

ANÁLISE DA ESTIMATIVA DE INCERTEZA NA MEDIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA EM BIODIESEL

ANALYSIS OF ESTIMATE OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT OF DENSITY IN BIODIESEL

CAMILA GISELE DAMASCENO PEIXOT

Graduação em Tecnologia em Controle Ambiental pelo IFRN, Graduação em Química pela UFRN. Gerente da Qualidade do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN.

E-mail: camiladpeixoto@gmail.com

REGINA CÉLIA DE OLIVEIRA BRASIL DELGADO

Mestrado em Geociências e Doutorado em Química pela UFRN. Professor da Universidade Potiguar-UnP.

E-mail: reginabrasil@unp.br

ANA CATARINA FERNANDES CORIOLANO

Doutorado em Geologia - Geodinâmica e Geofísica pela UFRN, Especialização em Direito Público-Direito Ambiental pela FAL e ESMAT/RN e Pós-Doutorado no Instituto de Química da UFRN. Professora da Universidade Potiguar - UnP.

E-mail: catarina.coriolano@unp.br

ANTONIO SOUZA DE ARAUJO

Mestrado em Química pela UFPB, Doutorado em Química pela USP, Pós-Doutoramento em Kent State University (Ohio, Estados Unidos). Professor Titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

E-mail: araujo.ufrn@gmail.com

CLÓVIS JOSÉ FERNANDES

Graduação em Administração, Especialização em Marketing e Mestrado em Administração pela UFRN. Pesquisador em projetos de combustíveis e consultor em sistemas da gestão da qualidade.

E-mail: clovisjf.sp@gmail.com

VALTER JOSÉ FERNANDES JUNIOR

Químico pela UFRN, Doutor em Química Analítica pela USP. Professor titular do Instituto de Química e Pró-Reitor de Pesquisa da UFRN.

E-mail: valter.ufrn@gmail.com

AMANDA DUARTE GONDIM

Mestrado em Química pela UFPB e Doutorado em Química pela UFRN). Pós-doutoranda em Química da UFRN e atua como pesquisador no Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN.

E-mail: amandagondim@ctgas.com.br

Envio em: Março de 2013

Aceite em: Agosto de 2013

RESUMO

A incerteza, ao se analisar o resultado de uma medição, pode ser caracterizada pela falta de conhecimento exato do valor do mensurando, sendo uma indicação quantitativa da qualidade do resultado. Elevar o grau de certeza nas medições faz com que aqueles que utilizam os resultados possam avaliar e creditar confiabilidade aos métodos utilizados. A massa específica é um indicador importante de qualidade para combustíveis automotivos e biocombustíveis, afetando estocagem, manuseio e combustão. Este ensaio é executado de acordo com a norma ABNT NBR 7148, a qual tem sido aplicada para ensaios em biodiesel. O trabalho proposto apresenta o procedimento para avaliação da incerteza relacionada à determinação da massa específica em biodiesel pelo método do densímetro. Observou-se que o componente de incerteza dominante é o relacionado à repetitividade das medições.

Palavras-Chave: Incerteza de medição. Massa específica. Densímetro. Qualidade de combustíveis.

ABSTRACT

The uncertainty in analyzing the result of a measurement can be characterized by a lack of accurate knowledge of the value of the measurand, being a quantitative indication of the quality of the result. Raise the level of certainty in the measurements makes those who use the results to assess the reliability and crediting methods. The density is an important indicator of quality for automotive fuels and biofuels, affecting storage, handling and combustion. This test is performed in accordance with ABNT NBR 7148, which has been applied for testing biodiesel. The proposed work shows the procedure for evaluation of the uncertainty related to the determination of the specific mass in biodiesel by hydrometer method. It was observed that the repeatability is the dominant uncertainty component.

Keywords: Measurement uncertainty. Density. Hydrometer. Fuel quality.

1 INTRODUÇÃO

A incerteza do resultado é uma indicação quantitativa da qualidade do mesmo, de forma tal que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Para a sua avaliação, foi utilizado como referência o Guia para Expressão da Incerteza de Medição (INMETRO, 2003). A incerteza de medição é um parâmetro não negativo associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando (INMETRO, 2012) e deve ser entendida como uma ferramenta para o aprimoramento de sistemas de medição.

O biodiesel é, quimicamente, definido como ésteres alquílicos de óleos vegetais e ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna (TORRES, 2000; FERRARI *et al.*, 2005; EVANGELISTA *et al.*, 2012). Esse produto pode ser obtido através de uma reação de transesterificação de triglicerídeos, oriundos de óleos e ou gorduras vegetais ou animais, com um álcool de cadeia pequena, resultando em alquil éster e glicerol como amplamente já se tem sido reproduzido (KNOTHE *et al.*, 2006; ALVES, *et al.* 2012; CORIOLANO, *et al.* 2012).

Comparados ao óleo diesel, os biocombustíveis oriundos de óleos vegetais apresentam menor calor de combustão e índice de cetano similar. A viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui outra propriedade intrínseca dos óleos vegetais. É de considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Essa propriedade também se reflete no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor (LUKAS; ANDERSON, 1998).

A participação do biodiesel na matriz energética nacional tornou-se mais importante com a aprovação da Lei nº 11.097 de 2005, ficando introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Como prevê a referida Lei, o prazo para aplicação dos 5% é de 8 (oito) anos após 2005 (data da publicação da Lei), sendo de 3 (três) anos o período, após a publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume. Atualmente, já se aplica o percentual de 5% de biodiesel no diesel, consolidando a participação do biodiesel na matriz energética brasileira.

Assim, tornam-se importantes diversos ensaios que venham a atestar sua conformidade com a legislação vigente, para garantir uma melhor qualidade do material a ser utilizado pelo consumidor e, conseqüentemente, tra-

zer benefícios ambientais que venham minimizar danos causados ao meio ambiente.

O desenvolvimento de um método analítico, a adaptação ou a implementação de método conhecido envolve processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Determinado método é considerado validado se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos. O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito (WALSH, 1999).

A precisão do método é o grau de concordância entre resultados de medidas independentes em torno de um valor central, efetuadas várias vezes em uma amostra homogênea, sob condições pré-estabelecidas. A precisão é expressa em termos de desvio padrão e desvio padrão relativo (STUBBERUD; ASTROM, 1998), e pode ser considerada no nível de repetitividade e de reprodutibilidade (VALIDATION, 1995).

O ensaio da massa específica é um indicador importante de qualidade para biodiesel, sendo executado de acordo com a norma ABNT NBR 7148, pelo método do densímetro de vidro. Foram realizados testes de repetitividade e reprodutibilidade, envolvendo etapas específicas descritas no decorrer do trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O cálculo da incerteza de medição realizado neste trabalho foi proveniente da análise da massa específica em biodiesel, utilizando como parâmetro de análise método do densímetro de vidro. A amostra de biodiesel utilizada foi proveniente da coleta realizada, periodicamente, pelo Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do Rio Grande do Norte, através de contrato firmado entre a ANP e a Fundação Norte-Rio-Grandense de Pesquisa e Cultura da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (FUNPEC/UFRN), com interveniência da UFRN, respeitado o processo público licitatório.

Para a medição, foi utilizado um densímetro calibrado com faixa de 0,800 – 0,900 g/cm³, e termômetro também calibrado. O ensaio para determinar a massa específica do biodiesel foi realizado tendo como base a norma ABNT NBR 7148. Os estudos de repetitividade e reprodutibilidade foram realizados com 04 analistas, realizando 10 medições cada um.

O processo de estimativa utilizado envolveu 3 etapas, quais foram:

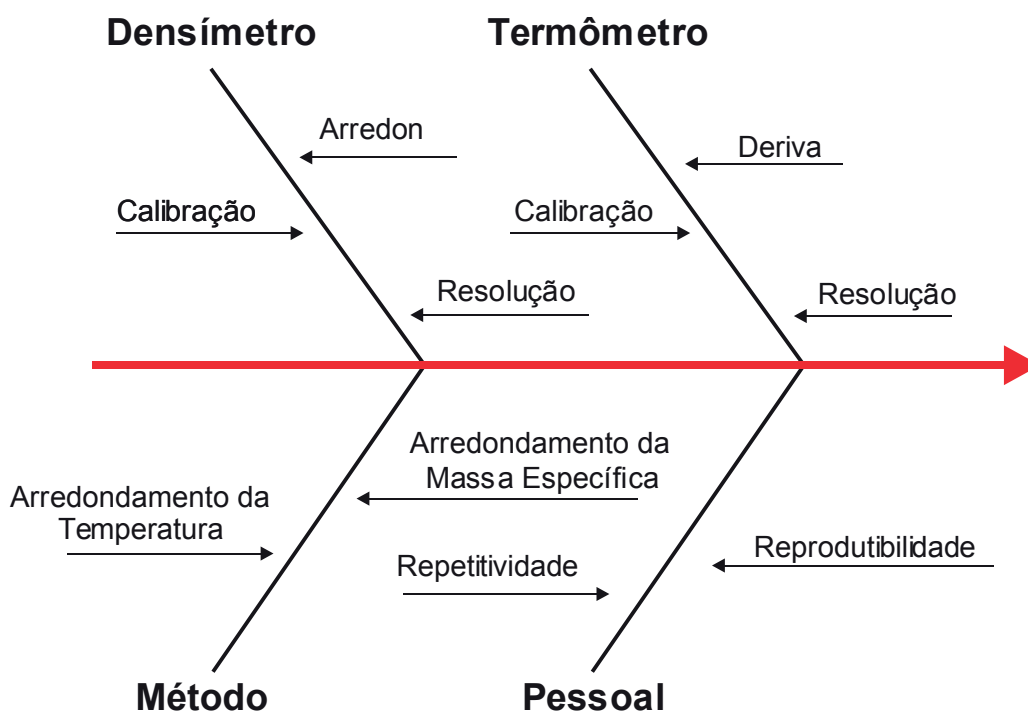
- identificação das fontes de incerteza (diagrama de Ishikawa);
- quantificação das fontes de incerteza e,
- cálculo da incerteza de medição expandida associada a um fator de abrangência.

A estimativa da incerteza foi calculada em uma planilha com uma sequência de comandos e funções utilizando o Microsoft EXCEL e, em seguida, feita a validação.

ETAPA I - Identificação das fontes de incerteza

Para o cálculo da incerteza na determinação da massa específica do biodiesel pelo método do densímetro, foram consideradas dez fontes de erros ou fontes de incertezas. Estas fontes podem ser melhor observadas através do diagrama de Ishikawa (figura 1), no qual, estão correlacionadas as contribuições para a incerteza final.

Figura 1. Diagrama de Ishikawa (Correlação Causa – Efeito).



ETAPA II - Quantificação das fontes de incerteza

Para cada fonte de incerteza, foram atribuídos um valor, um divisor, um coeficiente de sensibilidade e os graus de liberdade. O cálculo da incerteza padrão para cada fonte foi determinado pela equação 1:

$$u_i = \left(\frac{Valor_i}{Divisor_i} \right) * c_i \quad (1)$$

Em que:

u_i é a incerteza padrão da componente de incerteza "i";
 $Valor_i$ é a estimativa da componente de incerteza;
 $Divisor_i$ é o valor atribuído conforme a distribuição de probabilidade assumida, ou fator de abrangência correspondente; e

c_i é o coeficiente de sensibilidade.

Os divisores dependem, diretamente, da distribuição de probabilidades assumidas, conforme a tabela 1

Distribuição de Probabilidades	Divisores
Normal (aprox. 68%)	1
Normal (aprox. 95%)	2
Normal (aprox. 99%)	3
Retangular	$\sqrt{3}$
Triangular	$\sqrt{6}$
Probabilidade U	$\sqrt{2}$

* A distribuição normal tem esses valores de divisor somente quando possui infinitos graus de liberdade.

ETAPA III - Cálculo da Incerteza de Medição Expandida
 Considerando que as várias incertezas padrão (u_i) obtidas na etapa II são estatisticamente independentes, ou seja, são variáveis não correlacionadas, a incerteza pa-

drão combinada (u_c) é obtida pela raiz quadrada positiva da soma quadrática das várias incertezas padrão (u_i). A equação matemática é:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_i^2 + \dots + u_n^2} \quad (2)$$

Os graus de liberdade efetivos são calculados a partir da equação 3:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (3)$$

Em que:

u_c é a incerteza padrão combinada;

u_i é a incerteza padrão de cada uma das componentes de incerteza; e

v_i são graus de liberdade de cada uma das componentes de incerteza.

A determinação do fator de abrangência foi realizada

em planilha Excel, através da função inversa de T, considerando probabilidade de 95,45% e o número de graus de liberdade efetivos (v_{eff}) calculados anteriormente. Por último, calculou-se a incerteza de medição expandida para o ensaio, através da equação 4:

$$U_{95} = k \cdot u_c \quad (4)$$

Em que:

u_c é a incerteza padrão combinada, encontrada no processo; e

k é o fator de abrangência determinado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicando as equações de 1 a 4, os valores das incertezas padrão, incerteza padrão combinada, incerteza de medição expandida e o fator de abrangência foram calculados. A tabela 2 mostra todos os resultados referentes ao cálculo da incerteza de medição para o ensaio de massa específica pelo método do densímetro em biodiesel.

Tabela 2. Resultados do Cálculo da Incerteza de Medição Expandida da Massa Específica pelo método do densímetro de vidro utilizando amostra de biodiesel.

Fonte	Valor _i	Divisor _i	c _i	u _i (g/cm ³)
Calibração do densímetro	0,0005 g/cm ³	$\sqrt{3}$	1,00	0,000289
Deriva do densímetro	0,0005 g/cm ³	$\sqrt{3}$	1,00	0,000289
Resolução do densímetro	0,0005 g/cm ³	$\sqrt{3}$	1,00	0,000289
Calibração do termômetro	0,31 °C	2,00	0,0006 g/cm ³ °C	0,000093
Deriva do termômetro	0,31 °C		0,0006 g/cm ³ °C	0,000107
Resolução do termômetro	0,05 °C		0,0006 g/cm ³ °C	0,000017
Arredondamento da temperatura	0,2 °C		0,0006 g/cm ³ °C	0,000069
Arredondamento da tabela	0,0005 g/cm ³		1,00	0,000289
Repetitividade	0,0003 g/cm ³		1,00	0,000300
Reprodutibilidade	0,0002 g/cm ³		1,00	0,000200

Incerteza de Medição Expandida		
Incerteza	Distribuição	Incerteza
Incerteza Padrão Combinada (u_c)	Normal	0,0007 g/cm ³
Incerteza de Medição Expandida (U95)	Normal	0,001 g/cm ³ (95%; $k = 2,02$; $v_{eff} = 167$)

A planilha de cálculo de incerteza mostrou-se bastante eficiente do ponto de vista técnico e operacional, sendo implementado com sucesso para o procedimento

descrito. O componente de incerteza dominante é o relacionado à repetitividade.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando a planilha da estimativa da incerteza do ensaio de Determinação da Massa Específica em Biodiesel, conclui-se que o fator preponderante da incerteza de medição desse ensaio é a incerteza proveniente da repetitividade. Consequentemente, fica evidenciada a necessidade de treinamento e revisão do procedimento junto aos analistas, uma vez que são responsáveis diretos por essa fonte. Além disso, recomenda-se a adoção de uma

rotina de trabalho que evite desvios quanto ao procedimento analítico.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LCL-UFRN), por disponibilizar os dados das análises realizadas neste laboratório, CNPq, Fundação CERTI e FUNPEC.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. A. et al. Application of layered double hydroxides for transesterification of sunflower oil. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO E III PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2012, CAMPOS DO JORDÃO-SP. **Anais do VIII CBRATEC**, 2012. Disponível em: <<http://abratec.com.br/>>
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº. 14, de 11 de maio de 2012. Regulamento Técnico nº 04, 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 de maio de 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. Rio de Janeiro (2001).
- CORIOLOANO, A. C. F. et al. Determination of thermal and oxidation stability of sunflower methanolic biodiesel and blends of diesel/biodiesel. Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 8, 2012, Campos do Jordão-SP. **Anais do VIII CBRATEC**, 2012. Disponível em: <<http://abratec.com.br/>>.
- EVANGELISTA, J. P. C. et al. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 90-95, 2012.
- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; **Química Nova**, v.28, n.1, p. 19-23, 2005.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Guia para a Expressão da Incerteza de Medição**, 3 ed., Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM):** Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM 2012). Edição Luso-Brasileira, 2012.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1 Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- LUKAS, M.; ANDERSON, D. P.; **Lubrication Engineering**, v.54, n.11, 1998, 19.
- STUBBERUD, K. P.; ASTROM, O. Separation of ibuprofen, codeine phosphate, their degradation products and impurities by capillary electrophoresis: II Validation. **J. Chromatogr. A.**, v. 826, p. 95-102, 1998.
- TORRES, E. A. Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais. Encontro de Energia no meio Rural, 3, Centro de convenções UNICAMP, Campinas-SP, 6p. 12 a 15 de setembro de 2000.
- VALIDATION of analytical procedures: methodology**. London: ICH, 1996. 9 p. (ICH Harmonised Tripartite Guideline). CPMP/ICH/281/95.
- WALSH, M. C. Moving from official to traceable methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v.18, p.616-623, 1999.