

5 Resultados e discussão

5.1. Estudo de homogeneidade

Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente 10 (dez) garrafas, sendo que para cada garrafa foram realizadas 4 (quatro) medições. Os resultados das medições, a média de cada garrafa e seus respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do estudo de homogeneidade da solução de valor nominal de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Média	Desvio padrão
C03	4,889	4,866	4,875	4,902	4,883	0,0158
C05	4,890	4,865	4,855	4,869	4,870	0,0147
C08	4,840	4,832	4,831	4,843	4,837	0,0059
C10	4,846	4,825	4,878	4,857	4,852	0,0221
C15	4,857	4,865	4,815	4,868	4,851	0,0246
C17	4,898	4,891	4,867	4,842	4,875	0,0254
C24	4,882	4,894	4,834	4,856	4,867	0,0269
C28	4,820	4,849	4,896	4,815	4,845	0,0372
C33	4,856	4,852	4,912	4,820	4,860	0,0382
C40	4,859	4,844	4,843	4,851	4,849	0,0074

Para a análise estatística das medições do estudo de homogeneidade foi aplicado o teste de análise de variância (ANOVA), cujos resultados são mostrados na Tabela 5. Como pode ser observado, o valor de $F_{\text{calculado}}$ igual a 1,4426 foi menor do que o valor de F_{tabelado} , 2,2107 para 95 % de confiança. Isto demonstra que os valores obtidos não apresentam variação significativa na garrafa analisada e entre as garrafas analisadas (ou seja, a variância nas medidas de uma mesma garrafa é igual a variância observada entre as

garrafas), e desta forma, conclui-se que o lote da solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ candidato a MRC é homogêneo.

Tabela 5 - Resultados da análise de variância para verificação da homogeneidade da solução de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	Valor de p	F_{tabelado}
Entre grupos	0,007608	9	0,000845	1,4426	0,2147	2,2107
Dentro dos grupos	0,017578	30	0,000586			
Total	0,025186	39				

5.2.

Estudo de estabilidade

A Tabela 6 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade eletrolítica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, os quais foram armazenados na temperatura de 20°C em diferentes semanas e ao final de 4 semanas as 5 garrafas foram analisadas.

Tabela 6 - Resultados das medições do estudo de estabilidade de curta duração a 20°C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tempo (semanas)	Garrafa	Nº de repetições	Média	Desvio padrão
4	C13	3	4,884	0,023
3	C09	3	4,859	0,036
2	C36	3	4,910	0,133
1	C27	3	4,821	0,062
0	C18	3	4,908	0,073

A Tabela 7 apresenta os resultados do tratamento estatístico de regressão linear aplicados aos valores de condutividade eletrolítica. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,9460, foi maior que 0,05, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma a solução de condutividade eletrolítica de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ é considerada estável.

Tabela 7 - Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20 °C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	4,8784	0,033	146,4622	$7,02 \times 10^{-7}$
Semana	-0,001	0,014	-0,07354	0,9460

Para o estudo de estabilidade de curta duração a 50 °C foram selecionadas 5 (cinco) garrafas, as quais foram armazenadas na temperatura de estudo em diferentes semanas e ao final das 4 semanas foram analisadas. Os resultados das medições de condutividade eletrolítica com seus respectivos valores de média e desvio padrão estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das medições do estudo de estabilidade de curta duração a 50 °C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tempo (semanas)	Garrafa	Nº de repetições	Média	Desvio padrão
4	C32	3	4,797	0,145
3	C11	3	4,807	0,026
2	C30	3	4,803	0,065
1	C22	3	4,831	0,106
0	C01	3	4,904	0,031

Tendo em vista que o valor de p calculado, equivalente a 0,0671, foi maior do que 0,05, conforme apresentado na Tabela 9, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, o MR é considerado estável na temperatura de 50 °C.

Tabela 9 - Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50 °C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	4,876	0,020	235,3168	$1,69 \times 10^{-7}$
Semana	-0,0238	0,008	-2,8135	0,0671

O estudo de estabilidade de longa duração foi realizado com as garrafas armazenadas na temperatura de 4 °C e analisadas em semanas diferentes,

correspondendo a um total de 117 semanas. A Tabela 10 apresenta os valores dos resultados das medições para o MR de condutividade eletrolítica de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabela 10 - Resultados das medições do estudo de estabilidade de longa duração a 4°C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tempo (semanas)	Garrafa	Nº de repetições	Média	Desvio padrão
0	C38	3	4,852	0,099
17	C35	3	4,870	0,057
22	C21	3	4,933	0,086
33	C12	3	4,841	0,057
50	C39	3	4,927	0,045
72	C04	3	4,906	0,115
97	C16	3	4,912	0,008
117	C37	3	4,933	0,010

A Tabela 11 apresenta os resultados de regressão linear dos valores de condutividade eletrolítica. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,1175, foi maior que 0,05, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma a solução de condutividade eletrolítica de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ é considerada estável para o estudo de longa duração na temperatura de 4°C .

Tabela 11 - Regressão linear para a verificação da estabilidade a 4°C da solução de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	4,869	0,019	257,4639	$2,32 \times 10^{-11}$
Semana	0,00054	0,0003	1,8270	0,1175

5.3. Caracterização

Historicamente, a determinação dos valores de referência é considerada a etapa mais importante da produção de um MRC [42]. Valores de referência são calculados a partir de resultados analíticos de comprovada rastreabilidade.

Para a caracterização foi utilizada uma garrafa, C23. Um resumo dos resultados obtidos da medição do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica

encontra-se nas Tabelas 12 e 13. Na Tabela 12 observam-se os resultados das medições das resistências (Ω) obtidas em diferentes frequências (Hz) na 1ª posição (L_1) (mm) de deslocamento do eletrodo de Pt, além dos valores de tempos e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e na Tabela 13 os resultados das medições das resistências (Ω) obtidas em diferentes frequências (Hz) na 2ª posição (L_2) (mm), assim como os valores de tempo (s) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Foram realizadas 15 medições de resistência (Ω) para cada frequência medida.

Tabela 12 - Resultados da 1ª posição de deslocamento da caracterização do candidato a MR.

Posição L_1 (mm) ($\bar{X}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ($\bar{X}$)	Frequência (Hz)	Tempo (s)	Resistência (Ω) ($\bar{X}$)
17,001950	24,999810	100	$1,000 \times 10^{-02}$	47197,013
		400	$2,500 \times 10^{-03}$	47192,973
		1000	$1,000 \times 10^{-03}$	47189,533
		1500	$6,667 \times 10^{-04}$	47187,267
		2000	$5,000 \times 10^{-04}$	47185,293
		2500	$4,000 \times 10^{-04}$	47181,913
		3000	$3,333 \times 10^{-04}$	47178,767
		3472	$2,880 \times 10^{-04}$	47174,453
		4000	$2,500 \times 10^{-04}$	47168,833
		5000	$2,000 \times 10^{-04}$	47156,240
		∞	$0,000 \times 10^{+\infty}$	47177,486

Tabela 13 - Resultados da 2ª posição de deslocamento da caracterização do candidato a MR.

Posição L ₂ (mm) ($\bar{X}$)	Temperatura (°C) ($\bar{X}$)	Frequência (Hz)	Tempo (s)	Resistência (Ω) ($\bar{X}$)
20,003020	24,999140	100	$1,000 \times 10^{-02}$	44185,173
		400	$2,500 \times 10^{-03}$	44180,513
		1000	$1,000 \times 10^{-03}$	44176,333
		1500	$6,667 \times 10^{-04}$	44173,453
		2000	$5,000 \times 10^{-04}$	44170,960
		2500	$4,000 \times 10^{-04}$	44167,073
		3000	$3,333 \times 10^{-04}$	44163,373
		3472	$2,880 \times 10^{-04}$	44158,587
		4000	$2,500 \times 10^{-04}$	44152,633
		5000	$2,000 \times 10^{-04}$	44140,180
		∞	$0,000 \times 10^{+\infty}$	44162,491

O valor de caracterização obtido através do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica foi de $5,07 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Nos Anexos D e E encontram-se os resultados de caracterização na íntegra.

5.4. Estudo de medição do CO₂

Baseada na limitação da condutividade iônica equivalente aos íons hidrogênio e íons de hidróxido e constante da dissociação de água, o valor teórico da condutividade da água pura a 25 °C é $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A absorção de dióxido de carbono do ambiente pela água pode causar um aumento na condutividade eletrolítica de um fator de 10 a 30, dependendo do nível de dióxido de carbono na atmosfera. Nas instalações do Inmetro, a condutividade da água pura, equilibrada com dióxido de carbono do ambiente varia de $0,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $1,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Obviamente, a alta qualidade da água terá uma condutividade eletrolítica muito baixa, isto é, cerca de $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Além disso, se a água estiver contaminada com uma pequena quantidade de substância iônica, por exemplo, 1 mg/g de cloreto de cálcio, a condutividade eletrolítica aumenta para cerca de $3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [43].

Desta forma, foi realizado um estudo para determinar a influência do CO₂, nos resultados de condutividade eletrolítica da solução candidata a MRC. O

estudo consistiu em medir a solução “virgem” da garrafa de condutividade eletrolítica no medidor de condutividade e medir a mesma solução depois de retirá-la do Sistema Primário. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados do estudo de influência do CO₂.

Solução “Virgem” ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Solução após medição no SPCE. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
4,878	4,947
4,880	4,945
4,881	4,945
4,882	4,945

As médias encontradas para cada uma das medições respectivamente são: $4,880 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $4,946 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.5. Correção do resultado de caracterização

A partir dos estudos citados acima foi realizado a correção do resultado de caracterização do candidato a MR. A diferença entre as duas médias foi de $0,065 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Portanto, o valor de caracterização foi corrigido para $5,004 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.6. Incerteza do material de referência certificado

A ISO *Guide* 35 estabelece que a incerteza de medição de um MRC deve ser estimada a partir da combinação das fontes de incerteza inerentes à caracterização, à homogeneidade, e à estabilidade do material [27].

5.6.1. Incerteza da medição de caracterização

Nos cálculos da estimativa de incerteza de medição do Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica, utilizado para a caracterização do candidato a MRC, foram contempladas várias fontes de incerteza, entre elas, a influência da presença de CO₂ na amostra proveniente do estudo realizado em laboratório (que foi detalhado anteriormente); a temperatura de medição da amostra,

oriundos do certificado de calibração da ponte de temperatura e da repetitividade das medições; medidor de impedância e resistência, originado do certificado de calibração e da repetitividade das medições; deslocamento do microposicionador da célula, proveniente do certificado de calibração; diâmetro da célula, que se originou do certificado de calibração da célula. O diagrama de causa e efeito pode ser observado na Figura 17. Todo cálculo da estimativa de incerteza de medição foram realizadas de acordo com o ISO *GUM* [30].

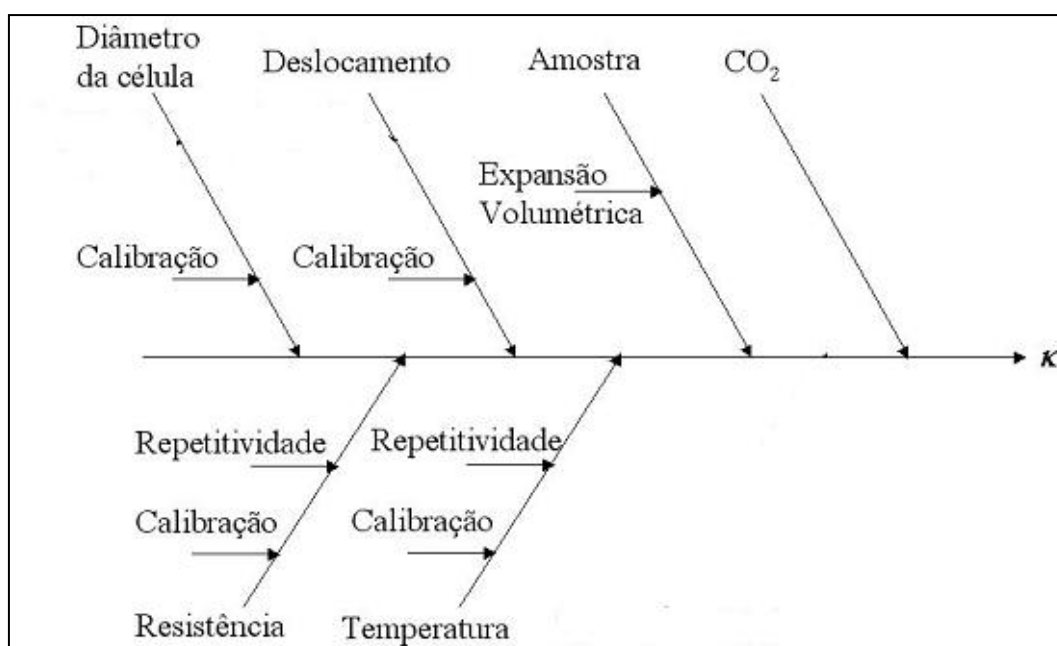


Figura 17 - Diagrama de causa e efeito das medições primárias de condutividade eletrolítica.

A incerteza estimada da medição de caracterização da solução de $5 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Estimativa de incerteza de medição de caracterização da solução de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fontes de Incerteza	Valor	Distribuição	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição da Incerteza
X_i	x_i		$u(x_i)$	$ c_i $	$u_i(y) \text{ (S/m)}$
Medição de Impedância (R_1-R_0)	3014,99584 1 Ω	Normal	0,00021 Ω	$1,68139 \times 10^{-7} \Omega^{-2}\text{m}^{-1}$	$3,567 \times 10^{-11}$
Diâmetro da célula	0,0500003 m	Normal	$1,38683 \times 10^{-6}$ m	$0,020277373 \Omega^{-1}\text{m}^{-2}$	$2,812 \times 10^{-8}$
Deslocamento do eletrodo (ΔL)	0,00300107 m	Retangular	$4,00 \times 10^{-7}$ m	$0,168918875 \Omega^{-1}\text{m}^{-2}$	$6,757 \times 10^{-8}$
Temperatura corrigida	25,00 $^{\circ}\text{C}$	Normal	0,00501287 $^{\circ}\text{C}$	$3,14301 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$1,576 \times 10^{-11}$
Coefficiente de temperatura (γ)	0,0000062 $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Retangular	$3,33131 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$-2,66142 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-8,866 \times 10^{-14}$
CO_2	0,00000652 5 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	Normal	0,00710140 $8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	1	$7,101 \times 10^{-7}$
Repetitividade	0 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	Normal	0,27076134 $\times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	1	$2,708 \times 10^{-6}$

Incerteza padrão combinada: $0,037 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

5.6.2. Incerteza da homogeneidade

A incerteza da homogeneidade [27] é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}) que é fornecido pelo teste de análise de variância (ANOVA).

Quando a MQ entre as garrafas (amostras) for maior que a MQ dentro das garrafas (amostras), o desvio padrão entre as garrafas (S_{bb}) deverá ser calculado pela Equação 11, sendo n = número de replicatas das garrafas (amostras). A incerteza da homogeneidade (u_{bb}), neste caso, será igual ao valor do desvio padrão calculado pela própria Equação 11, logo, $u_{bb} = S_{bb}$.

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (11)$$

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 12 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza correspondente à homogeneidade.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad (12)$$

Onde:

df é o número de graus de liberdade dentro das garrafas

De acordo com a Tabela 5 os valores da MQ entre as garrafas, 0,000845, é menor que a MQ dentro das garrafas, 0,000586. Portanto foi utilizada a Equação 11 para os cálculos de incerteza da homogeneidade da solução candidata a MRC. A incerteza referente à homogeneidade (u_h) é de 0,0081 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.6.3. Incerteza da estabilidade

Esta incerteza é calculada através da Equação 13, multiplicando-se o coeficiente angular pelo tempo do estudo de certificação do material, portanto:

$$u_e = (\text{coeficiente angular}) \cdot (\text{tempo de certificação}) \quad (13)$$

De acordo com as Tabelas 7, 9 e 11, as incertezas referentes aos estudos de estabilidade (u_e) de curta duração nas temperaturas de 20 °C, 50 °C e 4 °C, são respectivamente: 0,054 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 0,034 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 0,035 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.6.4. Estimativa da incerteza final do material de referência de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

A incerteza final de um MR deve incluir todos os componentes que significativamente contribuem para a incerteza do valor de referência, tais como a incerteza ao se estimar o valor de referência (caracterização), além de

componentes obtidos nos estudos de homogeneidade e estabilidade. Para o cálculo da incerteza combinada, a lei de propagação de erros especifica que cada componente da incerteza total deve ser estimado separadamente como incerteza padrão, e combinado aplicando-se a raiz quadrada da soma dos quadrados de cada componente. A incerteza foi calculada através da Equação 14:

$$u_{combinada} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad (14)$$

Onde

$u_{combinada}$ = incerteza combinada referente à certificação

u_c = incerteza combinada referente a caracterização

u_h = incerteza combinada referente a homogeneidade

u_e = incerteza combinada referente a estabilidade

Assim, a incerteza combinada é igual a $0,08 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ como demonstrado na Equação 15.

$$u_{combinada} = \sqrt{0,037_c^2 + 0,0081_h^2 + 0,035_{e4^\circ\text{C}}^2 + 0,054_{e20^\circ\text{C}}^2 + 0,034_{e50^\circ\text{C}}^2} = 0,08 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (15)$$

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto entre a incerteza combinada ($u_{combinada}$) e o fator de abrangência (k), que neste estudo foi considerado igual a 2 para 95 % de confiança. Assim, a incerteza expandida é expressa pela Equação 15 e 16, como se segue:

$$U = u_{combinada} \cdot k \quad (15)$$

$$U = 0,082 \cdot 2 = 0,16 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (16)$$

Após os cálculos acima descritos, o valor de referência (média dos valores de condutividade eletrolítica referentes à caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida da solução é de: $(5,00 \pm 0,16) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($k=2$; $NC=95\%$), como pode ser observado na Figura 18.



Figura 18 - Material de Referência Certificado de valor nominal de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte: Inmetro

5.6.5.

Certificado do material de referência de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

O certificado do MR de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi elaborado conforme a ISO Guia 31 [31], onde pode ser verificado no Anexo F.

5.7.

Gráfico de controle

No processo de certificação do MR foi utilizado o gráfico de controle, como mostrado na Figura 19. A linha verde é o valor de caracterização do MR, as linhas azuis representam a incerteza combinada do MR ($\pm 1s$), as linhas amarelas a incerteza expandida ($\pm 2s$) e as linhas vermelhas $\pm 3s$.

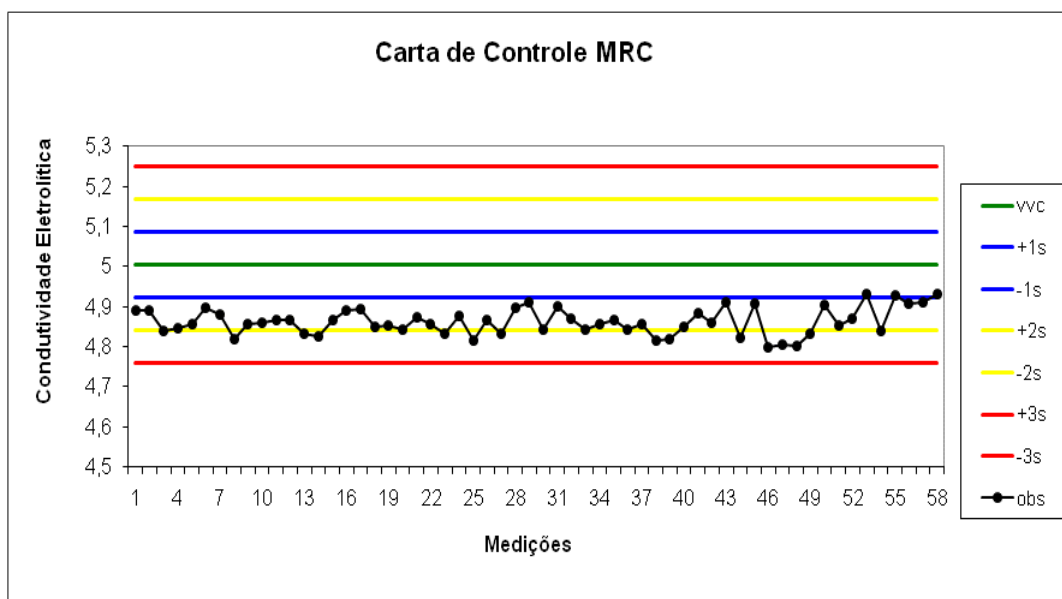


Figura 19 - Gráfico de Controle do processo de certificação do MR de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte: Elaboração Própria

Pode ser observado que todas as medições provenientes dos estudos de homogeneidade e estabilidade realizados com medidor de condutividade apresentam valores abaixo do valor de caracterização obtido no Sistema Primário de Condutividade Eletrolítica, ressaltando que algumas medições se encontram entre 2 e 3s, indicando sinal de alerta no processo de certificação.

5.8. Resultado da comparação chave CCQM-P83

Através da Dquim e do Laboratório de eletroquímica (Label), o Inmetro participou de uma comparação internacional, no âmbito do comitê responsável pela Metrologia Química junto ao BIPM, o CCQM, que é o nível hierárquico mais alto, para medição de condutividade eletrolítica cujo valor é similar a solução candidata a MRC deste estudo.

A comparação foi denominada de CCQM-P83 para o valor de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C ($5 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$), na qual o Inmetro obteve resultados satisfatórios, conforme apresentado na Figura 20. Tendo em vista esses resultados, o Inmetro pode solicitar ao BIMP o CMC⁴ (*Calibration and Measurement Capabilities*), tanto para

⁴ A lista das Capacidades de Medição e Calibração (CMC), que é parte do Acordo de Reconhecimento Mútuo pode ser acessada pelo banco de dados do Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) no site <http://www.bipm.org>.

calibração nesse valor de condutividade eletrolítica, quanto para a produção de MRC.

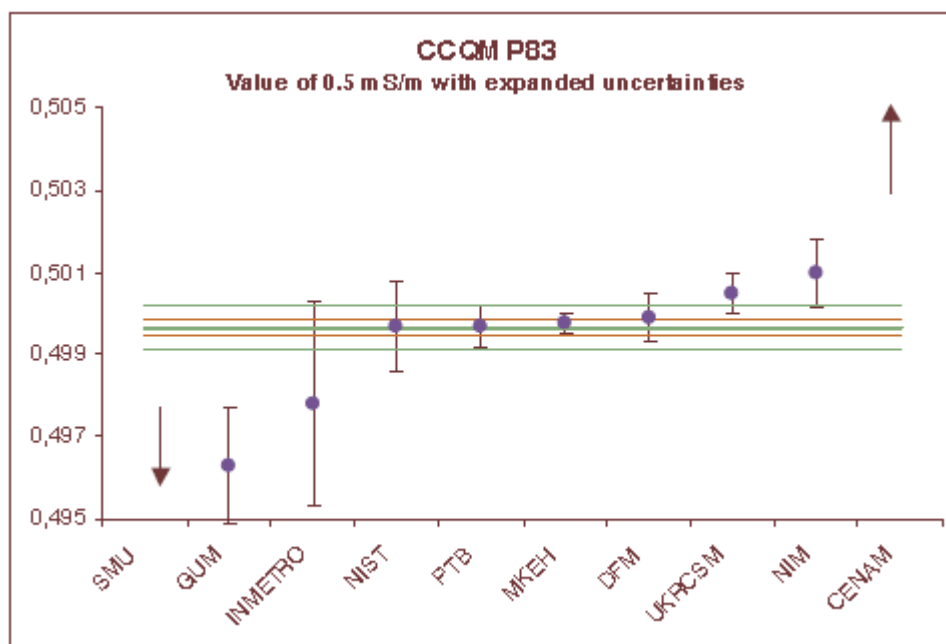


Figura 20 - Resultado da comparação internacional do CCQM-P83 para medição de $0,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ ($5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

5.9.

Medição de álcool combustível utilizando o material de referência certificado de $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

A demanda mundial por combustíveis de origem renovável é crescente, e o Brasil tem potencial para ser um grande exportador contribuindo para a redução de emissões contendo enxofre e gases responsáveis pelo aquecimento global, uma vez que possui um dos maiores parques industriais do mundo para produção de etanol, tendo como matéria-prima a cana-de-açúcar. Nos últimos anos, o uso do álcool como combustível automotivo voltou a crescer no Brasil, sendo o único País a utilizá-lo em grande escala – 20% da frota nacional [44].

Com o interesse crescente do mercado internacional no álcool etílico anidro combustível (AEAC), o Brasil sente a necessidade de se estabelecer como líder na produção de combustíveis de fontes renováveis, visando substituir 5% dos combustíveis derivados do petróleo consumidos atualmente no mundo.

O Inmetro, sendo o organismo brasileiro do Sistema Internacional de Metrologia, de avaliação da conformidade e acreditação, através da Cgcre, exerce ainda um papel-chave em pesquisas sobre biocombustíveis em geral, visando contribuir de forma fundamental tanto na pesquisa, desenvolvimento e

produção de MR como para propiciar a rastreabilidade aos laboratórios, disponibilizando para a indústria nacional um MRC, harmonizado pelos procedimentos internacionais indispensáveis para tornar os biocombustíveis uma “commodity” [45].

A possibilidade de conquistas de mercados no exterior requer que o etanol atenda aos exigentes requisitos de qualidade destes mercados. Os laboratórios que realizam as análises para atender às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP [46] deverão estar bem preparados para realizar medições confiáveis. Para isto, é importante destacar que existe a necessidade de padrões para garantir a rastreabilidade das medições.

Foi executado um estudo de otimização (validação do método) que teve por objetivo comparar medições realizadas em um lote de álcool combustível, as amostras foram fornecidas pelo Centro de Tecnologia Canavieira – CTC, e as medições foram realizadas no mesmo dia, utilizando dois MRC na calibração do medidor de condutividade. O MRC de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do Inmetro e o MRC de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ da Hamilton (Anexo G – certificado do MRC), verificando assim, a confiabilidade do MRC proposto nesta dissertação. A Hamilton é um laboratório designado para produzir MRC, o qual é rastreado ao Instituto de Metrologia da Dinamarca – DFM.

Os resultados da calibração da célula de condutividade do medidor e das condições ambientais realizadas e os resultados da medição do álcool combustível se encontram nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Tabela 16 - Resultados da calibração da célula de condutividade do medidor e das condições ambientais realizadas com os MRC do Inmetro e da Hamilton.

	MRC Inmetro	MRC Hamilton
Temperatura (°C)	21,5	22,8
Umidade (%)	48,1	38,0
Pressão (hPa)	1012,22	1005,28
Constante da célula (cm^{-1})	0,092	0,091

Tabela 17 - Resultados das medições de condutividade eletrolítica de álcool combustível.

MRC Inmetro ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	MRC Hamilton ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
1,444	1,326
1,465	1,390
1,219	1,465
1,317	1,475
1,389	1,467
1,410	1,351
1,293	1,295
1,345	1,275
1,384	1,283
1,442	1,264
1,469	1,349
1,260	1,372
1,290	1,435
1,286	1,425
1,261	1,427

As Tabelas 18 e 19 mostram os resultados para o Teste T e Teste F, que foram realizados para uma comparação efetiva entre os valores de condutividade eletrolítica do álcool combustível. Observa-se na Tabela 18 que o valor de $F_{\text{calculado}}$, 1,2588 é menor que o valor de $F_{\text{crítico}}$, 2,4837. Na tabela 19, verifica-se que o valor de $T_{\text{calculado}}$, -0,7558 é menor que o valor de $T_{\text{crítico}}$, 2,0484.

Tabela 18 - Resultado do Teste F para comparação do MRC do Inmetro e MRC Hamilton.

	MRC Inmetro	MRC Hamilton
Média	1,3516	1,3733
Variância	0,006889	0,005457
Observações	15	15
Gl	14	14
$F_{\text{calculado}}$	1,2588	
$F_{\text{crítico}}$	2,4837	

Tabela 19 - Resultado do Teste T para comparação do MRC do Inmetro e MRC Hamilton.

	MRC Inmetro	MRC Hamilton
Média	1,3516	1,3733
Variância	0,006889	0,005457
Observações	28	15
Gl	14	
T _{calculado}	-0,7558	
T _{crítico}	2,0484	

A realização dos Testes T e mostraram que tanto a média, quanto à dispersão ou variabilidade dos valores de condutividade eletrolítica do álcool combustível, não apresentam diferenças significativas para uma significância de 5%.