada.

A2.2 – Ambiente de trabalho

A influência significativa das condições ambientais pode ser resumida na influência da temperatura ambiente, que foi estimada em $(25 \pm 3) ^\circ\text{C}$. Para essa temperatura, a indicação varia $\pm 0,002 \text{ mS/cm} / ^\circ\text{C}$, de acordo com o fabricante.

A2.3 – Instrumento de medição

Aqui está a maior quantidade de fontes de incerteza. Neste estudo, o instrumento de medição é o Condutímetro. E as fontes de incerteza significativas são a da Calibração, resolução, erro máximo e a repetitividade de medição obtidas por análises estatísticas.

A2.4 – Amostra de álcool combustível

Esta fonte de incerteza poderia ser originada, principalmente, de alguma espécie de contaminação. Neste estudo, está sendo considerado que estão sendo seguidos rigorosamente todos os procedimentos estabelecidos, não permitindo qualquer espécie de contaminação. Desta forma, essa fonte de incerteza pode ser descartada.

A2.5 – Operador

Esta fonte de incerteza também foi descartada, tendo em vista que foi admitido que o operador tenha conhecimento, habilidade, atitude, limitações e procedimentos que não provoquem incertezas significativas no cálculo.

Utilizando a ferramenta 2, sistematizaram-se todas as fontes de incerteza da medição da condutividade elétrica do álcool combustível (Figura 3.10).

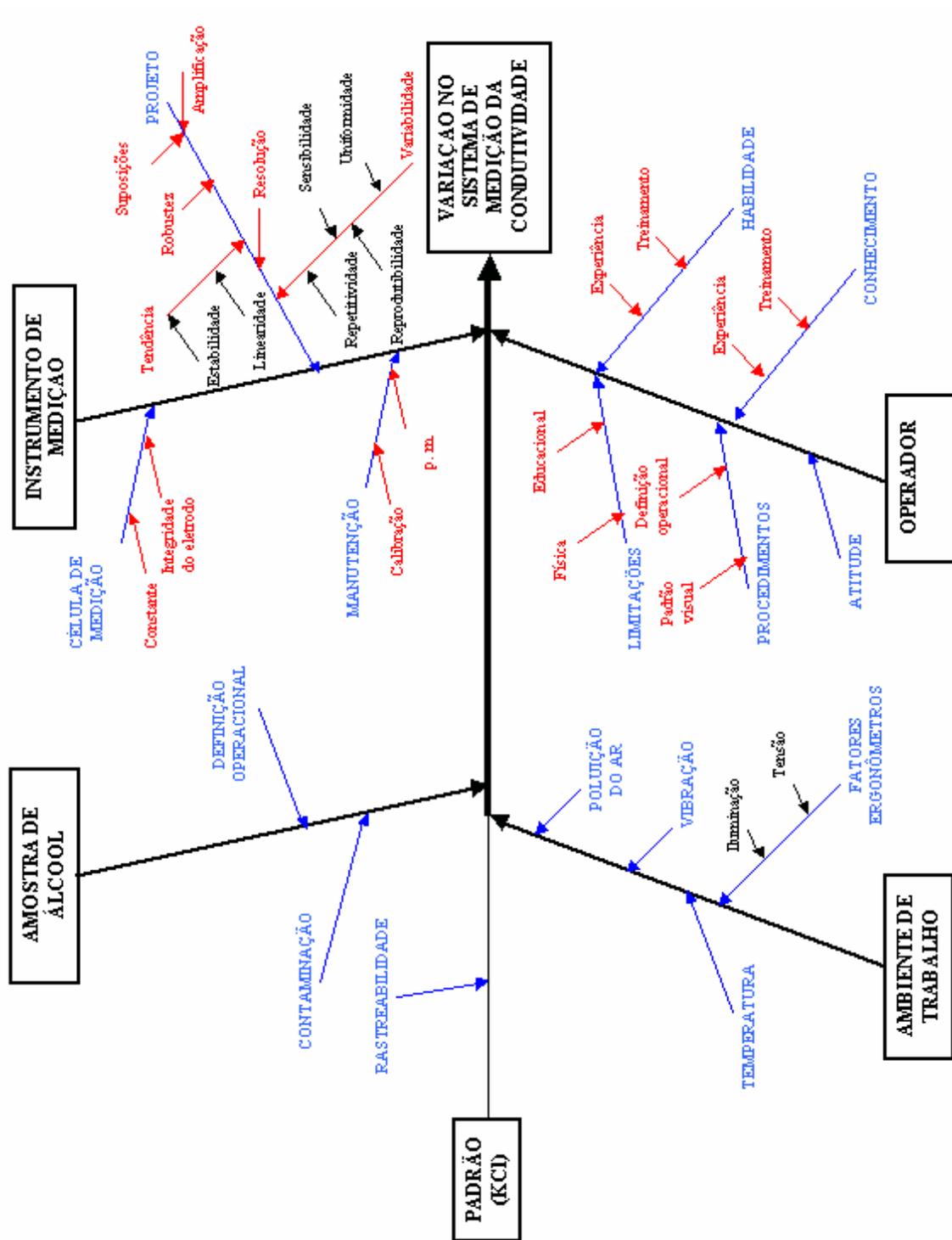


Figura 3.10 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito para a medição da condutividade

3.3.4 Quantificação das componentes de incerteza

Nesta etapa, somente as fontes de incertezas significativas identificadas anteriormente serão quantificadas. Para facilitar a análise, utilizou-se a ferramenta 2 para montar um diagrama mais simplificado (Figura 3.11).

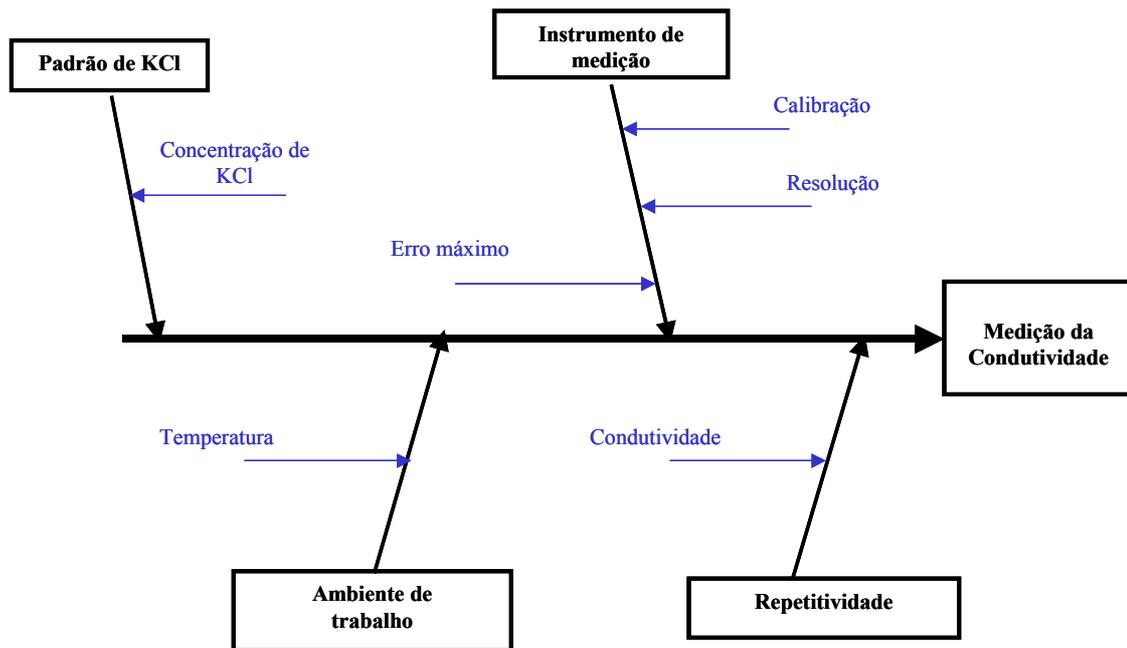


Figura 3.11 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito simplificado para a medição da condutividade elétrica

A2.1 – Repetitividade (u_{rep})

Para avaliar a repetitividade, foi medida a mesma amostra 18 vezes, obtendo-se um desvio padrão de 0,0338 mS/cm e considerando que a amostra não varia suas propriedades, para medições feitas com uma única leitura do instrumento (divisor 1 da expressão abaixo), Logo:

$$u_{\text{rep}} = \frac{0,0338}{\sqrt{1}} = 0,0338 \text{ mS/cm}$$

A2.2 – Padrão do KCl em 25 °C ($u_{\text{Cond/KCl}}$)

Conforme já calculado, tem-se a incerteza expandida da condutividade elétrica proveniente da concentração da solução padrão de KCl para a temperatura de 25 °C, como: $U_{\text{Cond/KCl}} = \pm 0,002580 \text{ mS/cm}$. Assim, transformando em incerteza padrão ($u_{\text{Cond/KCl}}$), considerando fator de abrangência $k=2$, tem-se:

$$u_{\text{Cond/KCl}} = \frac{0,002580}{2} = 0,00129 \text{ mS/cm}$$

A2.3 – Temperatura (u_{temp})

A influência da temperatura ambiente foi estimada de acordo com o fabricante. A indicação varia $\pm 0,002 \text{ mS/cm} / ^\circ\text{C}$. A temperatura ambiente foi estimada em $(25 \pm 3) ^\circ\text{C}$. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{\text{temp}} = \frac{3 * 0,002}{\sqrt{3}} = 0,00346 \text{ mS/cm}$$

A2.4 – Instrumento de medição

Como, infelizmente, o instrumento utilizado no experimento não estava calibrado, utilizou-se como quantificação desta incerteza apenas a resolução e o erro máximo fornecido pelo fabricante.

1) Resolução (u_r)

A resolução do condutímetro utilizada na medição foi de $0,0001 \text{ mS/cm}$. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_r = \frac{0,0001}{2\sqrt{3}} = 0,000029 \text{ mS/cm}$$

2) Erro máximo (u_e)

O erro máximo apresentado pelo fabricante do instrumento está em $\pm 1,5\%$ do final de escala (0 – 2) mS/cm. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_e = \frac{0,015 * 2}{\sqrt{3}} = 0,0173 \text{ mS/cm}$$

Todas as incertezas para a medição da condutividade elétrica estão resumidas conforme Tabela 3.6.

Descrição		Incerteza padrão U (X)
(u_{rep})	repetitividade	0,033800 mS/cm
($u_{cond/KCl}$)	Padrão de calibração KCl a 25 °C	0,001290 mS/cm
(u_t)	Temperatura	0,003460 mS/cm
(u_r)	Resolução	0,000029 mS/cm
(u_e)	Erro máximo	0,017300 mS/cm

Tabela 3.6 Resumo das incertezas da medição da condutividade

3.3.5 Cálculo da incerteza padrão combinada (u_c)

A partir da Tabela 3.6, calculou-se a incerteza padrão combinada, como:

$$u_c (cond) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{Cond / KCl})^2 + (u_t)^2 + (u_r)^2 + (u_e)^2}$$

$$u_c (cond) = \sqrt{(0,033800)^2 + (0,001290)^2 + (0,003460)^2 + (0,000029)^2 + (0,017300)^2}$$

$$u_c (cond) = \sqrt{((0,00114) + (0,00000166) + (0,0000119) + (0,000000000841) + (0,000299))}$$

$$u_c (cond) = 0,038 \text{ mS/cm}$$

As contribuições podem ser comparadas utilizando a ferramenta 4 (Figura 3.12).

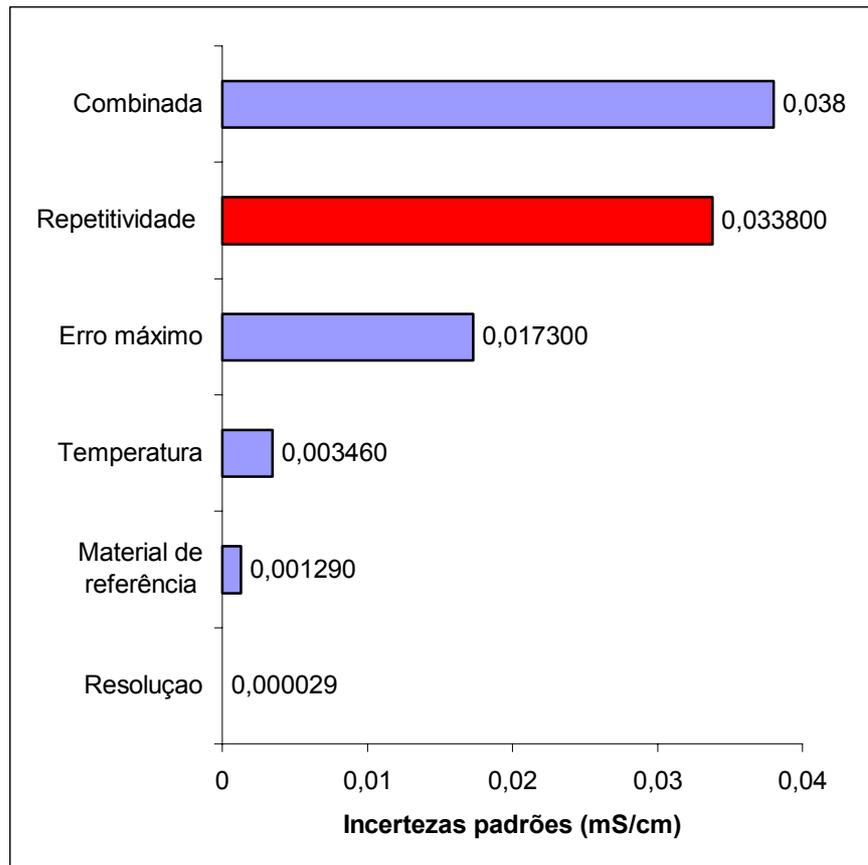


Figura 3.12 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na medição da condutividade elétrica

Demonstrou-se no gráfico da Figura 3.12, as fontes de incertezas da medida da condutividade e, destacado em vermelho, a fonte de incerteza (repetitividade), que representa a maior contribuição na incerteza combinada total. Portanto, para se melhorar a incerteza da condutividade elétrica do álcool combustível na temperatura de 25 °C, nas condições deste estudo, é só diminuí-la e se terá uma maior redução no resultado final da incerteza do ensaio.

3.3.6 Cálculo da incerteza expandida (U_{cond})

A incerteza expandida da medida da condutividade elétrica é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência 2, para grau de confiança 95,4%. Então:

$$U_{\text{cond}} = 0,038 * 2$$

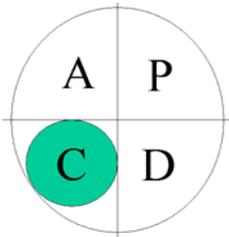
$$U_{\text{cond}} = 0,076 \text{ mS/cm}$$

Assim, o resultado de medição da condutividade elétrica do álcool será:

$$RMCond = X \pm 0,076 \text{ mS/cm}$$

Onde: X é o valor medido da condutividade elétrica do álcool

3.4 "Checagem" da Sistemática proposta (Primeiro Ciclo)



Dando prosseguimento a Sistemática proposta, vale lembrar, que durante o item "Checagem" foi seguido todo o procedimento adotado pelo laboratório de análises para poder rodar o PDCA e verificar possíveis melhorias no último item "Ação".

Comparando-se a incerteza determinada: **0,076** mS/cm com a incerteza alvo: **0,05** mS/cm, constatou-se que a incerteza determinada é um pouco maior do que a incerteza alvo. Assim, tem-se duas situações: Ou se altera a incerteza alvo para 0,10 mS/cm (1/5 da tolerância do processo [54]) ou melhora a repetitividade, aumentando o número de medições.

Logo, passou-se agora a fazer a validação do balanço de incerteza e do processo de ensaio através da aplicação da carta de controle e a possível correlação da condutividade com a temperatura utilizando a Ferramenta 3 (Tabela 3.7).

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES		
QUESTÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA		
Itens verificados	OK ou ??	Observações
Diário de bordo	OK	
Carta de controle	OK	
Correlação (diagrama de dispersão)	OK	

Tabela 3.7 Ferramenta 3: Lista de verificação

Para fazer a “Checagem” foi montado um experimento (Figura 3.1) no qual se preparou uma solução padrão de Cloreto de Potássio para ser feita a verificação do comportamento do instrumento de medição. Tomou-se o cuidado de que estas medições estivessem na mesma escala de medições da condutividade elétrica do álcool combustível.

Durante todo o ensaio utilizou-se, a princípio, um termômetro analógico (utilizado normalmente pelo laboratorista) e em seguida um termômetro digital.

O experimento foi conduzido em duas etapas: 1) Ajuste inicial. Este ajuste foi feito para se calcular a média das medições e corrigir a tendência (Tabelas 3.8 e 3.9). 2) Verificação da estabilidade de medição com o tempo, realizando o experimento nas seguintes medições: dos pontos 1 ao 5 a temperatura de ajuste no aparelho foi fixada em 25 °C e dos pontos 6 ao 26 a temperatura de ajuste no aparelho foi fixada em 26 °C, pelo fato da temperatura ambiente está em torno de 26 °C (Tabela 3.10).

AJUSTE INICIAL							
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C)		Valor (mS/cm)	Comentários
				Amostra álcool	Fixada aparelho		
1	07.03.03	10:40	Wlm	25,0	25,0	1,413	Aquecimento de 15 min do aparelho
2	07.03.03	10:45	Wlm	25,0	25,0	1,415	Dificuldade de leitura da temperatura da amostra
3	07.03.03	10:50	Wlm	25,0	25,0	1,416	Dificuldade de leitura da temperatura da amostra
4	07.03.03	10:55	Wlm	25,0	25,0	1,417	Dificuldade de leitura da temperatura da amostra
5	07.03.03	11:00	Wlm	25,0	25,0	1,419	
6	07.03.03	11:05	Wlm	25,0	25,0	1,420	
7	07.03.03	11:10	Wlm	25,0	25,0	1,421	
8	07.03.03	11:15	Wlm	25,0	25,0	1,422	
9	07.03.03	11:20	Wlm	25,0	25,0	1,424	
10	07.03.03	11:25	Wlm	25,0	25,0	1,426	
\bar{x}	07.03.03	11:30	Wlm	25,0	25,0	1,419	Média para a correção

Tabela 3.8 (Ajuste inicial utilizando termômetro analógico)

AJUSTE INICIAL							
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C)		Valor (mS/cm)	Comentários
				Amostra álcool	Fixada aparelho		
1	10.03.03	14:23	Wlm	25,6	26,0	1,413	Aquecimento de 15 min do aparelho
2	10.03.03	14:28	Wlm	25,9	26,0	1,415	Não há mais dific. de leitur. da temper. amostra
3	10.03.03	14:33	Wlm	25,9	26,0	1,416	
4	10.03.03	14:38	Wlm	25,9	26,0	1,417	
5	10.03.03	14:43	Wlm	25,9	26,0	1,418	
6	10.03.03	14:48	Wlm	26,0	26,0	1,419	
7	10.03.03	14:53	Wlm	26,0	26,0	1,420	
8	10.03.03	14:58	Wlm	26,1	26,0	1,421	
9	10.03.03	15:03	Wlm	26,1	26,0	1,422	
10	10.03.03	15:08	Wlm	26,2	26,0	1,423	
\bar{x}	10.03.03	15:10	Wlm	26,1	26,0	1,418	Média para a correção

Tabela 3.9 (Ajuste inicial utilizando termômetro digital)

DIÁRIO DE BORDO							
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C)		Valor (mS/cm)	Comentários
				Amostra álcool	Fixada aparelho		
1	07.03.03	11:30	Wlm	25,0	25,0	1,419	Valor da média do ajuste inic. (term. analógico)
2	07.03.03	16:38	Wlm	19,9	25,0	1,298	Funcionário deixou ar condicionado ligado
3	07.03.03	16:55	Wlm	20,0	25,0	1,307	Funcionário deixou ar condicionado ligado
4	10.03.03	10:13	Wlm	25,0	25,0	1,413	Início da medição sem aquecimento do aparelho
5	10.03.03	10:28	Wlm	25,0	25,0	1,414	Após aquecimento do aparelho (15 min.)
6	10.03.03	15:12	Wlm	26,1	26,0	1,418	Valor da média do ajuste inicial (term. digital)
7	10.03.03	15:30	Wlm	26,2	26,0	1,421	
8	10.03.03	15:45	Wlm	26,2	26,0	1,422	
9	10.03.03	16:00	Wlm	26,1	26,0	1,421	
10	10.03.03	16:15	Wlm	25,9	26,0	1,418	
11	10.03.03	16:30	Wlm	25,9	26,0	1,417	
12	10.03.03	16:40	Wlm	25,8	26,0	1,415	
13	10.03.03	16:50	Wlm	25,7	26,0	1,413	
14	11.03.03	08:36	Wlm	26,4	26,0	1,418	Início da medição sem aquecimento do aparelho
15	11.03.03	08:48	Wlm	26,6	26,0	1,418	Após aquecimento do aparelho (15 min.)
16	11.03.03	09:03	Wlm	26,6	26,0	1,405	
17	11.03.03	09:18	Wlm	26,7	26,0	1,403	Neste ponto temp. aumentou e condut. diminuiu
18	11.03.03	09:33	Wlm	26,7	26,0	1,401	
19	11.03.03	09:48	Wlm	26,6	26,0	1,399	
20	11.03.03	10:03	Wlm	26,5	26,0	1,397	
21	11.03.03	15:27	Wlm	27,1	26,0	1,404	Reinício após 15 min. aquecimento
22	11.03.03	15:42	Wlm	27,2	26,0	1,408	
23	11.03.03	15:57	Wlm	27,4	26,0	1,412	
24	11.03.03	16:12	Wlm	27,5	26,0	1,415	
25	11.03.03	16:22	Wlm	27,6	26,0	1,418	
26	11.03.03	16:32	Wlm	27,7	26,0	1,420	

Tabela 3.10 (Diário de bordo para verificação do instrumento)

Com os dados obtidos experimentalmente no diário de bordo para verificação do instrumento, construíram-se as cartas de controle (indivíduos e amplitude móvel), também, em duas etapas: 1) Considerando todos os pontos do diário de bordo (Figuras 3.13 e 3.14). 2) Desconsiderando pontos bem distantes do alvo de medição, ou seja, eliminaram-se os pontos que foram medidos em condições atípicas de uso, obtendo-se uma carta de controle depurada (Figuras 3.15 e 3.16).

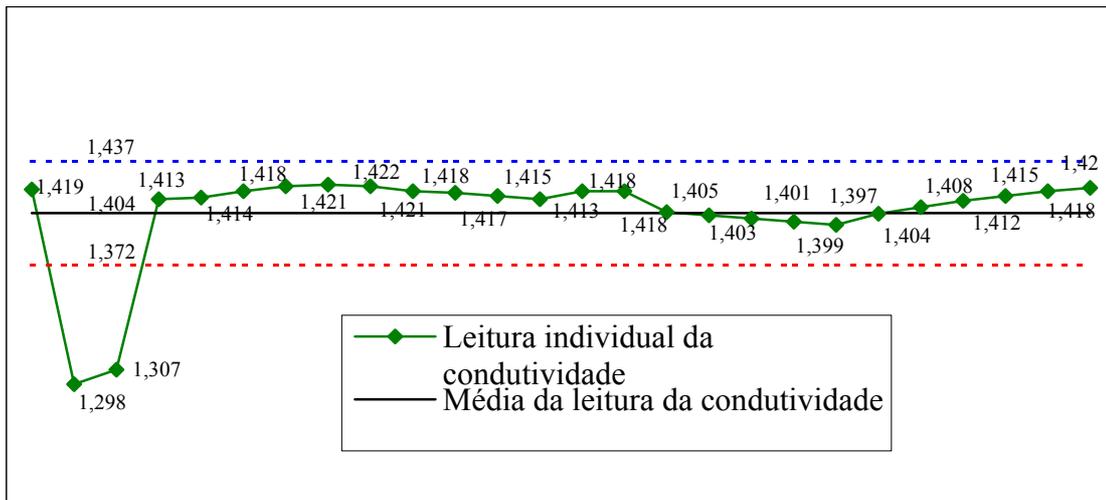


Figura 3.13 Ferramenta 6: Carta de controle individual considerando todos os pontos medidos correspondente aos valores da Tabela 3.10

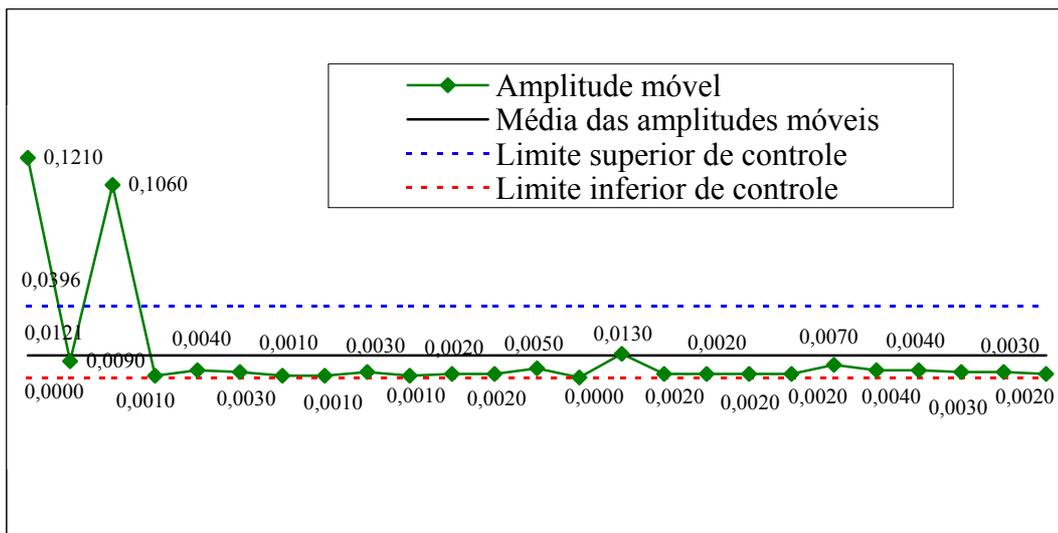


Figura 3.14 Ferramenta 6: Carta de controle amplitude móvel considerando todos os pontos medidos correspondente aos valores da Tabela 3.10

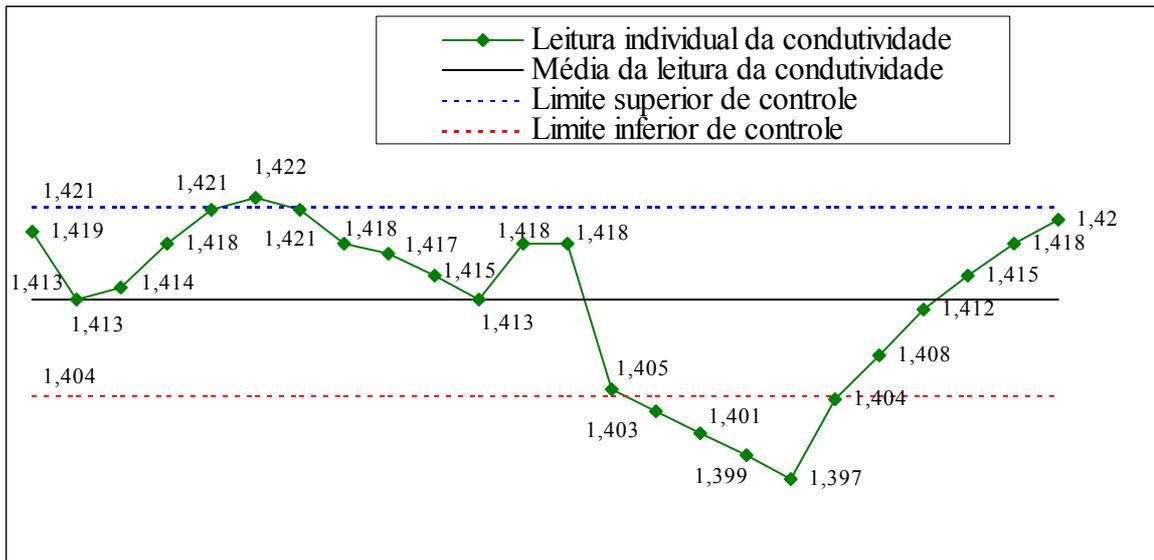


Figura 3.15 Ferramenta 6: Carta de controle individual desconsiderando pontos distantes do alvo da medição correspondente aos valores da Tabela 3.10

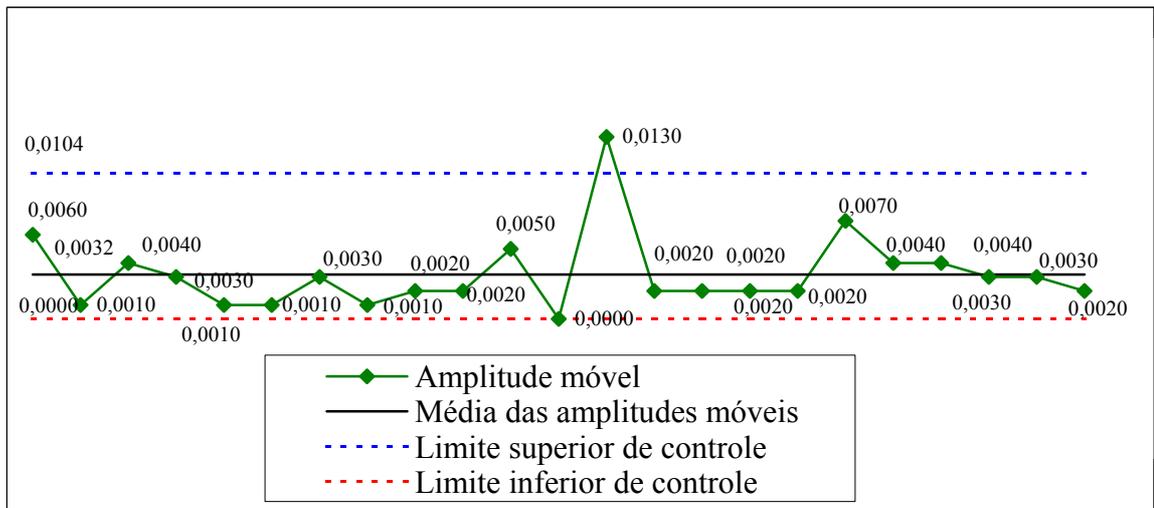


Figura 3.16 Ferramenta 6: Carta de controle amplitude móvel desconsiderando pontos distantes do alvo da medição correspondente aos valores da Tabela 3.10

Após a exposição das cartas de controle das figuras 3.13 a 3.16 e comparando-se com o escrito no capítulo 2 (Item 2.3.7), verifica-se que o processo está fora de controle.

Na carta de controle observa-se a superposição de uma tendência variável no tempo, em forma cíclica, mas uma variação aleatória pura. O desvio padrão desta variação pode ser estimado como:

$$\sigma_e = \frac{\bar{R}}{d_2} = \frac{\bar{R}}{1,128} = 0,003 \text{ mS/cm}$$

Essa componente aleatória é bem menor à estimada no balanço de incerteza como repetitividade (tipo A). Assim, pode-se supor que a variação da tendência já esteja presente durante o levantamento de dados anteriores, comprometendo a condição de repetitividade. É necessário então:

- 1) Descobrir e eliminar a causa da variação de tendência
- 2) Diminuir a componente de repetitividade no balanço de incerteza.

Embora a temperatura aparecesse como uma influência pouco significativa na incerteza, suspeitou-se que a falta de um controle mais estreito de temperatura podia ser a causa das variações observadas.

Para confirmar ou descartar essa hipótese, traçaram-se os diagramas de dispersão: condutividade x temperatura (Figura 3.17), condutividade x tempo (Figura 3.18) e temperatura x tempo (Figura 3.19) para se verificar alguma possível correlação. Tomou-se o cuidado de se trabalhar apenas com os pontos de 6 a 26, por se considerar a temperatura fixa do instrumento de medição em 26 °C.

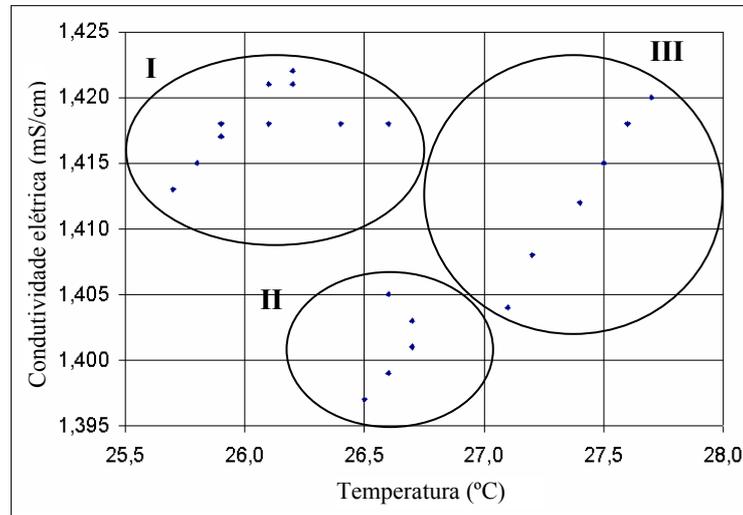


Figura 3.17 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão condutividade x temperatura

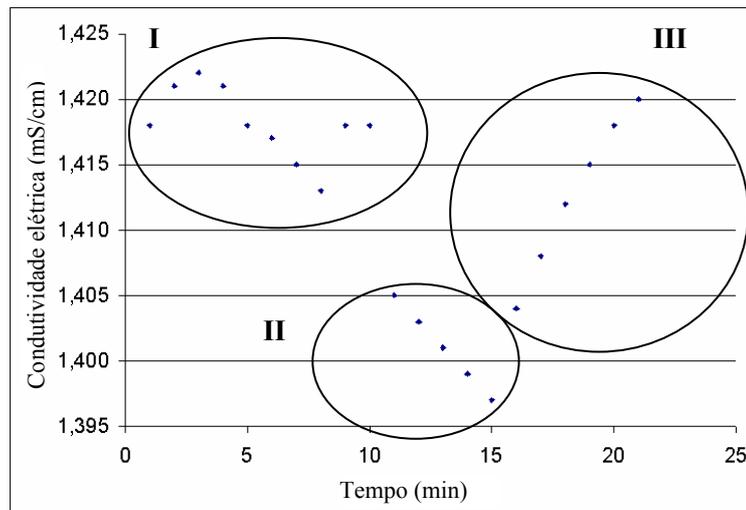


Figura 3.18 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão condutividade x tempo

Nota: I, II e III → Intervalos

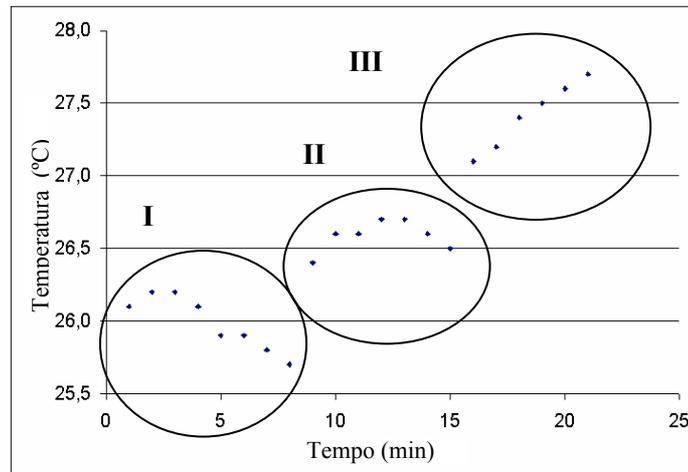
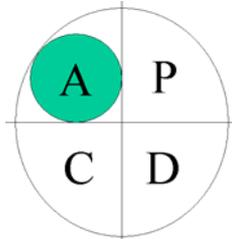


Figura 3.19 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão temperatura x tempo

Em todas os diagramas podem-se observar três agrupamentos diferenciados de dados, que correspondem a três intervalos seqüenciados na escala de tempo. Dentro destes agrupamentos a condutividade mostra uma possível correlação com a temperatura da amostra. A variação da tendência média entre agrupamentos se deve a uma causa ainda não identificada.

Conforme verificado nos gráficos anteriores, viu-se que não existe uma correlação direta da condutividade com a temperatura. Apesar disso, tampouco se pode afirmar que a condutividade seja independente da temperatura e do instante em que foram realizadas as medições. Observa-se que nas figuras 3.17 a 3.19 que os três intervalos aparecem claramente diferenciados. Em todos eles, a temperatura parece ser um fator de relevância, mostrando correlação positiva. Esses intervalos estão diferenciados no tempo, como se o instrumento tivesse apresentando mudanças na sua regulação. Assim, faz-se necessário procurar uma causa de variação não conhecida. O que aconteceu neste experimento pode ser explicado na seguinte afirmação: "Efeitos que variam sistematicamente de amplitude durante uma série de análises, causadas, por exemplo, por controle inadequado das condições experimentais, dando origem a erros sistemáticos que não são constantes" [17].

3.5 "Ação" da Sistemática proposta (Primeiro Ciclo)



A partir das constatações feitas na fase anterior, identificou-se a necessidade de reavaliar a incerteza nas condições melhoradas de ensaio.

As informações para melhoria contínua foram sistematizadas (Tabela 3.11) a partir dos dados da secção anterior. Alguns itens estão comentados em seguida.

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES	
RECOMENDAÇÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA	
Itens verificados	Observações
1) Termômetro de resolução 0,1 °C	Embora não estivesse disponível no laboratório foi adquirido como emprestado.
2) Fixação do valor da temperatura no aparelho.	No experimento, foi fixado conforme solicitação do laboratorista.
3) Controlar a temperatura da amostra em $\pm 0,5$ °C (banho termostatzado)	

Tabela 3.11 Ferramenta 3: Lista de verificação para melhoria contínua

Comentários:

1) Termômetro de resolução 0,1 °C

- Durante o experimento foi constatado que o termômetro analógico utilizado normalmente pelo laboratorista não permitia uma medição adequada da temperatura, devido à resolução grosseira do termômetro de mercúrio (1 °C). Assim, adotando um termômetro digital de resolução 0,1 °C, pode-se ter uma medição de temperatura mais apropriada.

2) Fixação do valor da temperatura no instrumento de medição

- Ao realizar o ensaio não se pode ficar ajustando a temperatura no instrumento para diferentes medições, ou seja, ao iniciar as medições fixar a temperatura no instrumento em uma temperatura próxima da ambiente, ainda assim, é difícil ficar ajustando sua temperatura porque a sua escala é grosseira.

3) Controlar a temperatura da amostra em $\pm 0,5$ °C

- Durante o ensaio, permitiu-se constatar que para medições fora da faixa de $\pm 0,5$ °C obtêm-se medições muito longe do seu alvo. Portanto, faz-se necessário controlar a temperatura da amostra no laboratório.

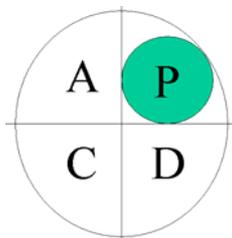
3.6 Visão da atividade de ensaio da condutividade elétrica do álcool combustível (Segundo Ciclo)

A Figura 3.20 mostra o banho termostatizado e o suporte para adaptação do béquer. Neste experimento, segue-se a mesma seqüência do experimento da Figura 3.1, a diferença é que o béquer fica fixo no suporte e na entrada do banho termostatizado, que nada mais é do que um recipiente contendo água com a temperatura controlada através de uma resistência elétrica.



Figura 3.20 Banho termostatizado e suporte para fixação do béquer

3.7 "Planejamento" da Sistemática proposta (Segundo Ciclo)



Para se fazer o "Planejamento" do segundo Ciclo utilizou-se novamente a ferramenta 3 (Tabela 3.12). Porém, fazendo uso de algumas melhorias evidenciadas no item "Ação" do primeiro ciclo.

Itens verificados	OK ou NG (*)	Observações
Incerteza alvo	OK	U = 0,05 mS/cm
Instrumento (Condutivímetro)	OK	Disponível no laboratório
Béquer de 100 ou 250 ml	OK	Disponível no laboratório
Termômetro analógico	OK	Disponível no laboratório
Termômetro digital	OK	Emprestado da Fundação Certi
Amostra de álcool combustível	OK	Foi adquirida após coleta
Portaria da ANP	OK	Foi adquirida após pesquisa
Norma NBR ISO / IEC 17025	OK	Disponível no Pós MCI
Norma ISO 14253 -1	OK	Foi adquirido após pesquisa
Catálogos e manuais do Condutivímetro	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Procedimentos de ensaio de condutividade	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Normas da Petrobrás: N-2489A, Normas ABNT: NBR 5800, 11589, 11192, NBR 10547, 14597, Norma ASTM D 1298	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Fluxograma do ensaio	OK	Foi traçado
Procedimento ISO GUM	OK	Foi providenciado
Procedimento EURACHEM	OK	Foi providenciado
Materiais de referência	OK	Conforme PDCA do PADRÃO
Banho termostatizado (20,0 ± 0,5 °C)	OK	Disponível no laboratório
Certificado de calibração do condutivímetro	NG	
(*) OK → Disponível		
(*) NG → Não Disponível		

Tabela 3.12 Ferramenta 3: Lista de verificação para orientação técnica

Aplicando as melhorias evidenciadas, e principalmente, a utilização do banho termostatizado, exigido na norma NBR 10547, tornando a diferença dos dois ciclos. Assim, analisou-se o processo de medição da condutividade elétrica do álcool combustível novamente com a ferramenta 1 (Figura 3.21), observa-se a utilização do banho termostatizado (destacado em vermelho).

Conforme já mencionado no primeiro ciclo, antes da medição da condutividade elétrica do álcool (Figura 3.21), é necessário a regulagem do condutivímetro (Figura 3.2), sendo necessário para este instrumento, tendo em vista solicitação do catálogo do fabricante.

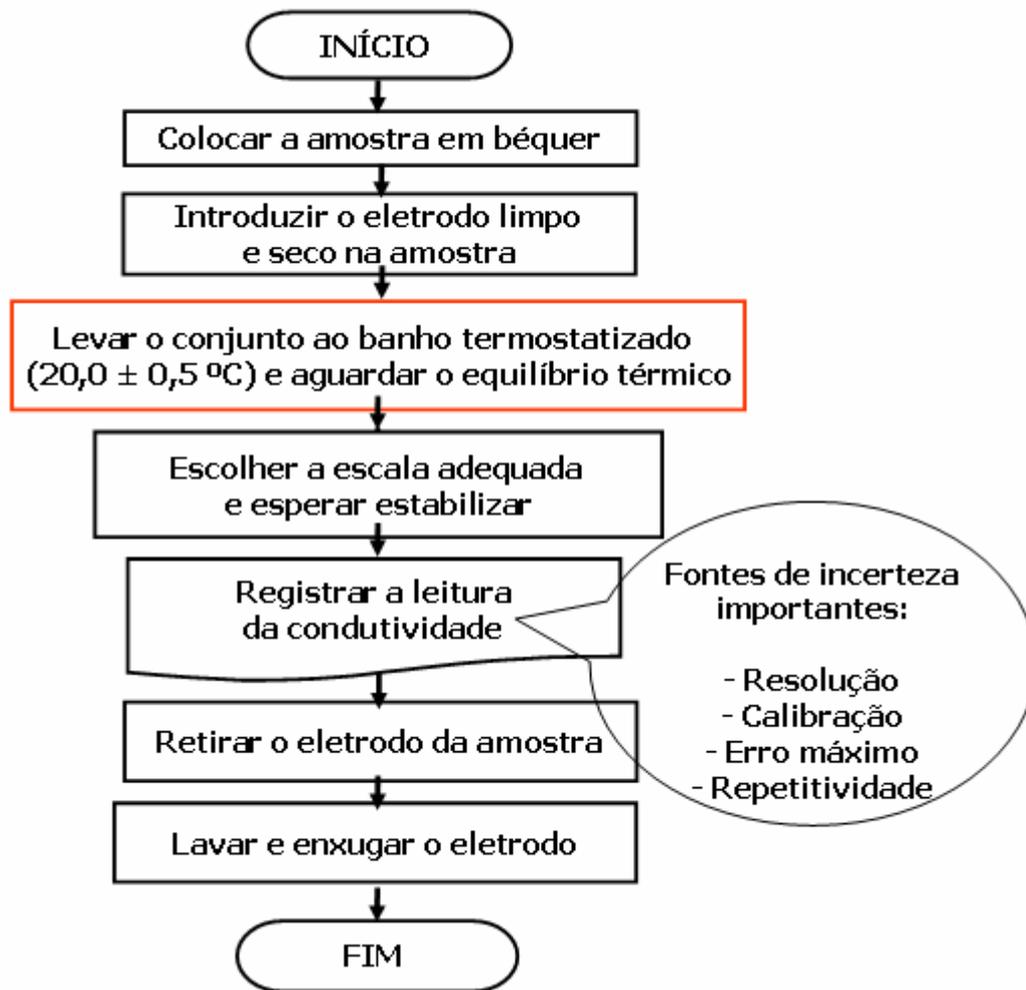
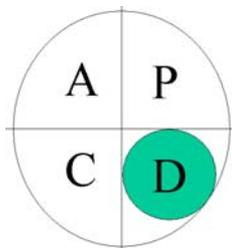


Figura 3.21 Ferramenta 1: Fluxograma 2 do ensaio de medição da condutividade elétrica

3.8 "Execução" da Sistemática proposta (Segundo Ciclo)



A diferença deste ciclo para o primeiro está no controle da temperatura da amostra através de um banho termostatzado ($20,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Desta forma, mudou-se apenas o padrão de calibração KCl e sua respectiva incerteza associada (item 3.2.3) para a temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Conforme já calculado (item 3.2.3), tem-se a incerteza expandida da condutividade elétrica proveniente da concentração da solução padrão de KCl para a temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, como: $U_{\text{Cond/KCl}} = 0,002337 \text{ mS/cm}$. Assim, transformando-a em incerteza padrão ($u_{\text{Cond/KCl}}$), considerando fator de abrangência $k=2$, tem-se:

$$u_{\text{Cond/KCl}} = \frac{0,002337}{2} = 0,00117 \text{ mS/cm}$$

Embora existiam razões para alterar as contribuições de repetitividade e temperatura, não foi feito por enquanto, por não se possuir informações objetivas dessas mudanças.

Resumindo todas as incertezas, destaca-se esta nova incerteza em negrito na Tabela 3.13. As demais incertezas são as mesmas obtidas no primeiro ciclo.

Descrição		Incerteza padrão U (X)
(u_{rep})	repetitividade	0,033800 mS/cm
($u_{\text{cond/KCl}}$)	Padrão de calibração KCl a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,001170 mS/cm
(u_t)	Temperatura	0,003460 mS/cm
(u_r)	Resolução	0,000029 mS/cm
(u_e)	Erro máximo	0,017300 mS/cm

Tabela 3.13 Resumo das incertezas da medição da condutividade (segundo ciclo)

No gráfico da Figura 3.22, verifica-se que, como a única diferença do cálculo da incerteza deste ciclo para o primeiro é o material de referência (amarelo) e como a mesma tem uma pequena influência no cálculo da incerteza total do ensaio de condutividade elétrica (fórmula do item 3.3.5). Conclui-se que a incerteza expandida deste ciclo é praticamente igual a primeiro ciclo.

Assim, o resultado de medição da condutividade elétrica do álcool será:

$$RMCond = X \pm 0,076 \text{ mS/cm}$$

Onde: X é o valor medido da condutividade elétrica do álcool

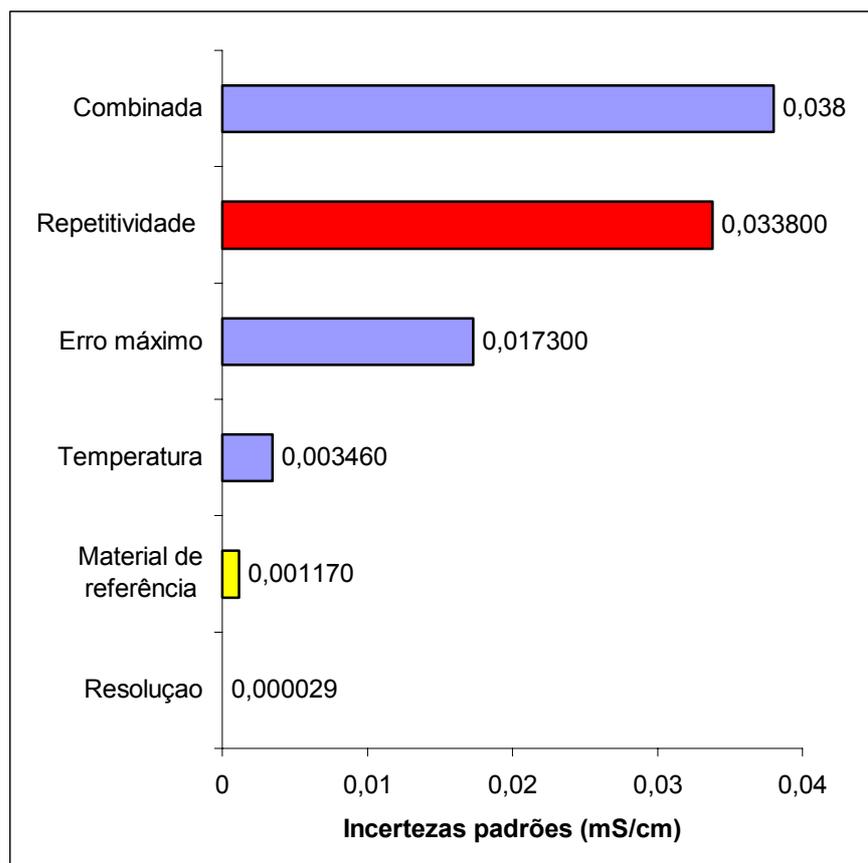
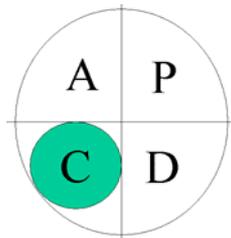


Figura 3.22 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na medição da condutividade elétrica – segundo ciclo

O motivo disto ter acontecido é explicado da seguinte forma: Nos dois ciclos, para se fazer o cálculo de incerteza considerou-se que as temperaturas do padrão, 25 °C e 20 °C, não variaram durante a preparação da solução. Ou seja, a variação foi mínima, de tal forma que isto não influenciou no resultado final desta preparação.

3.9 “Checagem” da Sistemática proposta (Segundo Ciclo)



Dando prosseguimento a aplicação da sistemática proposta, vale lembrar, que neste segundo ciclo, foi seguido, principalmente, a norma NBR 10547 [35], além dos cuidados do procedimento do laboratório de análises e ainda utilizando algumas melhorias mencionadas. Já as melhorias que não foram adotadas neste ciclo, por qualquer inviabilidade poderão ser adotadas em um terceiro ou mais ciclos e assim sucessivamente.

Logo, passou-se agora a fazer a validação do balanço de incerteza e do processo de ensaio através da aplicação da carta de controle e a possível correlação da condutividade com a temperatura utilizando a ferramenta 3 (Tabela 3.14).

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES		
QUESTÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA		
Itens verificados	OK ou ??	Observações
Diário de bordo	OK	
Carta de controle	OK	
Correlação (diagrama de dispersão)	OK	

Tabela 3.14 Ferramenta 3: Lista de verificação

Para se fazer a “Checagem” foi montado um experimento (Figura 3.20), no qual se preparou uma solução padrão de Cloreto de Potássio para ser feita a verificação do comportamento do processo de medição. Tomou-se o cuidado de

que estas medições estivessem na mesma escala de medições da condutividade elétrica do álcool combustível. Para este experimento, foi necessário utilizar um suporte para fixação do béquer no banho termostaticado.

O experimento foi conduzido da mesma forma do primeiro ciclo, ou seja, em duas etapas: 1) ajuste inicial, para se calcular a média das medições e corrigir variações iniciais (Tabela 3.15) e 2) verificação da estabilidade de medição com o tempo (Tabela 3.16).

AJUSTE INICIAL							
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C)		Valor (mS/cm)	Comentários
				Padrão KCl	Fixado aparelho		
1	22.05.03	11:10	wlm	20,0	20	1,278	Aquecimento de 15 min. do aparelho
2	22.05.03	11:15	wlm	20,1	20	1,280	
3	22.05.03	11:20	wlm	20,1	20	1,280	
4	22.05.03	11:25	wlm	20,0	20	1,279	
5	22.05.03	11:30	wlm	20,0	20	1,279	
6	22.05.03	11:35	wlm	20,0	20	1,278	
7	22.05.03	11:40	wlm	20,0	20	1,279	
8	22.05.03	11:45	wlm	20,0	20	1,279	
9	22.05.03	11:50	wlm	20,0	20	1,279	
10	22.05.03	11:55	wlm	20,1	20	1,280	
\bar{x}	22.05.03	11:57	wlm	20,0	20	1,279	Média para a correção

Tabela 3.15 (Ajuste inicial utilizando termômetro digital)

DIÁRIO DE BORDO							
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C)		Valor (mS/cm)	Comentários
				Padrão KCl	Fixado aparelho		
1	22.05.03	12:00	wlm	20,0	20	1,279	Valor da média do ajuste inicial (term. digital)
2	22.05.03	12:05	wlm	20,0	20	1,279	
3	22.05.03	12:10	wlm	20,0	20	1,280	
4	22.05.03	12:15	wlm	20,0	20	1,280	
5	22.05.03	12:20	wlm	20,0	20	1,280	
6	22.05.03	12:25	wlm	20,0	20	1,279	
7	22.05.03	12:30	wlm	20,0	20	1,279	
8	22.05.03	12:35	wlm	20,0	20	1,278	
9	22.05.03	12:40	wlm	20,0	20	1,280	
10	22.05.03	12:45	wlm	20,1	20	1,281	
11	22.05.03	12:50	wlm	20,0	20	1,278	
12	22.05.03	12:55	wlm	20,0	20	1,280	
13	22.05.03	13:00	wlm	20,0	20	1,279	
14	22.05.03	13:05	wlm	20,0	20	1,278	
15	22.05.03	13:10	wlm	20,0	20	1,278	
16	22.05.03	13:15	wlm	20,0	20	1,279	
17	22.05.03	13:20	wlm	20,0	20	1,278	
18	22.05.03	13:25	wlm	20,0	20	1,279	
19	22.05.03	13:30	wlm	20,1	20	1,280	
20	22.05.03	13:35	wlm	20,1	20	1,280	
21	22.05.03	13:40	wlm	20,0	20	1,278	

Tabela 3.16 (Diário de bordo para verificação do instrumento)

Com os dados obtidos experimentalmente no diário de bordo para verificação do instrumento, construíram-se as cartas de controle (indivíduos e amplitude móvel) (Figuras 3.23 e 3.24).

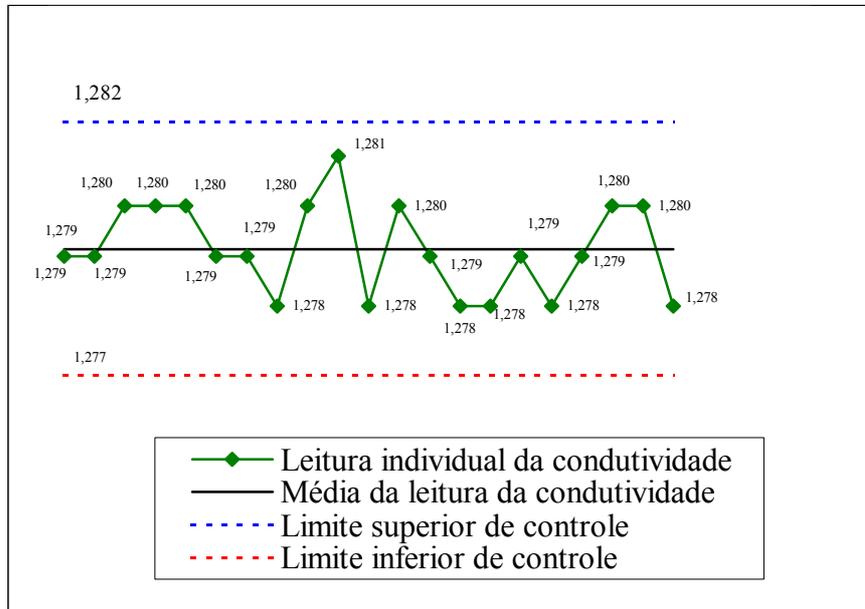


Figura 3.23 Ferramenta 6: Carta de controle individual correspondente aos valores da Tabela 3.15

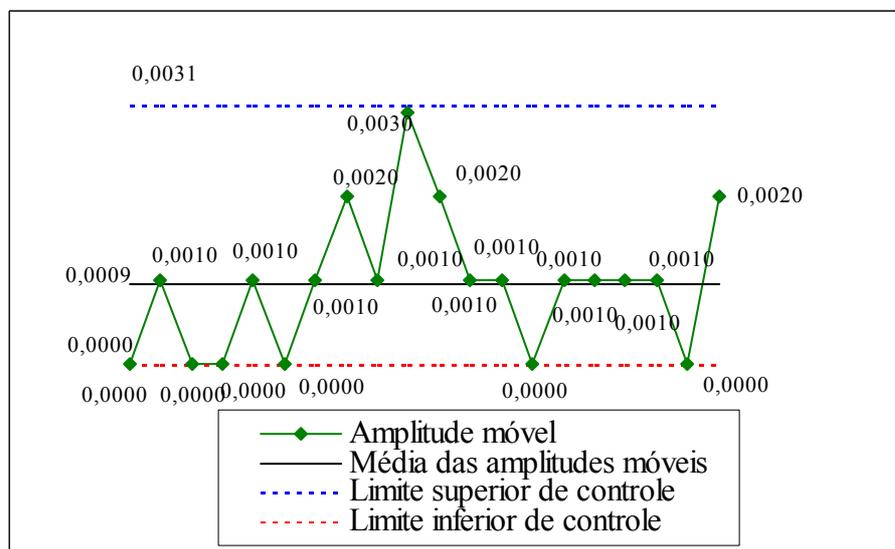


Figura 3.24 Ferramenta 6: Carta de controle amplitude móvel correspondente aos valores da Tabela 3.15

Após a exposição das cartas de controle das Figuras 3.23 a 3.24 e comparando-se com o dito no capítulo 2 (Item 2.3.7), verifica-se que o processo está sob controle. Isso significa que o processo de medição da condutividade tem-se mostrado estatisticamente estável no intervalo e que, por isso, os desvios observados podem ser caracterizados por uma única distribuição de probabilidade, que mantém sua média e seu desvio padrão significativamente constante no tempo. Assim, a carta de controle evidencia agora o erro de repetibilidade puro, não contaminado pelas variações de tendência. Os dados podem ser usados para reavaliar a contribuição “repetitividade” no balanço de incerteza:

$$\sigma_e = u_{\text{rep}} = \frac{\bar{R}}{d_2} = \frac{0,0010}{1,128} = 0,0009 \text{ mS/cm}$$

Finalizando o item “Checagem”, traçou-se o diagrama de dispersão (Ferramenta 5): condutividade x temperatura (Figura 3.25).

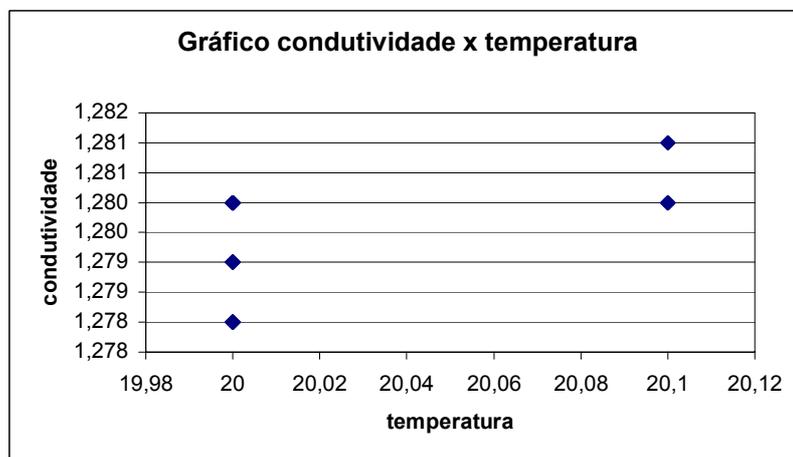


Figura 3.25 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão condutividade x temperatura

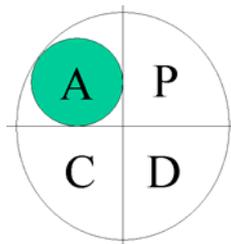
Conforme verificado no gráfico anterior, viu-se que existe uma correlação direta da condutividade com a temperatura, pois na medida que a temperatura aumenta a condutividade tende a aumentar. Assim, para uma situação de

temperatura controlada tem-se praticamente uma condutividade controlada, ou seja, pequena variação. Viabilizando o uso de um banho termostaticado, que faz justamente este trabalho de controle de temperatura, mantendo uma atmosfera propícia a realização da medição da amostra de maneira confiável.

Desta forma, também é possível reduzir a contribuição da temperatura à incerteza (de ± 3 para $\pm 0,5$ °C). Então:

$$u_{\text{temp}} = \frac{0,5 * 0,002}{\sqrt{3}} = 0,0006 \text{ mS/cm}$$

3.10 "Ação" da Sistemática proposta (Segundo Ciclo)



Estima-se que, com as modificações propostas, não será mais necessário rodar o PDCA para melhorar a incerteza de medição. Por isso, é necessário sistematizar a informação e calcular a incerteza final do processo de medição (Tabela 3.17).

Descrição		Incerteza padrão U (X)
(u_{rep})	repetitividade	0,000900 mS/cm
($u_{\text{cond/KCl}}$)	Padrão de calibração KCl a 20 °C	0,001170 mS/cm
(u_{t})	Temperatura	0,000600 mS/cm
(u_{r})	Resolução	0,000029 mS/cm
(u_{e})	Erro máximo	0,017300 mS/cm

Tabela 3.17 Resumo das incertezas da medição da condutividade (segundo ciclo re-estimado)

$$u_c(\text{cond}) = \sqrt{(u_{\text{rep}})^2 + (u_{\text{Cond/KCl}})^2 + (u_t)^2 + (u_r)^2 + (u_e)^2}$$

$$u_c(\text{cond}) = \sqrt{(0,00090)^2 + (0,00117)^2 + (0,00060)^2 + (0,000029)^2 + (0,0173)^2}$$

$$u_c(\text{cond}) = \sqrt{((0,00000081) + (0,00000137) + (0,00000036) + (0,00000000841) + (0,000299))}$$

$$u_c(\text{cond}) = 0,0174 \text{ mS/cm}$$

As contribuições podem ser comparadas utilizando a ferramenta 4 (Figura 3.26).

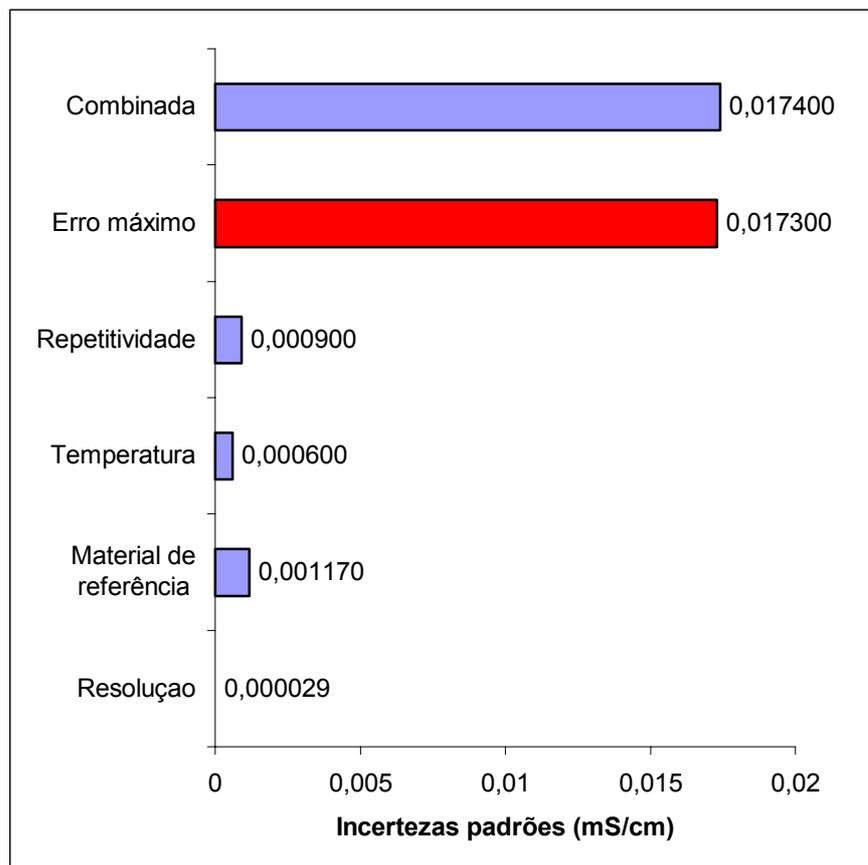


Figura 3.26 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões (re-estimadas) na medição da condutividade elétrica

A incerteza expandida da medida da condutividade elétrica é obtida pela multiplicação da incerteza relativa padrão combinada pelo fator de abrangência 2, para grau de confiança 95,4%. Então:

$$U_{\text{cond}} = 0,0174 * 2$$

$$U_{\text{cond}} = 0,035 \text{ mS/cm}$$

Assim, o resultado de medição da condutividade elétrica do álcool será:

$$RMCond = X \pm 0,035 \text{ mS/cm}$$

Onde: X é o valor medido da condutividade elétrica do álcool

Observa-se agora, que a incerteza determinada é menor do que a incerteza alvo:

$$U_{\text{cond}} = 0,035 \text{ mS/cm} < U_{\text{alvo}} = 0,050 \text{ mS/cm}$$

Então, pode-se concluir que o processo de medição está em condições de fornecer dados para avaliação de conformidade do álcool combustível.

Para continuar a melhoria seria necessário mudar o instrumento, mas isso não se justifica, com base na excelente relação de incerteza/tolerância obtida.

Algumas informações para melhoria contínua são sistematizadas na Tabela 3.18.

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES	
RECOMENDAÇÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA	
Itens verificados	Observações
1) Elaborar suporte adequado para fixação do Béquero	Para a praticidade de realização do ensaio utilizando banho termostaticado, faz-se necessário a criação de um suporte adequado para permitir que o béquer esteja fixo durante as medidas.
2) Melhorar o leiaute	Foi difícil conseguir um espaço adequado para a realização do ensaio. Além do mais, existiam outros ensaios que eram realizados muito próximos, que poderiam influenciar com vibração ou fonte de calor a sua análise.

Tabela 3.18 Ferramenta 3: Lista de verificação para melhoria contínua

Capítulo 4

Avaliação da incerteza de medição e melhoria do ensaio de massa específica da gasolina comum

Como consequência da quebra do monopólio do petróleo no Brasil, um grande número de empresas começou a atuar no mercado de derivados do petróleo. Este mercado apresenta atualmente a seguinte situação: 13 refinarias, 19 terminais marítimos, 20 terminais terrestres, 100 bases de distribuição, 179 distribuidoras e 25.680 postos de revenda. Assim, vários problemas começaram a surgir em relação à comercialização destes produtos, sendo que os principais são: sonegação fiscal e adulteração da qualidade. A gasolina é o combustível que apresenta maior índice de adulteração, sendo que esta pode ser devida um elevado teor de álcool, adição de solventes ou outros fatores que alteram sua composição e massa específica. Os efeitos da adulteração na qualidade para os consumidores são problemas para os motores dos veículos e aumento da poluição ambiental [44].

Segundo a portaria nº 309 [10], que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas, não existe uma especificação para medição da massa específica da gasolina. Essa característica serve somente

como ferramenta para determinar possíveis alterações na qualidade do produto, quer seja por contaminação ou por adulteração.

O ensaio de massa específica da gasolina comum se destaca pela sua importância de aplicação. Tão logo o combustível chega no laboratório, faz-se o exame de propriedades físicas, como o aspecto, cor e a massa específica. A massa específica, que é medida em um densímetro, é um forte indício sobre a qualidade do combustível. Enquanto a gasolina padrão tem uma densidade de cerca de 0,8 g/ml, a gasolina adulterada apresenta, em geral, uma densidade menor, devido a adição de compostos orgânicos menos densos [45].

O método do densímetro é o mais indicado para determinar a massa específica de líquidos transparentes e pouco viscosos, como a gasolina. O densímetro é um instrumento de medição constituído por um corpo cuja posição ao flutuar num líquido é indicadora da grandeza que se quer medir [46].

Os densímetros mais difundidos são os designados a medir a massa específica e a densidade relativa de uma determinada solução. Para medição da massa específica, a temperatura de calibração mais utilizada é de 20 °C, e a leitura pode ser feita em g/ml, g/cm³ e kg/m³. Para expressão da densidade relativa, a temperatura mais usual é 20 °C/4 °C, que relaciona a massa específica da solução a 20 °C em relação à massa específica de uma solução tomada como padrão (geralmente a água) a 4 °C [47].

4.1 Visão da atividade de ensaio da massa específica da gasolina comum

A medição da massa específica da gasolina, de maneira geral, pode ser explicada assim: Coloca-se cuidadosamente a amostra a ser testada em uma proveta na posição vertical, evitando a formação de bolhas (Figura 4.1). Em seguida, coloca-se o densímetro e o termômetro registrando a temperatura inicial. Aguarda-se o equilíbrio, registra-se a temperatura final e a medida da massa

específica diretamente na escala do densímetro, iniciando a observação com a vista abaixo do nível da superfície do líquido (Figura 4.2).

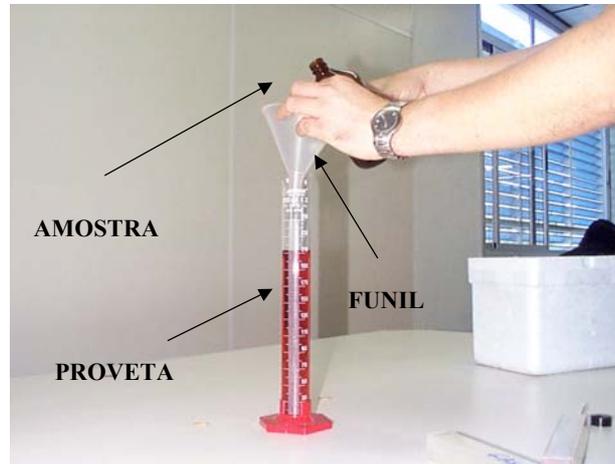
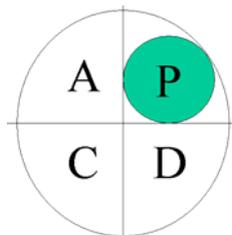


Figura 4.1 Amostra de gasolina sendo colocada na proveta



Figura 4.2 Medição da massa específica da gasolina utilizando o densímetro

4.2 “Planejamento” da Sistemática proposta para a massa específica



Para se fazer o "Planejamento" do ensaio da massa específica utilizou-se, a princípio, a ferramenta 3 (Tabela 4.1).

Itens verificados	OK ou NG (*)	Observações
Incerteza alvo	OK	U = 0,0012 g/ml
Instrumento (Densímetro)	OK	Disponível no laboratório
Proveta	OK	Disponível no laboratório
Termômetro analógico	OK	Disponível no laboratório
Termômetro digital	OK	Emprestado da Fundação Certi
Amostra de gasolina comum	OK	Foi adquirida após coleta
Portaria da ANP	OK	Foi adquirida após pesquisa
Norma NBR ISO / IEC 17025 [19]	OK	Disponível no Pós MCI
Norma ISO 14253 -1 [54]	OK	Disponível no Pós MCI
Normas ABNT: NBR 5800 [37], 11589 [38], 11192 [39], 7148 [48], 5992 [49], 5995 [46] e ASTM D 1250 [51]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Catálogo de fabricante do densímetro [53]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Coefficiente de expansão volumétrica dos líquidos envolvidos [50]	OK	Foram adquiridos após pesquisa
Fluxograma do ensaio	OK	Foi traçado
Procedimento ISO GUM [16]	OK	Foi providenciado
Procedimento EURACHEM [17]	OK	Foi providenciado
Materiais de referência	NG	
(*) OK → Disponível		
(*) NG → Não Disponível		

Tabela 4.1 Ferramenta 3: Lista de verificação para orientação técnica

Desta forma, obtém-se a incerteza alvo, como sendo 1/10 do intervalo de tolerância do processo [54] (0,7958 – 0,8078), ressalta-se que este intervalo foi estimado com base em procedimentos disponíveis, não sendo fornecido pela ANP um intervalo de tolerância normalizado. Além disso, esta lista permitiu a sistematização das informações necessárias para a realização dos demais itens da proposta.

Analisou-se o processo de medição da massa específica da gasolina com a ferramenta 1 (Figura 4.3).

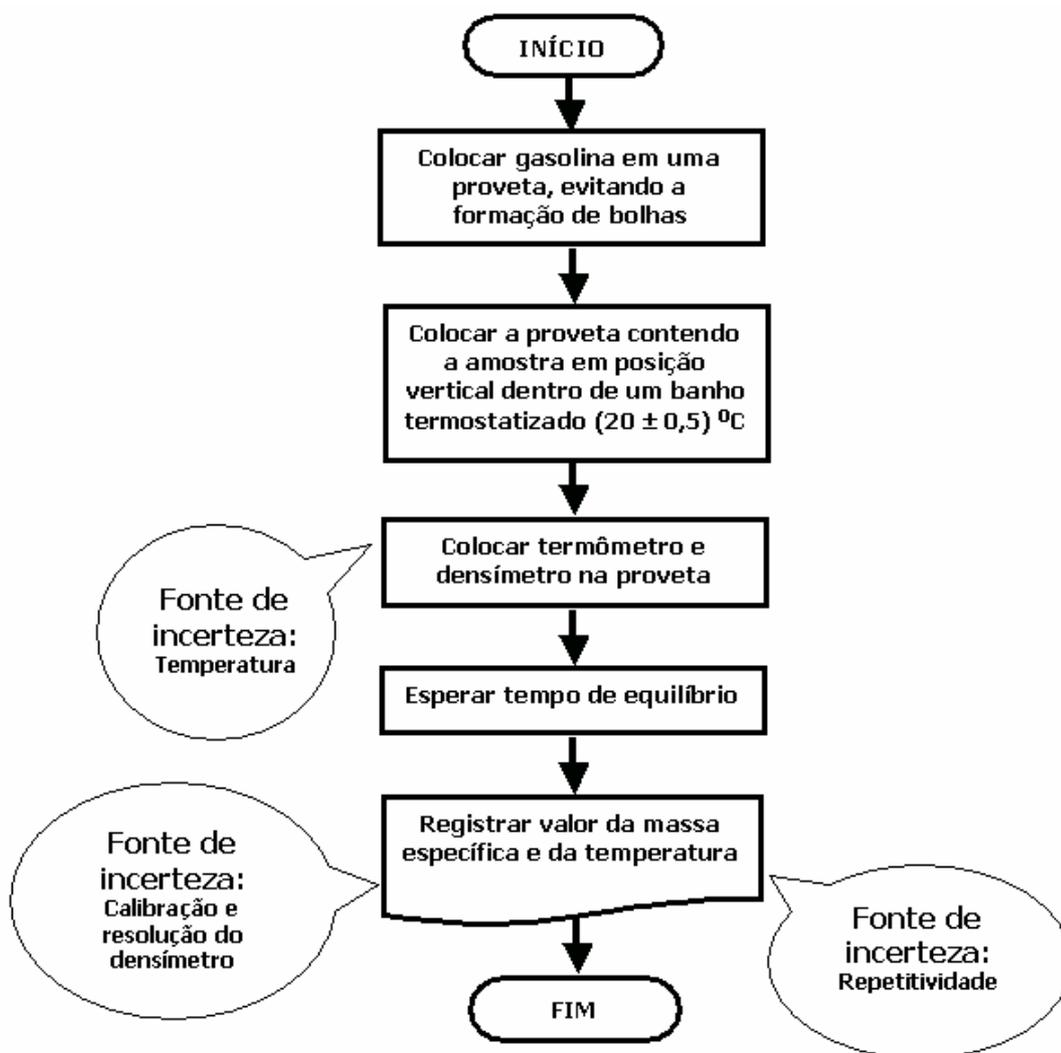
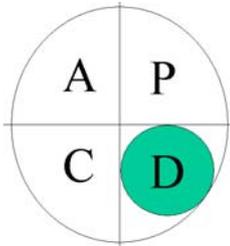


Figura 4.3 Ferramenta 1: Fluxograma de ensaio da determinação da massa específica da gasolina

4.3 “Execução” da Sistemática proposta para a massa específica



Passou-se à especificação do mensurando, identificação e análise das fontes de incerteza, a quantificação das componentes da incerteza, cálculo da incerteza combinada, e, finalmente, ao estabelecimento da incerteza expandida calculada, conforme se segue adiante.

4.3.1 Especificação do Mensurando

O mensurando é a massa específica da gasolina comum e é invariável, pois está sendo considerado que seu valor permanece constante durante o período que está interessado no mesmo, ou seja, não há evaporação neste momento.

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos obtida a partir da destilação de petróleo, não sendo, portanto, uma substância pura. No Brasil, antes da comercialização, adiciona-se álcool anidro à gasolina. A mistura resultante é homogênea (monofásica) [52].

A massa específica é definida como a massa de um líquido por unidade de volume a uma dada temperatura de referência [48].

Para obtenção de resultados mais exatos é necessária a utilização de soluções livres de impurezas, isentas de bolhas de ar e bem homogeneizadas. A limpeza do densímetro é imprescindível, uma vez que o depósito de resíduos no instrumento aumenta o seu peso acarretando em erros na leitura [47].

O densímetro deve ser colocado lentamente na proveta de forma que ele não mergulhe dentro da solução mais que 5 mm além da posição da escala da massa específica a ser verificada. O instrumento deve flutuar no centro do recipiente sem encostar as laterais e no fundo. Quando a temperatura do recipiente da solução não for a mesma que a especificada no densímetro, é necessário aplicar uma correção [47].

4.3.2 Identificação e análise das fontes de incerteza

4.3.2.1 – Ambiente de trabalho

A influência significativa das condições ambientais pode ser resumida na influência da temperatura no coeficiente de expansão volumétrica da gasolina e dilatação do densímetro, provocando uma incerteza na leitura.

4.3.2.2 – Densímetro

Neste estudo, o instrumento de medição é o densímetro. As fontes de incerteza significativas são resolução e a do certificado de calibração. A resolução foi obtida no catálogo do fabricante [53], já a do certificado de calibração, infelizmente, não foi obtida, tendo em vista que o instrumento utilizado não estava calibrado.

4.3.2.3 – Amostra de gasolina

Esta fonte de incerteza poderia ser originada principalmente da contaminação com outros produtos durante o ensaio, neste estudo, pode ser descartada, visto que é considerado que estão sendo seguidos rigorosamente os procedimentos estabelecidos, não permitindo contaminações significativas.

4.3.2.4 – Operador

Esta fonte de incerteza também foi descartada, tendo em vista que as medições

foram realizadas por um único operador, incluindo esta componente de incerteza na repetitividade. Porém, recomenda-se fazer um estudo de reprodutibilidade, se a operação for realizada por distintos operadores.

4.3.2.5 – Método utilizado

O método utilizado para o ensaio influencia no resultado da medição, quando, se precisa corrigir o valor da massa específica para a temperatura de 20 °C através de tabelas. Neste estudo, não houve essa necessidade, já que se utilizou um banho termostatizado em $20,0 \pm 0,5$ °C. Tem-se ainda, a influência da incerteza do banho termostatizado que já está sendo considerada na medida da temperatura da amostra, servindo, portanto, de referência. E por último, o efeito da repetitividade e/ou reprodutibilidade de medição, obtidas por análises estatísticas.

Utilizando a ferramenta 2 foram demonstradas todas as fontes de incerteza da medição da massa específica da gasolina comum (Figura 4.4).

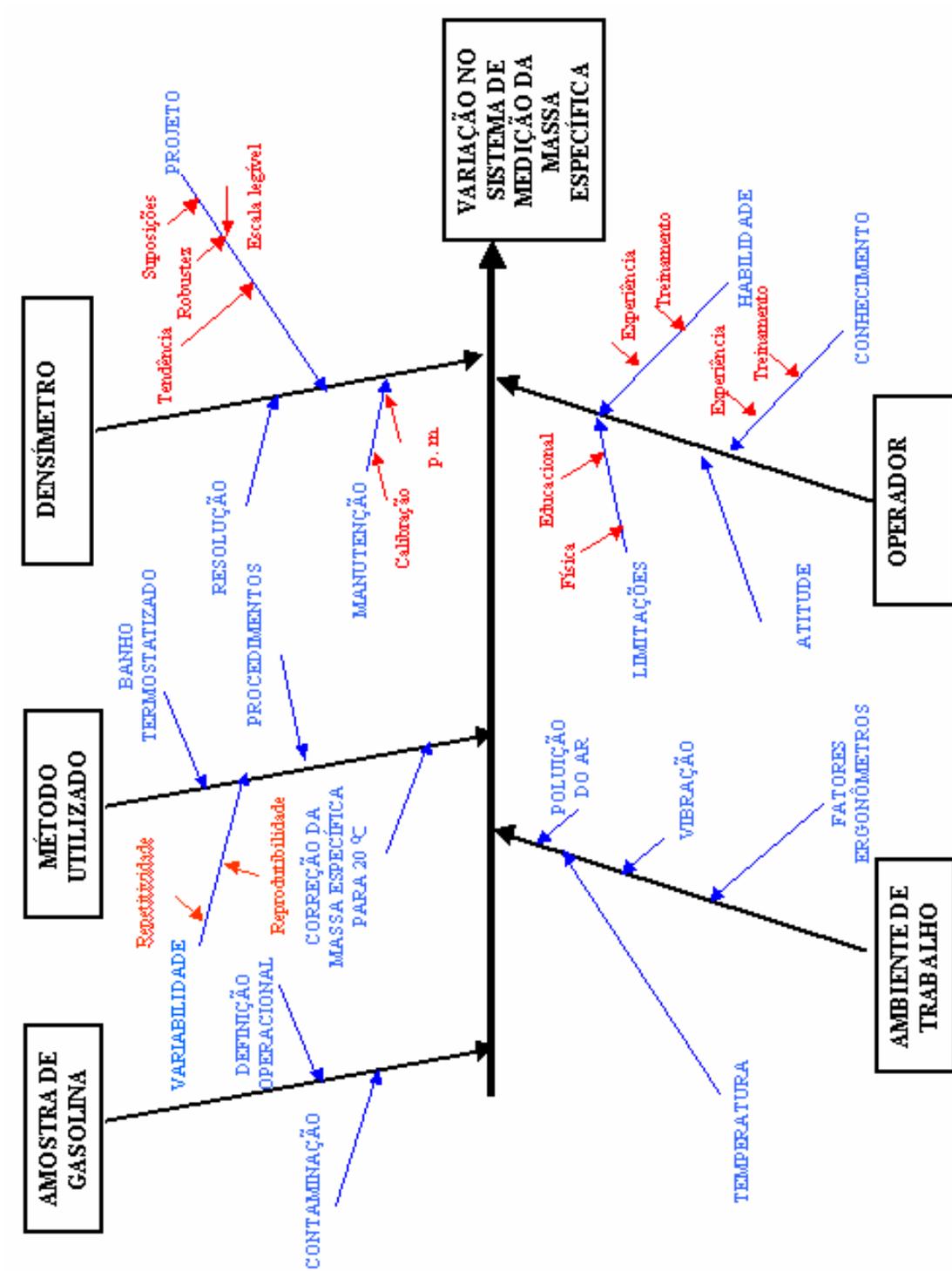


Figura 4.4 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito para a variação do sistema de medição da massa específica da gasolina comum

4.3.3 Quantificação das componentes de incerteza

Nesta etapa, somente as fontes de incertezas significativas identificadas anteriormente serão quantificadas. Para facilitar a análise, utilizou-se a ferramenta 2 para montar um diagrama mais simplificado (Figura 4.5).

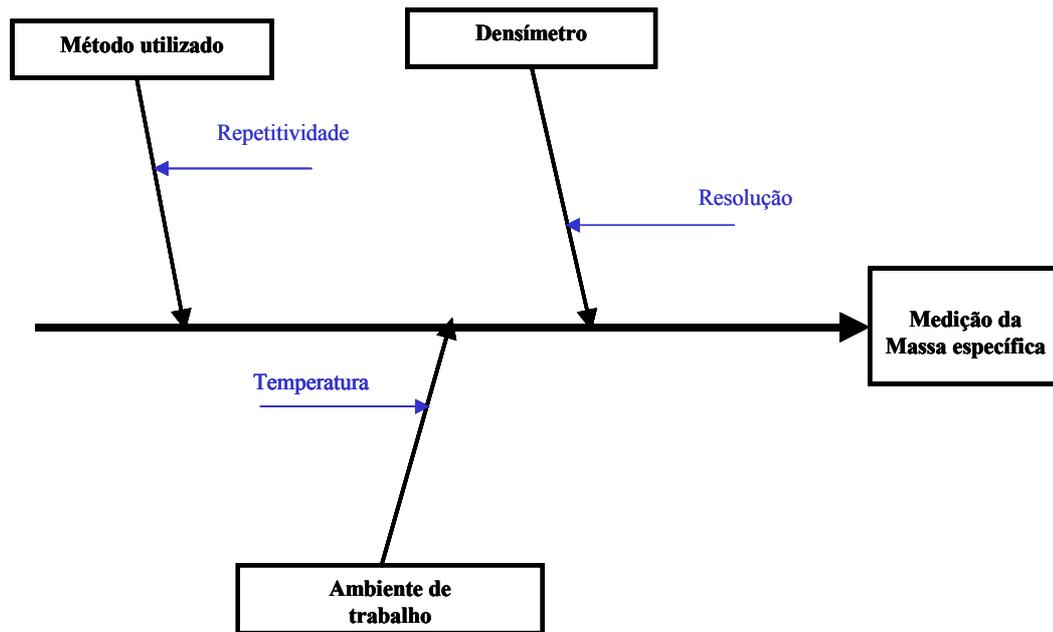


Figura 4.5 Ferramenta 2: Diagrama de causa e efeito simplificado para a medição da massa específica

4.3.4.1 – Repetitividade (u_{rep})

A repetitividade não foi estimada experimentalmente devido à dificuldade associada à variação da massa específica da gasolina por evaporação. Assim, para avaliar a repetitividade das medidas, foi utilizado o valor da tabela 3 da norma NBR 7148 [48]. Considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{rep} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,00029 \text{ g/ml}$$

4.3.4.2 – Temperatura (u_{temp})

Conforme obtido, o coeficiente de expansão volumétrica da gasolina é de 0,0011 g/(ml.°C), a temperatura ambiente variou $\pm 0,5$ °C e considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{temp} = \frac{0,0011 * 0,5}{\sqrt{3}} = 0,00031 \text{ g/ml}$$

4.3.4.3 – Resolução (u_{res})

Conforme obtido no catálogo do fabricante, tem-se a incerteza de 0,001 g/ml. Logo, considerando uma distribuição retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão:

$$u_{res} = \frac{0,001}{2\sqrt{3}} = 0,00029 \text{ g/ml}$$

Todas as incertezas para a medição da massa específica estão resumidas conforme Tabela 4.2.

Descrição		Incerteza padrão U (X)
(u_{rep})	Repetitividade	0,00029 g/ml
(u_{temp})	Temperatura	0,00031 g/ml
(u_{res})	Resolução	0,00029 g/ml

Tabela 4.2 Resumo das incertezas da medição da massa específica

4.3.4 Cálculo da incerteza combinada (u_c)

A partir da Tabela 4.2, calculou-se a incerteza padrão combinada, como:

$$u_c(massa) = \sqrt{((u_{rep})^2 + (u_{temp})^2 + (u_{res})^2)}$$

$$u_c(massa) = \sqrt{(0,00029)^2 + (0,00031)^2 + (0,00029)^2}$$

$$u_c(massa) = \sqrt{(0,000000084) + (0,000000096) + (0,000000084)}$$

$$u_c(massa) = 0,00052 \text{ g/ml}$$

As contribuições podem ser comparadas utilizando a ferramenta 4 (Figura 4.6).

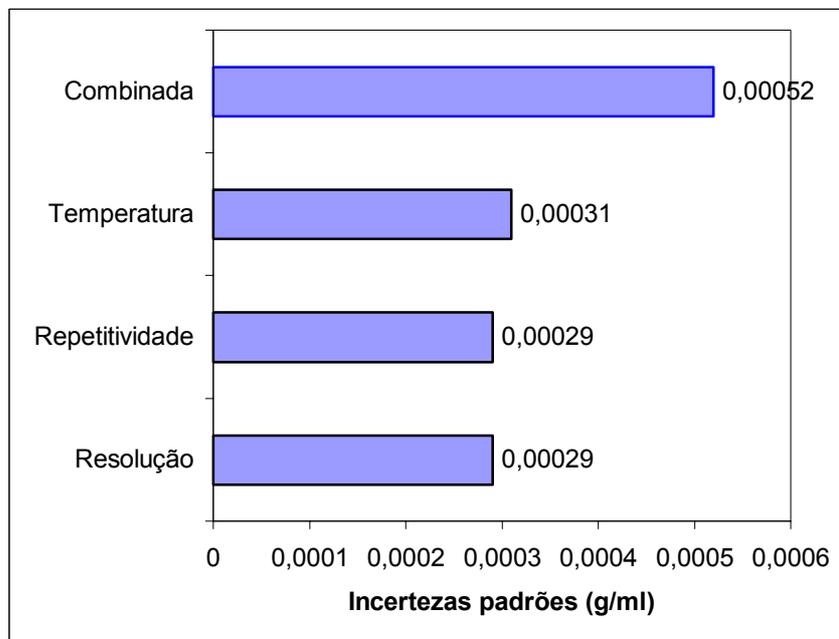


Figura 4.6 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrão na medição da massa específica

Demonstrou-se no gráfico da Figura 4.6, as fontes de incertezas da medição da massa específica e verifica-se que não existe uma fonte que se sobressai tanto em relação às outras. Portanto, para se melhorar a incerteza da massa específica da gasolina comum, nas condições deste estudo, qualquer alteração em pelo ao menos uma destas três fontes, se tem uma redução proporcional no resultado

final da incerteza.

4.3.5 Cálculo da incerteza expandida (U)

A incerteza expandida da medida da massa específica é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência 2, para grau de confiança 95,4%. Então:

$$U(\text{massa}) = 0,00052 * 2$$

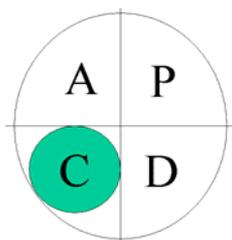
$$U(\text{massa}) = 0,0011 \text{ g/ml}$$

Assim, o resultado de medição da massa específica da gasolina será:

$$RM(\text{massa}) = X \pm 0,0011 \text{ g/ml}$$

Onde: X é o valor da medida da massa específica

4.4 “Checagem” da Sistemática proposta para a massa específica



Para se fazer a “Checagem da massa específica da gasolina” foi seguido o procedimento identificado em vermelho na Figura 4.3. Na prática, foi montado um experimento conforme Figura 4.2 em que as medidas foram obtidas observando a escala no densímetro.

Comparando-se a incerteza determinada: **0,0011** g/ml com a incerteza alvo: **0,0012** g/ml, constatou-se que a incerteza determinada é menor do que a incerteza alvo, não havendo, a princípio, necessidades de se alterar a incerteza alvo.

Logo, passou-se agora a fazer a validação do balanço de incerteza e do processo de ensaio através da aplicação da carta de controle. E utilizando a ferramenta 3, temos a Tabela 4.3.

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES		
QUESTÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA		
Itens verificados	OK ou ??	Observações
Diário de bordo	OK	
Correlação (diagrama de dispersão)	OK	
Carta de controle	OK	

Tabela 4.3 Ferramenta 3: Lista de verificação

O Diário de bordo foi construído com algumas pequenas adaptações para a medida da massa específica conforme verificado na Tabela 4.4.

DIÁRIO DE BORDO						
Medições	Dia	Hora	Operador	Temperatura (°C) Amostra gasolina	Valor ()	Comentários
						PRIMEIRA RODADA DE MEDIDAS
1	13/06/03	09:55	wlm	20,2	---	Amostra A – Temperatura inicial
2	13/06/03	10:10	wlm	20,2	0,7615	Amostra A – Temperatura final
3	13/06/03	10:25	wlm	20,1	---	Amostra B – Temperatura inicial
4	13/06/03	10:30	wlm	20,1	0,7620	Amostra B – Temperatura final
5	13/06/03	10:35	wlm	20,0	---	Amostra C – Temperatura inicial
6	13/06/03	10:50	wlm	20,0	0,7620	Amostra C – Temperatura final
7	13/06/03	10:55	wlm	20,0	---	Amostra D – Temperatura inicial
8	13/06/03	11:00	wlm	20,0	0,7625	Amostra D – Temperatura final
9	13/06/03	11:05	wlm	20,3	---	Amostra E – Temperatura inicial
10	13/06/03	11:10	wlm	20,3	0,7620	Amostra E – Temperatura final
						SEGUNDA RODADA DE MEDIDAS
11	13/06/03	11:15	wlm	20,2	---	Amostra E – Temperatura inicial
12	13/06/03	11:20	wlm	20,2	0,7625	Amostra E – Temperatura final
13	13/06/03	11:25	wlm	20,3	---	Amostra D – Temperatura inicial
14	13/06/03	11:30	wlm	20,3	0,7625	Amostra D – Temperatura final
15	13/06/03	11:35	wlm	20,1	---	Amostra C – Temperatura inicial
16	13/06/03	11:40	wlm	20,1	0,7620	Amostra C – Temperatura final
17	13/06/03	11:45	wlm	20,1	---	Amostra B – Temperatura inicial
18	13/06/03	11:50	wlm	20,1	0,7620	Amostra B – Temperatura final
19	13/06/03	11:55	wlm	20,4	---	Amostra A – Temperatura inicial
20	13/06/03	12:00	wlm	20,4	0,7620	Amostra A – Temperatura final

Tabela 4.4 (Diário de bordo para verificação do instrumento)

Utilizando a ferramenta 5 (diagrama de dispersão), suspeitava-se da existência de alguma correlação da massa específica com a temperatura e de acordo com os dados obtidos na Tabela 4.4 traçou-se a figura 4.7, observando não haver correlação.

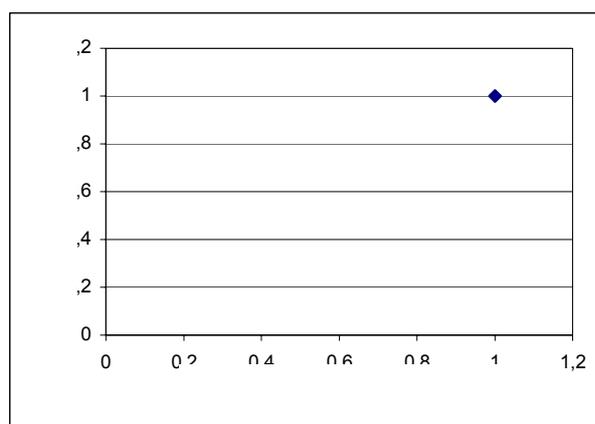


Figura 4.7 Ferramenta 5: Diagrama de dispersão da massa específica da gasolina x temperatura da amostra

Ainda, com os dados da Tabela 4.4, construiu-se as cartas de controle (indivíduos e amplitude móvel) (Figuras 4.8 e 4.9).

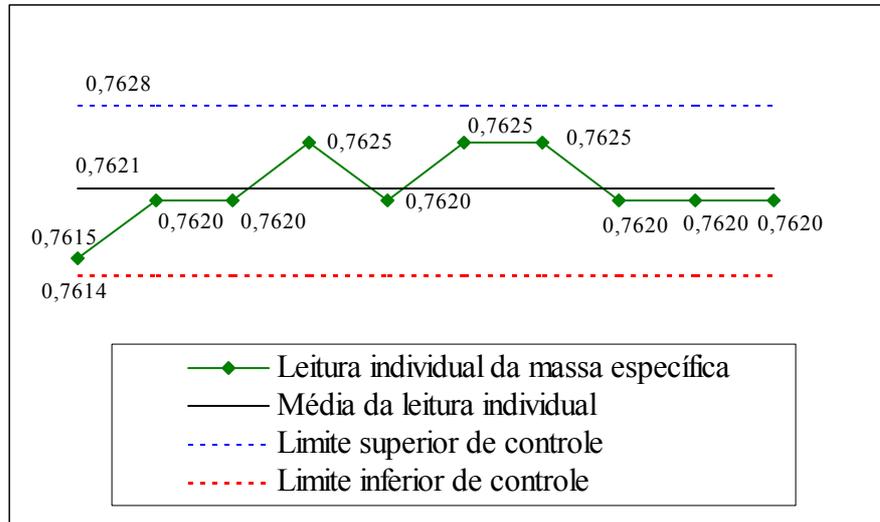


Figura 4.8 Ferramenta 6: Carta de controle de indivíduos utilizando os dados da Tabela 4.4

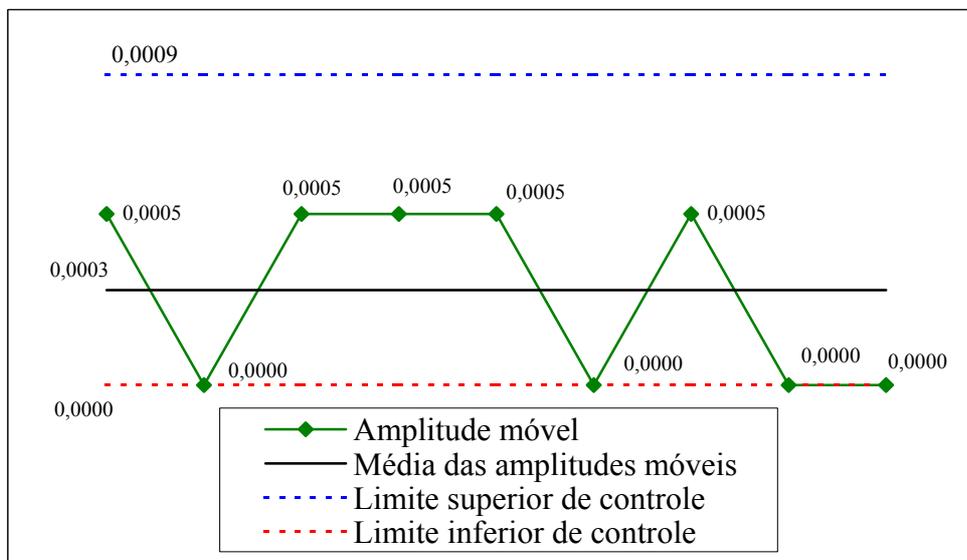


Figura 4.9 Ferramenta 6: Carta de controle amplitude móvel utilizando os dados da Tabela 4.4

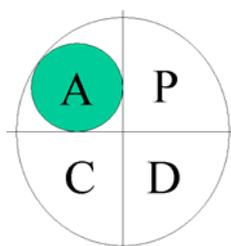
Após a exposição das cartas de controle das Figuras 4.8 e 4.9 comparando-se com o dito no capítulo 2 (Item 2.3.7), verifica-se que o processo está sob controle. Permitindo, desta forma, trabalhar os dados de forma confiável.

No entanto, a carta de amplitudes móveis mostra que a resolução do densímetro é pequena frente ao erro de repetitividade. Segundo Wheler [55], quando se obtém menos de quatro valores possíveis de amplitude dentro dos limites de controle da amplitude móvel, a resolução é insuficiente. No caso da massa específica (Figura 4.9), só dois valores da resolução aparecem entre os limites de controle (0,0000 e 0,0005). Nesse caso, a carta subestimar a amplitude média e com isso o desvio padrão do erro. Recomenda-se usar:

$$\sigma_e = R = 0,0005 \text{ g/ml}$$

Esse valor pode ser usado para re-estimar a incerteza, porque estando o processo sob controle, a distribuição do erro será previsível e terá parâmetros constantes no tempo. Então, o valor 0,0005 g/ml traz o efeito da resolução e da repetitividade. Já o efeito da temperatura está somente sendo considerado em forma parcial, porque a variação observada no ensaio foi menor que a estabelecida na incerteza. Por isso, se manterá a componente de temperatura no balanço.

4.5 “Ação” da Sistemática proposta para a massa específica



A incerteza alvo foi definida como sendo $U_{\text{massa}} = 0,0012 \text{ g/ml}$. Para definir se o ensaio fornece uma incerteza aceitável, menor que a alvo, é necessário re-estimá-la. Na Tabela 4.5 são detalhadas as fontes.

Descrição		Incerteza padrão U (X)
(u _{rep e res})	Repetitividade e resolução	0,00050 g/ml
(u _{temp})	Temperatura	0,00031 g/ml

Tabela 4.5 Resumo das incertezas da medição da massa específica re-estimadas

Então:

$$u_c(massa) = \sqrt{((u_{rep\ e\ res})^2 + (u_{temp})^2)}$$

$$u_c(massa) = \sqrt{(0,00050)^2 + (0,00031)^2}$$

$$u_c(massa) = \sqrt{(0,000000250) + (0,000000096)}$$

$$u_c(massa) = 0,00059 \text{ g/ml}$$

As contribuições podem ser comparadas utilizando a ferramenta 4 (Figura 4.10).

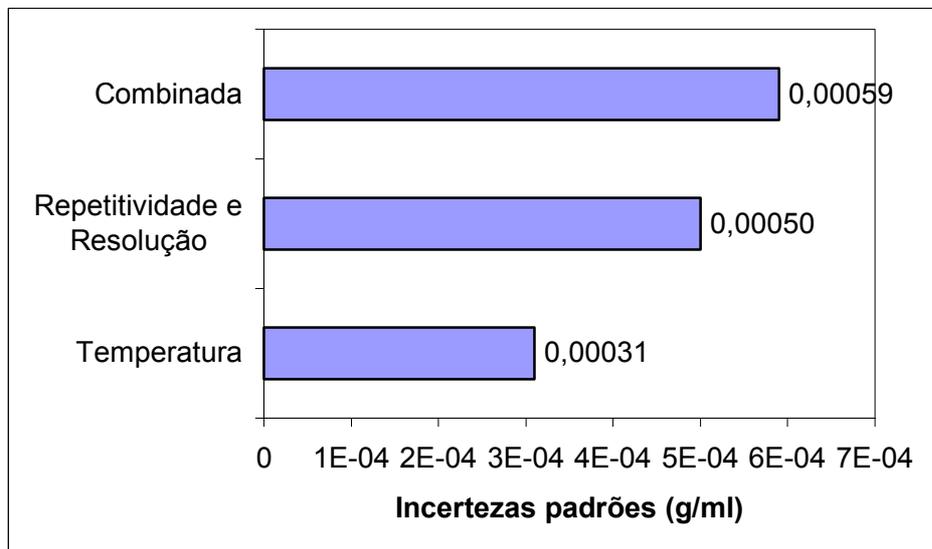


Figura 4.10 Ferramenta 4: Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrão na medição da massa específica

A incerteza expandida determinada é:

$$U_{\text{massa}} = 0,00059 * 2 = 0,0012 \text{ g/ml}$$

Isto quer dizer que o ensaio apresenta uma incerteza adequada e não precisa de outras melhorias:

$$U_{\text{massa}} = U_{\text{alvo}}$$

Porém, se estas melhorias forem desejáveis, usar as informações da Figura 4.6. No diagrama observa-se que ainda existe potencial de melhorias, trabalhando na repetitividade do método e no controle de temperatura.

Algumas informações para melhoria contínua do ensaio são sistematizadas na Tabela 4.6.

SISTEMATIZAÇÃO DAS INFORMAÇÕES	
RECOMENDAÇÕES PARA ORIENTAÇÃO TÉCNICA	
Itens verificados	Observações
1) Elaborar Plano de calibração periódica dos densímetros	
2) Calibrar os densímetros utilizados	
3) Na compra de novos densímetros exigir certificado de calibração	
4) Termômetro de resolução 0,1 °C	Embora não estivesse disponível no laboratório foi adquirido como emprestado.

Tabela 4.6 Ferramenta 3: Lista de verificação para melhoria contínua

Capítulo 5

Conclusões e Recomendações

Apesar da ferramenta do PDCA ser utilizada em diversas áreas de atuação, como administrativa, farmacêutica e muitas outras, o seu uso, aliado às ferramentas da qualidade, no gerenciamento de ensaios químicos, pode ser considerada uma situação relativamente nova, permitindo padronização das informações e auxiliando na detecção de melhorias no processo.

As ferramentas de qualidade utilizadas neste trabalho serviram para:

- Identificar as melhorias durante o ensaio;
- Facilitar o entendimento da variação durante o ensaio;
- Contribuir para a obtenção do estado de controle estatístico e conseqüentemente, tornar o ensaio com seu desempenho previsível;
- Direcionar as ações para a solução dos problemas;
- Fazer levantamento de informações relevantes;
- Mostrar a freqüência de ocorrência do evento durante o ensaio;
- Verificar possíveis correlações de características ensaiadas;

Conforme mencionado na Introdução deste trabalho, é essencial que o resultado

de uma medição seja rastreável a uma referência definida tal como uma unidade ao SI (Sistema Internacional), um material de referência ou, quando aplicável, um método definido ou empírico [17]. Então, fazendo uso do guias EURACHEM e ISO GUM, demonstrou-se que é possível ter uma boa estimativa da incerteza de medição para que o laboratório de ensaio de combustível apresente resultados confiáveis e tenha, portanto, reconhecimento internacional.

A avaliação da incerteza requer que o analista trate cuidadosamente todas as fontes de incertezas possíveis. Contudo apesar de um tal estudo requerer um esforço considerável, é essencial que qualquer tipo de esforço feito não seja perdido. Na prática um estudo, como neste trabalho, identificará as fontes mais significativas de incerteza e concentrando-se as ações nas contribuições mais majoritárias, pode-se ter um bom controle desta incerteza, definindo quem é o “vilão”, ou seja, aquela fonte que mais contribui no resultado final da medição.

As conclusões técnicas referentes à medição da condutividade elétrica do álcool combustível (Capítulo 3) são as seguintes:

- Para se ter confiabilidade nas medições, é necessário utilizar, durante o ensaio, um banho termostizado com temperatura controlada de $20,0 \pm 0,5$ °C ou $25,0 \pm 0,5$ °C.
- Utilizando todas as melhorias evidenciadas e melhorando a incerteza de medição, principalmente, na temperatura e repetitividade (fontes de incerteza significativas obtidas neste trabalho), a medição da condutividade elétrica do álcool combustível terá uma incerteza expandida de 0,035 mS/cm ou 35 μ S/cm a cada medição.
- A Portaria nº 2 da ANP [9] especifica que a condutividade elétrica máxima do álcool combustível para ser considerado como produto conforme é 500 μ S/cm. Portanto, se um laboratório medir 500 μ S/cm, estará aprovando um produto. Porém, ele não estará levando em conta a incerteza de

medição associada. Pois bem, se ele tiver conhecimento de uma incerteza de 35 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aprovará, como produto conforme, somente as medidas abaixo de 465 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Porém, por efeito de segurança recomenda-se aprovar somente, condutividade elétrica até 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tendo em vista, não ter sido considerado, nesta avaliação, a fonte de incerteza do certificado de calibração do Condutímetro, que não estava disponível no laboratório estudado.

As conclusões técnicas referentes à medição da massa específica da gasolina comum (Capítulo 4) são as seguintes:

- Para se ter confiabilidade nas medidas, é necessário utilizar, durante o ensaio, um banho termostizado com temperatura controlada de $20,0 \pm 0,5$ °C (temperatura de referência para a massa específica da gasolina).
- A medição da massa específica da gasolina comum terá uma incerteza expandida de 0,0012 g/ml a cada medição, utilizando todas as condições supostas nesta dissertação, que, coincidentemente, foi a mesma incerteza alvo estabelecida. Vale lembrar, não ter sido considerado, nesta avaliação, a fonte de incerteza do certificado de calibração do densímetro, que não estava disponível no laboratório estudado.
- A Portaria nº 309 da ANP [10] não especifica o valor da massa específica para o produto ser considerado conforme. Após pesquisa, obteve-se a seguinte afirmação da ANP: "A massa específica da gasolina serve somente como ferramenta para determinar possíveis alterações da qualidade do produto quer seja, por contaminação ou adulteração. Variações da massa específica quando comparadas com o produtor, importador e revendedor implicam na necessidade de uma investigação para determinar quais seriam as causas desta variação".

Ao final do trabalho verificou-se que os objetivos traçados no início foram alcançados, os consumidores de combustíveis poderão estar protegidos quanto ao resultado da medição. Também, serviu para abrir novos caminhos da atuação da metrologia (na química), pois é uma área pouco explorada devido a complexidade de alguns ensaios, que "assustam" um pouco. O estudo desenvolvido pode servir de base para vários estudos físico-químicos, área de petróleo e gás, biológica, farmacêutica, médica, enfim, dependendo da complexidade e logicamente podendo precisar de algumas adaptações e/ou estudos profundos. Porém, o mais importante é que foi dado o primeiro passo dentro do escopo da melhoria contínua.

Com relação às recomendações específicas, são aquelas mencionadas no item ações de cada giro do PDCA. Já, as recomendações gerais são:

- Quando for fazer este estudo, procurar ir aumentando a complexidade dos ensaios de maneira crescente, ou seja, não tentar fazer o mais difícil primeiro, porque com o mais fácil se aprende coisas que podem ser aproveitadas em um ensaio mais complexo, e assim sucessivamente;
- Procurar trabalhar com pessoas experientes ao ensaio para ajudar em situações adversas;
- Como trabalhos futuros em ensaios de combustíveis, sugere-se a aplicação desta Sistemática, por ordem de complexidade crescente, no ensaio da determinação do teor de AEAC, teor de hidrocarbonetos, ph e destilação;

Referências Bibliográficas

- [1] "Anuário estatístico dos transportes", disponível em: <http://www.geipot.gov.br/anuario2001> acesso: 11/10/2002.

- [2] Beckert, S. F. "Sistema de gerenciamento de informações em laboratório de calibração prestador de serviços: um modelo informatizado". Dissertação de mestrado do Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Produção, UFSC- Florianópolis, 85p, 1997.

- [3] ANP, disponível em: <http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp> acesso: 06/12/2002

- [4] Programa Nacional de Metrologia em Química no Brasil, disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/metCientifica/metQuimica.asp> acesso: 12/12/2002.

- [5] IBP; IBQN; CERTI; FINEP; ANP; CT Brasil, "Apostila Seminário de conceitos". Programa: Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para Monitoramento da qualidade de combustíveis – (CAT-RN-LEC), Florianópolis, 113p, 2001.

- [6] Belanger, B.C., "Traceability: An Evolving Concept.", ASTM Standardization News, v. 8, n. 1, p. 22-28. 1980.

- [7] Alves, N. P.; Moraes, D. N. "Metrologia Química e a Utilização de Materiais de Referência em Medições Químicas". Artigo do congresso QUIMLAB, Universidade do Vale do Paraíba, 2002.
- [8] ABNT, ISO IEC Guia 2 "Termos Gerais e suas definições relativas a normalização e atividades correlatas". Rio de Janeiro, 17p.
- [9] Portaria nº 2, Estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, de 16 de janeiro de 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/leg/legislação.asp> acesso: 08/10/2002
- [10] Portaria nº 309, Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, de 27 de dezembro de 2001. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/leg/legislação.asp> acesso: 08/10/2002
- [11] IBP; IBQN; CERTI; FINEP; ANP; CT Brasil, "Apostila de Curso básico da atividade laboratorial". Programa: Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para Monitoramento da qualidade de combustíveis – (CAT-RN-LEC), Florianópolis, 70p, 2001.
- [12] De Bièvre P. "Traceability of measurement do SI: How does it lead to traceability of quantitative chemical" Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, Berlin, Springer, 159p, 1996.

- [13] De Bièvre P. and Taylor P.D. P., "Traceability to the SI of amount-of-substance measurement: from ignoring to realizing, a chemist's view" Metrologia, 1997.
- [14] Revista Metrologia e instrumentação ano 3 de 18 março de 2003, disponível em: <http://www.banasmetrologia.com.br/indice.asp?secao=revista> acesso: 01/03/2003
- [15] INMETRO / DIMCI, VIM – Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, Rio de Janeiro, 52p, 1995.
- [16] INMETRO; ABNT; SBM, ISO GUM - Guia para Expressão da Incerteza de Medição. Segunda Edição Brasileira do "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", Rio de Janeiro, 121 p, 1998.
- [17] LGC; UK; EMPA; Switzerland, Guia para Expressão da Incerteza de Medição na área química - EURACHEM - "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", China, USA, Australia e Japão, 120p, 2000.
- [18] Ferreira, V. C. S. - Rede metrológica do RS. Apostila "Avaliação da incerteza de medição segundo ISO-GUM". Rio grande do Sul, 57p, 1998.
- [19] ABNT, Norma NBR ISO/IEC 17025 - "Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração", Rio de Janeiro, 20p, 2001.
- [20] Da Silva, J. H.C. "A influência da incerteza de medição na carta de controle de indivíduos". Dissertação de mestrado do Programa de Pós -

Graduação em Metrologia Científica e Industrial, UFSC - Florianópolis, 115p, 2003.

- [21] Fundamentos de controle estatístico do processo (CEP) – Manual de referência IQA (Instituto da Qualidade Automotiva), primeira edição brasileira publicada em junho de 1997. Brasil, 162p, 1997.
- [22] Ciclo PDCA, disponível em:
http://planeta.terra.com.br/negocios/processos2002/ciclo_pdca.htm
acesso: 04/04/2003
- [23] ISO 17025, disponível em:
http://www.omnex.com/standards/iso17025/iso_17025.
acesso: 10/04/2003
- [24] CERTI. Apostila de curso implantação da Norma NBR ISO/IEC 17025. Florianópolis, 109p, 2002.
- [25] Gonçalves Júnior, A. A., Metrologia – Parte 1. Apostila do curso de mestrado em Metrologia Científica e Industrial. Florianópolis, 2000.
- [26] Fluxograma, disponível em:
<http://www.cel.coppead.ufrj.br/fs-busca.htm?fr-qual-log.htm> acesso:
15/05/2003
- [27] Diagrama causa e efeito, disponível em:
<http://www.geranegocio.com.br/html/geral/ql4c.html> acesso: 15/05/2003
- [28] Diagrama causa e efeito, disponível em:

<http://www.numa.org.br/transmeth/ferramentas/ffishikawa.htm> acesso: 15/05/2003

[29] Lista de verificação, histograma, diagrama de pareto, dispersão e cartas de controle. Disponível em: http://www.bibvirt.futuro.usp.br/textos/tem_outros/cursprofissionalizante/tc2000/qualidade/qua5.pdf acesso: 15/05/2003

[30] Donatelli, G. D.; Soares, G. G.; Marques, C. C.; Schmidt. Estabilidade estatística de medição. Artigo do Metrosul 2002.

[31] Cartas de controle, disponível em: <http://www.terravista.pt/Guincho/2009/cartas.html> acesso: 09/05/2003

[32] Condutividade, disponível em: <http://www.ucb.br/quimica/quimicacomputacional/alunos/22001/22001-segundo-site/> acesso: 09/05/2003

[33] Fraga, I. C. S.; Couto, P. R. G.; Borges, R. M. H.; Getrouw, M. A.; Pereira, L. J. R. Avaliação Metrológica da Calibração de Medidores de Condutividade. Artigo do Metrosul 2002.

[34] Analion, Manual de instruções do condutímetro modelo C 708, São Paulo, 8p.

[35] ABNT, Norma NBR 10547 – “Álcool etílico – determinação da condutividade elétrica”, 3p, 1988.

- [36] Norma N-2489 - Amostragem Manual de Petróleo e produtos derivados líquidos – Petrobrás, 33p, 2000.
- [37] ABNT, Norma NBR 5800 – “Amostragem de Petróleo e derivados líquidos para fins quantitativos”, 4p, 1975.
- [38] ABNT, Norma NBR 11589 – “Preparação, padronização e estocagem de soluções para análises químicas”, 20p, 1989.
- [39] ABNT, Norma NBR 11192 – “Exigências na apresentação de relatório de ensaio”, 2p, 1990.
- [40] ABNT, Norma NBR 14597 – “Precisão de Métodos analíticos – Determinação da Repetibilidade e Reprodutibilidade de Métodos para ensaios de produtos químicos – Estudo intralaboratorial”, 31p, 2000.
- [41] Norma ASTM D1298 - “Density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method”, p248-254, 1984.
- [42] Tokio Morita, Rosely M.V. Assumpção, "Manual de soluções, reagentes e solventes, Brasil, 558 p, 1990.
- [43] IUPAC (Journal of Purê and Applied Chemistry), disponível em: http://www.iupac.org/dhtml_home.html acesso: 01/03/2003
- [44] Qualidade dos combustíveis no estado de Santa Catarina no ano de 1999, artigo disponível em: [ttp://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0979-2/](http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0979-2/) acesso: 04/04/2003

- [45] gasolina, disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/gasolina.html> acesso: 09/06/2003
- [46] ABNT, Norma NBR 5995 – “Densímetro para álcool e suas misturas com água”, 7p, 1983.
- [47] massa específica, disponível em: <http://fisicanet.terra.com.br/> acesso: 05/05/2003
- [48] ABNT, Norma NBR 7148 – “Petróleo e produtos de petróleo – determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro”, 8p, 2001.
- [49] ABNT, Norma NBR 5992 – “Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas com água”, 31p, 1980.
- [50] coeficiente de expansão volumétrica da gasolina, disponível em: www.coladaweb.hpg.ig.com.br acesso: 02/03/2003
- [51] Norma ASTM D 1250 - “Petroleum Measurement Tables”, p242-244, 1984.
- [52] gasolina, disponível em: <http://www.cdcc.sc.usp.br/quimica/experimentos/teor.html> acesso: 05/05/2003
- [53] Incoterm, Catálogo técnico do densímetro analógico, Rio Grande do Sul, 51p.

- [54] Norma ISO 14253-1, Geometrical Product Specifications (GPS) Inspection by measurement of workpieces and measuring equipment – Part 1: Decision rules for proving conformance or non-conformance with specifications, 15p, 1998.
- [55] Wheeler, D.J., Livro Advanced Topics in SPC, Knoxville: SPC Press, 470p, 1995.