



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Paulo Ricardo Villa de Paula

Metrologia em química: validação do método analítico e estimativa da
incerteza da medição para pH de etanol combustível (pH^e)

São José do Rio Preto
2014

Paulo Ricardo Villa de Paula

Metrologia em química: validação do método analítico e estimativa da incerteza da medição para pH de etanol combustível (pH^e)

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração – Metrologia em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Ferttonani

São José do Rio Preto
2014

Paulo Ricardo Villa de Paula

Metrologia em química: validação do método analítico e estimativa da incerteza da medição para pH de etanol combustível (pH^e)

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração – Metrologia em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani
UNESP – São José do Rio Preto-SP
Orientador

Prof^a. Dr^a. Lídia Maria de Almeida Plicas
UNESP – São José do Rio Preto-SP

Prof. Dr. José Ricardo Turquetti
Instituto Superior de Ciências Aplicadas – Limeira-SP

São José do Rio Preto
30 de maio de 2014

RESUMO

O etanol é uma matriz energética que requer especificação da qualidade a medição do parâmetro pH. A formação de recursos humanos, RH, com conhecimento metrológico em química, capaz de gerar e interpretar resultados provenientes da medição desse parâmetro e outros importantes do ponto de vista do rigor metrologia deve fazê-lo com ciência, consciência e pertinência de seu trabalho (BIÈVRE et al, 2010; GAUSTER, 1991; VALCÁRCEL, 2000). O presente trabalho utilizou de normas reguladoras para a medição do parâmetro supracitado a fim de obter a estimativa da incerteza das medidas de pH^e. Também foram desenvolvidos procedimentos para a validação do método analítico de medição de pH^e bem como a formação de RH devidamente treinado no sistema da qualidade para atuar no bojo das normas ABNT NBR 10891:2013 e ASTM D6423:2008. Também foi propósito deste estudo conhecer as minúcias da medição de pH em meio etanólico. O treinamento em medição de pH e rigor metrológico foi realizado em meio aquoso. No tocante a norma ABNT NBR 10891:2006 e desenvolvimento do trabalho foram coletadas três amostras de etanol combustível de postos de combustíveis distintos em que os valores obtidos estavam em conformidades com aqueles preconizados pela resolução ANP N°7:2011 isto é, $6,0 < \text{pH}^e < 8,0$. Para a estimativa da incerteza da medição de pH^e o procedimento de validação contou com quatro parâmetros de performance, a linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão. Os resultados obtidos da validação foram satisfatórios tornando evidente a adequação do método ao ensaio proposto. O estudo da incerteza padrão combinada demonstrou que a maior fonte de incerteza é aquela associada a repetibilidade, sendo passível de ser minimizada aplicando-se programas de treinamento técnico de pessoal, evidenciando assim a importância da adoção da metrologia no rol de disciplinas obrigatórias nos cursos da área de exatas.

Palavras-chave: Metrologia. pH de etanol. Estimativa da Incerteza

ABSTRACT

Anhydrous ethanol and fuel are arrays that require energy as quality specification of the pH measurement parameter, which is set to the aqueous medium. The formation of human, HR resources, with metrological knowledge in chemistry, able to generate and interpret data from the measurement of this parameter and other important from the point of view of accuracy metrology must do so with knowledge, awareness and relevance of their work (Bievre et al, 2010; Gauster, 1991; VALCÁRCEL, 2000). This work included the study of regulatory standards for the measurement of the above parameters in order to obtain the estimated uncertainty of the measurements of pH^e. Procedures for the validation of the analytical method for measuring pH^e well as the formation of HR trained in the quality system to operate in the core of ABNT NBR 10891:2013 and ASTM D6423: 2008. Purpose of this study was also to know the minutiae of measuring pH in ethanol medium. The training metrological accuracy and pH monitoring was carried out in an aqueous medium. Regarding the ABNT NBR 10891:2006 and development work three samples of different ethanol fuel stations in the values obtained were in conformity with those recommended by ANP Resolution No. 7:2011 fuel between $6.0 < \text{pH}^e < 8.0$. To estimate the uncertainty of measurement of pH^e validation procedure had four performance parameters, linearity, sensitivity, precision and accuracy. The results of the validation were satisfactory pointing to the adequacy of the proposed test method. The combined standard uncertainty of the study showed that the largest source of uncertainty is that associated with repeatability, being able to be minimized by applying technical personnel training programs, thus underlining the importance of the adoption of metrology in the list of compulsory subjects in courses the exact sciences.

Keys words: Metrology. Ethanol pH. Estimate the uncertainty

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ANP – Agência nacional do

ASTM – American Society for Testing and Materials

DIMCI – Diretoria de metrologia científica e industrial do INMETRO

GUM – Guide to the expression of uncertainty in measurement

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

MRC – Material de referência certificado

pH – Potencial hidrogeniônico para solução aquosa

pH^e – Potencial hidrogeniônico para solução etanólica

RH – Recursos humanos

STC – Solução tamponante comercial

STP – Solução tamponante preparada

VIM – Vocabulário internacional de metrologia

Lista de ilustrações

Figura 1. Aumento da área cultivada de cana-de-açúcar entre 1975 e 1987 Fonte: KOHLHEPP, 2010	16
Figura 2. Curva analítica, equação da curva e coeficiente de correlação, ajuste para faixa ácida	23
Figura 3. Análise de resíduos para as oito soluções tamponantes	24
Figura 4. Ilustração da exatidão relacionada aos valores de pH das soluções.....	25
Figura 5. Teste de precisão do método	26
Figura 6. Diagrama de Ishikawa para medição de pH e as principais fontes de incerteza. Fonte: Carvalho (2010).....	27
Figura 7. Incerteza padrão combinada para as medidas de pH	28
Figura 8. Fontes de incerteza e incerteza combinada de cada solução em unidades de desvio padrão	29
Figura 9. Valores de pH ^e das três amostras com número de repetições, n = 30.....	30
Figura 10. Expressão dos resultados ao longo das medidas, a) amostra 1, b) amostra 2 e c) amostra 3.....	31
Figura 11. Curva analítica do pH ^e com as incertezas padrão combinadas de pH ^e para cada medida	34
Figura 12. Comparação entre as estimativas do desvio padrão do potencial contra upHx	35
Figura 13. Análise de resíduos apresentando comportamento homocedástico	35
Figura 14. Teste de precisão para as três amostras de etanol	36
Figura 15. Incerteza padrão combinada.....	38
Figura 16. Principais fontes de incerteza da medição e a incerteza padrão combinada	38

Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros de desempenho em função do tipo de ensaio a ser realizado	12
Tabela 2. Resultado das medições de pH e teste de Gubbs	22
Tabela 3. Dados utilizados para o procedimento de validação do método analítico.....	23
Tabela 4. Teste-t de student com intervalo de confiança de 95% e número de repetições, n = 10	25
Tabela 5. Dados referentes aos testes de sensibilidade, linearidade, exatidão e precisão do método	26
Tabela 6. Valores de pH ^e e potencial bem como teste Grubbs e sensibilidade	33
Tabela 7. Estudo da precisão do método.	36
Tabela 8. Valores de pH ^e , incerteza da medição de pH (upHex) desvio padrão (s) e incerteza padrão combinada (ucp) das três amostras de etanol	37
Tabela 9. pH ^e e incerteza padrão combinada.....	39

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas e siglas	5
Lista de ilustrações	6
Lista de tabelas	7
1 Introdução	10
1.1 Validação do método analítico.....	11
1.2 Parâmetros de desempenho.....	13
1.3 Etanol no Brasil.....	14
2 Objetivo	19
3 Material	20
4 Método	20
4.1 Equipamentos, instrumentos e soluções tamponantes	21
5 Resultados e Discussão.....	21
5.1 Validação do método com ajuste para faixa ácida.....	21
5.2 Medição de pH em etanol	29
5.2.1 Primeiro ensaio de pH ^e	29
6 Conclusão	39
Referências.....	40

1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico da sociedade contemporânea segue crescente e alicerçado no conhecimento produzido desde os primórdios da filosofia em buscas da compreensão do mundo. O estudo da matéria teve início em tempos remotos, de modo filosófico por Leucipo e Demócrito, e desde então houve um refinamento deste conhecimento ao longo dos anos passando pelos modelos de Dalton, Thompson, Rutherford e Bohr entre outros chegando ao modelo do átomo quantizado (VALCÁRCEL, 2012).

Filosofia e Matemática, juntas originaram a Física e a Química e estas fazem parte das Ciências Exatas. Em linhas gerais, a compreensão das ciências exatas está associada a quantificação e interpretação dos dados obtidos por esta quantificação. Tanto no campo da Física como no campo da Química, contar e medir são fundamentais e isso implica na obtenção de resultados que possam ser aceitos e confiáveis. A Metrologia, ciência que estuda as medições, surge como uma importante ferramenta no campo da Física e da Química, orientando o processo de medição permitindo a obtenção de dados confiáveis.

Atualmente a Metrologia em Química tem se popularizado, porém não é possível dizer que seja uma unanimidade em todos os setores. Na universidade, a Metrologia ainda é deveras incipiente frente ao conservadorismo de boa parte do corpo docente. O rigor metrológico é diferente do rigor científico, sendo que a adoção do primeiro requer ruptura de paradigmas, mudança de hábitos e revisão de conceitos, o que acarreta a princípio demasiado estorço e trabalho.

Bièvre et al (2011) apresentam uma importante realidade no tocante a Metrologia na academia. Os autores apontam a necessidade da aplicação dos conceitos da Metrologia à química, fato que define a Metrologia em Química. Além da Metrologia em Química, como a ciência que estuda as medições e os processos envolvidos na obtenção de dados, fica evidente a importância do ensino da metrologia como disciplina curricular na academia, uma vez que o mercado necessita de profissionais versados nessa ciência. Para tanto há importância na adoção de um sistema unificado, de modo que qualquer medição realizada tenha credibilidade nos resultados obtidos e assim seja válida em qualquer parte do planeta.

A adoção do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) e do Guia de Expressão da Incerteza (GUM) por alguns setores além dos órgãos metrológicos indica uma mudança de paradigmas. Para alguns, a adoção da metrologia e seus conceitos se trata apenas de uma substituição de termos, contudo isso vai mais além. A Metrologia em Química visa apresentar

medições com maior confiança, incerteza estimada na forma de grandeza mensurada e maior transparência na apresentação dos resultados (BIÈVRE et al, 2011).

Portanto para uso de qualquer método de medição, seja clássico ou novo, é primordial que este apresente dados confiáveis de modo a garantir a qualidade nos resultados. Para isso, é fundamental que os equipamentos bem como o analista estejam devidamente validados. Tanto no mercado de prestação de serviços e órgãos de regulamentação como na academia, a validação de um método analítico tem como função dar confiabilidade nos resultados.

1.1 Validação do método analítico

A validação pode ser definida como o processo que confere legitimidade a um método analítico, instrumento ou equipamento, cujas especificações são aceitas como corretas, conferindo confiabilidade aos resultados obtidos. Ao ser validado, um método analítico tem a sua confiabilidade devidamente atestada bem como documentada e isso significa que o procedimento, desde a amostragem até a sequência analítica apresentará resultados confiáveis. Para isso, são estabelecidos níveis de exigência que podem definir a aprovação ou reprovação de um produto em estudo. Assim sendo, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que os métodos utilizados conduzam a resultados confiáveis, garantindo assim a qualidade, idoneidade e credibilidade de seus produtos, resultados e serviços (GAMA & AFONSO, 2007; BIÈVRE et al, 2011).

Portanto, o processo de validação de um método analítico será necessário em diversas situações previstas pelas normas técnicas. Quando um laboratório desenvolver um método, alterar um método já validado, bem como substituir algum dos instrumentos de medição utilizados na realização do método ou mesmo todo o método a validação será necessária (GAMA & AFONSO, op. cit., ABNT, 2008).

No processo de validação de um método analítico, são determinados os parâmetros de desempenho do método a fim de tornar pública a qualidade do ensaio realizado no laboratório (VALCÁRCEL, 2000). Os parâmetros de desempenho determinados para a validação de um método analítico dependerão do tipo de ensaio a ser realizado. A **Tabela 1** permite verificar alguns dos parâmetros de desempenho relevantes no processo de validação.

Tabela 1. Parâmetros de desempenho em função do tipo de ensaio a ser realizado

Parâmetros	Qualitativo	Determinação do principal componente	Análise de traços	Propriedades físicas
Precisão		X	X	X
Especificidade/seletividade	X	X	X	X
Tendência/recuperação		X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Sensibilidade linearidade/faixa linear de trabalho		X	X	X
Limite de detecção	X		X	
Limite de quantificação			X	

Fonte: DOQ-CGCRE-008, INMETRO 2007

Validar um método analítico é demonstrar via evidência objetiva sua adequação ao uso onde os requisitos mínimos para uma determinada aplicação ou uso específico são atendidos (BUTLER, 1998). Portanto, a validação está diretamente associada à qualidade e confiança dos resultados obtidos por um laboratório quanto a sua competência em realizar o método analítico. Assim, é importante salientar que o conhecimento dos conceitos da Metrologia por parte do recurso humano responsável pela validação é imprescindível.

Ao empregar métodos de ensaios normalizados, provenientes de organizações reconhecidas na sua área de atuação, ou publicados em livros e periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, o laboratório precisa demonstrar que tem competência em aplicá-los dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los. Portanto a validação é necessária tanto para métodos normalizados como para não normalizados.

A documentação da validação deve conter o escopo do método, a especificação dos requisitos, as características de desempenho obtidas, os critérios de aceitação dos valores obtidos nas características de desempenho em comparação com os requisitos, e a afirmação da validade dos resultados quanto ao atendimento das necessidades do problema analítico. Os testes empregados na validação são estatísticos, e quando utilizados de forma adequada tornam as decisões menos subjetivas, o que faz com que o processo de validação do método analítico seja objetivo, fácil de demonstrar e implementar (LEAL et al 2008).

Assim, a validação do método, atrelada às exigências do INMETRO para a apresentação da estimativa da incerteza da medição, constitui-se numa lacuna na formação dos analistas. A

cultura metrológica, em química, é algo muito recente, principalmente, para no Brasil requerendo grande atenção. Assim, o ensino dos conceitos da Metrologia na universidade deixa de ser complementar sendo elevado a conhecimento de suma importância.

1.2 Parâmetros de desempenho

Os parâmetros de desempenho aplicados à validação do método analítico estão todos definidos no VIM, dentre os quais especificidade, seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho, sensibilidade, exatidão, precisão e a incerteza da medição terão suas definições aqui apresentadas. Todas as definições a seguir estão em consonância com a ABNT NBR 17025:2008 e com o VIM. Entretanto, nas ocasiões em que alguma delas apresentar diferença a prerrogativa será do VIM.

Segundo o estabelecido pelas normas do INMETRO (Instituto 2010) o parâmetro de desempenho precisão demonstra a dispersão dos resultados obtidos entre ensaios distintos em condições definidas. A variabilidade de um método analítico pode ser descrita pela repetibilidade (s_r), precisão intermediária e reprodutibilidade (s_R) (CARVALHO, 2010).

A s_r evidencia a máxima diferença considerada aceitável entre pelo menos dois resultados obtidos em um curto espaço de tempo em que são utilizados os mesmos equipamentos, operados pelo mesmo analista, isto é, em condições de repetibilidade. Em contra partida, a s_R evidencia a máxima diferença aceitável entre pelo menos dois resultados obtidos, porém de laboratórios distintos (CARVALHO, 2010).

Quanto à precisão intermediária, descrito por Carvalho (2010), essa é obtida variando algumas condições operacionais tais como analista, equipamento, etc. em um mesmo laboratório. O autor enfatiza que a precisão intermediária retrata-se exatamente ao seu nome visto que, é mais complexa do que uma repetibilidade, porém, não chega a ser uma reprodutibilidade.

No presente estudo, a precisão foi determinada de acordo com o guia ASTM E 691-99, visto que a mesma permite combinar diferentes fontes, passíveis de interferirem nos resultados do ensaio. O uso dessa norma possibilitou avaliar a s_r bem como a precisão intermediária, uma vez que a execução do método preconiza várias repetições em dias distintos.

Para determinar se os resultados são diretamente ou inversamente proporcionais à concentração do analito em um intervalo previamente estabelecido, o parâmetro utilizado é a linearidade. Em todo método quantitativo há um intervalo de concentração do analito em que a resposta obtida para a quantificação é diretamente ou inversamente proporcional a concentração. Portanto, dentro da região estabelecida pela resposta do método em que intervalo

de concentração do analito respeita uma função de primeiro grau se encontra delimitada a faixa linear de trabalho (VALCÁRCEL, 2000).

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear em que está por sua vez, corresponde ao intervalo onde foram determinados os parâmetros precisão, exatidão e linearidade. A faixa linear é definida como o intervalo de concentração em que a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico (CARVALHO, 2010).

A variação da resposta em função da concentração do analito define o parâmetro sensibilidade (INMETRO, 2010). A este parâmetro é atribuída à função de discriminar concentrações semelhantes do analito. Por outro lado, o quão próximo do valor aceito como verdadeiro estiver o valor obtido nos resultados é determinado pela exatidão. Vale lembrar que, de acordo com Carvalho (op.cit.), a exatidão está atrelada ao erro sistemático, podendo esse ser minimizado com o treinamento do analista.

1.3 Etanol no Brasil

Nos processos produtivos industriais como a síntese de compostos orgânicos, indústria de alimentos, fármacos e cosméticos o pH pertence ao grupo das variáveis críticas e o controle dessa é de singular importância na cadeia produtiva. Borges e colaboradores (2003) relatam que as não conformidades referentes às especificações contidas na Portaria ANP N°7 de 2005, para o etanol, 30% são relativas ao pH das amostras. Para a referida determinação, uma das etapas críticas do processo são os sensores, sensíveis ao íon hidrogênio, sendo mais comumente utilizado o eletrodo de vidro com sistema de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (BORGES et al, 2003). A medição de pH^e com aceitação internacional, segue a norma ASTM D 6423-08, que por sua vez vincula o uso de um eletrodo de um único fabricante tornando o método significativamente mais caro em comparação com o método tradicional. Por outro lado, a norma ABNT NBR 10891-2006 disponibiliza um método menos restritivo, em comparação ao sugerido pela norma ASTM, utilizando um eletrodo de vidro com junção simples e sistema de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$.

Borges et al. (2003) demonstraram que as principais fontes de incerteza na medição de pH são: os analistas, as soluções tamponantes e os equipamentos. Embora o método de medição de pH^e , assim como o de pH, apresente outras fontes de incerteza, essas são deveras pequenas quando comparadas com as principais fontes, permitindo que sejam desprezadas visto que sua inserção na estimativa da incerteza da medição é demasiadamente complexa. De acordo com o mesmo, a repetibilidade dos analistas é a fonte mais expressiva de incerteza.

Assim, foram desenvolvidos temas para a validação do método analítico e a estimativa da incerteza das medições de pH^e, bem como a sua relação com as normas técnicas e as relações de mercado, nacional e internacional. Portanto, a necessidade de formação de recurso humano para o atendimento das necessidades do setor é de singular importância, haja vista a expressiva participação do Brasil no mercado sucroalcooleiro mundial.

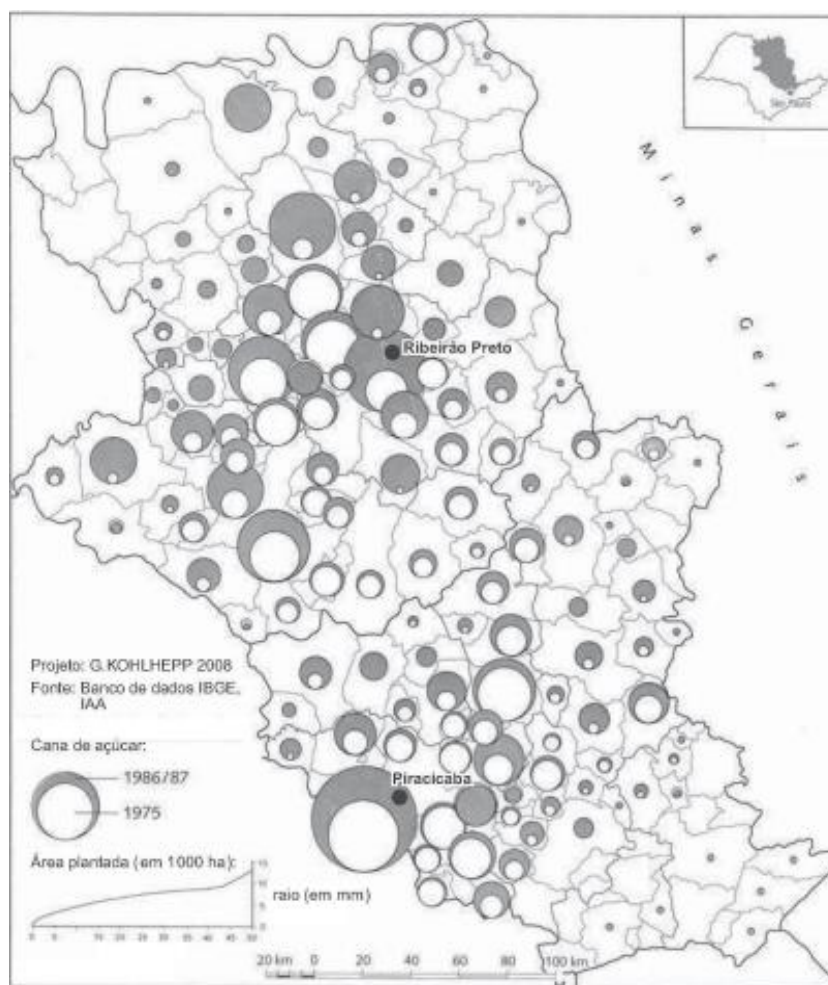
A economia brasileira, do período colonial aos dias atuais foi marcada por diversos ciclos entre eles o do pau-brasil, cana-de-açúcar, mineração e finalmente as culturas do café e seringueira marcando o início do século XX (KOHLHEPP, 2010). O Brasil atualmente retorna a produção de cana-de-açúcar, porém com uma agroindústria fortificada e melhor estruturada, quando comparada com a da fase colonial.

Durante a crise energética mundial, a fim de garantir o fornecimento de energia, é lançado no Brasil o Programa Proálcool, sendo feitos investimentos maciços na indústria de açúcar e álcool. Segundo Kohlhepp (2010) o governo militar forneceu créditos da ordem de dois bilhões de dólares para a construção de destilarias fato que favoreceu significativamente os latifundiários. De acordo com o autor, a Petrobrás viabilizou diversos pontos de comercialização de etanol assim como estabeleceu o preço do produto consideravelmente inferior aquele praticado para a gasolina.

Uma nova expansão do Programa Proálcool, marcada pela segunda crise internacional do petróleo fez com que em meados dos anos 80, 94% dos automóveis brasileiros utilizassem o etanol como combustível. A **Figura 1**, retirada do estudo realizado por Kohlhepp (op. cit) demonstra a expansão da área do cultivo de cana-de-açúcar ao longo dos anos de 1975 a 1987. É importante salientar que em algumas regiões, a área plantada teve um aumento superior a 100% como é o caso da região de Piracicaba.

Na região do Nordeste Paulista é comum encontrar áreas plantadas cinco vezes maior frente às aquelas apresentadas em meados da década de 1970. O cultivo da cana-de-açúcar competiu, dentre outras culturas, com a criação de gado bovino, em que áreas de pastagens foram substituídas por canaviais.

Figura 1. Aumento da área cultivada de cana-de-açúcar entre 1975 e 1987 **Fonte:** KOHLHEPP, 2010



A indústria sucroalcooleira brasileira seguiu apresentando expressivo crescimento tanto em mercado como em tecnologia, consequentemente associada a ela existe uma imponente geração de empregos diretos e indiretos. Dinorah Ereno (2006) apresentou um importante estudo sobre a expressividade da indústria do etanol como fonte de desenvolvimento social. De acordo com Ereno (op. cit), a cidade de Sertãozinho-SP, com uma população inferior a 100 mil habitantes, apresentava até o ano de 2006 sete usinas de açúcar e álcool e 500 empresas distribuídas em seu distrito industrial, sendo 90% dessas atuantes na área sucroalcooleira. Apenas a cidade de Sertãozinho foi responsável, durante o ano de 2006, pela geração de 6300 novos empregos no setor, algo em torno de 20% do total de empregos gerados no Estado de São Paulo. Até aquela época o mercado estava aquecido apresentando uma crescente necessidade de mão de obra devidamente qualificada perfazendo um importante nicho de investimento.

Entretanto, atualmente o mercado sucroalcooleiro sofreu um duro golpe na produção de etanol. A descoberta do pré-sal fez o governo dirigir esforços na exploração desta considerável

fonte de petróleo, deixando o etanol em segundo plano. França (2012) relata os maiores vilões do etanol dentre eles, além do pré-sal, a gasolina com preço relativamente acessível a disposição do consumidor, o açúcar com preço alto no mercado de commodities e os canaviais em crise. De acordo com França (op. Cit) os investimentos em desenvolvimento tecnológico para o etanol se fazem necessários no tocante a meios de aperfeiçoar a produção. As novas pesquisas envolvendo a produção do etano de segunda geração podem melhorar as expectativas do mercado alcooleiro.

Contudo não basta simplesmente produzir o etanol e ofertá-lo para o mercado consumidor. O etanol brasileiro busca ser competitivo no mercado exterior também, o que leva a necessidade de ser oferecido um produto dentro das normas e especificações de qualidade dos países importadores dessa importante commodity. A maior parte do etanol exportado é o anidro, mas além desse existe outro tipo muito conhecido dos brasileiros, o etanol combustível.

Segundo Portes et al (2010) existem diversos tipos de etanóis disponibilizados para diferentes setores que segue desde a indústria até o consumidor. De acordo com o autor, o etanol anidro é aquele que apresenta teor de etanol acima de 99,3°INPM, portanto um percentual de massa de 99,3% de etanol verificado em uma mistura hidroalcoólica com temperatura de 20°C. Quanto ao etanol hidratado é definido como sendo aquele que apresenta 93,2°INPM (PORTES et al, (op. cit.)). Ambos são utilizados como combustível, o anidro é geralmente misturado à gasolina e o hidratado como combustível propriamente dito.

Segundo a norma ASTM D6423:2008, etanol combustível trata-se de uma mistura de etanol e hidrocarbonetos em que a fração de etanol anidro pode variar de 75% a 85% do volume. Quanto ao etanol anidro, a esse são adicionados componentes que alteram o paladar tornando-o impróprio para o uso em bebidas, alimentos e produtos farmacêuticos.

Como dito anteriormente, pH^e e acidez total perfazem dois importantes parâmetros da qualidade do etanol combustível. Pelo fato de atualmente muito se conhecer sobre o etanol, estes parâmetros são regulamentados pela Agência Nacional do Petróleo, ANP. Quanto a determinação do pH^e, esta apresenta algumas peculiaridades fato que torna a medição significativamente complexa quando comparada com o método clássico, em soluções aquosas. Embora os equipamentos utilizados sejam praticamente similares, as variações químicas exigem procedimentos distintos e isso ocorre pelo fato de o etanol combustível tratar-se de uma solução não aquosa.

De acordo com Gauster (1991) os íons H₃O⁺ presentes em uma solução aquosa apresentam atividade diferente daqueles que estão em solução não aquosa devido à interação distinta entre os íons e o solvente. É importante salientar que o conceito de atividade dos íons

H_3O^+ é definido para soluções aquosas, meio em que esse íon apresenta uma mobilidade iônica superior aos demais. De acordo com Gauter (1991) a medição de pH é uma arte com peculiaridades que devem ser consideradas a fim de se obter resultados confiáveis, e dentre elas conhecer o meio que se deseja verificar a atividade do H_3O^+ é uma dessas.

Quanto às escalas de medição, a de pH, em solução aquosa, varia de 0 a 14, enquanto a de pH^e , para o mesmo intervalo apresentado para soluções aquosas segue de $-4,2$ a $19,1$ (INMETRO, 2010). Assim, enquanto em água o meio neutro tem o valor de pH igual a 7, em etanol o referido valor está em 9,6. Para tanto, a importância da determinação do pH^e se justifica pelo fato de, ao se quantificar a acidez total corre-se o risco de superestimar ou subestimar a real atividade dos íons H_3O^+ , visto o parâmetro pH considera apenas os íons em solução (ASTM D6423-2008).

De acordo com a norma ASTM D6423-2008, um dos requisitos básicos para a medição de pH^e é utilizar um eletrodo específico para o método. Segundo a norma trata-se de um eletrodo ORION modelo Ross Sure-Flow N° 8172 BN e que seu uso é justificado pela garantia de permitir a reprodutibilidade dos resultados. A norma estabelece que outro tipo de eletrodo seja passível de não apresentar repetibilidade nos resultados ao longo das medições. Isso é atribuído ao fato de tais eletrodos utilizarem tamanhos e tipos distintos de membrana de vidro, entre outras características, com potencial para causarem interferência na medição.

Em contra partida, a ABNT NBR 10891:2006 apresenta um método de determinação de pH^e menos restritivo por permitir a utilização de um eletrodo convencional. De acordo com a norma brasileira, dentre as recomendações, o eletrodo sugerido é o eletrodo combinado de pH com corpo de vidro, usando o sistema de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ de junção simples. A norma americana, igualmente a brasileira, também explicita a impossibilidade de comparação entre os valores de pH^e obtidos com o seu uso aos valores de pH resultantes de métodos convencionais para soluções aquosas deixando clara a adoção de uma escala de pH distinta, a escala de pH^e .

A Diretoria de Metrologia Científica e Industrial do Inmetro (Dimci), por meio do Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial, realizou um estudo de comparação interlaboratorial para a avaliação do desempenho de eletrodos na medição de pH^e em etanol combustível. O relatório final, com a discussão sobre resultados obtidos para o estudo, foi publicado em 2010. Durante o estudo comparou-se cinco eletrodos de distintos fabricantes, observando-se ser o eletrodo da marca ORION, modelo Ross Sure-Flow N° 8172 BN, recomendado pela norma ASTM D6423:2008; este eletrodo foi usado como referência. Os outros quatro eletrodos utilizados foram dois de junção líquida simples, um com eletrólito

interno KCl 3mol L⁻¹ e outro com LiCl, junção líquida dupla e par redox, ambos com eletrólito interno KCl 3mol L⁻¹ (INMETRO, 2010).

O estudo demonstrou que, exceto o eletrodo de junção líquida simples com eletrólito interno de LiCl, os demais eletrodos obtiveram resultados de pH^e com diferença inferior a 3% em relação ao modelo de eletrodo proposto pela norma americana. Vale lembrar que um dos eletrodos aplicados no trabalho realizado pela Dimci é justamente o recomendado pela ABNT NBR 10891:2006. O resultado obtido no estudo proposto pelo Inmetro permite a dúvida sobre o quão representativo é a utilização do eletrodo ORION.

No estudo de Gonçalves et al (2011) foi demonstrado que, a partir de uma comparação interlaboratorial, diferentes sistemas de sensores eletroquímicos apresentam resultados semelhantes àqueles obtidos com o eletrodo exigido pela norma ASTM D6423:2008. No estudo, os pesquisadores compararam quatro tipos de eletrodos sendo eles Ag/AgCl/Cl⁻ e Pt/par redox, junção simples e dupla. Quanto aos eletrólitos suporte utilizados foram solução aquosa de KCl e solução etanólica de LiCl, sendo esse último o de menor exatidão. Gonçalves et al (2001) teve como propósito gerar dados e comparar os resultados obtidos, porém sem discussão sobre o motivo das diferenças ou semelhanças observadas.

2 Objetivo

O presente estudo teve como objetivos:

1. Obter a estimativa da incerteza para o método de medição de pH potenciométrico em sistema aquoso.
2. Validar o método analítico e obter a estimativa da incerteza associada ao resultado para o método potenciométrico de determinação de pH^e em acordo com as normas ABNT NBR 10891:2006;
3. Investigar o sistema etanólico combustível na presença de diferentes teores de água variando de 0% a aproximadamente 100% (v/v) empregando o eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ com junção simples, alterando o eletrólito de suporte do eletrodo de referência com KCl 3mol L⁻¹ e LiCl saturado em etanol;
4. Proceder a comparação dos resultados obtidos a partir do eletrodo de vidro exigido pela norma ASTM D 6423-08 (eletrodo ORION Ross Sure-Flow N° 8172 BN) com aqueles obtidos pelo método proposto pela norma ABNT NBR 10891:2006 (eletrodo de simples de vidro com junção simples de Ag/AgCl/Cl⁻);

3 Material

O presente estudo utilizou etanol combustível proveniente de três postos de combustíveis bandeirados e etanol anidro da usina Virgulino de Oliveira (V.O).

4 Método

Para a coleta do etanol nos postos de combustíveis, foram utilizadas bombonas de 5L de polietileno de alta densidade, PEAD. O preenchimento do recipiente foi feito de modo a não conter espaço vazio no gargalo, “*head space*”, minimizando assim a possibilidade de inserção de CO₂. Após coletado, o etanol foi transferido para garrafas de 0,5L de PEAD sendo utilizado para as medições 1L do combustível, isto é, duas garrafas.

O preparo do sistema de medição, potenciômetro com o eletrodo conectado, levou cerca de 12h em que o equipamento ficou ligado em rede estabilizada ao longo desse período com o eletrodo imerso em água destilada. Antes do repouso, o eletrodo foi lavado por cinco vezes com água destilada e imerso até o diafragma em um béquer de 50mL com água destilada por 30 minutos com agitação manual e troca de água a cada 10 minutos. O procedimento de preparo do eletrodo foi importante para que a concentração de K⁺ presente na face externa do bulbo fosse minimizada tornando essa fonte de incerteza insignificante em comparação com as outras fontes (Carvalho, 2010).

A calibração e ajuste do sistema foi feita utilizando as soluções tamponantes MRC 7,00 ± 0,01 e 4,01 ± 0,01, conferindo assim um ajuste para operar na faixa ácida. A curva analítica foi obtida da terceira repetição do procedimento de calibração e ajuste, uma vez que a partir dessa os valores de potencial e pH apresentaram-se constantes, anteriormente a isso, ocorre uma variação sensível na segunda casa decimal do equipamento. As etapas de preparo, calibração e ajuste do equipamento foram repetidas em todos os ensaios realizados, com os diferentes eletrodos, para a medição do pH de água e pH^e.

A validação do método analítico procedeu contemplando os parâmetros precisão, exatidão, sensibilidade e linearidade sendo esses os requisitos mínimos para uma validação. O estudo foi aplicado ao sistema ajustado para operar nas faixas ácida e alcalina. As soluções tamponantes utilizadas foram cinco STP, três STC e duas MRC para cada ajuste.

O procedimento de validação foi realizado em meio aquoso, uma vez que os padrões foram desenvolvidos para soluções aquosas. Esta etapa contemplou o treinamento do analista no tocante ao manuseio do instrumento de medição, coleta de dados, tratamento estatístico e apresentação dos resultados.

Durante a validação, as soluções STP e STC foram medidas em dez repetições cada, totalizando cento e sessenta medições. Para cada solução foi obtido um valor médio, desvio padrão, teste de valores espúrios e *test-t*. O procedimento permitiu verificar o valor nominal de cada solução tamponante usada no estudo possibilitando o uso destas soluções como material de referência.

O método de medição usado para a medição de pH^e foi o de determinação do pH de etanol por potenciometria contido na ABNT NBR 10891:2006 com um ajuste nos itens 2.4.2.1 e 2.4.2.4 da norma. O item 2.4.2.1 refere-se ao volume da amostra que terá o pH medido sendo esse alterado de 100mL para 50mL. O item 2.4.2.4 refere-se ao tempo das medições sem agitação sendo esse alterado de 2 minutos para um minuto (BORGES et al 2003; CARVALHO, 2010).

4.1 Equipamentos, instrumentos e soluções tamponantes

Para o desenvolvimento do estudo foram usados:

- 1- Balança analítica Shimadzu, modelo AY 220 com resolução de 0,1 mg;
- 2- Potenciômetro Analion modelo PM 608;
- 3- Eletrodo Analion modelo V 620, sistema de referência Ag/AgCl de simples junção;
- 4- Eletrodo *Orio Ross Sure Flow 8172 BN*;
- 5- Termômetro de vidro com resolução de 0,1 °C;
- 6- Vidraria calibrada de laboratório
- 7- Soluções Tamponantes Preparadas (STP) pH 4,00; 6,86; 7,42; 9,18; 10,01.
- 8- Soluções Tamponantes Comerciais (STC) pH 4,01 Lote: 7192; pH 7,00 Lote: 7193; pH 10,00 Lote: 7171. Todas da marca Analion.
- 9- Material de Referência Certificado (MRC) pH (4,00 ± 0,01) a (25 ± 0,2) °C Lote: F09F058F; pH (7,00 ± 0,01) a (25 ± 0,2) °C, Lote: F09F009E; pH (10,00 ± 0,01) a (25 ± 0,2) °C Lote: F09D490E. Todas da marca Quemis.

5 Resultados e Discussão

5.1 Validação do método com ajuste para faixa ácida

As medições foram realizadas e os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 2**. Foram realizadas dez medições para cada solução tamponante. Também se verifica na tabela o teste para verificação de dados espúrios, sendo utilizado para este fim o teste de Grubbs uma vez que se trata do teste mais assertivo para curvas lineares (OLIVEIRA, 2008). O teste de Grubbs

relaciona os valores extremos, superior e inferior, de uma série de dados ao desvio padrão, indicando se estes pertencem ou não a uma distribuição Gaussiana. O teste é realizado utilizando as seguintes equações matemáticas:

$$G_{\text{máx}} = \frac{\text{Máximo} - \text{Média}}{\text{Desvpad}} \quad (1)$$

$$G_{\text{mín}} = \frac{\text{Média} - \text{Mínimo}}{\text{Desvpad}} \quad (2)$$

O critério de aceitação para o teste é a comparação entre o valor obtido pelo cálculo, $G_{\text{calculado}}$, com o valor tabelado, $G_{\text{crítico}}$, em que o valor máximo ou mínimo, é considerado discrepante quando for superior ao tabelado. Os valores grifados na **Tabela 2** são aqueles que estão fora da distribuição Gaussiana obtida a partir da série de dados. Portanto, os valores grifados foram considerados discrepantes e consequentemente eliminados dos tratamentos estatísticos posteriores.

Tabela 2. Resultado das medições de pH e teste de Gubbs

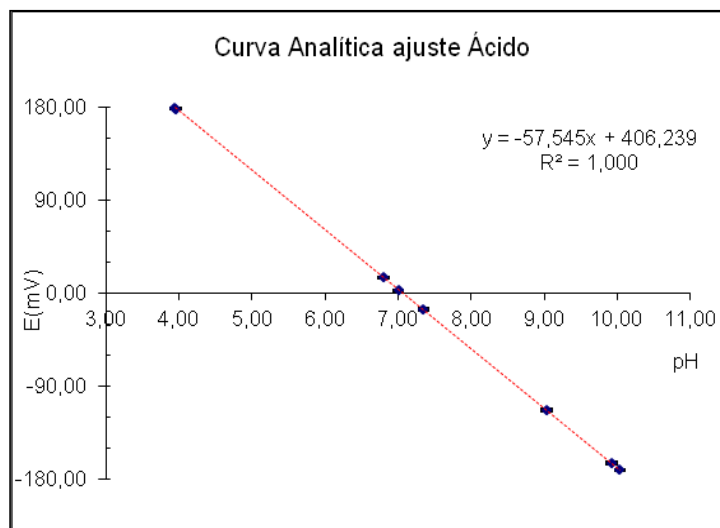
Medições de pH: faixa ácida																
	4,004		4,01		6,86		7		7,415		9,18		10		10,014	
	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)
1	3,85	185,00	3,78	187,00	6,78	16,00	6,75	17,00	7,33	-15,00	8,64	-94,00	9,88	-163,00	10,05	-173,00
2	3,65	198,00	3,99	177,00	6,49	30,00	7,00	3,00	7,26	-11,00	9,02	-113,00	9,97	-167,00	10,07	-173,00
3	4,00	177,00	4,02	176,00	6,83	14,00	7,04	1,00	7,39	-18,00	9,05	-114,00	9,94	-165,00	10,01	-170,00
4	3,96	178,00	3,85	184,00	6,83	13,00	7,00	2,00	7,31	-14,00	9,06	-114,00	9,96	-167,00	10,05	-172,00
5	3,95	179,00	3,88	182,00	6,76	16,00	7,02	1,00	7,39	-19,00	9,04	-114,00	9,96	-167,00	10,06	-172,00
6	4,01	176,00	4,00	177,00	6,76	17,00	7,00	3,00	7,24	-10,00	9,03	-113,00	9,83	-160,00	9,82	-161,00
7	4,00	176,00	3,89	183,00	6,85	12,00	6,98	4,00	7,39	-18,00	8,99	-111,00	9,94	-166,00	10,00	-169,00
8	3,95	179,00	3,99	177,00	6,64	23,00	6,94	6,00	7,39	-19,00	9,04	-113,00	9,85	-161,00	10,06	-172,00
9	4,02	175,00	4,04	174,00	6,86	12,00	7,03	1,00	7,36	-17,00	9,06	-114,00	9,96	-167,00	10,01	-170,00
10	3,95	179,00	4,04	174,00	6,86	11,00	7,03	1,00	7,39	-19,00	9,01	-112,00	9,90	-164,00	9,97	-168,00
Média	3,93	180,20	3,95	179,10	6,77	16,40	6,98	3,90	7,35	-16,00	8,99	-111,20	9,92	-164,70	10,01	-170,00
S	0,11	6,84	0,09	4,53	0,12	5,91	0,09	4,89	0,06	3,37	0,13	6,12	0,05	2,63	0,07	3,59
Max	4,02	198,00	4,04	187,00	6,86	30,00	7,04	17,00	7,39	-10,00	9,06	-94,00	9,97	-160,00	10,07	-161,00
Min	3,65	175,00	3,78	174,00	6,49	11,00	6,75	1,00	7,24	-19,00	8,64	-114,00	9,83	-167,00	9,82	-173,00
Grubbs Max	0,77	2,60	1,01	1,74	0,80	2,30	0,71	2,68	0,78	1,78	0,52	2,81	1,01	1,79	0,81	2,51
Grubbs Min	2,56	0,76	1,85	1,13	2,34	0,91	2,68	0,59	1,82	0,89	2,80	0,46	1,76	0,88	2,56	0,84
G*	2,26															

Eliminados os valores espúrios uma nova série de dados foi gerada sendo apresentada na **Tabela 3**. Uma nova verificação para valores discrepantes foi realizada, o que demonstrou a ausência de dados espúrios. O procedimento de validação considerou a **Tabela 3** seguindo a partir dessa o restante do tratamento dos dados.

Tabela 3. Dados utilizados para o procedimento de validação do método analítico.

Medições de pH: faixa ácida																
	4,004		4,01		6,86		7		7,415		9,18		10		10,014	
	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)	pH	ddp(mV)
1	3,85	185,00	3,78	187,00	6,78	16,00			7,33	-15,00			9,88	-163,00	10,05	-173,00
2			3,99	177,00			7,00	3,00	7,26	-11,00	9,02	-113,00	9,97	-167,00	10,07	-173,00
3	4,00	177,00	4,02	176,00	6,83	14,00	7,04	1,00	7,39	-18,00	9,05	-114,00	9,94	-165,00	10,01	-170,00
4	3,96	178,00	3,85	184,00	6,83	13,00	7,00	2,00	7,31	-14,00	9,06	-114,00	9,96	-167,00	10,05	-172,00
5	3,95	179,00	3,88	182,00	6,76	16,00	7,02	1,00	7,39	-19,00	9,04	-114,00	9,96	-167,00	10,06	-172,00
6	4,01	176,00	4,00	177,00	6,76	17,00	7,00	3,00	7,24	-10,00	9,03	-113,00	9,83	-160,00		
7	4,00	176,00	3,89	183,00	6,85	12,00	6,98	4,00	7,39	-18,00	8,99	-111,00	9,94	-166,00	10,00	-169,00
8	3,95	179,00	3,99	177,00	6,64	23,00	6,94	6,00	7,39	-19,00	9,04	-113,00	9,85	-161,00	10,06	-172,00
9	4,02	175,00	4,04	174,00	6,86	12,00	7,03	1,00	7,36	-17,00	9,06	-114,00	9,96	-167,00	10,01	-170,00
10	3,95	179,00	4,04	174,00	6,86	11,00	7,03	1,00	7,39	-19,00	9,01	-112,00	9,90	-164,00	9,97	-168,00
Média	3,97	178,22	3,95	179,10	6,80	14,89	7,00	2,44	7,35	-16,00	9,03	-113,11	9,92	-164,70	10,03	-171,00
S	0,05	2,95	0,09	4,53	0,07	3,69	0,03	1,74	0,06	3,37	0,02	1,05	0,05	2,63	0,03	1,80
Max	4,02	185,00	4,04	187,00	6,86	23,00	7,04	6,00	7,39	-10,00	9,06	-111,00	9,97	-160,00	10,07	-168,00
Min	3,85	175,00	3,78	174,00	6,64	11,00	6,94	1,00	7,24	-19,00	8,99	-114,00	9,83	-167,00	9,97	-173,00
Grubbs Max	1,05	2,30	1,01	1,74	0,89	2,20	1,15	2,04	0,78	1,78	1,14	2,00	1,01	1,79	1,13	1,66
Grubbs Min	2,23	1,09	1,85	1,13	2,20	1,05	2,09	0,83	1,82	0,89	1,85	0,84	1,76	0,88	1,77	1,11
G*	2.26															

De posse dos dados, foi traçada a curva analítica em que foi possível verificar a equação, obter o coeficiente de correlação e a inclinação curva. Na **Figura 2** está apresentada a curva analítica do sistema de medição ajustado para operar na faixa ácida, equação da curva e coeficiente de correlação.

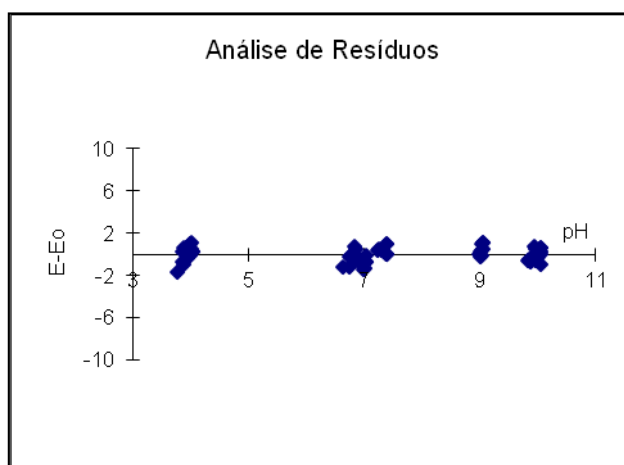
Figura 2. Curva analítica, equação da curva e coeficiente de correlação, ajuste para faixa ácida

O coeficiente de correlação obtido indica que há adequação dos dados ao modelo matemático proposto. Entretanto é importante salientar que foram utilizadas duas soluções tamponantes para o ajuste do equipamento e dois pontos em um plano serão sempre colineares, resultando em um seguimento de reta, o que explica um coeficiente de correlação excelente.

Entretanto, a confirmação da adequação do modelo é comprovada pela análise de resíduos da variável de resposta sendo esta apresentada na **Figura 3** para a série de dados em questão. Os resíduos são obtidos pela diferença entre o valor de resposta experimental e o valor ajustado pela equação da curva (CARVALHO, 2010).

A análise de resíduos, **Figura 3**, mostra um comportamento homocedástico dos dados, o que complementa o coeficiente de correlação, confirmando a adequação do modelo. A disposição aleatória dos resíduos ao longo do eixo horizontal, pH, permite verificar que não houve tendência, confirmando assim a linearidade do método.

Figura 3. Análise de resíduos para as oito soluções tamponantes



A avaliação do parâmetro sensibilidade do método foi feita a partir do quociente entre o coeficiente angular da curva analítica com a pendente de Nernst, que se trata do coeficiente angular da curva teórica obtida com a equação de Nernst (GAUSTER, 1910). O valor da pendente depende da temperatura em que as medições foram realizadas e pode ser obtida pela equação:

$$\text{Pendente de Nernst} = 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \quad (3)$$

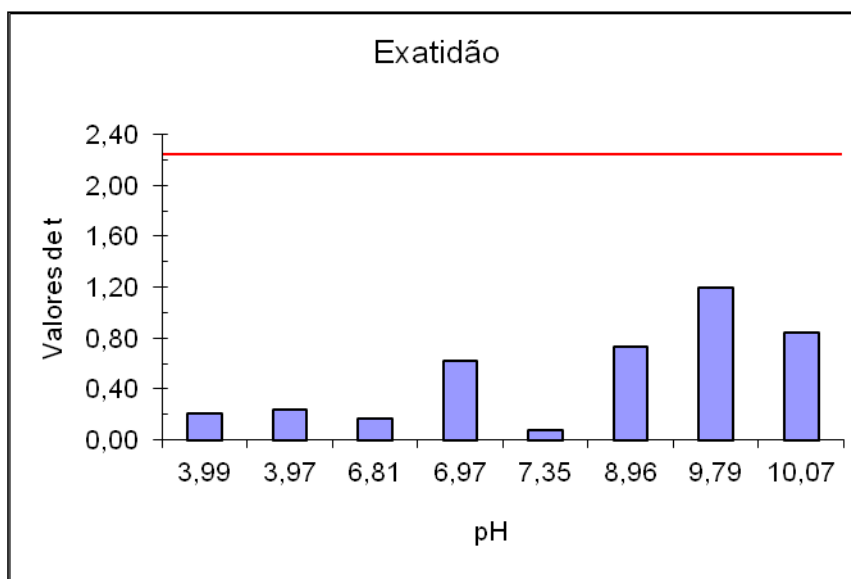
Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura em que o experimento foi realizado e F é a constante de Faraday. A sensibilidade obtida foi de 98,82% revelando que o método é sensível.

O parâmetro exatidão foi obtido com o uso do teste-t que está apresentado na **Tabela 4** e o $t_{\text{crítico}}$, tabelado, considerou um intervalo de confiança de 95% com duas regiões críticas, isto é, bicaudal. Pela **Tabela 4** é possível verificar que o método apresentou boa exatidão.

Tabela 4. Teste-t de student com intervalo de confiança de 95% e número de repetições, n = 10

pH_{nominal}	S_{nominal}	$pH_{\text{média}}$	SpH	t-Test	t*
3,99	0,09	3,97	0,05	0,20	2,26
3,97	0,04	3,95	0,09	0,24	
6,81	0,04	6,80	0,07	0,17	
6,97	0,04	7,00	0,03	0,63	
7,35	0,04	7,35	0,06	0,07	
8,96	0,08	9,03	0,02	0,73	
9,79	0,08	9,92	0,05	1,20	
10,07	0,03	10,03	0,03	0,84	

Contudo, a **Figura 4** permite melhor visualização da exatidão do método. A linha vermelha da **Figura 4** representa o valor do $t_{\text{crítico}}$ e as barras são os valores de “t” calculados para cada uma das soluções tamponantes. Apesar de útil, algumas considerações sobre a **Figura 4** são importantes: a exatidão não é um parâmetro cartesiano em relação ao parâmetro pH e o gráfico de barras foi usado apenas para ilustrar o resultado do teste-t.

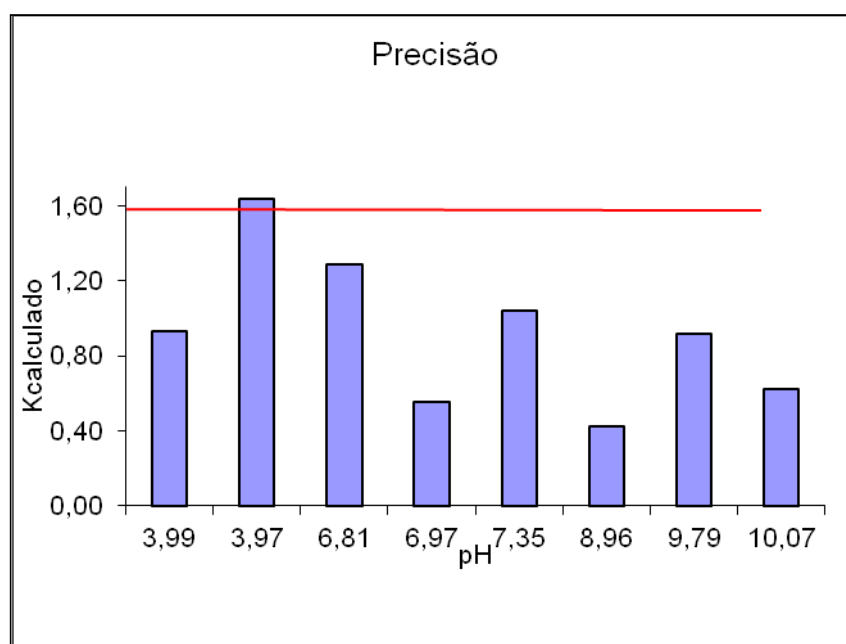
Figura 4. Ilustração da exatidão relacionada aos valores de pH das soluções

A precisão do método foi obtida de acordo com o guia ASTM E 691:2009. A **Tabela 5** apresenta os valores do quociente entre o desvio padrão e o desvio padrão relativo, s/s_r ou $K_{\text{calculado}}$. O valor de K_{tabelado} foi obtido considerando oito amostras com dez repetições cada. Como dito anteriormente, o critério de aceitação é a comparação entre K_{tabelado} e o $K_{\text{calculado}}$ em que o segundo valor deve ser inferior ao primeiro. Dessa forma fica evidente que a STP pH nominal 3,97 não manteve a precisão, fato explicado pela presença de fungo na referida solução.

Tabela 5. Dados referentes aos testes de sensibilidade, linearidade, exatidão e precisão do método

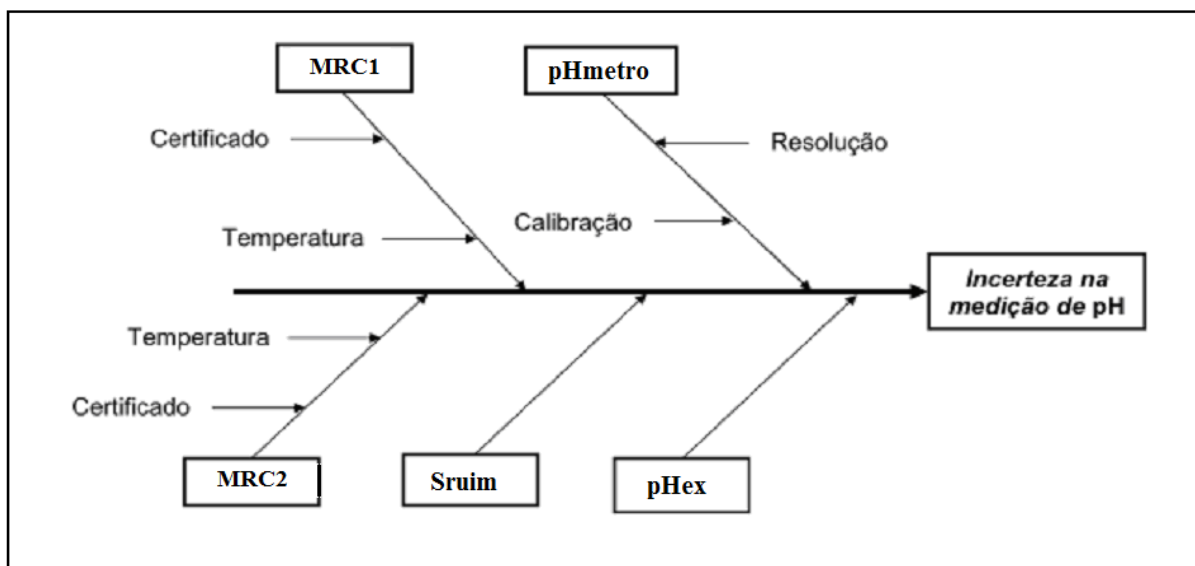
Soluções	pH _m	E/mV	E _o /mV	E-E _o	SpH	DPRpH	Test-t	S ²	Soma S ²	Soma S ² /p	Sr	S/Sr	Ktabela
3,99	3,97	178,22	178,04	0,18	0,05	1,30	0,20	0,0027	0,0246	0,00307326	0,055437	0,93	1,56
3,97	3,95	179,10	179,05	0,05	0,09	2,30	0,24	0,0082				1,64	
6,81	6,80	14,89	15,13	-0,24	0,07	1,05	0,17	0,0051				1,29	
6,97	7,00	2,44	3,17	-0,73	0,03	0,44	0,63	0,0010				0,56	
7,35	7,35	-16,00	-16,42	0,42	0,06	0,79	0,07	0,0033				1,04	
8,96	9,03	-113,11	-113,58	0,46	0,02	0,26	0,73	0,0006				0,42	
9,79	9,92	-164,70	-164,54	-0,16	0,05	0,51	1,20	0,0026				0,91	
10,07	10,03	-171,00	-170,99	-0,01	0,03	0,34	0,84	0,0012				0,62	
Sensibilidade %	98,82												

A **Figura 5** apresenta o teste de precisão apenas de forma ilustrativa, semelhante a do parâmetro exatidão, em que é possível verificar que o método é preciso, exceto pela perda de precisão da STP pH nominal 3,97.

Figura 5. Teste de precisão do método

Obtidos os resultados para os quatro parâmetros de desempenho sendo eles a linearidade, a sensibilidade, exatidão e precisão, as principais fontes de incerteza também foram associadas para obter a incerteza padrão combinada para cada medida. Na **Figura 6** estão ilustradas as principais fontes de incerteza para o método proposto na forma de Diagrama de Ishikawa.

Figura 6. Diagrama de Ishikawa para medição de pH e as principais fontes de incerteza. **Fonte:** Carvalho (2010)



O diagrama funciona como uma importante ferramenta da qualidade, uma vez que ele permite identificar e combinar as principais fontes de incerteza da medição. Os MRC possuem a sua própria incerteza, que é aquela relacionada ao próprio certificado e a temperatura, uma vez que se tratam de soluções tamponantes e o equilíbrio químico está intimamente associado a temperatura. O próprio potenciômetro também apresenta uma incerteza pertinente ao limite da resolução da instrumentação bem como aquela inerente ao ajuste do equipamento.

Ainda explorando a **Figura 6**, as duas fontes de incerteza ainda não discutidas upH_x e repetibilidade são deveras importantes para o estudo da obtenção da incerteza padrão combinada. A upH_x , incerteza das medidas de pH, expressa a incerteza da medida de pH obtida a partir de uma conversão da incerteza do eixo do potencial. A medição de pH trata-se de uma medida indireta, pois o potenciômetro mede uma diferença de potencial existente entre as soluções interna e externa ao eletrodo. A conversão da incerteza da medição referente ao eixo do potencial para o do eixo do pH obedece a seguinte equação 4:

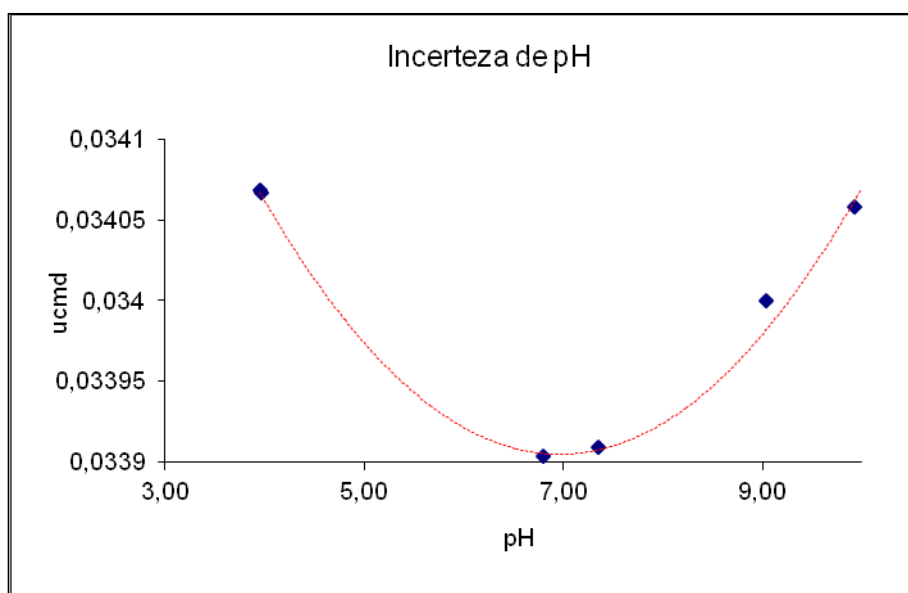
$$upH_x = \left(\frac{s}{a}\right) * [n^{-1} + p^{-1} + \left(\frac{C-Co}{S_{xx}}\right)^{0,5}] \quad (4)$$

O parâmetro “s” corresponde ao erro padrão, obtido na regressão linear dos dados, “a” trata-se do coeficiente angular da curva analítica, “n” é número de repetições para cada uma das “p” soluções, sendo “p” portanto o número de soluções ensaiadas. O termo “C” refere-se ao valor de pH obtido em uma certa leitura e “Co” é a mediana dos valores de pH obtidos ao longo do ensaio. O termo “Sxx” é a soma da diferença quadrática de todos os valores medidos, $\Sigma(C-Co)^2$.

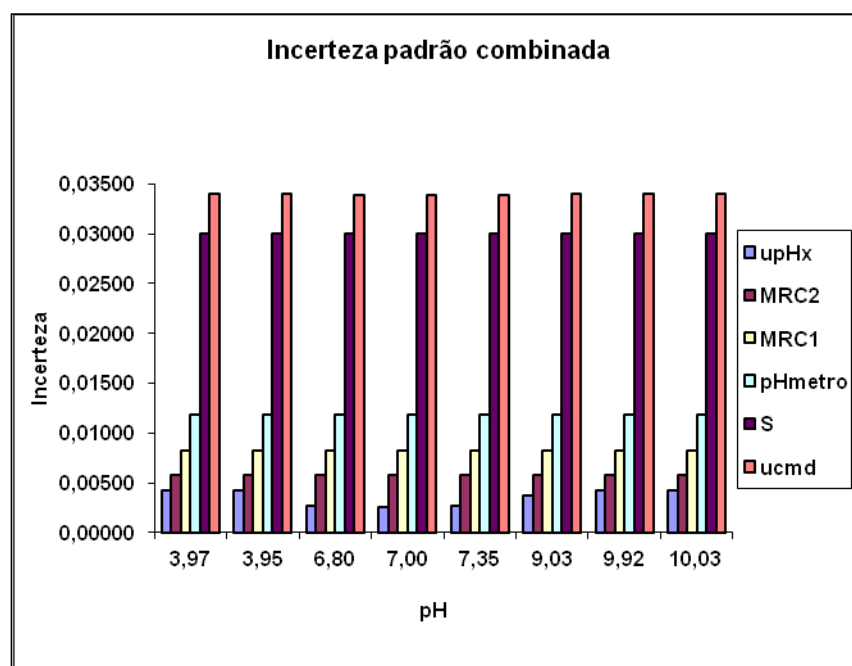
Por fim a repetibilidade está diretamente relacionada ao analista, sendo esta a maior fonte de incerteza. Esse parâmetro pode refletir o humor do operador, o quão treinado está e também o seu grau de comprometimento com a medição.

A **Figura 7** apresenta o comportamento da incerteza ao longo da faixa de trabalho ficando evidente que a região de menor incerteza está próxima do ponto isotencial. A medida que se aproxima das regiões de extremos da escala de medição, a incerteza aumenta, tanto para o limite superior quanto para o limite inferior. Pela figura é possível verificar que as medidas realizadas 6,00 e 8,00 unidades de pH serão aquelas em que a incerteza padrão combinada será menor.

Figura 7. Incerteza padrão combinada para as medidas de pH



As fontes de incerteza mais significantes para a composição da incerteza padrão combinada foram referentes a MRCs, potenciômetro, pHx e repetibilidade. Na **Figura 8** está apresentada a contribuição de cada uma das fontes de incerteza citadas e a incerteza padrão combinada. Pela figura é possível verificar que a mais expressiva fonte de incerteza da medição é aquela relacionada ao operador sendo dela a maior contribuição para a incerteza padrão combinada.

Figura 8. Fontes de incerteza e incerteza combinada de cada solução em unidades de desvio padrão

Dessa forma, os valores de pH das soluções tamponantes utilizadas para a primeira etapa do deste trabalho com suas respectivas incertezas foram:

STP – $3,95 \pm 0,04$; $6,80 \pm 0,04$; $7,35 \pm 0,04$; $9,03 \pm 0,04$; $9,92 \pm 0,04$

STC – $3,97 \pm 0,04$; $7,00 \pm 0,04$; $10,03 \pm 0,04$

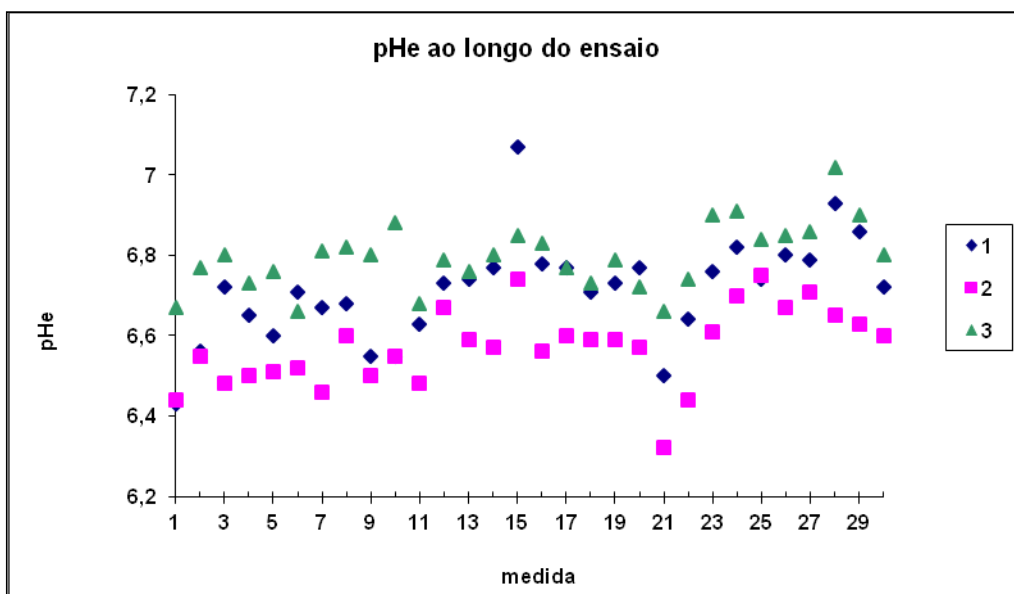
5.2 Medição de pH em etanol

Foram realizadas três coletas de etanol em datas diferentes e distantes o suficiente para garantir que as amostras de etanol fossem de lotes distintos, a fim de oferecer a possibilidade de comparação dos resultados. Cada lote de amostra foi devidamente identificado com informações do posto de combustíveis fornecedor. As amostras de etanol foram então conduzidas até o laboratório, fracionadas e submetidas ao ensaio de pH^e. O sistema de medição foi ajustado para operar na faixa ácida, como recomendado pela norma **ABNT NBR 10891-2006**.

5.2.1 Primeiro ensaio de pH^e

Dado início às medições, foi possível verificar uma pronunciada instabilidade do sistema de medição. Na **Figura 9** é possível verificar diferenças nos valores obtidos em alguns casos superior a 0,5 unidades de pH^e.

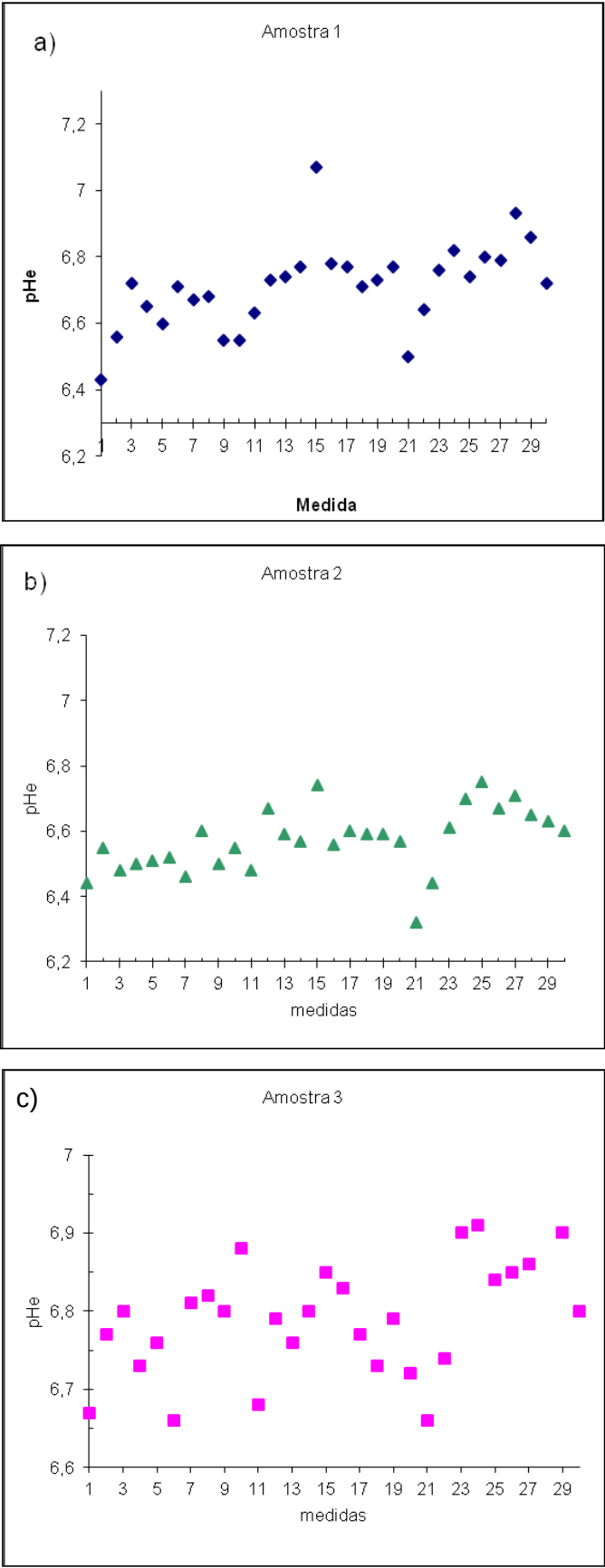
Figura 9. Valores de pH^e das três amostras com número de repetições, n = 30



A norma **ABNT NBR 10891-2006** recomenda o uso de potenciômetro com resolução de 0,01 unidades de pH, contudo a apresentação dos resultados deve considerar apenas uma casa decimal. O atendimento ao item 2.5.1 da norma mostra adaptação do método de medição. Sendo assim era de se esperar que os valores das medidas apresentassem comportamento ligeiramente anômalo e incerteza da medição em etanol superior à incerteza estimada para o sistema aquoso.

A **Figura 10** refere-se às medições de cada uma das amostras individualmente. Em todas as amostras foi possível verificar que as variações ocorreram na primeira casa decimal. Portanto, mesmo com as oscilações pronunciadas, o sistema respondeu dentro do esperado. A medida que as medições foram realizadas, os valores obtidos apresentaram uma tendência, como pode ser verificado nas figuras 10a, b e c.

Figura 10. Expressão dos resultados ao longo das medidas, a) amostra 1, b) amostra 2 e c) amostra 3



Analisando o comportamento das medidas, é possível verificar que existe uma tendência de aumento dos valores de pH^e. Entretanto, o comportamento é cíclico e isso chama a atenção uma vez que é perceptível. Para cada ciclo de medidas existe um valor mínimo e máximo e ao longo das medições a variação entre um mínimo e seu máximo tende ao aumento. O referido comportamento pode ser explicado pela exposição do bulbo do eletrodo a uma condição de desidratação gradativa. A solução eletrolítica utilizada também pode ser outro fator a se considerar, visto que o $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ é substituído por $\text{LiCl}_{(\text{EtOH})}$.

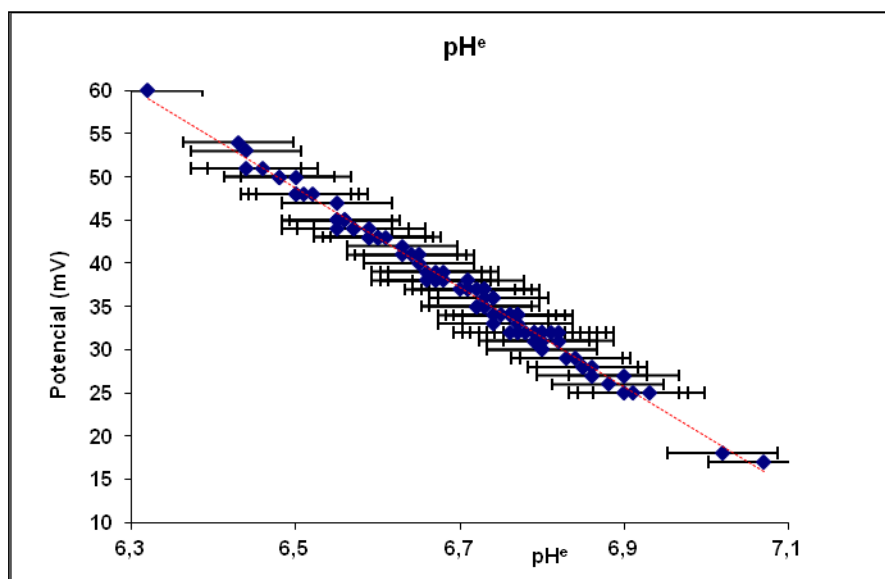
Para este ensaio o teste de Grubbs também foi utilizado e está apresentado na **Tabela 6**, junto com a série de dados obtida. O teste de Grubbs relaciona a média dos valores, o valor da medida e o desvio padrão das medições e o fato desta apresentar um desvio médio na primeira casa decimal fez com que os valores dos extremos não fossem considerados discrepantes, isso é, série sem valores espúrios. O fato do teste de Grubbs fornecer a informação de que a série de dados obtida não apresenta valores discrepantes permite concluir um comportamento Gaussiano desses.

Tabela 6. Valores de pHe e potencial bem como teste Grubbs e sensibilidade

Ensaio de Medição de pHe						
1		2		3		
pH	Potencial	pH	Potencial	pH	Potencial	
6,43	54,00	6,44	53,00	6,67	38,00	
6,56	45,00	6,55	45,00	6,77	34,00	
6,72	35,00	6,48	50,00	6,80	32,00	
6,65	40,00	6,50	48,00	6,73	35,00	
6,60	43,00	6,51	48,00	6,76	34,00	
6,71	37,00	6,52	48,00	6,66	39,00	
6,67	38,00	6,46	51,00	6,81	32,00	
6,68	39,00	6,60	43,00	6,82	32,00	
6,55	45,00	6,50	48,00	6,80	32,00	
6,55	44,00	6,55	47,00	6,88	26,00	
6,63	42,00	6,48	50,00	6,68	38,00	
6,73	37,00	6,67	39,00	6,79	32,00	
6,74	34,00	6,59	43,00	6,76	34,00	
6,77	32,00	6,57	44,00	6,80	31,00	
7,07	17,00	6,74	33,00	6,85	28,00	
6,78	32,00	6,56	45,00	6,83	29,00	
6,77	33,00	6,60	43,00	6,77	34,00	
6,71	37,00	6,59	44,00	6,73	37,00	
6,73	36,00	6,59	43,00	6,79	32,00	
6,77	34,00	6,57	44,00	6,72	35,00	
6,50	50,00	6,32	60,00	6,66	38,00	
6,64	41,00	6,44	51,00	6,74	36,00	
6,76	32,00	6,61	43,00	6,90	27,00	
6,82	31,00	6,70	37,00	6,91	25,00	
6,74	36,00	6,75	34,00	6,84	29,00	
6,80	30,00	6,67	38,00	6,85	28,00	
6,79	31,00	6,71	38,00	6,86	27,00	
6,93	25,00	6,65	41,00	7,02	18,00	
6,86	28,00	6,63	41,00	6,90	25,00	
6,72	37,00	6,60	43,00	6,80	30,00	
Média	6,71	36,50	6,57	44,50	6,80	31,57
Desvio Padrão	0,13	7,38	0,10	5,77	0,08	4,78
Mínimo	6,43	17,00	6,32	33,00	6,66	18,00
Máximo	7,07	54,00	6,75	60,00	7,02	39,00
Grubbs Mín	2,21	2,64	2,59	1,99	1,67	2,84
Grubbs Máx	2,80	2,37	1,83	2,69	2,73	1,56
G* 95%	2,91					
Pendente de Nerst	58,31					
Sensibilidade	98,32					

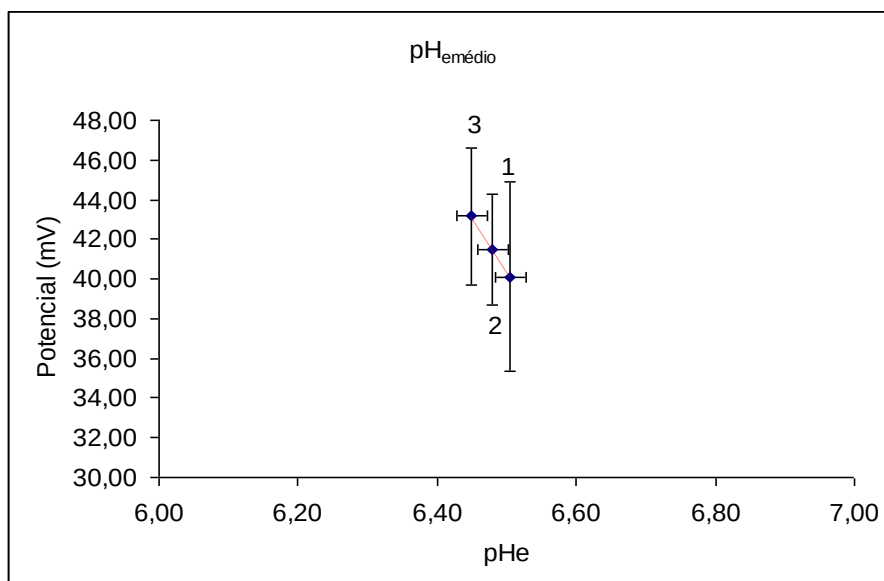
Os parâmetros linearidade, sensibilidade e precisão também foram determinados para a medição de pHe. Na **Figura 11** está apresentada a curva analítica obtida com ajuste ácido, equação da curva, o coeficiente de correlação bem como a incerteza padrão combinada em relação ao pHe.

Figura 11. Curva analítica do pH^e com as incertezas padrão combinadas de pH^e para cada medida



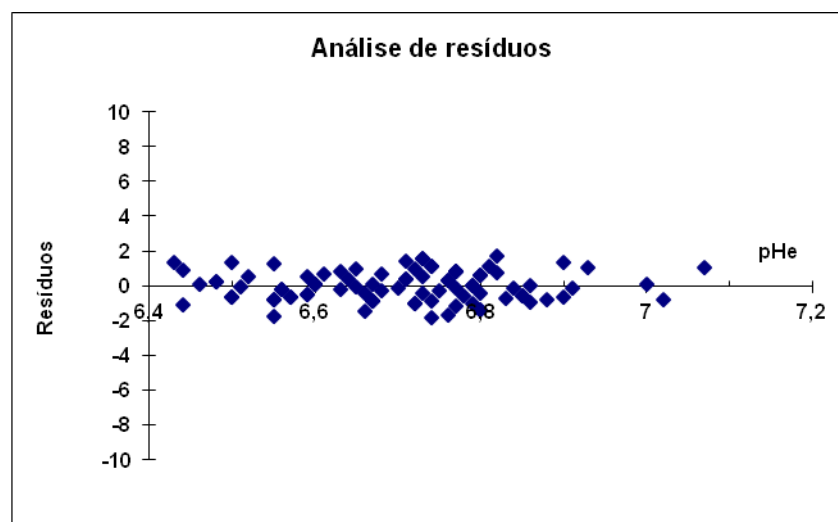
A barra de incerteza que cada ponto apresenta, na **Figura 11**, é referente à incerteza na medição para cada uma das medidas. Vale lembrar que a medição de pH é indireta, uma vez que o potenciômetro faz a leitura da diferença de potencial entre a solução da amostra e o eletrólito interno do eletrodo. A estimativa do desvio padrão no eixo do potencial é expressivamente maior quando comparada a estimativa do desvio padrão no eixo do pH^e . A equação quatro permite estimar a incerteza no eixo do pH , u_{pH} a partir, entre outras variáveis, do potencial obtido na curva analítica. Na **Figura 12** é possível verificar a diferença entre as estimativas do desvio padrão no eixo do potencial e no eixo de pH^e .

Figura 12. Comparação entre as estimativas do desvio padrão do potencial contra upHx



O coeficiente de correlação de 0,9886 demonstra que há adequação dos dados ao modelo matemático. A análise de resíduos de potencial em função do pH^e apresentada na **Figura 13** mostra uma disposição aleatória dos pontos evidenciando o comportamento homocedástico, esperado para um sistema linear.

Figura 13. Análise de resíduos apresentando comportamento homocedástico



Quanto à sensibilidade, esta foi obtida comparando o coeficiente angular da curva analítica com a pendente de Nernst resultando em uma sensibilidade de 98,32%, como consta na **Tabela 7**, apresentada anteriormente. Assim, o método se mostrou sensível para a medição

de pH^e e com considerável precisão como pode ser verificado na **Tabela 8**. Em linhas gerais, o sistema de medição, com o eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ com simples junção fornece respostas previsíveis, o que sugere adequação ao que se propõe, mesmo que questionáveis.

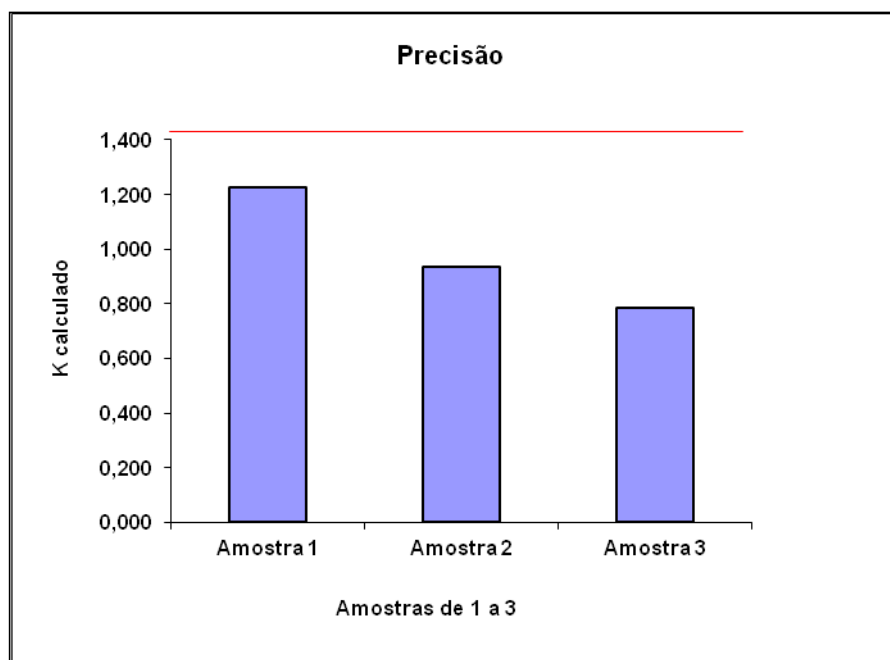
A **Figura 14** apresenta graficamente o teste de precisão e a linha vermelha representa o valor de K_{tabelado} considerado critério de aceitação. Apesar do uso de um gráfico de barras, mais uma vez é importante salientar que não há relação cartesiana entre o quociente s/s_r e os valores de pH^e obtidos.

Tabela 7. Estudo da precisão do método.

Precisão	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Soma de S ²	Soma/3	Sr	K _{tabelado}
s	0,128	0,097	0,082	0,032	0,011	0,104	1,420
s ²	0,016	0,009	0,007				
s/sr	1,228	0,935	0,785				

A **Figura 14** sugere que a precisão decresce da amostra 1 para a 3 com as amostras, porém é importante esclarecer que se trata de mera coincidência. As medidas foram feitas de forma aleatória como já descrito para aproximar as condições do estudo àquelas encontradas no cotidiano das empresas que tem no rol de parâmetros o pH como rotina.

Figura 14. Teste de precisão para as três amostras de etanol



Os dados pertinentes a **upH_x**, **s** e incerteza padrão combinada para cada uma das medidas, **up_c**, estão apresentados na **Tabela 8**. Quando combinadas as fontes de incerteza para a medição

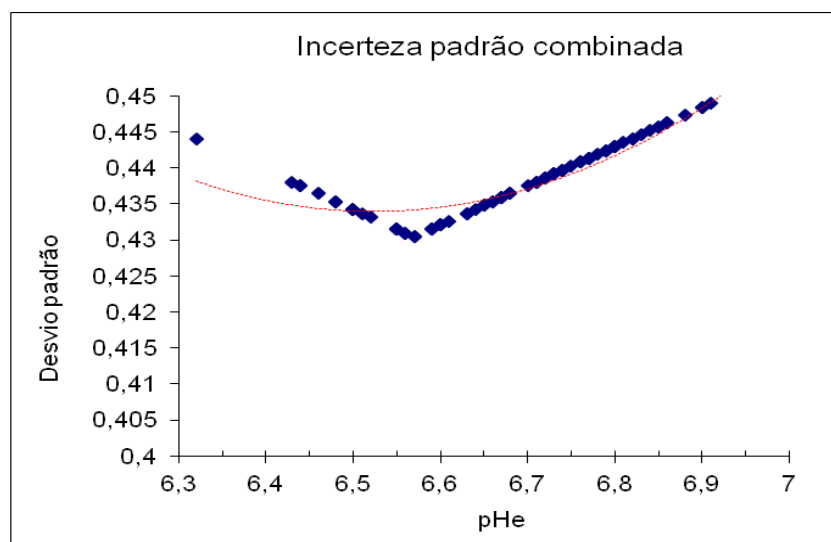
de pHe é possível verificar que, como esperado, a incerteza é maior do que aquela estimada para pH de soluções aquosas.

Tabela 8. Valores de pH^e, incerteza da medição de pH (upHex) desvio padrão (s) e incerteza padrão combinada (ucp) das três amostras de etanol

Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3			
UpHex	pH	s	uprc	upHex	pH	S	uprc	upHex	pH	s	uprc
0,42	6,43	0,13	0,44	0,42	6,44	0,13	0,44	0,42	6,67	0,13	0,44
0,41	6,56	0,13	0,43	0,41	6,55	0,13	0,43	0,42	6,77	0,13	0,44
0,42	6,72	0,13	0,44	0,42	6,48	0,13	0,44	0,42	6,80	0,13	0,44
0,42	6,65	0,13	0,43	0,41	6,50	0,13	0,43	0,42	6,73	0,13	0,44
0,41	6,60	0,13	0,43	0,41	6,51	0,13	0,43	0,42	6,76	0,13	0,44
0,42	6,71	0,13	0,44	0,41	6,52	0,13	0,43	0,42	6,66	0,13	0,44
0,42	6,67	0,13	0,44	0,42	6,46	0,13	0,44	0,42	6,81	0,13	0,44
0,42	6,68	0,13	0,44	0,41	6,60	0,13	0,43	0,42	6,82	0,13	0,44
0,41	6,55	0,13	0,43	0,41	6,50	0,13	0,43	0,42	6,80	0,13	0,44
0,41	6,55	0,13	0,43	0,41	6,55	0,13	0,43	0,43	6,88	0,13	0,45
0,41	6,63	0,13	0,43	0,42	6,48	0,13	0,44	0,42	6,68	0,13	0,44
0,42	6,73	0,13	0,44	0,42	6,67	0,13	0,44	0,42	6,79	0,13	0,44
0,42	6,74	0,13	0,44	0,41	6,59	0,13	0,43	0,42	6,76	0,13	0,44
0,42	6,77	0,13	0,44	0,41	6,57	0,13	0,43	0,42	6,80	0,13	0,44
0,44	7,07	0,13	0,46	0,42	6,74	0,13	0,44	0,43	6,85	0,13	0,45
0,42	6,78	0,13	0,44	0,41	6,56	0,13	0,43	0,43	6,83	0,13	0,44
0,42	6,77	0,13	0,44	0,41	6,60	0,13	0,43	0,42	6,77	0,13	0,44
0,42	6,71	0,13	0,44	0,41	6,59	0,13	0,43	0,42	6,73	0,13	0,44
0,42	6,73	0,13	0,44	0,41	6,59	0,13	0,43	0,42	6,79	0,13	0,44
0,42	6,77	0,13	0,44	0,41	6,57	0,13	0,43	0,42	6,72	0,13	0,44
0,41	6,50	0,13	0,43	0,42	6,32	0,13	0,44	0,42	6,66	0,13	0,44
0,41	6,64	0,13	0,43	0,42	6,44	0,13	0,44	0,42	6,74	0,13	0,44
0,42	6,76	0,13	0,44	0,41	6,61	0,13	0,43	0,43	6,90	0,13	0,45
0,42	6,82	0,13	0,44	0,42	6,70	0,13	0,44	0,43	6,91	0,13	0,45
0,42	6,74	0,13	0,44	0,42	6,75	0,13	0,44	0,43	6,84	0,13	0,45
0,42	6,80	0,13	0,44	0,42	6,67	0,13	0,44	0,43	6,85	0,13	0,45
0,42	6,79	0,13	0,44	0,42	6,71	0,13	0,44	0,43	6,86	0,13	0,45
0,43	6,93	0,13	0,45	0,42	6,65	0,13	0,43	0,44	7,02	0,13	0,46
0,43	6,86	0,13	0,45	0,41	6,63	0,13	0,43	0,43	6,90	0,13	0,45
0,42	6,72	0,13	0,44	0,41	6,60	0,13	0,43	0,42	6,80	0,13	0,44

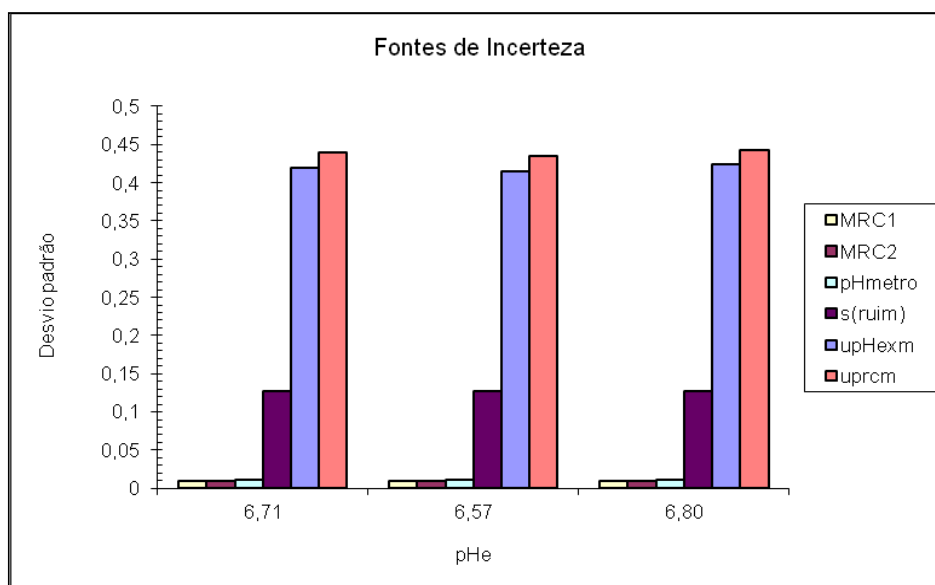
Uma vez que a incerteza padrão para cada uma das amostras foi estimada, é possível verificar a distribuição da incerteza em função do pH^e medido. A incerteza apresenta uma região de menor valor e nos extremos superior e inferior do eixo de pH^e a tendência a aumentar, demonstrado pela **Figura 15**.

Figura 15. Incerteza padrão combinada



Na **Figura 16** estão apresentadas as principais fontes de incerteza e a incerteza padrão combinada para a medição de pH^e para as três amostras de etanol combustível. A maior fonte de incerteza novamente foi àquela pertinente a repetibilidade.

Figura 16. Principais fontes de incerteza da medição e a incerteza padrão combinada



Os resultados de pH^e para as amostras de etanol combustível está apresentado na **Tabela 9** onde também estão apresentadas as incertezas padrão combinada para cada amostra. Para o atendimento da norma ABNT NBR 10891:2006 a expressão dos resultados deve considerar apenas a primeira casa após a vírgula.

Tabela 9. pH^e e incerteza padrão combinada

Amostra	pH^e médio	uprc
1	6,7	0,4
2	6,6	0,4
3	6,8	0,4

6 Conclusão

O método foi validado e os resultados obtidos apresentaram-se em conformidade com os valores especificados pela resolução **ANP N°7**, em que o critério de aceitação compreende a faixa de 6 a 8 unidades de pH^e , sendo o combustível considerado aprovado quando apresentar dentro dessa faixa.

O desempenho do sistema de medição, para os resultados da validação podem ser considerados satisfatórios. Entretanto, o parâmetro pH foi desenvolvido para soluções aquosas e adaptado para soluções não aquosas assim como a instrumentação utilizada. A escala de pH para solução aquosa é muito bem conhecida com seus limites superior e inferior muito bem delimitados, o que não acontece para o etanol. A partir destes estudos preliminares é possível verificar que é necessário o desenvolvimento de uma escala específica para a determinação do pH^e , assunto abordado em estudos futuros.

O intervalo de aceitação proposto pela resolução **ANP N°7** é flexível sendo este de duas unidades de pH^e , 6 a 8. Por se tratar de uma função logarítmica, o maior valor de aceitação, pH^e 8 ($1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) é duzentas vezes menor do que o valor inferior, pH^e 6 ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Além da abordagem quantitativa, a qualitativa também denota um contrassenso onde o etanol pode apresentar característica ácida ou alcalina, considerando o pH 7 semelhante ao pH^e 7. Mais uma vez surge a necessidade de um estudo sobre uma possível escala de pH^e para que o método possa ser melhor adequado.

Enfim, as principais fontes de incerteza foram levantadas e quantificadas e as estimativas da incerteza padrão combinada para as medidas foi determinada. A maior fonte de incerteza no ensaio de pH^e foi a repetibilidade, isto é, referente ao analista. Portanto, o investimento em treinamento de recursos humanos para a utilização do método em questão permite reduzir a incerteza da medição.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP N°7-2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. E 6423-08: "Standard Test Method for determination of pH of Ethanol. Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol." West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. E 691-09: "Standard practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method". West Conshohocken, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR ISO/IEC 10891:2006 "Álcool etílico hidratado – Determinação do pH – Método potenciométrico". Rio de Janeiro, 2006. 26 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR ISO/IEC 17025:2005 "Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração". Rio de Janeiro, 2005. 31 p.

OLIVEIRA, E. C. Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de "outliers". ENQUALAB-2008 – Congresso da Qualidade em Metrologia. Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP. 09 a 12 de junho de 2008, São Paulo, Brasil.

BIÈVRE, P. D.; DYBKAER, R.; FAJGELJ, A.; HIBBERT, D. B. (2011). Metrological Traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation. *Pure Appl. Chemistry*, 1873-1935.

BORGES, P. P. et al. A medição de pH em álcool etílico anidro combustível utilizando diferentes eletrodos. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro. Diretoria de Metrologia Científica – Dimci. Divisão de Metrologia Química. ENQUALAB-2007 – Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia – REMESP-SP.

BUTLER, J. N. Ionic equilibrium: solubility and pH calculations. New York: John Wiley & Sons, 1998. 559 p.

CARVALHO, G. C.: Validação do método analítico e determinação do pH de águas e estimativa da incerteza da medição. Araraquara: [s/n], 2010. 155 p.

ERENO, D. Sertãozinho, usina de inovações. Pesquisa Fapesp N° 128 p 58-63. Outubro 2006.

FRANÇA, M. S. (maio de 2012). O etanol na encruzilhada. (L. Christante, Ed.) *Unespciência*, 30, 18-25.

GAMA, M. S.; AFONSO, J. C. De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez. *Química Nova*. V.30, n. 1, p 232-239, 2007.

GAUSTER, H. pH Measurement: fundamentals, methods, applications, instrumental. Weinhein: VHC, 1991. 356 p.

GONÇALVES, M. A. et al. Evaluation study of different glass electrodes by na interlaboratory comparison for determining the pH of fuel ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. V. 158, p. 327-332, 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos: documento em caráter orientativo. 2007. DOQ-CGCRE-08.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. Comparação interlaboratorial para avaliação do desempenho de eletrodos na medição de pH^e em etanol combustível. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro. Diretoria de Metrologia Científica – Dimci. Divisão de Metrologia Química. 2010. 41 p.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. *Estudos Avançados*, v.24, p 233-253, 2010.

LEAL, A. et al. Revalidação do método analítico de determinação de pH associado a troca de equipamento. *Analytica*, n.33, p.52-55, 2008.

PORTES, N. M. et al. Análise da qualidade do álcool combustível: proposta de aprendizagem. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triangulo Mineiro – Campus Uberaba, 2010. 24p.

VALCÁRCEL, M.: Principles of analytical chemistry: a textbook. Berlin: Springer, 2000. 371p.