



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



EDVALDO PEREIRA QUEIROZ JÚNIOR

**ESTUDO DA INTEGRIDADE DAS AMOSTRAS DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS AUTOMOTIVOS**

Salvador
2006

EDVALDO PEREIRA QUEIROZ JÚNIOR

**ESTUDO DA INTEGRIDADE DAS AMOSTRAS DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS AUTOMOTIVOS**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes
Teixeira

Salvador
2006

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, Edvaldo e Ady; aos meus irmãos, Xinho, Telinho, Dila e Leuse; aos meus filhos, Camila, Paulinha e Aldinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a todos os meus professores, desde minha infância.

Agradecimentos especiais aos professores Leonardo Teixeira, Sílvio Desterro, Heloisa Andrade, Edílson Moradilo, e a todos os meus professores da UFBA.

Agradecimentos aos colegas e amigos do SENAI/CETIND, Altamir Alves, Edvaldo Freitas, Egnásio Costa, Elivaldo de Oliveira, Emerson, Gláucia Haack, Gisele Ribas, Hilda Costa, Irani Ribeiro, Iranildes Sales, Jéferson Alves, Jicarla Rebouças, Rosângela Novaes, Scheherazade Bastos e Sérgio Motta que colaboraram decisivamente para efetivação deste trabalho.

Aos colegas e amigos da UFBA, Airam Oliveira, Alexandre Machado, Dora Abreu, Fabiano Damaceno, Jailton Ferrari, Luiz Gesteira, Manoel Trindade, Maria Auxiliadora, Nádia Aragão, Rodrigo Bastos, Rosemário Souza, Rosival Vila Verde, Valério Rocha, Márcia, Paulo Henrique e Solange, pelo apoio em diversos aspectos.

Aos parentes e amigos, Ana Silva, André Ramos, Anísio Celso, Cláudio Burgos, Eduardo Azevedo, Fátima Lima, Fernando Carvalho, Fernando Silva, Gildo Leal, Jailton Marques, Lucas Coutinho, Lúcia Brasil, Luís Dirceu, Magali Perroni, Marconi Aguiar, Martiniano Costa, Paulo Canário, Pedro Linhares, Rogério Reis, Rosemari da Silva, Sérgio Faro e Zacarias, os mais presentes durante o percurso, e que representam outros tantos.

Aos profissionais e amigos Ronaldo (INMETRO), Selmo Almeida (UNIFACS), Márcio Rebouças (Braskem) e Mércia Átala que colaboraram tecnicamente.

E um agradecimento espiritual a Nádia Coutinho, que me estimulou ao retorno do Mestrado e me deu um apoio definitivo para conclusão do mesmo.

EPÍGRAFE

Não conheci nenhum ser que durante sua vida não
tenha tido um apoio ou ensinamento de outro.

Aldo

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	1
2 ASPECTOS GERAIS SOBRE COMBUSTÍVEIS	3
2.1 A ANP	3
2.1.1 Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (MQC)	4
2.1.2 Fiscalização	4
2.2 Aspectos sobre gasolina	5
2.2.1 Definição	5
2.2.2 Produção	6
2.2.3 Aspectos Regulatórios	6
2.2.4 Aspectos da Qualidade	7
2.2.4.1 Cor e Aparência	8
2.2.4.2 Destilação	8
2.2.4.3 Goma	9
2.2.4.4 Composição	10
2.2.4.5 Densidade	10
2.2.4.6 Teor de álcool	10
2.2.4.7 Índice de octano	11
2.2.4.8 Especificação dos parâmetros analisados	11
2.3 Álcool (etanol)	12
2.3.1 Definição	12
2.3.2 Produção	12
2.3.3 Aspectos Regulatórios	13
2.3.4 Aspectos da Qualidade	13
2.3.4.1 Cor e aspecto	13
2.3.4.2 Teor alcoólico (massa específica)	13
2.3.4.3 pH	14
2.3.4.4 Condutividade	14
2.3.4.5 Teor de hidrocarbonetos	14
2.3.4.6 Especificações dos parâmetros analisados	14
2.4 – ÓLEO DIESEL	14

2.4.1 Definição	14
2.4.2 Produção	15
2.4.3 Aspectos Regulatórios	15
2.4.4 Aspectos da Qualidade	16
2.4.3.1 Água e sedimentos	17
2.4.3.2 Cor	17
2.4.3.3 Destilação	17
2.4.3.4 Enxofre	18
2.4.3.5 Número de cetano	18
2.4.3.6 Ponto de fulgor	18
2.4.3.7 Especificação dos parâmetros analisados	18
3 ASPECTOS SOBRE INTEGRIDADE DE AMOSTRAS	20
3.1 Amostragem	20
3.2 Aspectos da armazenagem de amostras	22
3.2.1 Tipo de recipientes	22
3.2.1.1 Aspectos sobre o PET (Polietileno Tereftalato)	23
3.2.1.2 Aspectos sobre o vidro	32
3.2.2 Local e condições ambientais	35
3.3 Integridade das amostras	35
3.4 Alguns aspectos sobre deterioração de combustíveis	38
3.4.1 Oxidação de álcool	39
3.4.2 Alcenos – adição de água	40
3.4.3 Oxidação de hidrocarbonetos	40
4 METODOLOGIA	43
4.1 Introdução	43
4.2 Instrumentação	45
4.3 Reagentes	46
4.4 Análise de gasolina	46
4.4.1 Teor de álcool	46
4.4.1.1 Método	46
4.4.1.2 Validação do método	47
4.4.1.3 Incerteza da medida	48
4.4.2 – Destilação automática	49
4.4.2.1 O método	49
4.4.2.2 Validação do método	50
4.4.2.3 Incerteza da medida – Temperatura	50
4.4.2.4 Incerteza da medida – Volume	51
4.4.3 Massa específica	53
4.4.3.1 – O método	53
4.4.3.2 – Validação do método	54
4.4.3.3 Incerteza da medição	55
4.4.4 Análise GS 1000 – Benzeno	55
4.4.4.1 – O método	55
4.4.4.2 – Validação do método	56
4.4.4.3 Incerteza da medida	57
4.5 – Análise de álcool	60

4.5.1	Teor alcoólico	60
4.5.1.1	O método	60
4.5.1.2	Validação do método	60
4.5.1.3	Incerteza da medida	61
4.5.2	pH	61
4.5.2.1	O método	61
4.5.2.2	Validação do método	62
4.5.2.3	Incerteza da medida	62
4.5.3	Condutividade	63
4.5.3.1	O método	63
4.5.3.2	Validação do método	63
4.5.3.3	Incerteza da medida	64
4.5.4	Teor de Hidrocarbonetos	65
4.5.4.1	– O método	65
4.5.4.2	– Validação do método	65
4.5.4.3	Incerteza da medida	66
4.6	– Análise de diesel	68
4.6.1	Teor de Enxofre	68
4.6.1.1	– O método	68
4.6.1.2	Validação do método	68
4.6.1.3	Incerteza da medida	69
4.6.2	– Massa específica	71
4.6.3	– Destilação	71
4.6.3.1	Método	71
4.6.3.2	– Validação do método	71
4.6.3.3	Incerteza da medida – Temperatura	72
4.6.4	– Ponto de Fulgor	72
4.6.4.1	– O método	72
4.6.4.2	– Validação do método	73
4.7	Experimentos	74
4.7.1	Preparação do experimento	74
4.7.2	Preparo das amostras e realização dos ensaios	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	Temperatura e umidade dos locais de armazenagem	76
5.2	Ensaio e análises das amostras de combustíveis	79
5.2.1	Tabelas de ensaios e análises da gasolina	80
5.2.2	Tabelas dos ensaios do óleo diesel	84
5.2.3	Tabelas de ensaios do álcool	87
5.3	Gasolina – gráficos e comentários	90
5.3.1	Teor de álcool	90
5.3.2	Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	90
5.3.3	10% evaporados	92
5.3.4	50% evaporados	94
5.3.5	90% evaporados	97
5.3.6	Ponto Final de Ebulição (PFE)	98
5.3.7	Resíduo de destilação	100

5.3.8 Massa específica	101
5.3.9 Teor de benzeno	104
5.4 Óleo diesel – gráficos e comentários	106
5.4.1 Destilação - Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	106
5.4.2 50% evaporados	107
5.4.3 85% evaporados	109
5.4.4 90% evaporados	110
5.4.5 Teor de enxofre	112
5.4.6 Massa específica	113
5.4.7 Ponto de fulgor	115
5.5 Álcool – gráficos e comentários	116
5.5.1 Massa específica (teor alcoólico)	116
5.5.2 pH	119
5.5.3 Condutividade	121
6 CONCLUSÃO	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
ANEXOS	134

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se a influência da umidade, temperatura e tipos de recipientes na integridade das amostras de combustíveis. A avaliação foi feita através de caracterização físico-química das amostras no período de oito meses de armazenagem. Para isto, amostras de gasolina, óleo diesel e álcool hidratado combustível foram acondicionadas em garrafas PET âmbar, PET incolor e em frasco de vidro, num número suficiente para que a cada mês fossem realizadas as análises de caracterização. Escolheu-se três locais para a estocagem dos combustíveis, onde acompanhou-se a temperatura e umidade diariamente: sala de armazenagem, com temperaturas máximas na faixa 27,3-32,8 °C; laboratório (LAB), com temperaturas máximas na faixa 24,5-29,6 °C; e refrigerador, com temperaturas máximas na faixa 6,8-12,8 °C. As análises realizadas para as amostras de gasolina foram: aspecto, destilação, massa específica, teor de benzeno e teor de álcool anidro. Para as amostras de álcool, realizaram-se as seguintes análises: pH, condutividade, massa específica e teor alcoólico; enquanto que para as amostras de óleo diesel, acompanhou-se o aspecto, massa específica, destilação, teor de enxofre e ponto de fulgor. No momento da preparação das amostras, foram tiradas alíquotas de cada combustível e realizados os ensaios e análises do ponto inicial, mês zero. A partir daí, repetiu-se determinações mensalmente, até o oitavo mês, utilizando-se de métodos analíticos oficiais e validados para acompanhar o comportamento de cada parâmetro. Com os resultados obtidos, verificou-se que tanto os frascos de vidro como as garrafas PET podem ser utilizadas como embalagens para os combustíveis, principalmente para gasolina e diesel, para períodos longos, mesmo em locais de temperatura mais alta ou mais baixa, apenas com algumas considerações quanto a massa específica para o diesel nas garrafas PET, onde observou-se um acréscimo de cerca de 0,0010 g/cm³, com uma incerteza de medição de 0,0005 g/cm³. Contudo, observaram-se restrições quanto ao uso das garrafas PET para o armazenamento do álcool, principalmente com relação ao pH, onde observou-se um decréscimo de cerca de 2 unidades, com incerteza de medição de 0,06 pH, e teor alcoólico (massa específica), onde observou-se um acréscimo de cerca de 0,0015 g/cm³, com uma incerteza de medição de 0,0006 g/cm³. O frasco de vidro se apresentou mais adequado para o armazenamento de álcool.

Palavras-chave: combustíveis, gasolina, álcool, óleo diesel, integridade.

ABSTRACT

This work evaluates the influences of moisture, temperature and type of the bottles in the fuel samples integrity, during the time of storage (8 months), through the physical-chemistry analysis. Samples of gasoline, diesel oil and alcohol were prepared, and the bottles (amber PET, colourless PET, and amber glass) had been filled with respective fuels, in amount enough, considering to each month (duplicate) and to each place (three). These bottles were placed in three different places, where was noted daily the temperature and humidity: in the storage room, where the maxims temperatures varied by 27,3-32,8 °C; in the laboratory, where the maxims temperatures varied by 24,5-29,6 °C; and in the refrigerator, where the maxims temperatures varied by 6,8-12,8 °C. The analysis for gasoline samples was: aspect, destilation, especific mass, benzene content and alcohol content. For alcohol samples, the analysis was: pH, condutivity, especific mass and alcohol content. For diesel oil samples, was: aspect, especific mass, destilation, sulfur content and flash point. The initial samples were withdrawn, as the zero point, before to fill the bottles, of each fuel, and maked the official phisycal-chemistry analysis. Monthly, until the eighth month, these analysis had been done, of the each bottle to each fuel, to each place, to monitor the behaviour of each analytical parameter. In agreement with the analytical results, both the glass and PET bottles had good performance as preservactive bottles and they can be used as recipient for the fuels to long time, mainly for gasoline and diesel oil, even in place with high or down temperatures, with some considerations for the PET bottles about the especific mass to diesel oil, where was observed an increase of 0,0010 g/cm³ with an uncertainty of 0,0005 g/cm³. However, was observed restrictions to use PET bottles to storage alcohol, mainly to pH, where was detected a reduction of 2 unities of pH, with an uncertainty of 0,06 pH, and to alcoholic content (especific mass) parameters, where was detected an increase of 0,0015 g/cm³, with an uncertainty of 0,0006 g/cm³. The glass bottle presented itself the best bottle to storage alcohol.

Key words: fuels, gasoline, alcohol, diesel oil, integrity, samples.

SIGLAS

AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível

AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

CFR - (Cooperative Fuel Research Committee)

EPA – Environmental Protection Agency

EVA – Etileno Vinil Álcool

HDPE – Polietileno de Alta Densidade

LAB - Laboratório

LDPE – Polietileno de Baixa Densidade

LDM – Limite de Detecção do Método

MQC – Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

NBR – Normas Brasileiras

OPET – Polietileno-Tereftalato Orientado

PE – Polietileno

PET – Polietileno-Tereftalato

PIE – Ponto Inicial de Ebulição

PFE – Ponto Final de Ebulição

PMMA – Polimetacrilato de metila

PP – Polipropileno

PVC – Policloreto de Vinila

RBC – Rede Brasileira de Calibração

Ref. - refrigerador

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Taxa de transmissão do gás (GTR) por unidade de espessura	25
Figura 2 – Relação da temperatura com a permeabilidade a oxigênio	29
Figura 3 – Gráfico relacionando transmissão de luz com tipo de polímero	30
Figura 4. Gráfico relacionando o ganho de oxigênio com o tipo de polímero	32
Figura 5 – Acompanhamento da umidade na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	76
Figura 6 – Acompanhamento da umidade no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	76
Figura 7 – Acompanhamento da umidade no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	77
Figura 8 – Acompanhamento da temperatura na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	77
Figura 9 – Acompanhamento da temperatura no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis	78
Figura 10 – Acompanhamento da temperatura no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	78
Figura 11 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina na sala de armazenamento nos oitos meses de estocagem.	90
Figura 12 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem.	90
Figura 13 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem.	91
Figura 14 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina na sala nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	92
Figura 15 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	93
Figura 16 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	93
Figura 17 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem.	94

Figura 18 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	95
Figura 19 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	95
Figura 20 – Acompanhamento do 90% evaporados da gasolina na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	97
Figura 21 – Acompanhamento do 90% evaporados da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	97
Figura 22 – Acompanhamento do 90% evaporados da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	97
Figura 23 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	98
Figura 24 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	98
Figura 25 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	99
Figura 26 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina na sala nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	100
Figura 27 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	100
Figura 28 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.	100
Figura 29 – Acompanhamento da massa específica da gasolina na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem.	101
Figura 30 – Acompanhamento da massa específica da gasolina no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	101
Figura 31 – Acompanhamento da massa específica da gasolina no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	102
Figura 32 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	106
Figura 33 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	106

Figura 34 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	106
Figura 35 – Acompanhamento do 50% evaporados do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	107
Figura 36 – Acompanhamento do 50% evaporados do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	108
Figura 37 – Acompanhamento do 50% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	108
Figura 38 – Acompanhamento do 85% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	109
Figura 39 – Acompanhamento do 85% evaporados do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	109
Figura 40 – Acompanhamento do 85% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	109
Figura 41 – Acompanhamento do 90% evaporados do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	110
Figura 42 – Acompanhamento do 90% evaporados do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	111
Figura 43 – Acompanhamento do 90% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	111
Figura 44 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	112
Figura 45 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	112
Figura 46 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	112
Figura 47 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	113
Figura 48 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	114

Figura 49 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	114
Figura 50 – Acompanhamento da massa específica do álcool na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	116
Figura 51 – Acompanhamento da massa específica do álcool no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras	116
Figura 52 – Acompanhamento da massa específica do álcool no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	116
Figura 53 – Acompanhamento do pH do álcool na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	119
Figura 54 – Acompanhamento do pH do álcool no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	119
Figura 55 – Acompanhamento do pH do álcool no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.	120
Figura 56 – Acompanhamento da condutividade do álcool na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.	121
Figura 57 – Acompanhamento da condutividade do álcool no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.	122
Figura 58 – Acompanhamento da condutividade do álcool no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação dos parâmetros estudados da gasolina	11
Tabela 2 – Especificação dos parâmetros estudados para o álcool etílico hidratado combustível.	14
Tabela 3 – Especificação dos parâmetros estudados do óleo diesel.	19
Tabela 4 - Classificação dos tipos de polímeros quanto a forma cristalina	23
Tabela 5 – Propriedades de barreiras de alguns polímeros quanto a oxigênio e água	26
Tabela 6 – Propriedades de barreiras quanto a permeabilidade ao oxigênio de alguns polímeros.	28
Tabela 7 – Efeito da umidade na permeabilidade ao oxigênio de alguns polímeros	28
Tabela 8 – Performance de barreira de oxigênio em alguns recipientes	31
Tabela 9 – Valores obtidos da repetitividade e exatidão para o método teor de álcool na gasolina.	47
Tabela 10 – Dados da repetitividade para o ensaio da destilação	50
Tabela 11 – Incerteza expandida da temperatura dos pontos de destilação da gasolina	51
Tabela 12 – Incerteza expandida do volume da destilação da gasolina	53
Tabela 13 – Valores da repetitividade e exatidão do método de massa específica	54
Tabela 14 – Dados da repetitividade, exatidão e linearidade do método de benzeno	57
Tabela 15 – Dados da repetitividade e exatidão do método teor alcoólico (massa específica)	60
Tabela 16 – Dados da repetitividade e exatidão do método de pH	62
Tabela 17 - Dados da repetitividade e exatidão do método de condutividade.	64
Tabela 18 - Dados da repetitividade e exatidão do método de teor de hidrocarbonetos	66
Tabela 19 - Dados do LDM, repetitividade, exatidão e linearidade do método de teor de enxofre	69

Tabela 20 – Dados obtidos da repetitividade para destilação do óleo diesel	72
Tabela 21 – Valores da incerteza das temperaturas de destilação do diesel	72
Tabela 22 – Valores críticos para teste de Dixon	78
Tabela 23 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada na Sala.	80
Tabela 24 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada na Sala	80
Tabela 25 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenada na Sala.	81
Tabela 26 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada no LAB.	81
Tabela 27 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada no LAB	82
Tabela 28 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenado no LAB.	82
Tabela 29 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada no Refrigerador	83
Tabela 30 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada no Refrigerador	83
Tabela 31 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenada no Refrigerador.	84
Tabela 32 – Resultados dos ensaios de óleo diesel da garrafa PET âmbar armazenado na sala.	84
Tabela 33 – Resultados dos ensaios de óleo diesel da garrafa PET incolor armazenado na sala.	85
Tabela 34 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado na sala.	85
Tabela 35 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET âmbar armazenado no LAB.	85

Tabela 36 - Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET incolor armazenado no LAB.	86
Tabela 37 - Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado no LAB.	86
Tabela 38 - Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET âmbar armazenado no refrigerador.	86
Tabela 39 - Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET incolor armazenado no refrigerador.	87
Tabela 40 - Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado no refrigerador.	87
Tabela 41 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET âmbar armazenada na sala.	87
Tabela 42 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET incolor armazenada na sala.	88
Tabela 43 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado na sala	88
Tabela 44 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET âmbar armazenada no LAB.	88
Tabela 45 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET incolor armazenado no LAB.	88
Tabela 46 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado no LAB.	88
Tabela 47 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET âmbar armazenada no refrigerador.	89
Tabela 48 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET incolor armazenada no refrigerador.	89
Tabela 49 – Tabela 48 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado no refrigerador.	89
Tabela 50 - Resultados obtidos dos testes t e F para PIE da gasolina referentes ao fator recipientes	91
Tabela 51 - Resultados obtidos dos testes t e f do 50% evaporados do diesel.	93
Tabela 52 - Resultados obtidos dos testes t e F do 50% evaporados referentes ao fator recipiente.	95

Tabela 53 - Resultados obtidos dos testes t e F do 50% evaporados referentes ao fator local.	97
Tabela 54 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica da gasolina referentes ao fator recipiente.	102
Tabela 55 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica da gasolina referentes ao fator local.	102
Tabela 56 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica do álcool referente ao fator recipiente.	113
Tabela 57 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica do álcool referente ao fator local.	114
Tabela 58 - Resultados obtidos dos testes t e F do pH do álcool referente ao fator recipiente.	116
Tabela 1 - Anexo D - ANOVA dos resultados de PIE da gasolina.	132
Tabela 2 - Anexo D - ANOVA dos resultados de 10% Destilados da gasolina.	133
Tabela 3 - Anexo D - ANOVA dos resultados de 50% Destilados da gasolina.	134
Tabela 4 - Anexo D - ANOVA dos resultados de 90% Destilados da gasolina.	135
Tabela 5 - Anexo D - ANOVA dos resultados de PFE da gasolina.	136
Tabela 6 - Anexo D - ANOVA dos resultados de resíduo da destilação da gasolina.	137
Tabela 7 - Anexo D - ANOVA dos resultados de massa específica da gasolina.	138
Tabela 8 - Anexo D - ANOVA dos resultados de PIE do óleo diesel.	139
Tabela 9 - Anexo D ANOVA dos resultados de 50% destilados do óleo diesel.	140
Tabela 10 - Anexo D - ANOVA dos resultados de 85% destilados do óleo diesel.	141
Tabela 11 - Anexo D - ANOVA dos resultados de 90% destilados do óleo diesel.	142
Tabela 12 - Anexo D - ANOVA dos resultados de teor de enxofre do óleo diesel.	143
Tabela 13 - Anexo D - ANOVA dos resultados de massa específica do óleo diesel.	144
Tabela 14 - Anexo D - ANOVA dos resultados de massa específica do álcool.	145

Tabela 15 - Anexo D - ANOVA dos resultados de pH do álcool.	146
Tabela 16 - Anexo D - ANOVA dos resultados de pH do álcool.	147

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS

As atividades de monitoramento da qualidade dos combustíveis no Brasil iniciaram-se no 2º semestre de 1999, com o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis, da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Com a implementação deste programa, iniciou-se um processo de maior controle sobre a distribuição e comercialização dos combustíveis, contra um crescente movimento de adulteração e fraudes que causam prejuízos a União e as secretarias estaduais da fazenda, por perda de arrecadação, acarretando num grande prejuízo econômico-social para o país.

Apesar da ampliação do programa do monitoramento, que hoje cobre praticamente todo o território nacional, cada vez mais se sofisticam as formas de adulteração e de ilicitudes na comercialização dos combustíveis. Portanto, um programa de monitoramento bem estruturado e uma metodologia analítica eficaz são imprescindíveis para a continuação deste programa de grande importância.

O monitoramento da qualidade dos combustíveis realizado atualmente na Bahia contempla todo o estado, dividido em 12 regiões. Mensalmente, estas regiões são visitadas e são coletadas amostras de combustíveis para análises. Amostras de monitoramento, após análises, são armazenadas por pelo menos um mês; enquanto que amostras de fiscalização (amostras que são coletadas pela ANP, a partir de testes de amostras de monitoramento, ou de denúncia, ou de ação policial) são guardadas, após análise, por um mínimo de 8 meses. As sobras das amostras são utilizadas pelos coletadores de amostras e os resíduos das análises são armazenados em sala específica e depois enviados para incineração.

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a integridade de amostras de combustíveis que foram armazenadas durante oito meses, em condições ambientais diferentes e recipientes diferentes, como também, avaliar, mensalmente, o comportamento destas amostras, através das análises e ensaios especificados para cada tipo de combustível (gasolina, óleo diesel e álcool hidratado combustível). É importante comentar que não foi encontrado na literatura oficial nenhum trabalho semelhante, envolvendo amostras de combustíveis.

Assim, este trabalho apresenta aspectos relacionados ao programa de monitoramento e, principalmente, aos aspectos de custódia de amostras para análise, proporcionando um levantamento de dados que podem ser úteis para uma avaliação de condicionamento de amostras de combustíveis.

A estrutura da dissertação propiciou uma abordagem geral sobre os aspectos legais e da qualidade dos combustíveis, o papel da ANP, através do monitoramento da qualidade destes combustíveis e os aspectos relacionados a armazenagem e integridade das amostras de combustíveis.

No capítulo II, foram apresentados aspectos gerais sobre a ANP e os combustíveis líquidos automotivos monitorados (gasolina, álcool e óleo diesel), incluindo aspectos da qualidade e regulatórios.

No capítulo III, foram discutidos aspectos relacionados com a integridade das amostras em geral, apresentando os fatores críticos de um processo de amostragem, desde o planejamento e coleta, até a pós-análise. Abordou-se sobre os tipos de embalagens usadas no trabalho e suas principais características relacionadas a permeabilidade e apresentou-se as principais possíveis reações de degradação das amostras destes combustíveis.

No capítulo IV, foi apresentada a metodologia do trabalho para a avaliação da integridade das amostras. Inicialmente, abordou-se os principais aspectos dos métodos de análise e ensaios aplicados e os critérios de validação destes, como também, a estimativa de incerteza. Em seguida, descreveu-se sobre a preparação das amostras de cada combustível para o período de guarda destas e a programação dos ensaios.

No capítulo V, foram apresentados os resultados dos ensaios e análises, em forma de tabelas e gráficos, do comportamento de cada parâmetro analítico, durante os meses avaliados, e as respectivas discussões, incluindo os testes estatísticos.

No capítulo VI, foram apresentadas as principais conclusões deste trabalho e uma avaliação crítica sobre os tipos de embalagens aplicadas e os locais de armazenagem destas amostras.

CAPÍTULO II

ASPECTOS GERAIS SOBRE COMBUSTÍVEIS

2.1 – A ANP

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é uma autarquia integrante da Administração Pública Federal, vinculada ao Ministério de Minas e Energia. Tem por finalidade, promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, de acordo com o estabelecido na Lei nº 9.478, de 06/08/97, regulamentada pelo Decreto nº 2.455, de 14/01/98, nas diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e em conformidade com os interesses do País.

Além da busca na melhoria da qualidade dos combustíveis derivados de petróleo, do gás natural, do álcool combustível e, mais recentemente, dos biocombustíveis, através das especificações regulamentadas para uma qualidade mínima necessária ao bom desempenho dos produtos, à proteção do meio ambiente e aos interesses do consumidor, a ANP vem inibindo as ações fraudulentas no país, através do monitoramento da qualidade dos combustíveis, como uma ação educativa, de orientação e acompanhamento pró-ativo, e da fiscalização, como uma ação executiva de repressão às condutas violadoras da legislação.

Com base nestes princípios as diretrizes da Política da Qualidade de Produtos da ANP são:

- a. Proteger os interesses do consumidor, garantindo derivados de petróleo, gás natural e álcool combustível adequados ao uso.
- b. Proteger os interesse da sociedade, tendo em mente a qualidade de vida e as questões ambientais na especificação da qualidade dos produtos.
- c. Preservar os interesses nacionais, definindo a qualidade dos derivados de petróleo, do gás natural e do álcool combustível, em conformidade com a realidade brasileira.
- d. Estimular o desenvolvimento, por intermédio de especificações que induzam à evolução tecnológica.

e. Promover a livre concorrência por intermédio das especificações dos produtos, evitando reservas de mercado.

f. Conferir credibilidade à qualidade dos produtos consumidos no País.

2.1.1 Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (MQC)

O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis da ANP, iniciado no 2º semestre de 1999, apresenta como objetivos principais:

- avaliar permanentemente a qualidade dos combustíveis (gasolina, óleo diesel e álcool), comercializados no País do produtor ao consumidor final;
- mapear problemas de não-conformidades para direcionar as ações de fiscalização da ANP, tornando-as mais eficazes e dinâmicas.

Através do Boletim Mensal da Qualidade, o MQC apresenta os principais resultados do monitoramento da qualidade de combustíveis, conforme dados coletados até o mês anterior.

Em razão das dimensões nacionais, da impossibilidade logística de avaliar a qualidade dos combustíveis num único laboratório e da existência de um número expressivo de laboratórios em Universidades e Institutos de Pesquisa, a ANP mantém acordos com 23 instituições que atuam hoje no monitoramento da qualidade dos combustíveis brasileiros.

A figura no anexo A apresenta dados sobre número de postos monitorados e número de amostras. Verifica-se que em quase todos os estados do país foi implantado o programa e que as universidades são as principais parceiras da ANP, neste programa.

A figura, no Anexo B, apresenta uma estatística nacional de não conformidades registradas em 2006, a partir de dados analíticos do monitoramento. Percebe-se nitidamente que, no decorrer dos anos, após implantação do programa de monitoramento, ocorre uma redução no índice de não conformidades no país para gasolina e diesel; enquanto que, para álcool, apresenta-se uma oscilação destes índices.

2.1.2 Fiscalização

No anexo C, a tabela mostra o histórico de fiscalização da Agência desde 1999. Os dados apresentam o total do número de ações, de autuação e de interdição, feitas pela ANP em cada ano. O número de autuações por qualidade, nesta tabela, inclui, além dos postos revendedores, os demais agentes econômicos.

2.2 – ASPECTOS SOBRE GASOLINA

2.2.1 Definição

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de quatro a doze átomos de carbono e tendo uma faixa de destilação entre 30 e 225°C (no Brasil, 35 a 220°C). Os hidrocarbonetos constituintes são membros das séries n-parafínica, iso-parafínica, olefínica, naftênica e aromática (LEEUVEN, 1994), e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados. Fazem parte ainda da formação da gasolina, em menores concentrações, produtos oxigenados, compostos de enxofre, compostos nitrogenados e compostos metálicos (ZANIER, 1998). Os hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos conferem uma certa instabilidade à gasolina, desde sua produção até o longo período de estocagem, devido a possibilidade do processo de oxidação, acarretando um aumento na densidade e viscosidade, provocando perda de volatilidade. A oxidação das olefinas gera subprodutos ácidos e gomas – polímeros de alta massa molecular.

A gasolina pode ainda receber a adição de outros compostos como tolueno ou xilenos, álcoois como o metanol ou etanol anidros, além de outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais podemos citar antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal e corantes (CAMPOS, 1990). A adição de solventes orgânicos na gasolina brasileira é, infelizmente, uma prática muito frequente. Esta adulteração pode ser detectada pela avaliação de propriedades físico-químicas de amostra de gasolina e por cromatografia gasosa com análise multivariada dos dados obtidos (WIEDMANN, 2005).

Quanto ao tipo de gasolina, define-se como gasolina tipo “A” aquela produzida no País, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico no 05/2001; e gasolina tipo C, “aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e

especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao referido Regulamento (Portaria N° 309 da ANP).

2.2.2 Produção

Os principais processos de obtenção da gasolina a partir do petróleo são:

- a) destilação – processo de separação que se utiliza aquecimento e torres de pratos de condensação, podendo ser atmosférica ou a vácuo;
- b) recuperação da gasolina natural por compressão seguida de resfriamento e condensação;
- c) craqueamento – processo em que as moléculas maiores de hidrocarbonetos são quebradas, gerando moléculas menores, sob temperaturas elevadas. No craqueamento catalítico, ocorre também a presença de um catalisador para auxiliar a quebra;
- d) hidocraqueamento – processo que utiliza a hidrogenação catalítica para transformação de moléculas;
- e) reformação – processo catalítico que converte a nafta de baixa octanagem em outra de maior;
- f) alquilação ou alcoilação – processo que proporciona a reação de olefinas gasosas com isobutano para produção de alcanos ramificados;.

2.2.3 Aspectos Regulatórios

As principais medidas regulatórias relacionadas à comercialização da gasolina são:

- Portaria ANP n° 248 de 31 de outubro de 2000, que estabelece o Regulamento Técnico ANP n° 3/2000, que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo revendedor varejista para comercialização.

- Portaria ANP nº 311 de 27 de dezembro de 2000, que estabelece os procedimentos de controle de qualidade na importação de petróleo, seus derivados e álcool etílico combustível.
- Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001, que estabelece a obrigatoriedade de adição de marcador a solventes e a derivados de petróleo eventualmente indicados pela ANP.
- Portaria ANP nº 309 de 27 de dezembro de 2001, que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional, através do Regulamento Técnico no 05/2001.
- Resolução ANP nº 6 de 24 de fevereiro de 2005, que estabelece a especificação da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares.
- Portaria nº 51 de 22 de fevereiro de 2006, que estabelece o novo teor de álcool na gasolina

2.2.4 Aspectos da Qualidade

Apesar de um determinado combustível ser primordialmente uma fonte de energia, existem características que são consideradas necessárias, e até mesmo indispensáveis, para o perfeito funcionamento do motor. A seguir, são apresentadas as principais características (CAMPOS, 1990):

- Características de combustão: para que apresente boas características de combustão, é indispensável que o combustível apresente elevada resistência à detonação. A mistura ar/combustível no cilindro de um motor a ignição por centelha, sob certas condições adversas, pode queimar espontaneamente em áreas localizadas, em vez de queimar progressivamente a partir da centelha. Esse fato ocasiona a “batida” ou “detonação”. Um dos principais requisitos a que deve satisfazer um combustível é possuir características antidetonantes compatíveis com a potência do motor em que será usado.
- Características de volatilidade: é necessário que o combustível evapore suficientemente rápido para queimar na câmara de combustão do motor, quando é ativada a centelha.

Qualquer porção de gasolina que não seja evaporada num tempo da ordem de 1/16 de segundo, intervalo de tempo entre a saída do combustível dos injetores e o salto da centelha, não seria consumida, o que seria inconveniente para o motor. Quando necessário, um aumento da velocidade da evaporação pode ser obtido, baixando-se a faixa de destilação, como por exemplo, adicionando-se um componente mais volátil, como o iso-pentano.

- Tendência ao tamponamento por vapor: o abaixamento do ponto de ebulição provoca um aumento na tendência de formação de bolhas nas linhas de combustível. O vapor de gasolina pode ser acumulado em algum ponto da linha, em uma válvula ou em uma união, e, sob certas condições, esse vapor poderá aumentar de volume até interromper o escoamento do fluido.

- Propriedades solventes e anticorrosivas: o combustível não deve atacar nem os elastômeros nem os metais, componentes de um motor. Certos compostos de enxofre, que são difíceis de serem removidos inteiramente, podem atacar metais e ligas. A gasolina deve ser capaz de solubilizar a maior quantidade possível de material particulado (fuligem), resultante da combustão incompleta, sobretudo dos hidrocarbonetos aromáticos, pois estes resíduos podem comprometer o pistão e o bico injetor. Aditivos usados regularmente removem a fuligem.

- Estabilidade durante o armazenamento: a gasolina deve resistir à degradação provocada pela oxidação lenta e de polimerização de pequenas quantidades de materiais instáveis, que conduzem a formação de gomas. Há um ensaio de envelhecimento acelerado introduzido na especificação que permite avaliar se o combustível permanecerá estável, sob condições adversas de armazenamento.

Em seguida, comentaremos sobre as principais análises físico-químicas e ensaios realizados para controle da qualidade da gasolina.

2.2.4.1 Cor e Aparência

A avaliação da cor da gasolina já teve uma maior importância quando era indicativo da eficiência do tratamento químico após o processo de refino. Atualmente, são adicionados às gasolinas corantes orgânicos solúveis, com a finalidade de indicar a presença de compostos antidetonantes, como atrativo de venda e identificar os tipos de gasolina.

Quanto a aparência, a amostra deve se apresentar límpida e isenta de água e material sólido à temperatura ambiente.

2.2.4.2 Destilação

Para que um combustível líquido possa queimar, é necessário que este se converta em vapor. E a facilidade com que isso ocorre é função da sua volatilidade, que é avaliada por um ensaio de destilação, realizado em equipamento adequado, sob condições rigorosamente padronizadas.

Os dados obtidos nesse ensaio são comparados com limites especificados e, também, têm aplicação no que se refere à verificação de contaminações entre produtos característicos diferentes, bem como, de adulterações propositadas. O significado desses limites, em relação ao desempenho do motor, é o seguinte:

- a temperatura referente aos 10% evaporados está relacionada com a temperatura mais baixa em que se pode dar partida ao motor, de uma forma suficientemente rápida. O excesso de frações leves favorece a interrupção do fluxo líquido ou o torna descontínuo, podendo provocar a parada do motor ou as falhas conhecidas como engasgue. Uma volatilidade exagerada também aumenta as perdas por evaporação durante o armazenamento e manipulação;

- o ponto de 50% evaporados fornece uma indicação da tendência de congelamento em carburador (motores antigos), como também, está relacionado com a tendência de tamponamento por vapor; este ponto também indica a capacidade de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento, particularmente durante as acelerações. Quanto mais baixa a temperatura deste ponto, mais rapidamente o motor se aquecerá; entretanto, também aumentará a tendência ao congelamento no carburador (motores antigos), com a possibilidade de paralisação do motor;

- as temperaturas referentes ao 90% evaporados, ao ponto final de ebulição e ao resíduo, indicam a quantidade de componentes da gasolina que possuem ponto de ebulição relativamente elevados. Com o motor trabalhando na temperatura normal de operação, estes componentes contribuem para uma economia de combustível. Por outro lado, eles têm tendência a causar uma distribuição deficiente da mistura no coletor de admissão, bem como, a propiciar a diluição do óleo lubrificante no cárter. Uma temperatura de 90% evaporados muito alta provocará depósitos excessivos na câmara de combustão, formação de vernizes e borra no motor.

2.2.4.3 Goma

As gasolinas contêm hidrocarbonetos insaturados que, na presença do ar e o calor, são passíveis de reações de oxidação e polimerização, formando goma, um material resinoso que, no estágio primário de sua formação, pode permanecer em solução, mas que depois, por novas reações químicas, pode precipitar.

A formação da goma, processo estudado desde o início do século passado (AFFERNI, 1937; CRAM, 1964; TEIXEIRA e outros, 2005), é o resultado de uma reação em cadeia, iniciada pela formação de peróxidos e catalisada pela presença de certos metais, como o cobre, ferro, chumbo, zinco, etc., que pode entrar em contato com a gasolina durante as operações de refinação e manuseio.

Todas as condições que favorecem uma polimerização gradual ou uma oxidação dos hidrocarbonetos instáveis aceleram o processo de formação de goma. Assim, os climas tropicais são mais desfavoráveis que os temperados, para a conservação das gasolinas.

A presença da goma acarreta uma série de problemas: defeito no carburador, depósitos na bomba e sistema de alimentação, nas válvulas e guias, no tanque, acúmulo nos filtros restringindo o fluxo de combustível, diminuindo o rendimento do motor.

2.2.4.4 Composição

Como já citado anteriormente, a gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (das séries n-parafínica, iso-parafínica, olefínica, naftênica e aromática). Portanto, a avaliação de sua composição é uma análise complexa. O que se utiliza na prática para monitoramento da qualidade da gasolina é de um equipamento que usa a técnica analítica de infravermelho, e a calibração multivariada com banco de dados analíticos, para identificação de bandas específicas de alguns compostos e de grupos de hidrocarbonetos específicos. Um dos parâmetros mais importantes é a determinação da concentração do benzeno, por ser um composto cancerígeno.

2.2.4.5 Densidade

Este parâmetro físico-químico, de indicação rápida e operação simples, pode fornecer indícios de oxidação de hidrocarbonetos e de não conformidades da composição do combustível.

2.2.4.6 Teor de álcool

Em muitos países, fatores econômicos obrigaram os governos a adotarem certas medidas no tocante aos combustíveis automotivos. De modo geral, as misturas carburantes são baseadas em álcoois como o etanol (álcool anidro) e metanol, ou certos hidrocarbonetos aromáticos. No Brasil, a adição de álcool anidro à gasolina é feita há muitos anos. A porcentagem de álcool na gasolina depende de alguns fatores, principalmente econômicos. Esteve por muito tempo em 25%, sendo reduzido recentemente para 20%, para favorecer uma baixa no preço do álcool combustível (Portaria nº 51, 22/02/2006, ANP).

2.2.4.7 Índice de octano

Este índice na gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação, e é determinado em um motor padrão CFR (Cooperative Fuel Research Committe). O poder antidetonante de uma gasolina dependerá, fundamentalmente, de sua composição química. Assim, uma gasolina de destilação direta, rica em hidrocarbonetos de cadeia normal e longa (parafínicos) é, em geral, a que possui maior tendência à detonação, apresentando baixos valores para o índice de octano. Contrariamente, gasolinas provenientes de reforma catalítica (contendo altos teores de aromáticos e isoparafinas), e de craqueamento térmico ou catalítico (contendo elevado teor de olefinas), possuem baixa tendência à detonação e, por conseguinte, altos valores de índice de octano.

Define-se índice de octano de um combustível como sendo a porcentagem, por volume, de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) que se deve misturar com heptano normal para se obter a mesma intensidade de detonação que a do combustível. Por convenção, ao iso-octano foi dado o valor cem e ao heptano normal, o valor zero, dado ao seu baixo poder antidetonante.

2.2.4.8 Especificação dos parâmetros analisados:

Na Tabela 1 são apresentadas as especificações dos parâmetros da gasolina que foram estudados neste trabalho, considerando ainda que naquele momento o teor de álcool era de 25%.

Tabela 1 – Especificação dos parâmetros estudados da gasolina

Características / parâmetros	Especificação
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	Anotar
Teor de álcool (etílico anidro) % vol.	1 máx. para tipo A * 25 ± 1 para tipo C
Destilação (°C)	
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	Anotar
10% de evaporados, máximo	65
50% de evaporados, máximo	120 tipo A; 80 tipo C
90% de evaporados, máximo	190
Ponto Final de Ebulição (PFE), máximo	220
Resíduo, %vol., máximo	2,0
Benzeno, % vol., máximo	Comum tipo A 1,2 Comum tipo C 1,0

* Especificação do teor de álcool na gasolina no período dos ensaios.

Fonte: Portaria de nº 309, de 27 de dezembro de 2001, ANP

2.3 ÁLCOOL (ETANOL)

2.3.1 Definição

O mais comum dos álcoois, o etanol, caracteriza-se por ser um composto orgânico, obtido através da fermentação de substâncias amiláceas ou açucaradas, como a sacarose existente no caldo-de-cana, e também mediante a processos sintéticos. É um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos.

De acordo com a Resolução ANP Nº 36 de 06/12/2005, temos como combustíveis os seguintes álcoois:

- Álcool Eetílico Combustível (AEAC) - destinado aos distribuidores de combustíveis para mistura com a gasolina A para formulação da gasolina C.

- Álcool Eetílico Hidratado Combustível (AEHC) – para utilização como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha.

2.3.2 Produção

O Brasil tem um dos maiores programas de substituição de petróleo por energia renovável do mundo. O programa do álcool combustível conseguiu a substituição de 200 mil barris por dia de petróleo, deixando de lançar anualmente milhões de toneladas de carbono à atmosfera e contribuindo grandemente para a estabilização do clima do nosso planeta. A produção de álcool combustível no Brasil, em quantidades comerciais, tem início em meados da década de setenta, com o lançamento do Plano Nacional do Álcool.

No processo de produção usado no Brasil, faz-se primeiro o álcool hidratado e, caso se deseje fabricar o anidro, o álcool produzido é levado a uma segunda coluna de destilação, que lhe retira o restante da água.

Com o passar do tempo, a maioria das usinas instaladas no Brasil passaram a produzir álcool anidro e hidratado e açúcar, dando ao sistema um grande grau de flexibilidade. Com a constante ascensão do preço do barril de petróleo, fica cada vez mais latente a importância do programa de produção de álcool, como também, da obtenção de outras fontes de energia, como o biodiesel.

2.3.3 Aspectos Regulatórios

As principais medidas atuais regulatórias relacionadas a comercialização do álcool são:

- Resolução ANP N.º 05 de 24/02/2005 – estabelece as especificações dos álcoois combustíveis, anidro e hidratado, utilizados como padrões nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares.
- Resolução ANP N.º 36 de 06/12/2005 – estabelece as especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado (AEHC) para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional.

2.3.4 Aspectos da Qualidade

Os parâmetros analíticos definidos para especificação do álcool combustível proporcionam as condições para um controle específico deste, considerando que o álcool (etanol) apresenta outras diversas aplicações e que, devido principalmente a isto, a forma de regulamentação e controle de produção e distribuição proporcionam maiores possibilidades de fraudes e adulteração do que os outros combustíveis.

2.3.4.1 Cor e aspecto

Como já citado, estas propriedades proporcionam uma avaliação inicial superficial da qualidade do combustível. A não especificação já pode indicar a presença de contaminação e ou impurezas, que prejudicarão o desempenho de um motor.

2.3.4.2 Teor alcoólico (massa específica)

Parâmetro que define a composição do álcool, em termos de seu teor em porcentagem volumétrica, grau INPM. É determinado indiretamente pela medição da massa específica e convertida em percentual volumétrico, segundo a tabela definida na NBR 5992. Este parâmetro também avalia indiretamente o teor de água, possibilitando o controle quanto a regulamentação do uso dos álcoois anidro e hidratado.

2.3.4.3 pH

Importante parâmetro de controle, associado ao potencial de corrosividade deste combustível e a durabilidade dos motores que o utilizam. Através deste parâmetro, podemos avaliar a possibilidade de contaminação por algum agente alcalino ou ácido ou até mesmo a oxidação do próprio álcool, formando ácido acético.

2.3.4.4 Condutividade

Parâmetro relacionado aos eletrólitos dissolvidos e presença de contaminantes que também podem prejudicar o rendimento e a durabilidade do motor. Proporciona avaliar a possibilidade de adulteração do álcool por água (adição ao produto já hidratado), que possui uma maior concentração de eletrólitos, ou de outro agente de mesmas características.

2.3.4.5 Teor de hidrocarbonetos

É um parâmetro diretamente relacionado à possibilidade de contaminação do álcool com a gasolina, ou com o óleo diesel ou outros derivados de petróleo. No início deste trabalho, era um parâmetro constante de avaliação do programa de monitoramento; atualmente, não o é.

2.3.4.6 Especificações dos parâmetros analisados:

A Tabela 2 apresenta as especificações dos parâmetros do álcool que foram estudados neste trabalho.

Tabela 2 – Especificação dos parâmetros estudados para o álcool etílico hidratado combustível.

Características	Especificação
Cor	Incolor a levemente amarelada
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	807,6 a 811,0
pH	6,0 a 8,0
Teor alcoólico °INPM	92,6 a 93,8
Condutividade elétrica, máxima µS/m	500
Teor de hidrocarbonetos, % vol., máximo	3

Fonte: Resolução ANP N° 36, de 6.12.2005

2.4 – ÓLEO DIESEL

2.4.1 Definição

Mistura de hidrocarbonetos, com uma faixa de pontos de ebulição variando aproximadamente entre 150 e 370 °C, o que corresponde aos destilados intermediários do petróleo, que destilam após o querosene e assemelham-se aos gasóleos mais leves. Quanto à composição química, é variável de acordo com a distribuição dos hidrocarbonetos, classificados em três tipos: parafinas, naftênicos e aromáticos, para os produtos de destilação direta, aparecendo ainda as olefinas quando o óleo diesel contém, também, produtos do craqueamento (CAMPOS, 1990). A massa molecular média é também variável, geralmente variando de nove a vinte átomos de carbono. Em alguns países, o óleo diesel contém, ainda, certos aditivos, como aumentadores do número de cetano, redutores de ponto de fluidez e supressores de fumaça.

2.4.2 Produção

O principal processo de obtenção do óleo diesel é por destilação direta do petróleo, na operação de topeamento. Com o desenvolvimento de vários processos de craqueamento, o diesel, pode conter quantidades variáveis de destilados craqueados. Também existe um tipo mais pesado de óleo, obtido pela mistura de destilados mais viscosos com óleos combustíveis residuais.

2.4.3 Aspectos Regulatórios

As principais medidas regulatórias são:

- Portaria ANP N° 310 de 27/12/2001 - Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional.
- Portaria ANP N° 130 de 13/08/2002 - Altera a redação dos artigos 4º, 5º, 7º e Regulamento Técnico e ratifica os demais dispositivos da Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 que estabelece as especificações para comercialização do óleo diesel automotivo em todo o território nacional.
- Portaria ANP N° 162 de 11/09/2002 - Altera a redação do Regulamento Técnico e ratifica os demais dispositivos da Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001, que estabelece as especificações para comercialização do óleo diesel automotivo em todo o território nacional.
- Portaria ANP N° 255 de 15/09/2003 - Estabelece a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.
- Resolução ANP N° 37, de 22/12/2005- Estabelece definições para o biodiesel e a obrigatoriedade de adição de marcador ao Biodiesel – B100.
- - Resolução ANP No 15 de 17/07/2006 – Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário para comercialização em todo território nacional.

2.4.4 Aspectos da Qualidade

Um bom combustível para motores diesel deve apresentar as seguintes características (CAMPOS,1990):

- permitir boa partida, com um aquecimento uniforme e uma aceleração suave;
- proporcionar uma operação suave sem problema de detonação e com o mínimo de fumaça;

- conservar limpo os injetores, câmara de combustão e áreas de exausta, minimizando a corrosão e o desgaste;
- evitar excessiva diluição do óleo lubrificante;
- proporcionar uma longa vida aos filtros e permitir a máxima economia.

As características de partida, aquecimento, aceleração suave e tendência do combustível em diluir o óleo do cárter estão relacionadas com a volatilidade do mesmo, ou seja, com sua faixa de destilação.

O problema da detonação do diesel depende da qualidade de ignição, isto é, da auto-ignição e portanto do retardo da ignição, característica avaliada pelo número de cetano e influenciada pela volatilidade do combustível. A tendência para formar fumaça depende, principalmente, da volatilidade, do número de cetano e da viscosidade. Os depósitos formados estão relacionados com a volatilidade, a viscosidade, o teor de enxofre, o resíduo de carbono e a estabilidade do combustível. A corrosão e o desgaste são, principalmente, função do teor de enxofre. A vida dos filtros está ligada ao teor de água e sedimentos, assim como a sua estabilidade. A densidade está diretamente relacionada com o poder calorífico; assim, ela está ligada à economia em quilometragem por litro ou a uma igual potência obtida com menor quantidade de combustível.

As especificações visam a garantir um desempenho satisfatório nos motores diesel, com o custo mais baixo possível. Apresentamos, a seguir, os principais parâmetros de especificação.

2.4.4.1 Água e sedimentos

A presença destes itens é indesejável e geralmente estão associados a práticas incorretas de armazenamento e manuseio, desde que o produto deixa a refinaria até chegar ao sistema de injeção do motor. A contaminação com água pode ocorrer como resultado da “respiração”, com absorção de umidade do ar, por efeito de condensação que ocorre quando a temperatura baixa, nas instalações de armazenamento. A instabilidade de certos combustíveis pode formar sedimentos orgânicos, particularmente durante o armazenamento e manuseio a temperaturas elevadas. Água e sedimentos são determinados por centrifugação.

2.4.4.2 Cor

A cor e a limpidez auxiliam na avaliação da sua contaminação por óleos residuais, água ou minúsculas partículas sólidas, servindo apenas para indicar sua uniformidade e a isenção de impurezas grosseiras ou de contaminantes mais pesados.

2.4.4.3 Destilação

De modo semelhante à gasolina, as características de volatilidade de um óleo diesel exercem uma grande influência sobre o desempenho. Os limites de destilação não são tão críticos como na gasolina e usualmente apenas o ponto 90% da curva de destilação é especificado. Um bom combustível deve ser bem balanceado em componentes leves e pesados. As temperaturas dos pontos 10%, 50% e 90% evaporados permitem avaliar esse balanceamento.

Combustíveis pouco voláteis tendem a reduzir a potência do motor e a economia do combustível devido à deficiência na atomização, enquanto que os muito voláteis podem reduzir a potência e a economia do combustível através do fenômeno de tamponamento no sistema de combustível, ou penetração inadequada das gotículas oriundas do bico injetor.

Um ponto de 10% baixo permite uma partida fácil e, ao contrário, se ele for muito alto, poderá dificultá-la. Uma faixa muito longa dos 10% aos 50% evaporados poderá aumentar o tempo de aquecimento do motor. Para o ponto de 50%, conhecido como ponto médio, e tomado como indicação geral das características de destilação do combustível, é desejável que seja relativamente baixo para evitar formação de fumaça e odores irritantes no escape. Os pontos 80% e final relativamente baixos também são desejáveis para assegurar um mínimo de resíduo carbonoso e um mínimo de diluição do óleo do cárter.

2.4.4.4 Enxofre

O enxofre pode estar presente na forma de mercaptanas, sulfetos e dissulfetos ou compostos heterocíclicos, tais como tiofenos. Devido à natureza corrosiva dos produtos de combustão dos compostos sulfurados, nos motores diesel, pode-se provocar desgaste, bem como aumento dos depósitos na câmara de combustão e nos pistões, e formação de borras no cárter. Durante a operação intermitente do motor, ou quando ele opera a baixas temperaturas, a condensação da umidade é apreciável e em contato com o dióxido e o trióxido de enxofre formados na combustão, podem conduzir a formação de ácidos sulfuroso e sulfúrico, ambos corrosivos.

2.4.4.5 Número de cetano

Para que o motor diesel opere satisfatoriamente, é necessário que a combustão se processe normalmente, com um curto retardo de ignição, ou seja, o tempo decorrido entre a injeção de combustível e a sua ignição deve ser o menor possível. A natureza do combustível é o fator principal para reduzir este tempo. Características físicas, influenciadas pela composição dos hidrocarbonetos, tais como viscosidade, densidade e ponto médio de ebulição têm grande influência. O número de cetano de um óleo diesel avalia a qualidade de ignição. A determinação do número de cetano requer equipamento especial e caro. Contudo, foram desenvolvidos métodos alternativos para estimar o número de cetanos. Um dos métodos mais usados é o “índice de cetano”, que é calculado por meio de uma fórmula envolvendo o ponto médio de ebulição (50%) da destilação e a massa específica.

2.4.4.6 Ponto de fulgor

É a temperatura na qual o líquido, quando aquecido em aparelho sob condições padronizadas, emite vapores suficientes para formar, com o ar, uma mistura inflamável quando em presença de uma chama. Este ensaio indica os riscos envolvidos no manuseio, armazenamento e transporte do combustível, ou seja, considera aspectos de segurança. Um ponto de fulgor muito baixo pode indicar uma contaminação por produto mais volátil, tal como gasolina.

2.4.4.7 Especificação dos parâmetros analisados:

A Tabela 3 apresenta as especificações dos parâmetros do óleo diesel que foram estudados neste trabalho.

Tabela 3 – Especificação dos parâmetros estudados do óleo diesel.

Características	Especificação
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	820 a 880
Teor de enxofre, % massa, máximo	0,35
Destilação (°C)	
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	Anotar
50% de evaporados	245 a 310
85% de evaporados, máximo	370
Ponto Final de Ebulição (PFE)	Anotar
Ponto de fulgor (°C), mínimo	38

Fonte: Portaria ANP N° 310 de 27/12/2001

CAPÍTULO III

ASPECTOS SOBRE INTEGRIDADE DE AMOSTRAS

Diversos aspectos e fatores ambientais devem ser considerados quanto a questão da integridade e preservação de uma amostra. Este assunto é tão importante que a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 2005) desenvolveu um programa para amostragem, cujo plano deve ser utilizado como referência de uso para amostras ambientais a serem coletadas.

Os primeiros aspectos importantes são o objetivo da amostragem, o tipo de amostra que vai ser coletada, o método analítico a ser aplicado, o quanto de amostra, e o local, pois, a partir destas primeiras informações, deve ser elaborado o plano de amostragem que definirá os outros aspectos inerentes ao processo: tipo de recipientes de coleta e armazenagem, equipamentos, pessoal, condições atmosféricas e do local, procedimentos, controles, etiquetas, deslocamento, duração da amostragem, custódia da amostra, etc.

3.1 AMOSTRAGEM

Define-se como amostra uma porção extraída de um volume total que pode ou não conter os constituintes nas mesmas proporções que estão presentes no total do volume (ASTM D 4057). Uma amostragem correta significa que todos os elementos constituintes do lote têm uma igual oportunidade de estar contido na amostra, e a integridade da amostra é preservada tanto durante como depois da amostragem (PIERRE, 1998).

Um sistema de amostragem se constitui de três partes: procedimento, equipamento, e prática. A falha em qualquer um destes pode determinar a ineficiência de todo o sistema. Um procedimento de coleta vago ou incorreto anulará o aspecto do equipamento correto. Equipamento incorreto pode não ser compensado por um bom procedimento ou prática. Equipamento correto e procedimento completo não compensarão práticas que não usem corretamente o equipamento ou siga o procedimento criteriosamente (SIMTH, 2004).

Amostras representativas de produtos químicos são requisitadas para determinação de propriedades físico-químicas que são usadas para estabelecer volumes padrões, preços e concordância com especificações regulatórias e comerciais. O objetivo de uma amostragem é

obter uma pequena porção de um material que seja representativa do total deste material num recipiente (container).

De acordo com a norma ASTM E 300, as amostras coletadas nas bombas de postos de combustíveis são do tipo:

- “spot sample” – uma amostra tomada de um local específico de um tanque ou de uma corrente em um tubo num tempo específico;
- “drain sample” – uma amostra alíquota obtida de uma válvula de descarga ou de dreno. Ocasionalmente, pode ser a mesma que uma amostra de base (fundo), como no caso de um carro tanque.

Frascos e garrafas são usualmente utilizados como recipientes para recebimento de amostras líquidas, podendo ser de vidro incolor ou âmbar ou de polietileno com pescoços para receber tampas de material metálico ou plástico. O de vidro incolor é vantajoso porque permite um exame visual para inspecionar corpos estranhos, turbidez, etc. Vidro âmbar oferece alguma proteção para materiais fotossensíveis.

A norma ASTM D 4057 comenta que garrafas plásticas feitas com material apropriado podem ser usadas para manuseio e estocagem de gásóleo, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante. Contudo, garrafas deste tipo não deveriam ser usadas para gasolina, gasolina de aviação, querosene, óleo cru, óleo branco medicinal, e produtos de ponto de ebulição especiais, a não ser que não haja problemas com solubilidade, contaminação ou perda de componentes leves.

Para prevenir perdas de líquido durante o transporte e para proteger da umidade e poeira, recomenda-se cobrir as garrafas e frascos com capas plásticas ou que sejam colocadas em caixas, de forma a proteger contra derramamento e choques.

Amostras que vão ser estocadas por um longo período de tempo podem ser afetadas pela exposição atmosférica. Para materiais, nos quais o componente água é importante ou a composição é sujeita a mudanças por exposição atmosférica, recipientes de plástico são geralmente impróprios devido a permeabilidade (ASTM D 4057).

Outros aspectos ou procedimentos importantes para se manter a integridade de amostras:

- uso de preservantes em pequenas quantidades (tão pequenas quanto 0,001%), tais como inibidores. Contudo, deve-se considerar o efeito sobre testes de estabilidade a oxidação;
- evitar exposição à luz no momento da coleta e no manuseio, para amostras passíveis de reações de constituintes fotossensíveis;
- prevenir agitação indevida com ar, que promove oxidação, não transferindo e nem agitando a amostra, a não ser o estritamente necessário;
- evitar ao máximo expô-las a temperaturas acima das condições atmosféricas.

Geralmente, pouca atenção é dada ao manuseio de amostras depois da coleta e antes da análise. Isto pode levar a erros, a despeito do aumento da sensibilidade dos sistemas analíticos. Como e por quanto tempo uma amostra pode ser estocada e preservada sua integridade físico-química é um assunto importantíssimo para discussão (ZIELINSKA, 2002).

3.2 ASPECTOS DA ARMAZENAGEM DE AMOSTRAS

Aspectos importantes devem ser considerados após a coleta e transporte da amostra, até o momento antes de se efetuar o ensaio ou análise. Como também, quanto a custódia destas após a análise, que é um tempo que se é exigido de contenção de determinadas amostras, geralmente definido por um órgão regulatório, com o objetivo de que, caso se necessite, se faça uma re-análise ou re-ensaio.

3.2.1 Tipo de recipientes

O tipo de recipiente é fundamental para manter-se a integridade das amostras. Aspectos como resistência física e química, impermeabilidade e inertibilidade ao conteúdo que se vai reter, são características restritivas para se definir que tipo de recipiente se utilizar.

As amostras decorrentes do processo de monitoramento são normalmente coletadas e armazenadas em garrafas PET âmbar. Contudo, algumas resultantes de ações fiscalizadoras e policiais se apresentam em frasco de vidro, ou, mais raramente, em outro tipo de garrafa plástica, pois estas ações policiais não tinham como procedimento padrão o uso de garrafa PET âmbar como recipiente.

Assim, serão apresentados alguns aspectos referentes a estes tipos de embalagens empregadas como recipientes de combustíveis.

3.2.1.1 Aspectos sobre o PET (Polietileno Tereftalato)

Como a garrafa PET é o recipiente mais utilizado na coleta de amostras de combustíveis, consideraremos algumas propriedades estruturais e físico-químicas dos plásticos para ilustrar como estas podem influenciar a capacidade de retenção e preservação de uma embalagem, com relação a uma amostra nesta contida.

As propriedades físicas, de barreira, e de processo são críticas para aplicação de um plástico. As temperaturas de processo do polímero constituinte (T_g e T_m) são de considerável importância no processamento do plástico, afetando a processibilidade do polímero e a aplicação deste. A T_g (glass-transition), na qual o movimento segmentar da cadeia principal começa na região amorfa do polímero (RUNT, 1980) e acima desta, onde ocorrem mudanças abruptas nos módulos, coeficiente de expansão e calor específico é afetada pela estrutura, cristalinidade, orientação, e massa molecular do polímero (GIANCIN, 1983). A T_m (melting temperatures), na qual os cristais do polímero estão em equilíbrio com o fundido e o material se torna líquido, depende da massa molecular e da distribuição molecular do polímero, como também, da estrutura molecular básica.

A propriedade de transição que controla o comportamento em aplicações de embalagem varia dependendo se o polímero é ou não cristalino, cristalizável ou amorfo-vítreo, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação dos tipos de polímeros quanto a forma cristalina

CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS			
	Tipos	Exemplos de plásticos	Controle de transição
I	Cristalino	PE, PP	T_m
II	Cristalizável	PET, NYLON	T_g e T_m
III	Amorfo-vítreo	PVC, OS, PMMA	T_g

Características de barreira

O processo de difusão na parede de uma embalagem pode ser descrito por relações matemáticas. Entre estas as equações parciais e diferenciais chamadas Leis Primeira e Segunda de Fick (CRANK, 1968), na forma unidimensional, relaciona o fluxo da permeabilidade com a concentração do agente permeante:

$$F = - D(C)dC/dX$$

$$dC/dt = - D(C)d^2C/dX^2$$

Onde:

F = fluxo

D = coeficiente de difusão

C = concentração permeante na parede do plástico na posição X

Como exemplo, para maiores considerações da permeação do oxigênio, o coeficiente de difusão pode ser considerado uma constante e as soluções para as equações anteriores ficam bem estabelecidas. No caso de uma membrana plana com correspondentes condições limitantes, a equação leva a:

$$F = P (p_1 - p_2) / L$$

Onde:

F = fluxo

P = permeabilidade

$p_1 - p_2$ = pressões do gás permeante no outro lado da membrana

L = espessura da membrana

A equação também assume que há uma relação linear entre a pressão externa e a concentração de equilíbrio do gás permeante no material plástico. A relação matemática é expressada como:

$$C = S. p$$

Onde:

C = concentração de equilíbrio do permeante no plástico

S = constante de solubilidade

p = pressão externa do gás

Contudo, em adição a expressão dada acima, a permeabilidade pode ser mais especificamente definida como o volume do gás permeante através da unidade de área da membrana (unidade de espessura), sob uma unidade de pressão diferencial por uma unidade de período de tempo, num estado estável.

Para uma membrana de camada única, esta taxa de transmissão do gás (GTR) é igual para P/L . Frequentemente o GTR é plotado como uma função da espessura, como mostrado abaixo na esquerda, na Figura 1.

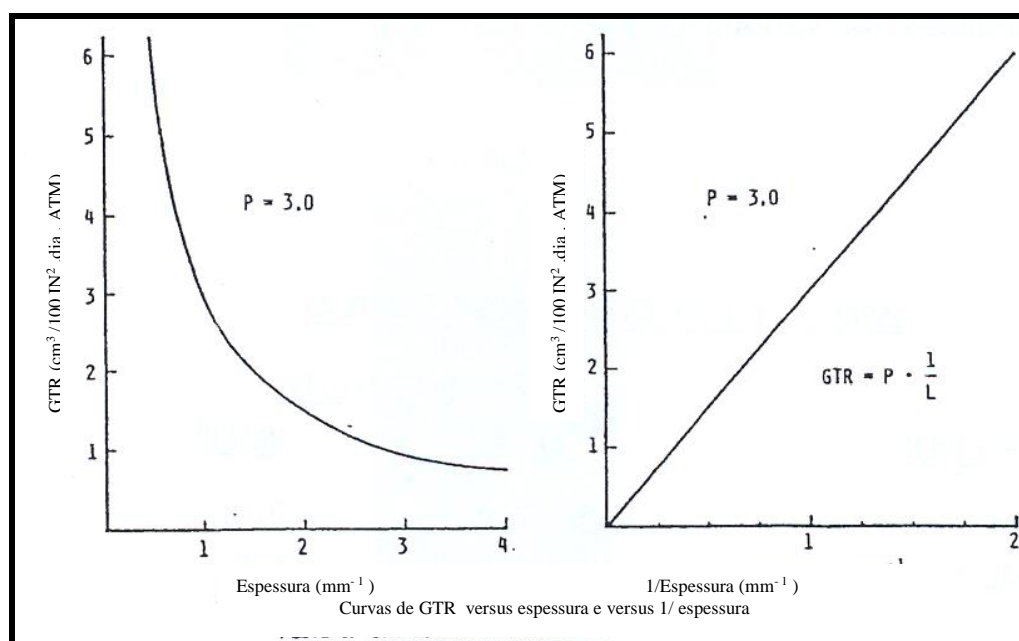


Figura 1 – Taxa de transmissão do gás (GTR) por unidade de espessura. Fonte: Jabarin (2001)

O resultado é usualmente uma curva que é geralmente interpretada como mostrando a dependência das propriedades de barreira na espessura. De acordo com o esperado, verifica-se que com o aumento da espessura há um decréscimo da taxa de transmissão do gás. Um procedimento mais correto é para plotar GTR como uma função de $1/L$, mostrado à direita na figura 1, que gera uma linha reta com uma inclinação igual a permeabilidade, P .

Quando as propriedades de barreira de um recipiente são de interesse, a taxa de transmissão, Q , é um termo conveniente para uso. Q é definido como o volume de gás permeando um recipiente, durante uma unidade de tempo e pressão diferencial, no estado estável.

Correntemente, há um interesse considerável nas propriedades de barreira de estruturas de multicamadas. As propriedades de barreira de cada componente dependem do material e pode ser determinada se as propriedades dos componentes são conhecidas, pela seguinte relação:

$$1/GTR = L_1 / P_1 + L_2 / P_2 + \dots L_i / P_i$$

Fatores de permeabilidade

A permeabilidade de um recipiente plástico é influenciada por fatores como estrutura química, morfologia e orientação do polímero, como também, fatores ambientais como temperatura e umidade relativa. Mudanças na orientação podem afetar a cristalinidade e mudanças na estrutura química podem afetar a capacidade do plástico para se orientar ou cristalizar. A Tabela 5 apresenta uma mostra da permeabilidade de vários polímeros de recipiente.

Tabela 5 – Propriedades de barreiras de alguns polímeros quanto a oxigênio e água

PROPRIEDADES DE BARREIRA DE VÁRIOS POLÍMEROS		
POLÍMERO	PERMEABILIDADE	
	OXIGÊNIO ^A	ÁGUA ^B
PVDC	0,05 – 1,0	0,01
EVAL-F	< 0,01	5,9
AN-S Copolímero	0,9	1,3
NYLON	5,5	1,3
PET Orientado	5	0,7
PVC	7 - 8	0,8
SAN	70	-
PP	150 - 200	0,12
HDPE	100 - 200	0,14
Policarbonato	200 - 250	3,0
PS	300	1,9
LDPE	350	0,3
EVA 5%	410	0,3
EVA 12%	608	0,7

A – cm³.mm/100 IN² – dia-ATM à 73 °F, 100% umidade relativa.
 B – cm³. mm /100 IN² – dia à 73 °F, 100 - 50% umidade relativa.

Fonte: Jabarin (2001)

Fatores estruturais que afetam a permeabilidade são a polarizabilidade, ponte de hidrogênio, espessura da cadeia e substituições. Por exemplo, polímeros com ligações fortes têm baixa permeabilidade; polímeros com altos valores de volume livre específico tendem a ter baixas permeabilidades (LEE, 1980).

O arranjo das moléculas dentro do polímero também afeta a permeabilidade. O empacotamento das moléculas, como também a sua cristalinidade, aditivos e a heterogeneidade da mistura dos polímeros podem influenciar. Por exemplo, alguns pacotes de moléculas mais ligadas que outras aumentam as propriedades de barreira (STEINGISER, 1978).

Várias teorias relacionando barreira à cristalinidade têm sido relatadas na literatura, na maioria concentrando em torno do tamanho, forma, orientação e taxa de cristalinidade (MICHAELS, 1964). Algumas delas visualizam um plástico como composto de esferas impermeáveis numa matriz permeável e, assim, relaciona permeabilidade ao volume da fase amorfa ou à densidade da matriz cristalina-amorfa. No caso do polietileno (PE), Boenig (1966) derivou a expressão:

$$P = K(1-d)^n$$

Onde:

P = permeabilidade

d = densidade do polímero

K e n = constantes

Polímeros com enchimento ou aditivos e misturas incompatíveis são, em geral, considerados como sistemas heterogêneos e, como tais, as propriedades de barreira são tratadas teoricamente como uma generalização do caso cristalino (BARRER, 1968). Assim, a heterogeneidade é considerada de uma maneira compreensiva. Isto permite configurações geométricas variadas e propriedades de barreira que são uma combinação de duas fases ou componentes.

A orientação é usada extensivamente em embalagem para ampliar a performance de polímeros. Usualmente, um acréscimo na barreira e na força mecânica é desejável da orientação. Outras propriedades, tais como, claridade, dureza e impacto, podem também ser melhoradas.

Alguns polímeros respondem mais facilmente e a um grau mais amplo para a orientação do que outros dependendo das respectivas características das estruturas químicas. Em alguns casos, por exemplo, a cristalinidade é aumentada pela orientação. Respostas típicas de

propriedades de barreiras devido a orientação são mostradas para alguns polímeros na Tabela 6. A orientação do PET, por exemplo, quase que divide sua permeabilidade.

Tabela 6 – Propriedades de barreiras quanto a permeabilidade ao oxigênio de alguns polímeros.

PROPRIEDADES DE BARREIRA DE ALGUNS POLÍMEROS		
POLÍMERO	PERMEABILIDADE Á OXIGÊNIO ^A	
	NÃO ORIENTADO	ORIENTADO
PET	8	4,3
PVC	10	7
Copolímero de Acrilonitrila/Estireno	0,9	0,8
EPC	185	155
A – cm ³ mm/100 IN ² , dia. ATM à 73 °F.		

Fonte: Jabarin (2001)

A umidade afeta alguns polímeros mais do que outros, dependendo do tipo de ligação. Usualmente, polímeros que absorvem umidade significativamente têm permeabilidade sensível a água. Polímeros que são altamente polares são muito mais sensíveis do que aqueles que não são polares. O efeito da umidade na permeabilidade ao oxigênio de vários polímeros é mostrado na Tabela 7. Pode-se notar que o etileno vinil álcool, que é altamente polar, é fortemente afetado pela presença de água.

Tabela 7 – Efeito da umidade na permeabilidade ao oxigênio de alguns polímeros

EFEITO DA UMIDADE NA PERMEABILIDADE		
POLÍMERO	PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO *	
	À 0 % DE UMIDADE RELATIVA	À 100 % DE UMIDADE RELATIVA
EVAl (não orientado)	0,003	3,9
NYLON 6	2	6
OPET	5,1	4,3
HDPE	100-150	100-150
Copolímero Acrilonitrila/Estireno	0,9	0,9
* cm ³ mm/100 IN ² , dia. ATM à 73 °F.		

Fonte: Jabarin (2001)

O polietileno de alta densidade (HDPE), um polímero não polar, tem a mesma permeabilidade para oxigênio úmido ou seco. Enquanto que o PET orientado apresenta um

decréscimo em sua permeabilidade, quando a umidade aumenta. Este comportamento é explicado pela consideração da permeação da mistura de gás água e oxigênio, como encontrado na literatura (KOROS, 1981).

A permeação é um processo ativado que segue uma relação exponencial comumente referida à uma equação de Arrhenius:

$$P = P_0 \exp(-E_p / RT)$$

Onde:

P = permeabilidade

P₀ = uma constante pré-exponencial

E_p = energia de ativação para constante de permeação

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Como pode ser visto nesta equação, o efeito da temperatura na permeabilidade é relacionada a magnitude do E_p. Um valor alto para esta constante faz com que a permeabilidade seja mais sensível a mudanças de temperatura. A curva de Arrhenius de alguns polímeros é mostrado na Figura 2. A inclinação da curva é igual à energia de ativação para permeação dividida pela constante dos gases, E_p/R.

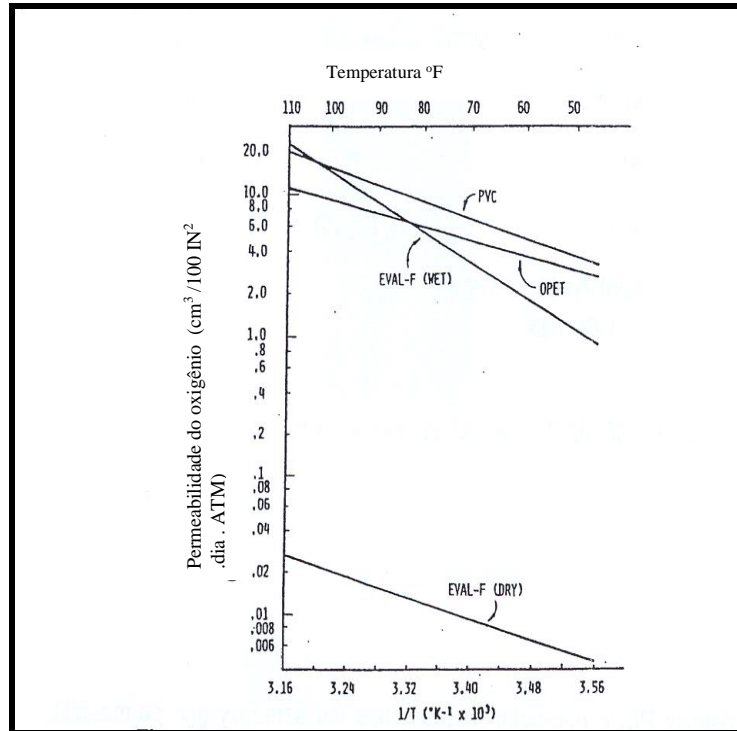


Figura 2 – Relação da temperatura com a permeabilidade a oxigênio. Fonte: Jabarin (2001):

Nota-se que a dependência da temperatura para o EVOH é maior do que aquela do PET orientado (OPET) ou do PVC. Isto ilustra que temperatura e umidade de uma aplicação ambiental podem ser fatores importantes no desenho de um recipiente plástico de barreira apropriada.

Controle ótico

Recipientes plásticos podem ser formulados de modo a proteger produtos quanto a exposição a vários comprimentos de onda de radiação do visível e do ultravioleta (UV). O grau de proteção depende do tipo de plástico usado e de aditivos formulados no plástico.

Exemplos são expostos na Figura 3, onde uma porcentagem da transmissão da luz é plotada como uma função do comprimento de onda para o PET e PVC, com e sem aditivos. Um corante âmbar reduz significativamente a luz visível e UV através do PET. Um inibidor de UV trabalha bem para estes comprimentos de onda com PVC, mas tem um pequeno efeito na transmissão da luz visível.

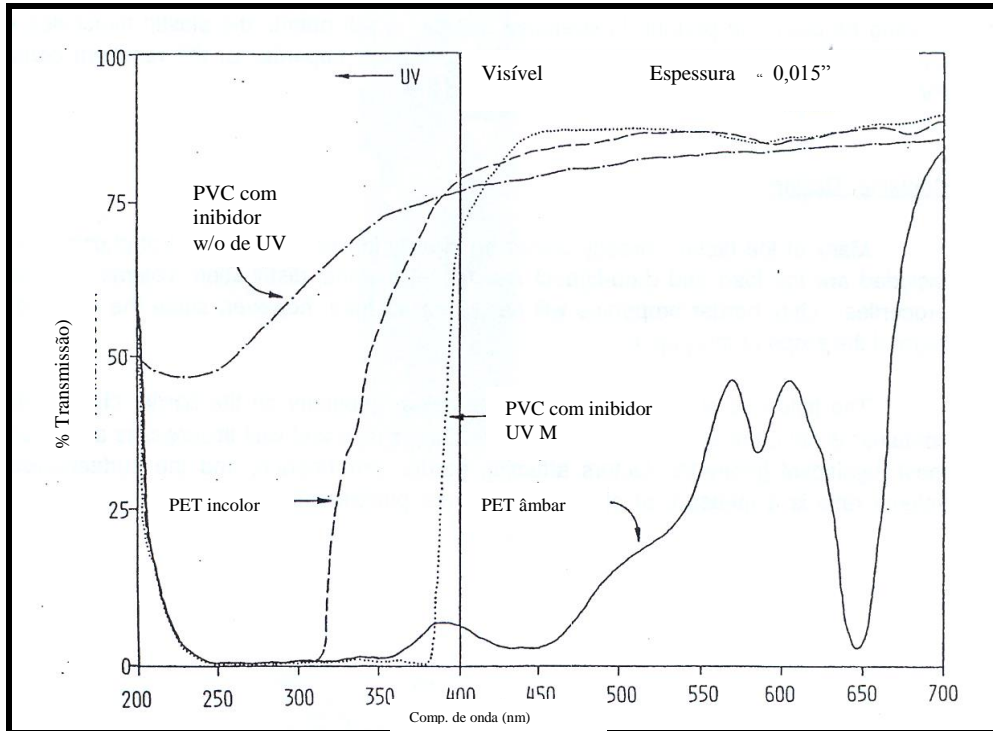


Figura 3 – Gráfico relacionando transmissão de luz com tipo de polímero. Fonte: Jabarin (2001)

Relação volume - área de superfície

A performance de uma barreira também está associada com a relação volume de um recipiente e sua área de superfície.

Barreiras de oxigênio, para recipientes de vários tamanhos e espessura uniforme de parede e uma taxa área de superfície-volume de 0,61, foram determinadas (Tabela 8).

Tabela 8 – Performance de barreira de oxigênio em alguns recipientes

PERFORMANCE DE O ₂ DE RECIPIENTES			
Tamanho	Espessura da parede (mm)	Ganho de oxigênio (mg/L ano)	
		PVC	OPET
48 OZ	10	105	45
	20	52	22
	30	35	15
32 OZ	10	120	52
	20	60	26
	30	40	17
16 OZ	10	141	61
	20	71	30
	30	47	20

Fonte: Jabarin (2001)

Aqui, o efeito da espessura da parede pode ser comparado com o tamanho do recipiente. Pode se ver que taxas de ganho de oxigênio para PET orientado são cerca de metade do que para PVC.

A figura 4 mostra a performance de barreira a oxigênio de recipientes em oxigênio atmosférico. A faixa do gráfico é aquela de recipientes típicos do mercado. Verifica-se novamente que o PVC é o mais permeante ao oxigênio, nestas condições.

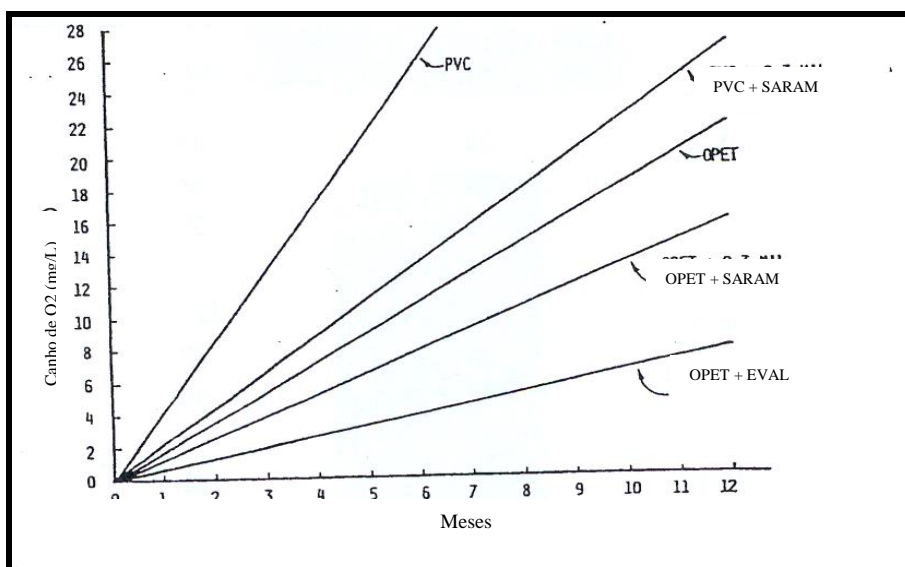


Figura 4. Gráfico relacionando o ganho de oxigênio com o tipo de polímero. Fonte: Jabarin (2001)

Em um estudo de resistência à gasolina através da avaliação da distensão crítica das espécimes poliméricas butirato-acetato de celulose, polimetacrilato de metila e policarbonato verificou-se que a distensão crítica no polímero examinado foi em função da composição da gasolina. A distensão crítica medida diminuiu e o grau de rachadura da espécime polimérica aumentou com o aumento no conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina. O grau de ramificação dos hidrocarbonetos também afetou o nível de rachadura nas amostras dos polímeros (WYZGOSKI, 1977).

3.2.1.2 Aspectos sobre o vidro

Permeabilidade

A permeabilidade do vidro é um assunto que vem sendo tratado pelos estudiosos desde o início do século passado. Em seguida, apresentaremos alguns trabalhos importantes que possibilitam um maior entendimento sobre esta propriedade.

De acordo com Berthelot (1905), o vidro ordinário é facilmente permeável ao hidrogênio acima de 550 °C, ao nitrogênio a 600 °C e ao oxigênio ou monóxido de carbono a 650 °C. Nenhum hidrogênio passa através do vidro Jena a 700 °C, porém a difusão ocorre a 750-775. Oxigênio não difunde até a temperatura exceder 800 °C.

Verifica-se que o vidro é permeável a vapores, mas esta permeabilidade varia grandemente com o tipo de vidro usado e sua espessura. Mesmo recipientes de vidro de um mesmo lote mostram diferentes permeabilidade devido a variações acidentais ou em composição química ou espessura. A desvitrificação parcial aumenta grandemente a permeabilidade do vidro (ZENGHELIS, 1910).

Em um estudo realizado a alto vácuo por Espe (1958), a taxa de difusão dos gases aumentou com o decréscimo do tamanho das moléculas do gás e com o aumento de concentração de óxidos de silício, boro, e fósforo no vidro. Vidro de borossilicato do tipo Pyrex e vidro quartzo têm maiores permeabilidades para gases. A permeabilidade do vidro aumentou com o aumento da temperatura.

Vários aspectos na preparação do vidro afetam as propriedades deste. O efeito da alternância do campo magnético na força da compressibilidade, permeabilidade do gás, e força de tensão de materiais preparados com areia e vidro, demonstra que o acréscimo ou decréscimo destas propriedades físicas resulta do efeito do campo magnético no processo de formação de complexos iônicos (VASIN, 1972).

As permeabilidades de N, Ar, H, e He foram estudadas por Bondarenko (1978), em uma aplicação especial a 20-220 °C e $(1,56 - 1097) \times 10^4$ Pa, através de microporos vítreos com diferentes estruturas. A permeabilidade do gás dos discos porosos mudou por um fator de aproximadamente 4. A penetrabilidade do gás decresceu com o incremento de temperatura de 25-200 °C. O coeficiente de penetrabilidade permaneceu praticamente constante com a mudança do gradiente de pressão de $1,56 \times 10^4$ para $10,97 \times 10^4$ Pa, indicando fluxo molar de gases através dos poros. A penetrabilidade dos gases decresceu com aumento do peso molecular.

Em outro estudo, Kumaran (1994) simultaneamente aplicou aquecimento e processo de transporte de umidade em uma amostra de fibra de vidro em que a insulação foi investigada.

Neste processo, uma quantidade fixa de água originalmente presente em uma das superfícies de uma chapa de um teste de prova foi transportada para outra superfície a baixa temperatura. O fluxo aquecido e as temperaturas nas superfícies quente e fria foram monitorados durante o processo. Os dados foram usados para calcular a permeabilidade do vapor do teste de prova, baseado em termodinâmica clássica. As medições feitas em várias combinações de temperaturas quentes e frias da superfície e espessura do teste de prova, proveram informações da permeabilidade de insulação da fibra de vidro como função da temperatura, próxima de condições saturadas, indicando que a dependência da temperatura da permeabilidade da insulação foi similar ao que é exibido pelo ar imóvel.

Novas técnicas são empregadas para estudo da permeabilidade. Entre estas a Tomografia de Coerência Ótica (OCT) é uma nova técnica não-destrutiva de imagem que provê a real arquitetura do tecido poroso por previsão da permeabilidade. Ficou demonstrado (DUNKERS, 1998) que as imagens podem ser rapidamente obtidas, automaticamente processadas para prover uma estrutura do tecido em 3-D, e a permeabilidade pode ser computada com razoável exatidão, como também, início de danificações.

Tem sido mostrado que a permeabilidade de um corpo poroso pode ser encontrado por uma curva experimental. Quando uma amostra é derramada, um gradiente de pressão é criado no líquido dentro dos poros; como o líquido flui em consequência do gradiente, a força que deve ser aplicada para sustentar uma deflexão fixada decresce com o tempo. Pelo ajustamento, a força molda a curva para uma forma prevista, e a permeabilidade é obtida, com o módulo elástico. Vichit-Vadakan (2000) num experimento usando vidro Vycor com vários solventes, incluindo álcoois, água, e glicerol, demonstrou que a forma do decaimento medido é uma excelente concordância com a previsão, e que a permeabilidade é influenciada pelo tamanho da molécula do solvente, assumindo que as superfícies dos poros são cobertas com uma monocamada de solvente.

Vários experimentos de permeabilidade de líquidos em vários tipos de materiais porosos, entre estes vidros, têm sido estudados. Beckel (2002) desenvolveu um equipamento (Machine Translation) que proporciona eficientemente e economicamente inspeções para determinação da permeabilidade de espécimes testes em amostras, para meios líquidos e gasosos.

Diversos estudos de migração de contaminantes em materiais obstaculantes já foram reportados. Os mais comuns, usam métodos de laboratório, em batelada e em testes de coluna, que utilizam materiais obstaculantes (barreiras) e contaminantes marcados para avaliação de permeabilidade (INYANG, 2000).

3.2.2 Local e condições ambientais

De acordo com as características da amostra e o tempo de estocagem, deve-se considerar os principais aspectos para se definir um local e condições apropriados para armazenagem das amostras:

- a) temperatura – relacionado à instabilidade térmica de componentes da amostra e a possibilidade de perda por evaporação;
- b) umidade – relacionado a absorção ou sorção de água pela amostra;
- c) incidência de luz – relacionado com a instabilidade à luz (fotosensibilidade) de algum componente, podendo ocorrer alguma reação;
- d) acesso e segurança – relacionado ao controle físico e aos riscos, de forma a possibilitar um acesso fácil, porém controlado, considerando o potencial de risco inerente às características químicas da amostra.

3.3 – INTEGRIDADE DAS AMOSTRAS

Diversos aspectos devem ser considerados com relação à integridade das amostras. Como na amostragem, deve-se atentar para os fatores que poderão interferir desde o momento da coleta (planejamento, condições ambientais, equipamento, procedimento, recipientes, preservantes, etc.) até a pós-análise, pois, a amostra pode precisar de uma reanálise para confirmar um determinado resultado.

A qualidade de dados obtidos por análise é tão crítica e muitas vezes contraditórios que, para o caso de amostras ambientais, a maioria dos profissionais, pesquisadores e estudiosos aceitam as definições dos métodos analíticos aprovados pela EPA (Agência Americana de Proteção Ambiental). É assumido que dados definitivos são produzidos quando laboratórios usam métodos analíticos definitivos (reconhecidos) e aderem a garantia da qualidade

padronizada e controle da qualidade. Na química analítica os dados são gerados de amostras como resultados de uma cadeia ordenada de atividades sequenciais. A qualidade das respostas depende de cada etapa. E a mais importante e primeira é a seleção e coleta de uma amostra representativa, o que também inclui a preservação da integridade desta (CRHUMBLING et al., 2001).

Assim, em seguida, apresentamos alguns exemplos da importância da preservação da integridade das amostras considerando vários aspectos em diversas áreas do conhecimento.

Na área da medicina, entre vários outros exemplos de modalidades relacionadas com avaliações bioquímicas em que as amostras devem ficar refrigeradas ou sob atmosferas inertes, isentas de qualquer agente contaminante, degradante ou desnaturante, podemos exemplificar que a integridade da estrutura da amostra pode ser comprometida em análises microscópicas eletrônicas de imagens de partículas de vírus, pelo método requerer que as amostras sejam secas, fixadas, cobertas e laboriosamente preparadas (AKIN et al., 2003).

Uma das mais críticas situações quanto a importância da integridade das amostras está inserida em análises forenses. A qualidade de uma investigação de DNA, pela sua natureza, é limitada pela condição e integridade da amostra que está sendo analisada. Depois da detecção, a evidência do DNA é coletada, rotulada, estocada e analisada de tal maneira que a qualidade e integridade da amostra seja preservada em todas etapas do processo. A enorme força de uma evidência obtida através de uma identificação de um DNA, como nos casos de confirmação de suspeitas, exige que os laboratórios de ciência forense adotem rigorosas medidas de controle de qualidade, entre estas, as condições para integridade das amostras, inclusive para posterior reanálise para confirmação de resultados (KLOOSTERMAN, 2001).

Na biomedicina, no uso da técnica MALDI/MS (desorção/ionização a laser de matriz assistida acoplada a espectrometria de massa) que por imagem faz a análise direta de tecidos, requerendo menos amostra e manipulação, mantém a integridade espacial e molecular das amostras, possibilitando detectar centenas de proteínas em diversos tipos de amostras de tecidos, incluindo tecido de glioma e de tumor no pulmão de humanos (MICHELLE et al., 2005). Como também, as técnicas de RMN em estado sólido que é uma forma muito efetiva de obter informação estrutural para determinar proteínas de membranas, contudo as amostras

devem ser geradas sob condições saturadas em água e estocadas em atmosfera úmida (LARIVE et al., 1999).

Na biologia, na diferenciação de microrganismos por espectrometria de massa/ion trap usando ionização química, Barshick et al (1999) indicam a mudança na integridade das amostras como um dos fatores potenciais de desvio do método ou da reprodutibilidade. A investigação do RNA diretamente amostrado e separado em nível de célula única (sem extração) por eletroforese capilar evita as complicações de etapas adicionais de manipulação de amostras, como ocorre na extração, preservando a integridade do RNA e podendo mantê-lo sob condições originais (HAN, 2000).

Na farmacologia, como uma ciência bem próxima da química, os aspectos de preservação e integridade de amostras são bem parecidos. Estudos preliminares da estabilidade de compostos farmacêuticos durante o manuseio e estocagem de coleções repositórias indicaram que as amostras poderiam ser mantidas em um nível aceitável de integridade por aproximadamente 1 ano, sob uma atmosfera de umidade controlada (HOCHLOWSKI et al., 2003).

Na área da educação, a questão da integridade das amostras é tão importante que Woodget (2003) insere este item na formação de um profissional na área da ciência analítica. A importância da amostragem também é enfatizada em exercícios educacionais que abordam os principais aspectos deste procedimento para a análise química, apresenta Settle (1999).

Nas diversas áreas da química analítica, exemplificamos alguns casos:

- Em uma coletânea de estudos avançados de espectroscopia atômica, Holcombe (2000) enfatiza a relevante importância da amostragem e preservação e tratamento das amostras, principalmente quanto a questão da especiação espectroscópica.

- Para coleta em campo de amostra ambiental, utilizando-se de um amostrador microextrator de fase sólida, um estudo que avaliou os fatores eficiência do adsorvente, temperatura e materiais selantes (vedantes), que afetam a preservação da integridade de amostras, demonstrou que o Teflon usado como capa para selar a agulha do amostrador é um bom material, pois tem um pequeno efeito de memória e pode ser reutilizado e, principalmente, o

uso de um adsorvente altamente eficiente é recomendado como primeira escolha para preservação da integridade da amostra (CHEN et al, 2004).

- Para um estudo de investigação cinética para especiação de isômeros por cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier/isolamento de matriz e espectrometria de massa, a amostra de 1,5-hexadieno é estocada em um tubo de alta pressão de aço inox eletropolido internamente, para garantir a integridade da amostra, sem degradação, durante vários dias (ANDERSON et al, 2004).

- Em análise microtérmica, como meio de diferenciar formas amorfas e cristalinas, a transferência de calor entre instrumento e amostra pode não ser ideal e depende de parâmetros experimentais. Um deles é a mudança na integridade física das amostras encapsuladas, como sugerido num estudo de microesferas de ácido polilático (ROYALL et al., 2001).

- Em um estudo de determinação de compostos aromáticos, em gasolina, querosene de aviação e diesel, em água, por microextração em fase sólida e espectroscopia de absorção ultravioleta, os padrões de gasolina foram estocados em recipientes com tampas de septo e os de querosene e diesel em vials com tampas com filme de Teflon. Quando não em uso, estes padrões eram conservados a 4 °C (WITTKAMP et al., 1997).

A completa e inequívoca preservação de amostra nem sempre é possível devido a instabilidade de alguns constituintes desta. Técnicas de preservação apenas retardam mudanças químicas e biológicas que podem inevitavelmente acontecer após a coleta. Algumas são complexas e exigem reagentes, outras são mais simples, como o zero head-space que é importante na preservação de amostras com compostos orgânicos voláteis, por enchimento total do recipiente (SM, 1998).

Estes exemplos são uma pequena mostra do quanto a integridade das amostras, entre outros aspectos, é crucial para realização de experimentos e estudos científicos. Como vimos, até na parte educacional, na formação de profissionais, este tema é enfatizado, de forma a propiciar maior qualidade e consistência nos resultados de trabalhos e pesquisas.

3.4 ALGUNS ASPECTOS SOBRE DETERIORAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Tantos os hidrocarbonetos que constituem a gasolina, como os do óleo diesel, assim como o etanol, principal constituinte do álcool combustível, como substâncias orgânicas que são, são passíveis de diversas reações orgânicas. Obviamente, as reações passíveis de acontecer, e a extensão destas, quando estas substâncias estão armazenadas, dependerão da composição inicial dos combustíveis, das impurezas presentes, das condições ambientais de armazenagem, do tipo de recipiente utilizado, da possibilidade de permeabilidade do recipiente e do manuseio das amostras.

Em seguida, citaremos as principais possibilidades de reações destas substâncias nas condições de armazenamento efetuado e alguns exemplos de trabalhos de amostras ambientais.

3.4.1 Oxidação de álcool

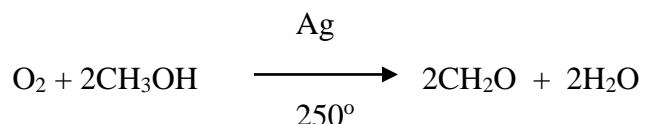
A oxidação controlada de álcoois primários produz aldeídos, que em seqüência são facilmente oxidados a ácidos.



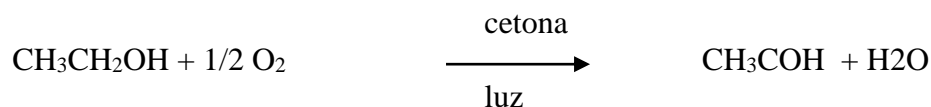
*A simbologia [O] é geralmente usada para indicar o processo geral de oxidação.

Oxigênio atmosférico converte álcoois primários a ácidos. A reação é muito lenta, a não ser que se adicione iniciadores de radicais livres. A oxidação do etanol pelo oxigênio atmosférico é responsável pela formação do ácido acético. A reação é catalisada por enzimas produzidas pelo metabolismo de certas bactérias. A desidrogenação catalítica é o processo industrial usual para conversão de álcoois a aldeídos e cetonas (CRAM, 1964).

Ex.:



Em caso de presença de cetonas no álcool, estudos indicam a influência destas na velocidade de oxidação do etanol. A medida desta ação é encontrada na rapidez com que O_2 é absorvido na reação:



A velocidade de ativação é independente da concentração da cetona dentro de limites comparativamente largos. A introdução de um segundo grupo C:O aumenta a fotoatividade da molécula original. Enquanto que as α,β,γ -cetonas praticamente não têm nenhuma fotoatividade nesta reação (COHEN, 1923).

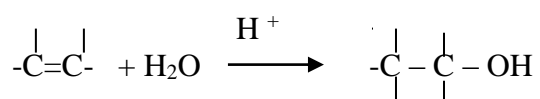
A oxidação do etanol a ácido em presença de agentes oxidantes é estudada desde o início do século passado; como exemplo, o uso de permanganato de potássio como agente (EVANS, 1919). Ou por ação bacteriana, onde a aeração é um fator preponderante, visto que, em testes, a aeração forçada propiciou o processo de acetificação, até certos limites, já que o excesso de ar proporciona a oxidação do ácido acético até CO₂, e a deficiência de ar diminui o rendimento, pois que, interfere no crescimento do microorganismo (FOWLER, 1923).

A oxidação do etanol a baixa concentração de oxigênio e em presença de cobre, como catalisador, pode também gerar acetaldeído (BACCAREDDA, 1953). Como também, em presença de determinados óxidos metálicos catalisadores como CeO and SiO₂, podem levar o etanol a esterificação (SANDOR, 1932).

Vários estudos já foram desenvolvidos com relação à oxidação do etanol em fase vapor, investigando-se as taxas de ar/etanol, fluxo dos gases, temperaturas do processo, tipo de catalisador e rendimento do processo. Entre estes, chama-se atenção o de Michels (1942), onde ele investiga o processo também adicionando produtos intermediários da própria oxidação.

3.4.2 Alcenos – adição de água

Apesar da pouca possibilidade nas condições normais do armazenamento das amostras dos combustíveis, em presença de ácidos, a água reage, por adição, com os alcenos mais reativos, com produção de álcoois (MORRISON, 1972).



3.4.3 Oxidação de hidrocarbonetos

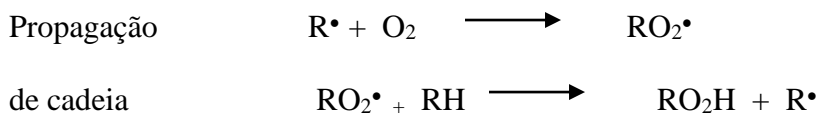
O processo de oxidação de hidrocarbonetos é uma possibilidade real de acontecer durante um período longo de armazenamento de amostras de combustíveis derivados de petróleo. A seguir, apresentamos alguns trabalhos relacionados a este tipo de reação.

A oxidação de hidrocarbonetos é largamente conhecida por gerar hidroperóxidos e, em seqüência, a formação de cetonas e álcoois, um processo que é catalisado por Cu, Au, Fe, e outros. Os insaturados também sofrem ataques na mesma extensão nas duplas ligações, formando ácidos como principais produtos finais. Um hidrocarboneto é sempre atacado na ligação mais fraca entre C e H. Carbono terciário é o mais reativo, enquanto que o primário, o menos (GEORGE, 1946).

A oxidação ocorre de acordo com reações em cadeia, onde os peróxidos são os produtos primários intermediários mais estáveis e considerados os iniciadores das reações em cadeia secundárias. Vários exemplos indicam que a adição de hidroperóxidos aumenta consideravelmente a velocidade de oxidação. A energia de ativação da primeira reação depende da natureza do hidrocarboneto inicial e, algumas vezes, exige altos valores, no caso da tetralina é de 26.000 cal. A energia de ativação da segunda reação é similar a aquela da decomposição dos alquil-hidroperóxidos e é aproximadamente de 10.000 cal (MEDVEDEV, 1941).

A cinética de oxidação de hidrocarbonetos insaturados foi estudada por Paquot (1941), onde a oxidação lenta, à 25°C e pressões ordinárias, dos hidrocarbonetos 3-hepteno, ciclohexeno, 2-metil-2-penteno, 3-fenil-2-penteno, 1-etilciclohexeno, e α -pineno, apresentou um decréscimo da pressão como função do tempo de reação. Depois de um decréscimo inicial lento, a pressão cai rapidamente e estabiliza num valor constante final. O valor final não é atingido assintoticamente, mas por uma abrupta inclinação da curva, concluindo-se que a teoria de uma autocatálise causada pelos produtos de reação ajusta-se aos dados do experimento.

Em baixas temperaturas, hidrocarbonetos são oxidados por mecanismo de cadeia de radical livre. O produto da primeira oxidação nos casos mais simples é o hidroperóxido, como já citado anteriormente.



À temperaturas de 100°C ou maiores, a quebra do peróxido é rápida. Visto que os produtos são radicais capazes de iniciar cadeias de oxidações, o processo de oxidação é autocatalítico a altas temperaturas. Reações em cadeias ramificadas são provavelmente responsáveis pela combustão rápida de combustíveis a alta temperatura.



A oxidação, à baixa temperatura, de combustível e de óleos lubrificantes, durante estocagem sob condições de operação, é o maior problema para os produtores de petróleo. A instabilidade de gasolinas contendo alcenos é devido a oxidação, na qual resulta a formação de gomas, produtos condensados resinosos derivados da oxidação primária, como já citado. A proteção contra a oxidação é promovida pela adição de antioxidantes, os quais inibem a oxidação por destruir os radicais peróxidos (RO₂•). Os melhores antioxidantes são fenóis e aminas aromáticas (CRAM, 1964).

Na atmosfera, os tempos de vida dos hidrocarbonetos são determinados pelas suas reatividades ao nível de concentração média do OH. A cadeia de oxidação de hidrocarbonetos está relacionada com traços de outros gases (O_x, HO_x e NO_x), ou seja, com um aumento do potencial oxidativo. Para hidrocarbonetos contendo seis ou mais carbonos, podem conduzir a produtos de baixa volatilidade que se distribuem na fase gasosa e na fase particulada, chamada de produtos semivoláteis (SEINFELD, 1999).

Outros tipos de oxidação, menos comum, de hidrocarbonetos, já era estudado desde o início do século passado. A oxidação direta de hidrocarbonetos em ânodos foi avaliada como uma possibilidade atrativa, como no caso da conversão de tolueno a benzaldeído (MITCHELL, 1929). Outro exemplo é a ação de ozônio na oxidação de hidrocarbonetos citada em periódicos desde 1906 com especial referência para geração de formaldeído (WHEELER, 1922).

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA

4.1 INTRODUÇÃO

A metodologia utilizada neste trabalho consistiu em: validar os métodos analíticos aplicados aos referidos combustíveis; estimar a incerteza dos métodos analíticos; preparação dos locais para receber as amostras; preparação, envazamento e colocação das amostras nos respectivos locais; realização dos ensaios mensalmente; e análise univariada dos dados com aplicação de métodos estatísticos para os resultados dos ensaios, considerando as variáveis tempo, local e tipo de recipiente.

Existem vários tipos de parâmetros para validação de métodos analíticos em ensaios físico-químicos. Os mais difundidos são: Limites de Detecção e Quantificação; Faixa Linear de Trabalho; Especificidade e Seletividade; Sensibilidade; Repetitividade; Reprodutibilidade; Exatidão; Exatidão (material de referência ou padrão); Robustez; Interlaboratorial; Comparação com outros métodos.

Quando um método analítico a ser aplicado é um método novo, ou um bastante modificado de um método original, ou ainda, quando um método mesmo reconhecido vai ser aplicado a uma matriz bastante diferente do habitual, recomenda-se a aplicação de um número maior de parâmetros de validação, de acordo com o ensaio a ser realizado. No caso de métodos já consolidados e em matrizes habituais, pode-se aplicar um número reduzido de parâmetros, até mesmo um único, desde que este comprove a validação.

No nosso caso, todos os métodos que foram aplicados seguem as normas ASTM ou NBR, ou seja, métodos amplamente reconhecidos. Portanto, os parâmetros de validação utilizados foram aqueles suficientes para comprovarem a adequação destes métodos às nossas condições de trabalho. Em seguida, apresentamos os principais aspectos da validação e da incerteza dos métodos aplicados neste trabalho (SENAI/CETIND, 1995).

- Repetitividade

Foi avaliada a partir da realização de ensaios de 10 replicatas, para o nível de concentração intermediário ou de uma amostra típica, no mesmo equipamento, mesmo analista e em um curto espaço de tempo. Calculou-se o desvio padrão (s) das replicatas,

$$s = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{(n-1)}$$

e depois, calculou-se o limite de repetitividade, r :

$$r = t_{\infty} \sqrt{2} \cdot s,$$

$$\text{onde, } t_{\infty} = 1,96,$$

logo,

$$r = 2,772 \cdot s$$

representando a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos em condições de repetitividade.

- Exatidão

É determinada por um dos seguintes métodos: percentual de recuperação da análise de amostra preparada por adição de padrão; percentual de recuperação da análise de amostra de material de referência; z-Score obtido em comparação interlaboratorial.

No nosso caso, pelo percentual de recuperação da análise da amostra preparada por adição de padrão ou por um padrão ou material de referência, onde se analisa ou ensaia 10 replicatas, e calcula-se a porcentagem de recuperação por:

$$\% \text{ Rec} = \frac{\text{Valor obtido}}{\text{Valor teórico}} \times 100.$$

- Limite de Detecção do Método (LDM)

Podemos conceituar como a concentração mínima de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sendo determinado pelos seguintes métodos: prova em branco; adição de padrão em baixa concentração; regressão linear; relação sinal/ruído; diluição sucessiva. Neste trabalho, foram usados prova em branco e adição de padrão em baixa concentração.

- Faixa Linear de Trabalho

Uma faixa de trabalho em que a curva analítica ou de referência do método se apresenta linear, sendo que o coeficiente de correlação deve atingir um valor mínimo. Nos casos em que foi aplicado neste trabalho, o coeficiente mínimo de correlação era de 0,995.

A incerteza da medição é definida como um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que poderiam razoavelmente ser atribuídos ao mensurando (EURACHEM, 2000). Ou seja, define um intervalo no qual estão os valores mais prováveis a serem atribuídos ao mensurando com um determinado nível de confiança.

A incerteza compreende diversos fatores componentes e que podem ser, geralmente, agrupados em duas categorias (ANDRADE e outros, 2006):

- Incerteza padronizada tipo A - é determinada pela análise estatística de uma série de observações;
- Incerteza padronizada tipo B – é o componente que é especificado por um catálogo, *handbook*, certificado de calibração, etc.

Nas deduções das estimativas dos cálculos de incerteza apresentadas adiante, se aplica (multiplicação) o fator k à incerteza, para expandí-la para uma faixa maior de segurança. Por isto, a denominação de incerteza expandida. O fator k , normalmente, é apresentado nos certificados de calibração, principalmente pelos laboratórios acreditados pela RBC.

Posteriormente, apresentamos os métodos de análises e ensaios realizados e os aspectos de validação e cálculo de incerteza da medição.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Para os ensaios de destilação da gasolina e do óleo diesel foram utilizados os destiladores automáticos Herzog, modelo HDA 628 e os ISL modelo AD86 5G. Ambos utilizando como termosensores os PT 100, calibrados pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Para os ensaios de massa específica, foi utilizado o densímetro digital da marca KEM, modelo Density Meter DA-500, calibrado pela RBC.

Para a análise do teor de benzeno na gasolina, foi utilizado o analisador de gasolina GS 1000 Petrospec, modelo plus VOC, calibrado pela ANP.

Para a análise de pH no álcool hidratado combustível, foi utilizado um medidor de pH Digimed, modelo DM 20, com eletrodo DME CV6 específico para álcool, calibrados pela RBC.

Para a análise de condutividade elétrica no álcool hidratado combustível, foi utilizado um condutivímetro Digimed, modelo DM 31, com célula DMC-001M Digimed, com constante k 0,1 cm⁻¹, calibrados pela RBC.

Para a análise de teor de enxofre no óleo diesel, foi utilizado um analisador de enxofre Horiba, modelo SLFA 110-H, calibrado pelo fornecedor, utilizando padrões rastreáveis.

Para o ensaio de ponto de fulgor, foi utilizado um equipamento Herzog Pensky-Marten, de vaso fechado, modelo HFP 360, com o termoelemento PT 100, calibrado pela RBC.

Para os ensaios volumétricos, teor de álcool na gasolina e teor de hidrocarbonetos no álcool, foram utilizadas provetas calibradas pela RBC.

4.3 REAGENTES

Os reagentes usados, tanto na validação dos respectivos métodos como na rotina do controle da qualidade, foram de grau analítico ou padrões de rastreabilidade reconhecida (NIST). Os reagentes éter de petróleo, etanol 95% e etanol absoluto, foram da marca Quimex. O padrão de benzeno com pureza de 99,9%, da marca ChemService. Os padrões de pH foram das marcas Digimed e Merck. O padrão de condutividade foi da marca Digimed. Os padrões de óleo foram da marca JPI e os de óleo diesel da marca AccuStandard.

4.4 ANÁLISE DE GASOLINA

4.4.1 Teor de álcool

4.4.1.1 Método

O procedimento, que segue a NBR 13992, consiste em tomar uma alíquota de 50 mL da amostra em uma proveta graduada, acrescentar 50mL de uma solução aquosa de NaCl à 10% (m/v), agitar, deixar separar as fases por cerca de 15 min e fazer a leitura da fase aquosa. O princípio do método é a extração com solvente, no caso, a água, que tenderá a solubilizar o

álcool presente na gasolina. O teor alcoólico, em porcentagem volumétrica, será determinado pelo aumento do volume da fase aquosa.

4.4.1.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação descritos a seguir e os resultados obtidos são mostrados na tabela 9.

LDM – Limite de Detecção do Método – foi utilizada amostra de gasolina sem álcool e adicionado álcool reagente absoluto p.a., até verificação de detecção. O LDM obtido foi de 2% (v/v).

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra típica de gasolina comercial, com teor de álcool de 25% (v/v).

Exatidão – foi avaliada em três níveis de concentração do teor de álcool (baixa, média e alta). Tomou-se uma amostra de gasolina pura de uma indústria petroquímica, com teor de álcool nulo, e adicionou-se alíquotas de álcool absoluto p.a., de forma a obter três amostras de concentrações (porcentagem volumétrica) diferentes: baixa, 20%, média, 25%; e alta, 30%. Também, foram analisadas em dez replicatas de cada.

Tabela 9 – Valores obtidos da repetitividade e exatidão para o método teor de álcool na gasolina.

Repetitividade	Média (%; v/v)	Desvio Padrão (%; v)	r (%; v/v)
Teor de álcool	25	1	2

Exatidão	Valores de referência (%; v/v)	Média (%; v/v)	% Recup.
Concentração Baixa	20	20	100
Concentração Média	25	25	100
Concentração Alta	30	29	97

De acordo com os resultados, verifica-se que o limite de repetitividade, r, para o método é de 2 % (v/v), ou seja, a diferença máxima permitida entre dois valores repetidos (duas análises) para o teor de álcool na gasolina, para a mesma amostra é de 2% (v/v).

4.4.1.3 Incerteza da medida

Para o método de teor de álcool na gasolina, a estimativa do cálculo da incerteza deve considerar a fórmula de obtenção deste teor:

$$\text{Teor de álcool (\%v/v)} = 2 \cdot V + 1$$

Onde,

V = acréscimo do volume da fase aquosa.

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza do método:

- Repetitividade (obtida na validação).
- Volume da alíquota (volume da amostra)
- Volume do extrator (volume da solução aquosa de NaCl)
- Volume da fase aquosa (volume total, expandido, da fase aquosa)

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da repetitividade, u (r)**

$$u(r) = r \text{ (repetitividade da validação do método)}$$

▪ **Incerteza do volume da amostra, u(V_a)**

a) $u_1(V_a) = \text{incerteza do volume da proveta (50 mL) / k}$ (certificado de calibração)

b) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_a) = V_a \cdot (\Delta T_{\text{LAB}}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_a) = \sqrt{u_1^2(V_a) + u_2^2(V_a)}$$

▪ **Incerteza do volume de adição do extrator u(V_e)**

c) $u_1(V_e) = \text{incerteza do volume da proveta (100 mL) / k}$ (certificado de calibração)

d) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_e) = V_e \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_e) = \sqrt{u_1^2(V_e) + u_2^2(V_e)}$$

▪ **Incerteza da leitura do acréscimo de volume da fase aquosa $u(V_{aq})$**

e) $u_1(V_{aq50})$ = incerteza do volume da proveta (50 mL) / k (certificado de calibração)

f) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_{aq50}) = V_a \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_{aq50}) = \sqrt{u_1^2(V_a) + u_2^2(V_a)}$$

g) $u_3(V_{aq62})$ = incerteza do volume da proveta (fase aquosa de cerca de 62 mL) / k (certificado de calibração)

h) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_3(V_{aq62}) = V_a \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_{aq62}) = \sqrt{u_1^2(V_a) + u_2^2(V_a)}$$

$$u(V_{aq}) = \sqrt{u_1^2(V_{aq50}) + u_2^2(V_{aq62})}$$

Cálculo da incerteza combinada $u_c(T_a)$:

$$u_c(T_a) = \sqrt{r^2 + u^2(V_a) + u^2(V_e) + u^2(V_{aq})}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(T_a)$:

$$U(T_a) = k \cdot u_c(T_a) ; \text{onde, } k=2, \text{ para 95\% de confiança.}$$

A incerteza para o teor de álcool na gasolina, $U(T_a) = 2\%$ (v/v)

4.4.2 – Destilação automática

4.4.2.1 – O método

O ensaio de destilação é efetuado de acordo com o método ASTM D86, fornecendo em termos de volatilidade, uma medida das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos que

compõe uma amostra de gasolina. O ensaio consiste em destilar 100mL de uma amostra de gasolina, condensar o destilado e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens destilam. A destilação é conduzida em uma unidade em série de destilação em laboratório, à pressão ambiente, sob as condições que são designadas para prover aproximadamente um fracionamento de um prato teórico. Registros de leituras de temperaturas e volumes de condensado são feitos progressivamente, com o decorrer da destilação. O volume do resíduo e das perdas são também reportados. Ao término da destilação, as temperaturas de vapor podem ser corrigidas para a pressão barométrica e os dados examinados em conformidade com os procedimentos requeridos, como taxas de destilação. O teste é repetido se qualquer condição especificada não for atendida. Os resultados de teste são normalmente expressos como percentagem evaporada ou percentagem recuperada versus temperaturas correspondentes, numa tabela ou graficamente, numa plotagem da curva de destilação.

4.4.2.2 – Validação do método

O método foi validado considerando a repetitividade, r , para dez replicatas de uma amostra composta de gasolina, com os valores apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados da repetitividade para o ensaio da destilação

Faixas de recuperado	Repetitividade r (°C)
Ponto Inicial de Ebulição	2,4
10%	1,3
50%	0,4
90%	1,3
Ponto Final de Ebulição	2,8
	Repetitividade – r
	(mL)
Resíduo de destilação	0,2

De acordo com os resultados obtidos, para as respectivas repetitividades, r , estas são as diferenças máximas aceitáveis entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra, para cada fração do destilado e para o resíduo de destilação.

4.4.2.3 Incerteza da medida - Temperatura

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método para a temperatura.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Registro de temperatura no equipamento.
- Registro de temperatura no termoelemento.

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da Repetitividade $u(r)$**

$$u(r) = r \text{ (validação do método)}$$

▪ **Incerteza da temperatura registrada pelo equipamento $u(T_e)$**

a) $u_1(T_e)$ = incerteza da temperatura registrada pelo equipamento / k (certificado de calibração)

▪ **Incerteza da temperatura registrada pelo termoelemento $u(T_t)$**

b) $u_1(T_t)$ = incerteza da temperatura registrada pelo termoelemento / k (certificado de calibração)

Cálculo da incerteza combinada $u_c(T)$:

$$u_c(T) = \sqrt{r^2 + u^2(T_e) + u^2(T_t)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(T)$:

$$U(T) = k \cdot u_c(T) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos, na Tabela 11, os resultados do cálculo da incerteza da medição da temperatura para os principais pontos de destilação da gasolina.

Tabela 11 – Incerteza expandida da temperatura dos pontos de destilação da gasolina

Pontos de destilação	Incerteza – U (T)
PIE	4,8
10%	2,5
50%	0,9
90%	2,6
PFE	5,7

4.4.2.4 Incerteza da medida – Volume

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método para o volume.

A) Fontes de incerteza:

- Volume da alíquota (amostra).
- Volumes dos recuperados.

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza do volume da amostra $u(V_a)$**

a) $u_1(V_a)$ = incerteza do volume da proveta (100 mL) / k (certificado de calibração)

b) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_a) = V_a \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_a) = \sqrt{u_1^2(V_a) + u_2^2(V_a)}$$

▪ **Incerteza dos volumes dos recuperados (destilados) $u(V_r)$**

c) $u_1(V_r)$ = incerteza do volume da proveta / k (certificado de calibração)

d) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_r) = V_r \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_r) = \sqrt{u_1^2(V_r) + u_2^2(V_r)}$$

Cálculo da incerteza combinada $u_c(V)$:

$$u_c(V) = \sqrt{u^2(V_a) + u^2(V_r)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(V)$:

$$U(V) = k \cdot u_c(V) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, na Tabela 12, apresentamos os resultados do cálculo da incerteza da medição do volume para os principais pontos de destilação da gasolina.

Tabela 12 – Incerteza expandida do volume da destilação da gasolina

Volume destilado (mL)	Incerteza – U (V)
10	0,39
50	0,39
80	0,34
85	0,35
90	0,14
1 (resíduo)	0,14

4.4.3 Massa específica

4.4.3.1 – O método

A determinação da massa específica é realizada num densímetro digital, onde uma amostra passa por um tubo de vidro e sofre oscilações, de acordo com ASTM D4052.

Quando uma célula de medição preenchida com um líquido ou gás é espontaneamente oscilada, ciclos oscilantes resultantes variam com a densidade da amostra na célula de medição (KEM, 1998).

O ciclo oscilante T é expresso a seguir.

$$T = 2\pi \text{ Raiz } (dV_c + M_c)/K$$

Onde,

d = densidade da amostra na célula de medição

V_c = volume da amostra na célula de medição, ou volume interno da célula de medição.

M_c = massa da célula de medição.

K = constante

$$d = \frac{K}{4\pi^2 V_c} T^2 - \frac{M_c}{V_c}$$

Supondo que os ciclos oscilantes T_a e T_w são obtidos através da medição de materiais de referência de densidades conhecidas (densidade d_a e d_w), o fator F é calculado por:

$$F = \frac{K}{4\pi^2 V_c} = \frac{d_a - d_w}{T_a^2 - T_w^2}$$

A partir da medição dos ciclos oscilantes de materiais de referência de densidade conhecida se calcula a densidade de uma amostra.

$$d = d_a - F(T_a^2 - T^2)$$

d_a = densidade do material de referência; T_a = medida do ciclo oscilante

d = densidade da amostra; T = medida do ciclo oscilante da amostra

F = fator calculado a partir de dois materiais de referência.

4.4.3.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes, e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra de gasolina comum.

Exatidão – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de dois reagentes com massas específicas diferentes e conhecidas: éter de petróleo p.a. e etanol 95% p.a.

Tabela 13 – Valores da repetitividade e exatidão do método de massa específica.

Repetitividade	Média (g/cm³)	Desv. Pad.	Limite de r
Massa específica da amostra	0,7531	0,0010	0,0028

Exatidão	Valores de referência (g/cm³)	Média (g/cm³)	% Recup.
Éter de petróleo	0,6425	0,6443	100,3
Etanol 95%	0,810	0,8074	99,7

De acordo com os resultados obtidos, a repetitividade, r , para a massa específica da gasolina foi de 0,0028 g/cm³, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra.

4.4.3.3 Incerteza da medição

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Padrões de calibração

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

- **Incerteza da Repetitividade**

$$u(r) = r \text{ (validação do método)}$$

- **Incerteza da densidade dos padrões $u(d_p)$**

d_p = densidade do padrão.

- $u(d_p)$ = incerteza da densidade do padrão / K (certificado)

Cálculo da incerteza combinada $u_c(d)$:

$$u_c(d) = \sqrt{r^2 + u^2(d_p)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(d)$:

$$U(d) = k \cdot u_c(d) \text{ onde } k=2, \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

Em seguida, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza para a massa específica da gasolina:

$$U(d) = 0,0056 \text{ g/cm}^3$$

4.4.4 Análise GS 1000 - Benzeno

4.4.4.1 – O método

Injeta-se uma amostra no analisador de gasolina e procede-se a análise de acordo com a ASTM D6277 para determinação de benzeno.

A determinação e quantificação do benzeno é feita a partir da comparação dos espectros do infra-vermelho (IR) da amostra com os espectros de referência dos componentes de padrões de gasolina, do banco de dados contidos na memória eletrônica do analisador GS 1000. Este

equipamento utiliza 17 filtros que selecionam as bandas espectrais de interesse, correspondentes ao Mid IR, e pela quantidade de luz absorvida por cada componente.

4.4.4.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes, com os resultados apresentados na Tabela 14.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra de gasolina de uma indústria petroquímica, com teor de benzeno determinado por cromatografia.

Exatidão – foi avaliada em cinco níveis de concentração (%;v/v) de benzeno em gasolina: baixa (0,20%); média (0,40%); alta (0,70%). Tomou-se uma amostra de gasolina de uma indústria petroquímica, com teor de benzeno determinado por cromatografia (0,2%), e adicionou-se padrão de benzeno puro (99,9 %) a esta amostra para formar as outras duas (0,40 e 0,70%).

Linearidade - foi avaliada em cinco níveis de concentração (%;v/v) de benzeno em gasolina: 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70%. Tomou-se uma amostra de gasolina de uma indústria petroquímica, com teor de benzeno determinado por cromatografia (0,3%), e adicionou-se padrão de benzeno puro (99,9%) à esta amostra para formar as outras quatro e construiu-se a curva analítica.

De acordo com os resultados obtidos, a repetitividade, r , para o teor de benzeno da gasolina foi de 0,03% (v/v), ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra. Para a linearidade, o mínimo do coeficiente de correlação aceitável é 0,9950, ou seja, a curva analítica é satisfatória.

Tabela 14 – Dados da repetitividade, exatidão e linearidade do método de benzeno.

Repetitividade	Referência	Média (%;v/v)	Limite de r
Teor de benzeno	0,30 %	0,26	0,03

Exatidão	Valores de referência (%;v/v)	Média (%;v/v)	% Recup.
Baixa concentração	0,20	0,18	91,0
Média concentração	0,40	0,37	93,5
Alta concentração	0,70	0,69	98,9

Linearidade	Concentração (%)	Leitura obtida (%)	Obs.:
	0,30	0,29	
	0,40	0,37	
	0,50	0,47	
	0,60	0,58	
	0,70	0,7	Coefficiente de correlação = 0,9960

4.4.4.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Linearidade da curva – validação (incerteza das concentrações – RSD).
- Incerteza do volume do balão.
- Incerteza do volume da micropipeta.
- Incerteza dos padrões.

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da repetitividade**

$$u(r) = r \text{ (validação do método)}$$

▪ **Incerteza das concentrações – Linearidade da curva u(L)**

$u(L)$ = incerteza das concentrações (RSD) na linearização da curva analítica.

▪ **Incerteza do volume do balão u(V_b)**

a) Calibração da vidraria:

$$u_1(V_b) = \text{incerteza} / k \text{ (fornecidos no certificado de calibração)}$$

b) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C)

$u_2(V_b) = V_b \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$, considerando uma distribuição retangular para a temperatura.

$$u(V_b) = \sqrt{u_1^2(V_b) + u_2^2(V_b)}$$

▪ **Incerteza do volume da micropipeta u(V_{mp})**

c) Calibração da micropipeta:

$$u_1(V_{mp}) = \text{incerteza} / k \text{ (fornecidos no certificado de calibração)}$$

d) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C)

$$u_2(V_{mp}) = V_B \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_{mp}) = \sqrt{u_1^2(V_{mp}) + u_2^2(V_{mp})}$$

i. **Incerteza da concentração dos padrões u(C_j)**

$C_j = CP \cdot V_{pj} / V_{Bj}$, onde CP é a concentração original do padrão.

$$u(C_j) = C_j \cdot \sqrt{[u(CP) / CP]^2 + [u(V_{Bj}) / V_{Bj}]^2 + [u(V_{pj}) / V_{pj}]^2}$$

• $u(CP) = \text{incerteza do padrão} / \sqrt{3}$ (certificado).

- $u(V_{Bj})$ = incerteza do balão utilizado para diluição do padrão.
- $u(V_{Pj})$ = incerteza da pipeta utilizada para retirar alíquota do padrão.

e) Calibração do balão:

$$u_1(V_{Bj}) = \text{incerteza} / k \text{ (fornecidos no certificado de calibração)}$$

f) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração do balão (20°C)

$$u_2(V_{Bj}) = V_{Bj} \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}, \text{ considerando uma distribuição retangular para a temperatura.}$$

$$u(V_{Bj}) = \sqrt{u_1(V_{Bj})^2 + u_2(V_{Bj})^2}$$

g) Calibração da pipeta:

$$u_1(V_{Pj}) = \text{incerteza} / k \text{ (fornecidos no certificado de calibração)}$$

h) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da pipeta (20°C).

$$u_2(V_{Pj}) = V_{Pj} \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}, \text{ considerando uma distribuição retangular para a temperatura.}$$

$$u(V_{Pj}) = \sqrt{u_1(V_{Pj})^2 + u_2(V_{Pj})^2}$$

Cálculo da incerteza combinada $u_c(B)$:

$$u_c(B) = \sqrt{r^2 + u^2(L) + \sum u^2(C_j)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(B)$:

$$U(B) = k \cdot u_c(B) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza da medição do teor de benzeno para uma amostra típica de gasolina.

Ex.: para uma amostra com teor de benzeno de 0,53% (v/v), Incerteza, $U(B) = 0,06\%$ (v/v).

4.5 – ANÁLISE DE ÁLCOOL

4.5.1 Teor alcoólico

4.5.1.1 – O método

Primeiramente, determina-se a massa específica a 20 °C, num densímetro, através do mesmo procedimento descrito anteriormente para a gasolina. Posteriormente, utilizando-se a tabela de conversão da norma NBR 5992 - Determinação do Teor Alcoólico de Álcool Combustível para se converter a massa específica em grau INPM.

4.5.1.2 – Validação do método

O método foi validado considerando as figuras de validação seguintes, e os dados apresentados na Tabela 15:

- Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra de álcool combustível.

- Exatidão – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas do reagente álcool absoluto (anidro) p.a .

Tabela 15 – Dados da repetitividade e exatidão do método teor alcoólico (massa específica)

Repetitividade	Média	Limite de r
Amostra de álcool combustível	92,86 °	0,06 °
	0,8102 g/cm ³	0,0002 g/cm ³

Exatidão	Valores de referência	Média (%)	% Recup.
Etanol Absoluto	99,5 °	99,5 °	100,0
	0,7909 g/cm ³	0,7909 g/cm ³	100,0

De acordo com os resultados obtidos, a repetitividade, r, para a massa específica do álcool foi de 0,0002g/cm³, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra.

4.5.1.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Padrões de calibração.

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da repetitividade**

$$u(r) = r \text{ (validação do método).}$$

▪ **Incerteza da densidade dos padrões $u(d_p)$**

d_p = densidade do padrão.

- $u(d_p)$ = incerteza da densidade do padrão / k (certificado).

Cálculo da incerteza combinada $u_c(T_{ALC})$:

$$u_c(T_{ALC}) = \sqrt{r^2 + u^2(d_p)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(T_{ALC})$:

$$U(T_{ALC}) = k \cdot u_c(d) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança}$$

A seguir, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza da medição do teor alcoólico.

$$U(T_{ALC}) = 0,0006 \text{ g/cm}^3 \text{ ; ou } 0,18 \text{ }^\circ\text{INPM}$$

4.5.2 pH

4.5.2.1 O método

Consistiu em medir o pH da amostra diretamente em um potenciômetro, de acordo com a norma NBR 10891 – Álcool Etílico – Determinação do pH.

4.5.2.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes, com os resultados apresentados na Tabela 16.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra típica de álcool combustível.

Exatidão – foi avaliada em três níveis de pH (baixo, médio e alto), analisando-se dez replicatas de padrões de pH da Merck, 4,00, 7,01 e 10,1, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 16), a repetitividade, r , para o pH do álcool foi de 0,17 pH, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra.

Tabela 16 – Dados da repetitividade e exatidão do método de pH

Repetitividade	Média (pH)	Desv. Pad.	Lim. de r
Amostra de pH	7,88	0,06	0,17

Exatidão	Valores de referência (pH)	Média (pH)	% Recup.
Baixo	4,00	4,05	101,3
Médio	7,01	7,07	100,9
Alto	10,10	10,48	103,3

4.5.2.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Ajuste (incerteza do padrão)
- Calibração do instrumento (incertezas da calibração e dos padrões)

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

- **Incerteza da Repetitividade**

$$u(c) = r \text{ (validação do método)}$$

- **Incerteza do pH dos padrões $u(\text{pH}_p)$ – Ajuste**

$$u(\text{pH}_p) = \text{incerteza do pH do padrão} / k \text{ (certificado)}$$

- **Incerteza da calibração $u(c_c)$**

$$u(\text{pH}_{pC}) = \text{incerteza do pH dos padrões da calibração} / k \text{ (certificado)}$$

$$u(c_i) = \text{incerteza da calibração do instrumento} / k \text{ (certificado)}$$

$$u(c_c) = \sqrt{u(\text{pH}_{pC})^2 + u^2(c_i)}$$

Cálculo da incerteza combinada $u_c(\text{pH})$:

$$u_c(\text{pH}) = \sqrt{r^2 + u^2(\text{pH}_p) + u^2(\text{pH}_{pC}) + u^2(c_c)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(\text{pH})$:

$$U(\text{pH}) = k \cdot u_c(\text{pH}) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza da medição de pH.

$$U(\text{pH}) = 0,06$$

4.5.3 Condutividade

4.5.3.1 – O método

Consiste em medir diretamente a condutividade elétrica da amostra, inserindo o eletrodo do condutivímetro, e efetuando a leitura do equipamento, de acordo com a NBR 10547 – Álcool Etílico – Determinação da Condutividade Elétrica.

4.5.3.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 17.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra típica de álcool combustível.

Exatidão – foi avaliada em um único nível de condutividade, a partir de dez replicatas de um padrão de condutividade, da Digimed, fornecedora do equipamento.

Tabela 17 - Dados da repetitividade e exatidão do método de condutividade.

Repetitividade	Média ($\mu\text{S/cm}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{S/cm}$)	Lim. de r ($\mu\text{S/cm}$)
Amostra de álcool	2,45	0,03	0,07

Exatidão	Valores de referência (mS/cm)	Média (mS/cm)	% Recup.
Padrão de condut.	1,412	1,433	101,5

De acordo com os resultados obtidos, a repetitividade, r, para a condutividade do álcool foi de $0,07\mu\text{S/cm}$, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra.

4.5.3.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Ajuste (incerteza do padrão).
- Calibração do instrumento (incertezas da calibração e do padrão).

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da repetitividade**

$$u(r) = r \text{ (validação do método).}$$

▪ **Incerteza da condutividade do padrão $u(c_j)$ – Ajuste diário**

$$c_p = \text{condutividade do padrão.}$$

$$u(c_p) = \text{incerteza da condutividade do padrão} / k \text{ (certificado).}$$

▪ **Incerteza da calibração $u(c_c)$**

a) $u(c_{pC})$ = incerteza da condutividade do padrão da calibração / k (certificado).

b) $u(c_i)$ = incerteza da calibração do instrumento / k (certificado).

$$u(c_c) = \sqrt{u(c_{pC})^2 + u^2(c_i)}$$

Cálculo da incerteza combinada $u_c(d)$:

$$u_c(c) = \sqrt{r^2 + u^2(c_p) + u^2(c_c)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(d)$:

$$U(c) = k \cdot u_c(c) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza da medição da condutividade para a faixa típica de condutividade do álcool.

$$U(c) = 0,51 \mu S/cm$$

4.5.4 Teor de Hidrocarbonetos

4.5.4.1 – O método

O procedimento, que segue a NBR 13993 – Teor de Hidrocarbonetos no Álcool, consiste em tomar uma alíquota de 50mL da amostra em uma proveta graduada, acrescentar 50mL de uma solução aquosa de NaCl a 10% (m/v), agitar, deixar repousar por cerca de 15 min e verificar se há formação de camada oleosa.

4.5.4.2 – Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes e os dados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de replicatas de uma amostra típica de álcool combustível adicionada de gasolina petroquímica para um teor de hidrocarboneto definido.

Exatidão – foi avaliada em três níveis de concentração (baixa, média e alta) do teor de hidrocarbonetos: tomou-se uma amostra de álcool 95% p.a., e adicionou-se 2% (v/v) de gasolina (sem álcool); e tomou-se uma amostra de álcool combustível (AEHC) e adicionou-se, respectivamente, 3 e 5% (v/v) de gasolina.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 18), a repetitividade, r , para a condutividade do álcool foi de 1, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra. A classificação da concentração no parâmetro exatidão foi apenas qualitativa, ou seja, foram criados estes três níveis para verificar o comportamento da análise referente a recuperação do analito, já que a especificação exige que o teor de hidrocarbonetos no álcool seja zero.

Tabela 18 - Dados da repetitividade e exatidão do método de teor de hidrocarbonetos

Repetitividade	Média (%;v/v)	Desv. Pad. (%;v/v)	Limite de r (%;v/v)
Álcool (AEHC) + gasolina	3	1	1

Exatidão	Valores de referência (%;v/v)	Média (%;v/v)	% Recup.
Baixa concentração	2	2	100
Média concentração	3	2	100
Alta concentração	5	5	100

De acordo com os resultados obtidos, a repetitividade, r , para a condutividade do álcool foi de 1, ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra. A classificação da concentração no parâmetro exatidão foi apenas qualitativa, ou seja, foram criados estes três níveis para verificar o comportamento da análise referente a recuperação do analito, já que a especificação exige que o teor de hidrocarbonetos no álcool seja zero.

4.5.4.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método.

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.

- Volume da alíquota (amostra)
- Volume do extrator (solvente)
- Volume da fase oleosa

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da Repetitividade, $u(r)$**

$$u(r) = r \text{ (validação do método)}$$

▪ **Incerteza do volume da amostra $u(V_a)$**

a) $u_1(V_a) = \text{incerteza do volume da proveta (50 mL)} / k \text{ (certificado)}$

b) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_a) = V_a \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_a) = \sqrt{u_1^2(V_a) + u_2^2(V_a)}$$

▪ **Incerteza do volume de adição do extrator $u(V_e)$**

c) $u_1(V_e) = \text{incerteza do volume da proveta (100 mL)} / k \text{ (certificado)}$

d) Correção da temperatura no volume, pois a temperatura do laboratório não é a mesma da calibração da vidraria (20°C):

$$u_2(V_e) = V_e \cdot (\Delta T_{LAB}) \cdot 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

$$u(V_e) = \sqrt{u_1^2(V_e) + u_2^2(V_e)}$$

▪ **Incerteza da leitura do volume da fase oleosa $u(V_o)$**

Esta componente está embutida na repetitividade do método obtida da validação.

Cálculo da incerteza combinada $u_c(T_h)$:

$$u_c(T_h) = \sqrt{r^2 + u^2(V_a) + u^2(V_e)}$$

Cálculo da incerteza expandida $U(T_h)$:

$$U(T_h) = k \cdot u_c(T_h) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos o resultados do cálculo da incerteza da medição do teor de hidrocarbonetos.

$$U(T_h) = 0,5 \% \text{ (v/v)}$$

4.6 – ANÁLISE DE DIESEL

4.6.1 Teor de Enxofre

4.6.1.1 – O método

A amostra é inserida num porta-amostra, com cobertura de filme plástico, e esta é colocada no compartimento de amostra de um analisador de enxofre, seguindo a norma ASTM D4294 – Determinação do Teor de Enxofre em Óleo por Espectrometria de Fluorescência por Difração de Raio X. A amostra é submetida a um feixe de raio X e a energia resultante da excitação característica do enxofre é medida e relacionada com a radiação difratada, gerando um fator K, que é proporcional a quantidade de átomos de enxofre presente.

4.6.1.2 Validação do método

O método foi validado considerando os parâmetros de validação seguintes, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 19. A leitura do equipamento chega até a quarta casa decimal.

LDM – leitura de dez replicatas de um padrão de branco de óleo diesel.

Repetitividade – foi avaliada a partir da análise de dez replicatas de uma amostra de óleo diesel.

Exatidão – foi avaliada em três níveis de concentração (baixa, média e alta), analisando-se padrões de enxofre em óleo.

Linearidade - foi avaliada em quatro níveis de concentração, analisando-se padrões de enxofre em óleo.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 19), a repetitividade, r , para o teor de enxofre no óleo diesel foi de 0,006% (m), ou seja, esta é a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra.

Tabela 19 - Dados do LDM, repetitividade, exatidão e linearidade do método de teor de enxofre

LDM	Referência (%; m/m)	Média da leitura (%;m/m)	LDM (%;m/m)
Padrão branco	0,000	0,001	0,003

Repetitividade	Média (%;m/m)	Limite de r (%;m/m)
Amostra de óleo diesel	0,124	0,006

Exatidão	Valores de referência (%;m/m)	Média da leitura (%;m/m)	% Recup.
Baixa concentração	0,120	0,133	110,7
Média concentração	0,510	0,538	105,4
Alta concentração	2,020	2,078	102,9

Linearidade	Concentração (%;m/m)	Leitura de Sinal (%;m/m)	Obs.:
	0,000	0,080	
	0,050	0,097	Coefficiente de correlação =0,9999
	0,150	0,132	
:	0,300	0,184	

4.6.1.3 Incerteza da medida

Em seguida, apresenta-se a seqüência de componentes e relações que definem a estimativa da incerteza expandida do método. Inicialmente, considera-se a relação entre a massa do analito e transmitância deste:

Mensurando: teor de enxofre % massa:

$$C = K / B_1$$

C= porcentagem em massa de enxofre

K = fator relacionado à fluorescência da amostra

B₁ = Coeficiente angular da curva de calibração obtido pelo método dos mínimos quadrados passando pela origem.

$$B_1 = (\sum C_j \cdot k_j) / \sum C_j^2$$

$$C = \frac{k \cdot (Cp_1^2 + Cp_2^2 + Cp_3^2 + Cp_4^2)}{C_1 \cdot k_1 + C_2 \cdot k_2 + C_3 \cdot k_3 + C_4 \cdot k_4}$$

A) Fontes de incerteza:

- Repetitividade.
- Curva analítica
- Padrões

B) Determinação das incertezas das grandezas de entrada:

▪ **Incerteza da Repetitividade**

$$u(\%S) = r \text{ (validação do método)}$$

▪ **Incerteza da Curva Analítica $u(ca)$**

$$u(ca) = S / B_1 \sqrt{1/p + 1/n + (C - C_m)^2 / S_{xx}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum [K_j - (B_1 \cdot C_j)]^2}{n - 2}}$$

$$S_{xx} = \sum (C_j - C_m)^2$$

Onde,

S = desvio padrão residual da curva analítica.

B_1 = coeficiente angular da curva analítica.

C = concentração da amostra.

C_m = média das concentrações dos padrões.

C_j = concentração de cada padrão.

p = número de medidas para determinação da concentração da amostra.

n = número de medidas do fator de Absorbância para construção da curva analítica.

▪ **Incerteza da Concentração dos padrões $u(C_j)$**

C_j = concentração do padrão.

$$u(C_j) = c_i \cdot u(p_j)$$

- $u(p_j)$ = incerteza da pureza do padrão / $\sqrt{3}$ (certificado)

Cálculo dos coeficientes de sensibilidade do mensurando em relação às grandezas de entrada (c_i):

$$\begin{array}{l} c_1 = \partial C / \partial C_1 = \\ c_2 = \partial C / \partial C_2 = \\ c_3 = \partial C / \partial C_3 = \\ c_4 = \partial C / \partial C_4 = \end{array} \left| \begin{array}{l} \\ \rightarrow \\ \\ \end{array} \right. \partial C / \partial C_j = K \{ 2 \cdot C_j [\Sigma (C_j \cdot K_j)] - K_j \cdot \Sigma C_j^2 \} / [\Sigma (C_j \cdot K_j)]^2$$

j variando de 1 a n (neste caso, n = 3)

Onde:

K = fator de Absorbância da amostra lido no instrumento.

K_j = fator de Absorbância dos padrões lido no instrumento

C_j = concentração dos padrões lidos.

n = número de medidas de k para construção da curva

Cálculo da incerteza combinada $u_c(C)$:

$$u_c(C) = \sqrt{r^2 + u^2(ca) + \Sigma(c_i^2 \cdot u^2(p_j))}$$

Cálculo da incerteza expandida U(C):

$$U(C) = k \cdot u_c(C) \text{ onde } k=2 \text{ para } 95\% \text{ de confiança.}$$

A seguir, apresentamos o resultado do cálculo da incerteza da medição do teor de enxofre para uma amostra típica de óleo diesel.

$$U(C) = 0,03 \text{ para uma amostra de teor de enxofre de } 0,13\% \text{ (m/m)}$$

4.6.2 – Massa específica

O método e o processo de validação foram os mesmos que no método para gasolina, de acordo com a ASTM D 4052. Sendo que os resultados obtidos da validação para o óleo diesel foram:

Repetitividade, limite de $r = 0,0001 \text{ g/cm}^3$.

Incerteza da medição, $U = 0,0005 \text{ g/cm}^3$

4.6.3 – Destilação

4.6.3.1 Método

O mesmo método aplicado para a gasolina.

4.6.3.2 – Validação do método

O método foi validado pelo parâmetro de repetitividade, r , a partir dos dez ensaios consecutivos com uma amostra composta de óleo diesel, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados obtidos da repetitividade para destilação do óleo diesel

Faixas de recuperado			Repetitividade r (°C)
Ponto Inicial de			6,1
Ebulição			
50%			3,0
85%			4,0
90%			4,4

4.6.3.3 Incerteza da medida – Temperatura

O procedimento de cálculo de incerteza para destilação do diesel foi o mesmo que o da gasolina. A Tabela 21 apresenta os resultados do cálculo da incerteza da medição da temperatura para os principais pontos de destilação do óleo diesel.

Tabela 21 – Valores da incerteza das temperaturas de destilação do diesel

Pontos de destilação	Incerteza – U (T)
PIE	14,0 °C
50%	5,4 °C
85%	8,0 °C
90%	9,2 °C

4.6.4 – Ponto de Fulgor

4.6.4.1 – O método

Coloca-se uma certa quantidade de amostra, cerca de 60 mL, na cuba metálica, e esta no respectivo compartimento do equipamento de ponto de fulgor, no caso, um Herzog Pensky-Marten de vaso fechado. Em seguida, encaixam-se os dispositivos (termoelementos) na cuba e inicia-se o processo de aquecimento paulatino da mostra, com conseqüente exposição dos

vapores liberados desta à uma resistência aquecida (fonte de ignição), até o momento da centelha que é detectada pelo equipamento. O método segue a norma ASTM D 93. O ponto de fulgor é a temperatura na qual o líquido, quando aquecido em aparelho sob condições padronizadas, emite vapores suficientes para formar, com o ar, uma mistura inflamável quando em presença de uma chama ou fonte de ignição.

4.6.4.2 – Validação do método

O método foi validado considerando a repetitividade de dez replicatas de uma amostra de óleo diesel. A repetitividade obtida, r , foi de 2,6°C.

4.7 EXPERIMENTOS

A partir da experiência obtida com o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis, planejou-se os experimentos considerando dados e informações relacionados com a coleta, armazenagem e custódia destas amostras de combustíveis. Assim, definiu-se os principais aspectos do experimento:

- a) tipo de combustível: óleo diesel, gasolina e álcool hidratado – amostras compostas de sobras das análises do programa de monitoramento, sendo de diferentes origens, para cada combustível;
- b) período de armazenagem das amostras: 8 meses;
- c) tipo de embalagem das amostras: garrafas plásticas (PET) incolor e âmbar (fornecedor EMBASE), e frasco de vidro âmbar (fornecedor ...);
- d) local e condições de armazenagem: sala de armazenagem (mais quente), sem refrigeração ; laboratório (temperatura intermediária), com refrigeração por condicionador de ar durante a rotina de trabalho (de 8:15 à 21:30h); refrigerador comum (frio).

4.7.1 Preparação do experimento

Considerando os aspectos do experimento já citados (tipo de combustível, período de armazenagem, tipo de embalagem, local e duplicata de amostra), calculou-se, então, um mínimo de unidades, para cada tipo de embalagem (500 mL), de que seria necessário:

- garrafa PET incolor: 3 (tipo de combustível) x 8 (tempo de armazenagem) x 3 (local) x 2 (duplicata) = 144 unidades;
- garrafa PET âmbar: 3 (tipo de combustível) x 8 (tempo de armazenagem) x 3 (local) x 2 (duplicata) = 144 unidades;

- frasco de vidro ambar: 3 (tipo de combustível) x 8 (tempo de armazenagem) x 3 (local) x 2 (duplicata) = 144 unidades.

Então, para cada combustível, teve-se um mínimo, em volume, envazado de:

$$\text{Volume} = (144/3 + 144/3 + 144/3) \times 500 \text{ mL} = 72000 \text{ mL} = 72 \text{ L}$$

Foram adquiridos 3 (três) termohigrômetros calibrados RBC para monitoramento da temperatura e da umidade para cada local de armazenagem e um barrilete de 100 L para preparação das amostras de combustíveis.

4.7.2 Preparo das amostras e realização dos ensaios

A partir de diferentes amostras de álcool combustível (AEHC) coletadas, formou-se uma amostra composta no barrilete, previamente lavado e seco, até completar mais de 75 L. Homogenizou-se, retirou-se duas alíquotas de amostra para análise, referência inicial (mês zero) e, em seguida, preencheu-se os respectivos recipientes com o combustível. Por fim, lacrou-se e rotulou-se as amostras. Repetimos o procedimento anterior para a gasolina e, posteriormente, para o óleo diesel, tendo o cuidado de lavar e secar o barrilete antes de cada troca de combustível. Os rótulos especificavam a data do envazamento, o mês a ser analisada a amostra e o local de armazenagem. Cada local possuía um espaço definido para colocação das amostras e o respectivo termohigrômetro.

Tomou-se as leituras de temperatura e umidade, a cada dia útil da semana, durante os oito meses de armazenagem, de cada local. Mensalmente, recolheu-se as amostras respectivas àquele mês e realizou-se os respectivos ensaios de cada combustível.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEMPERATURA E UMIDADE DOS LOCAIS DE ARMAZENAGEM

Foram monitoradas, nos dias úteis, as temperaturas e as umidades (máximas e mínimas) dos locais de armazenagem das amostras, sala de armazenagem (Sala), laboratório (LAB) e refrigerador (Ref), entre os meses de março (zero) e novembro (8) de 2005 (período de armazenagem). Os dados das médias de umidade são apresentados nas Figuras 5, 6 e 7.

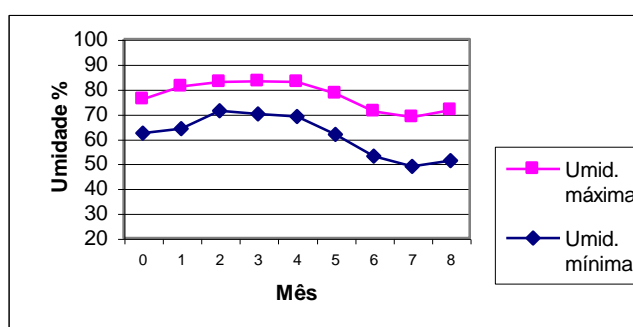


Figura 5 – Acompanhamento da umidade na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

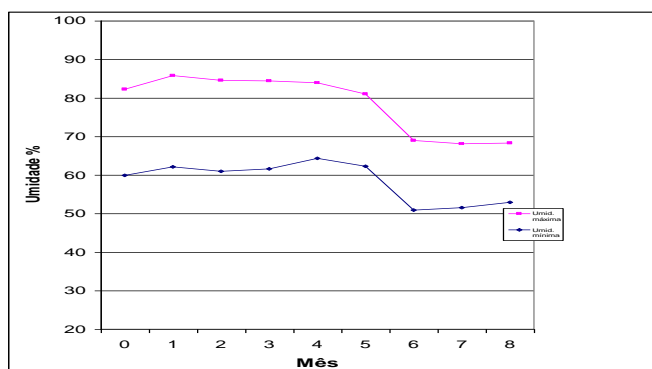


Figura 6 – Acompanhamento da umidade no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

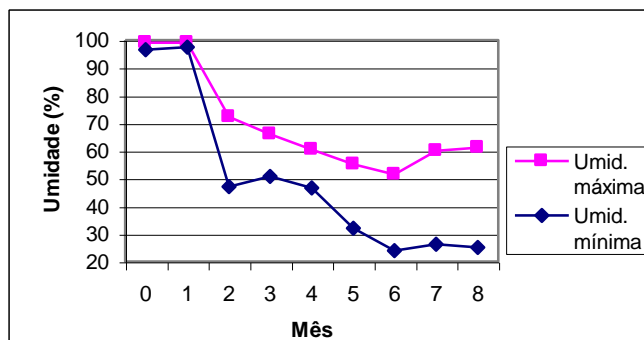


Figura 7 – Acompanhamento da umidade no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

As umidades na sala e no LAB se comportaram de uma maneira similar durante os meses monitorados, ocorrendo uma elevação da umidade e depois um declínio, praticamente nos mesmos níveis; enquanto que ocorreu uma queda significativa deste parâmetro, no refrigerador, com o passar dos meses. Este último local, apresentou as menores médias de umidade. Nos primeiros meses (1, 2 e 3) e nos mais frios (4, 5 e 6), o LAB apresentou as maiores médias de umidade máxima, porém com menores médias de umidade mínima, comparando-se com a sala, ou seja, o LAB apresentou uma maior variação entre as umidades máxima e mínima. O refrigerador, no primeiro mês foi o local que apresentou as maiores umidades. Porém, a partir do segundo mês, foi o local que apresentou as menores médias de umidade entre os locais.

As médias das temperaturas máxima e mínima dos locais de armazenagem durante o período de oito meses são apresentados nas Figuras 8, 9 e 10.

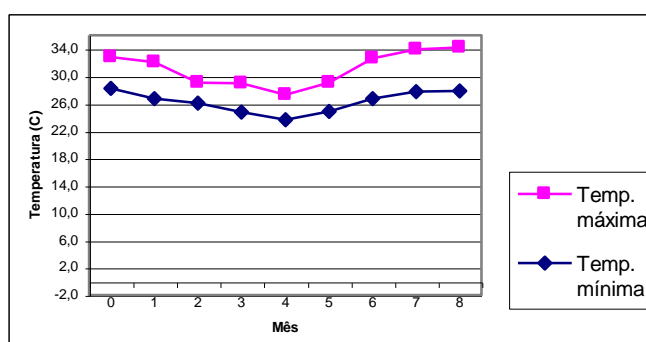


Figura 8 – Acompanhamento da temperatura na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

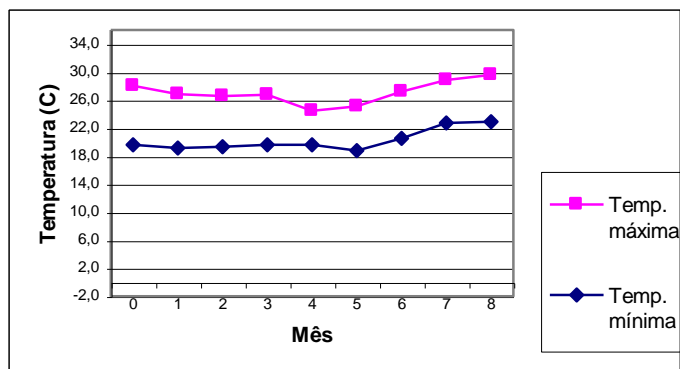


Figura 9 – Acompanhamento da temperatura no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

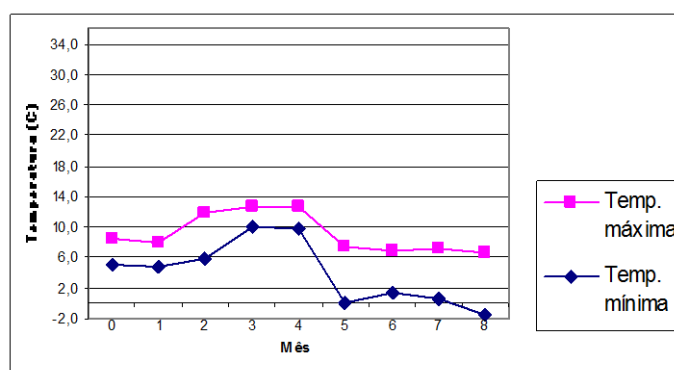


Figura 10 – Acompanhamento da temperatura no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

Como era esperado, as temperaturas médias maiores foram registradas na sala e, em seguida, no LAB; e as menores, no refrigerador. Ocorre um declínio das médias entre os meses de 4 a 6 (equivalente aos meses de inverno: junho, julho e agosto), e depois um acréscimo nos meses seguintes, para a sala e o LAB. No refrigerador, ocorre uma elevação das temperaturas máxima e mínima nos meses 2, 3 e 4 e, em seguida, um retorno ao nível inicial para a temperatura máxima, e um decréscimo para a temperatura mínima. A temperatura mínima da sala praticamente se equivale com a temperatura máxima do LAB, para um mesmo período de registro, enquanto que a temperatura máxima do refrigerador sempre foi inferior a mínima do LAB.

5.2 ENSAIOS E ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS

Os resultados dos ensaios e análises das amostras dos respectivos combustíveis, no período e local de armazenagem definidos, são apresentados, inicialmente, nas Tabelas de 22 a 48 e, posteriormente, em forma de gráficos nas Figuras 11 a 61. O mês 0 (zero) significa o valor inicial medido para cada parâmetro, na etapa de engarrafamento das amostras.

Os resultados da aparência não foram apresentados nas tabelas por uma questão prática, pois não houve alteração aparente desta propriedade no decorrer do período de armazenagem.

Foram realizados testes estatísticos para avaliar se os resultados obtidos das respectivas análises físico-químicas das amostras diferiam significativamente entre si, ou não. Foi aplicado o teste de Dixon (SPIEGEL, 1978), tabela 22, para verificar se um determinado valor extremo fazia parte da mesma distribuição, quando o gráfico apresentou um ponto bem diferenciado e que poderia afetar a avaliação.

Tabela 22 - Valores críticos para teste de Dixon

	H	Valores Críticos	
		5 %	1 %
$Q_{10} = \frac{z(2) - z(1)}{z(H) - z(1)} \quad \text{ou} \quad Q_{10} = \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(1)}$ escolher a que apresentar maior valor.	3	0,970	0,994
	4	0,829	0,926
	5	0,710	0,821
	6	0,628	0,740
	7	0,569	0,680
$Q_{11} = \frac{z(2) - z(1)}{z(H-1) - z(1)} \quad \text{ou} \quad Q_{11} = \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(2)}$ escolher a que apresentar maior valor.	8	0,608	0,717
	9	0,504	0,672
	10	0,530	0,635

Fonte: Probabilidade e Estatística, Coleção Schaum; Murray R. Spiegel (1978)

Para cada parâmetro analítico foi aplicado o teste ANOVA, considerando os fatores tipo de recipiente e local de armazenagem, para verificar se havia variação significativa nos dados, para identificar qual fator (recipiente ou local) era o responsável pela variação. Constatando-se variação significativa, através da ANOVA, aplicou-se os testes t e F para avaliar, dentro de um mesmo fator, a diferença significativa entre as médias e as variâncias dos respectivos resultados. Nas Tabelas referentes aos testes t e F, o sinal “=” representa que não houve diferença significativa, enquanto que o sinal “-“ significa que houve diferença significativa.

Assim, para a ANOVA, utilizou-se o teste “Anova: fator duplo com repetição”, do Excel, onde os fatores (classes de dados) foram recipientes e local de armazenagem e o número de replicatas foram nove, considerando os nove resultados obtidos para cada parâmetro, durante o período de análise. Enquanto que, para dados de médias emparelhadas mensais, aplicou-se o teste t para um nível de confiança de 95%, usando-se a fórmula seguinte para o cálculo do t, e depois, comparando-se com o t tabelado para verificar se a diferença entre as médias emparelhadas era significativa.

$$t = |d - 0| / (s / \sqrt{n})$$

Se $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$, a diferença é significativa.

Para avaliação da precisão, foi utilizado o teste F para um nível de confiança de 95%, que relaciona as variâncias entre dois pares de dados, onde se obtêm o valor de F através da fórmula seguinte e depois, compara-se com um valor de F tabelado, para verificar se a diferença entre as variâncias foi significativa.

$$F = s_1^2 / s_2^2$$

Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, a diferença é significativa.

5.2.1 Tabelas de ensaios e análises da gasolina

Tabela 23 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada na Sala.

PET ambar SALA	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,7	0,4	40,3	0,6	41		43,2		41,8	5,2	43,3		42,3	2,1	37,35	0,8	40,3	0,0
10% evaporados (°C)	54,1	0,2	53,6	0,4	53,9	0,0	51,7	2,7	53,05	0,9	52,8	1,0	52,15	0,6	52,5	0,0	54,7	0,7
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	72,9	0,1	72,8	0,0	72,8	0,1	72,8	0,2	72,8	0,1	72,6	0,2	73,0	0,1	73,3	0,4
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	168,4	0,8	167,3	0,6	168,2	0,1	168,0	0,7	167,4	0,3	167,9	0,4	167,6	0,4	168,4	1,0
PFE (°C)	209,1	0,1	207,7	1,6	208,4	0,4	207,7	0,7	207,5	0,1	207,3	0,5	206,7	0,4	204,6	0,2	208,7	0,6
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,1	0,1	1,0	0,0	1,3	0,0	1,2	0,1	1,0	0,1	1,4	0,1	1,2	0,2	1,1	0,0
Teor de álcool (%; v/v)	25	0,0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,25	0,01	0,27	0,01	0,32	0,01			0,55	0,01	0,46	0,01	0,47	0,02	0,49	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7572	0,0000	0,7584	0,0001	0,7566		0,7579	0,0001	0,7584	0,0004	0,7591	0,0001	0,7588		0,7592	0,0008

Tabela 24 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada na Sala.

PET incolor SALA	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,75	0,4	38	0,1	42,3	0,1	39,1		38,8		38,8		40,85	0,1	40,45	1,1	40,35	0,4
10% evaporados (°C)	54,15	0,2	54,4	0,0	54,4	0,7	54		54,15	0,1	54,15	0,1	51,6	4,1	50,9	4,2	48,2	7,4
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	73,0	0,1	72,8	0,1	73,1		73,9	1,9	72,7	0,3	72,9	0,1	73,1	0,2	72,9	0,2
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	169,3	1,1	168,4	0,1	167,8		168,0	1,4	162,3	3,8	169,5	0,0	169,2	0,5	168,1	0,9
PFE (°C)	209,1	0,1	209,0	0,1	212,9	1,1	207,7		206,4	0,6	206,4	0,6	207,8	0,9	208,4	0,2	210,0	0,6
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,2	0,1	1,0	0,0	1,4		1,1	0,1	1,1	0,1	1,3	0,1	1,5	0,1	0,8	0,4
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	24	1	25	0	24	1	24	1	24	1	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,24	0,01	0,27	0,01	0,31	0,01			0,52	0,00	0,47	0,01	0,48	0,02	0,52	0,00
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7584	0,0000	0,7576	0,0003	0,757		0,7582	0,0001	0,7582	0,0001	0,7630	0,0050	0,7589	0,0001	0,7595	0,0005

Tabela 25 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenada na Sala.

F. de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
SALA																		
PIE (°C)	40,8	0,4	42,1	1,2	40,6	2,6	42,8	1,1	43,3	1,8	39,6	4,0	44,3	1,0	46,1	0,4	39,5	0,7
10% evaporados (°C)	54,2	0,2	54,7	0,6	56,3	0,6	55,4	0,2	55,5	0,6	56,1	0,1	56,4	0,1	56,1	0,8	47,9	2,8
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	73,2	0,1	73,1	0,2	73,3	0,1	73,1	0,1	73,0	0,2	73,3	0,0	73,1	0,1	73,1	0,0
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	166,7	0,4	167,0	1,8	168,0	1,1	168,9	0,4	167,8	0,8	168,1	0,2	167,7	0,4	167,9	0,0
PFE (°C)	209,1	0,1	208,5	0,3	207,9	0,6	207,5	0,6	206,1	2,1	208,4	1,6	208,1	0,2	205,7	0,2	208,4	1,3
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,1	0,1	1,0	0,0	1,3	0,0	1,3	0,1	1,1	0,1	1,3	0,1	1,1	0,0	1,2	0,1
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,25	0,01	0,26	0,00	0,28	0,01			0,48	0,01	0,45	0,01	0,47	0,01	0,46	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7563	0,0000	0,7566	0,0005	0,7572		0,7560	0,0004	0,7563	0,0002	0,7567	0,0003	0,7564		0,7566	0,0004

Tabela 26 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada no LAB.

PET ambar	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
LAB																		
PIE (°C)	40,75	0,4	39,65	2,5	40,6		41,65	2,6	41,8	2,1	42,7	8,2	40,1		36,65	0,2	38,9	0,4
10% evaporados (°C)	54,15	0,2	53,7	0,4	53,7		53,55	0,4	53,2	0,2	52,2	0,3	53,2		52,2	1,6	54,6	0,1
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	73,0	0,1	72,8		73,0	0,1	72,7	0,0	72,5	0,0	72,4		72,9	0,0	73,3	0,1
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	167,3	0,0	166,0		168,5	0,6	167,9	0,9	167,2	0,8	166,5		167,0	0,4	167,1	0,5
PFE (°C)	209,1	0,1	208,6	1,0	207,9		207,8	0,6	207,6	0,1	206,6	0,8	206,8		205,5	0,4	206,7	1,3
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,1	0,0	1,0		1,3	0,1	1,2	0,0	1,0	0,0	1,0		1,0	0,0	1,0	0,4
Teor de álcool (%; v/v)	25	0,0	24,5	1	25	0	25	0	25,5	1	25	0	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,24	0,00	0,25	0,00	0,28	0,01			0,53	0,01	0,51	0,01	0,46	0,01	0,50	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7568	0,0000	0,757	0,0002	0,7569	#DIV/0!	0,7571	0,0001	0,7579	0,0008	0,7577	0,0001	0,7588	0,0009	0,7586	0,0001

Tabela 27 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada no LAB

PET incolor LAB	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,8	0,4	38,7	0,1	41,7		38,5		41	0,1	38,4		40,9	0,1	41,1	0,7	40,1	0,6
10% evaporados (°C)	54,2	0,2	54,35	0,1	54,8		53,9		53,7	0,1	53,4	0,8	54,8	0,2	51,2	3,5	50,6	4,8
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	72,9	0,0	72,8		72,9		72,8	0,1	72,9	0,1	73,1	0,1	72,8	0,3	73,0	0,1
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	167,8	1,3	168,5		168,6		167,8	0,4	165,5	1,5	168,2	1,8	168,4	0,1	168,6	0,0
PFE (°C)	209,1	0,1	209,3	0,7	211,4		207,1		208,7	0,1	207,0	0,8	208,4	0,5	208,1	0,0	208,2	1,5
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,1	0,0	1,0		1,4		1,2	0,0	1,0	0,0	1,1	0,1	1,1	0,0	1,2	0,1
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	1	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,26	0,01	0,26	0,02	0,27	0,01			0,52	0,01	0,49	0,03	0,45	0,03	0,50	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7572	0,0000	0,7582	0,0004	0,7578		0,7572	0,0001	0,7569	0,0009	0,7581	0,0003	0,7583	0,0000	0,7590	0,0001

Tabela 28 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenada no LAB.

F. de vidro LAB	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,75	0,4	42,9		42,85	1,5	43,15	1,6	44,6		41,2	0,6	43,3	1,8	43		39,2	0,1
10% evaporados (°C)	54,15	0,2	55	0,3	56,25	0,5	54,8	0,8	54,3		54,45	0,6	56,65	0,5	55,3		54,55	0,2
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	73,1	0,1	73,2	0,1	73,3	0,1	73,6		72,9	0,3	73,1	0,0	72,9		73,4	0,1
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	167,6	0,9	167,6	0,2	168,3	1,6	169,8		167,7	0,9	168,1	0,0	166,9		167,8	0,6
PFE (°C)	209,1	0,1	207,6	2,1	205,9	1,4	209,2	1,3	210,6		207,9	0,9	208,7	0,9	205,5		206,9	0,6
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,2	0,1	1,1	0,1	1,3	0,2	1,4		1,0	0,0	1,1	0,1	1,1		1,1	0,0
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	26	1	25	1	25	0	25	1	25	0	26	1	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,25	0,01	0,27	0,02	0,27	0,01			0,48	0,01	0,46	0,01	0,43	0,01	0,46	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7561	0,0000	0,7564	0,0004	0,7566		0,7563	0,0003	0,7561	0,0001	0,7564	0,0001	0,7561	0,0002	0,7574	0,0001

Tabela 29 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET âmbar armazenada no Refrigerador.

PET âmbar	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,75	0,4	39,25	1,6	39,1	0,1	40,05	0,1	41		41		40,7	0,1	38,6	1,3	40,1	0,0
10% evaporados (°C)	54,15	0,2	53	0,7	53,65	0,4	53,7	0,0	54,35	1,2	52		52,3	1,6	53,5	0,8	54,2	0,3
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	72,8	0,1	72,8	0,1	72,8	0,2	72,8	0,1	72,6		72,2	0,3	72,9	0,2	73,2	0,0
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	167,6	0,6	167,7	0,2	167,9	0,1	167,9	0,9	167,5		165,8	0,6	166,9	1,6	167,4	0,6
PFE (°C)	209,1	0,1	208,3	1,5	209,6	0,7	207,7	0,6	206,9	0,4	207,2		208,7	0,7	204,6	1,1	208,6	1,6
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,2	0,1	1,1	0,1	1,2	0,0	1,3	0,1	1,0		1,0	0,0	1,2	0	1,0	0,1
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	25	0	25	0	25	0	25	1	25	0	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,24	0,01	0,30	0,01	0,27	0,02			0,49	0,01	0,47	0,01	0,45	0,02	0,47	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7563	0,0000	0,7572	0,0008	0,7564		0,7558	0,0001	0,7558	0,0001	0,7556	0,0001	0,7566	0,0008	0,7557	0,0001

Tabela 30 – Resultados dos ensaios da gasolina da garrafa PET incolor armazenada no Refrigerador.

PET incolor	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,8	0,4	40,0	0,1	39,5		39,4	0,5	41,2		37,8	1,7	39,7		40,2	0,6	40,6	0,0
10% evaporados (°C)	54,2	0,2	52,9	0,6	53,3	1,0	53,9	0,3	53,7		53,7	0,1	53,2		52,9	0,4	51,3	0,0
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	72,8	0,1	72,6	0,1	73,0	0,1	72,7		73,0	0,0	72,4		72,6	0,1	72,9	0,0
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	168,0	0,1	165,3	2,1	168,0	0,2	166,3		166,4	1,3	166,6		167,9		168,4	0,0
PFE (°C)	209,1	0,1	209,3	0,1	213,0	0,5	207,1	0,6	207,7		206,9	0,6	207,3		208,6	1,1	210,0	0,0
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,1	0,1	1,0	0,1	1,3	0,0	1,0		1,0	0,0	0,9		1,1	0,1	1,3	0,0
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	26	1	25	0	25	0	25	1	25	0	25	0	25	0	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,25	0,01	0,29	0,01	0,27	0,01			0,50	0,01	0,49	0,01	0,45	0,02	0,47	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7563	0,0000	0,7568	0,0001	0,7565		0,7559	0,0001	0,7560	0,0004	0,7559	0,0000	0,7557	0,0001	0,7564	0,0004

Tabela 31 – Resultados dos ensaios da gasolina do frasco de vidro armazenada no Refrigerador.

F. de vidro REFR	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	40,8	0,4	42,8	0,4	41,5	2,8	40,5		41,6	2,5	39,7	2,1	43,0		43,4	0,1	40,6	5,5
10% evaporados (°C)	54,2	0,2	54,7	0,4	53,7	1,5	55,2	0,6	55,3	0,6	55,0	0,9	55,8	0,1	56,2	0,4	54,9	1,0
50% evaporados(°C)	72,8	0,1	73,1	0,1	72,8	0,4	73,3	0,1	73,0	0,1	73,0	0,1	73,0	0,1	73,0	0,0	73,2	0,0
90% evaporados (°C)	167,7	0,9	168,1	0,5	165,6	2,5	169,4	0,8	167,3	0,1	166,3	0,0	167,9	0,9	167,4	0,1	167,9	1,3
PFE (°C)	209,1	0,1	207,7	0,5	209,9	3,8	210,4	0,3	204,4	3,0	208,7	0,2	210,3	0,5	206,1	1,1	207,4	2,5
Resíduo (mL)	1,2	0,1	1,2	0,0	1,0	0,0	1,3	0,1	1,3	0,1	1,0	0,0	1,0	0,2	1,1	0,3	1,2	0,1
Teor de álcool (%; v/v)	25	0	26	1	25	0	26	1	25	0	25	0	25	0	26	1	25	0
% benzeno (v/v)	0,26	0,01	0,26	0,01	0,28	0,01	0,27	0,01			0,49	0,01	0,47	0,00	0,43	0,01	0,46	0,01
Massa específica (g/cm ³)	0,7568	0,0001	0,7560	0,0000	0,7558	0,0000	0,7559	0,0002	0,7558	0,0001	0,7557	0,0002	0,7556	0,0002	0,7554	0,0006	0,7556	0,0001

5.2.2 Tabelas dos ensaios do óleo diesel

Tabela 32 – Resultados dos ensaios de óleo diesel da garrafa PET âmbar armazenado na sala.

PET âmbar SALA	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	166,9	1,9	164,5		173,5	0,0	173,5	4,2	169,0	6,4	164,3	0,4	165,4	2,0	158,5	4,2	165,5	9,2
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	284,5		282,6	2,1	282,5	2,1	279,3	10,3	284,0	0,7	282,6	0,6	279,8	1,8	283,7	0,2
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	355,0		350,4	3,7	352,8	0,4	347,4	15,1	351,3	1,1	351,8	1,1	346,8	3,9	354,8	0,4
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	371,5		364,6	4,1	368,8	1,1	362,5	18,4	365,5	1,4	367,3	1,8	359,0	5,7	370,8	0,4
PFE (°C)	395,8	0,9											394,5					
Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1314	0,0000	0,1308	0,0004	0,1319	0,0020	0,1316		0,1333	0,0015	0,1331	0,0003	0,1338	0,0006	0,1353	0,0006
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	62,0		63,0	0,0	63,0		62,0	0,0	62,0	0,0	63,5	0,7	62,5	0,7	63,0	1,4
Massa específica (g/cm ³)	0,8391	0,0001	0,8392		0,8392	0,0000	0,8393	0,0000	0,8392	0,0000	0,8398	0,0000	0,8396	0,0000	0,8392	0,0001	0,8401	0,0001

Tabela 33 – Resultados dos ensaios de óleo diesel da garrafa PET incolor armazenado na sala.

PET incolor SALA	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	166,9	1,9	167,9	0,8	170,0	2,1	169,6	1,3	169,4	1,1	157,3		168,2		164,7	3,3	169,1	0,1
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	281,2	1,3	281,8	1,1	282,0	0,2	279,7	5,9	283,2	1,1	283,4	1,0	281,1	0,2	283,4	0,4
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	354,2	2,0	347,5	0,7	349,7	0,8	335,6	6,4	351,4	3,0	353,9	0,3	348,2	0,1	352,1	0,8
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	368,9	0,8	361,8	1,1	364,3	0,8	337,0	4,9	366,5	3,9	370,4	0,2	362,6	0,3	367,4	1,2
PFE (°C)	395,8	0,9	394,9	0,3			394,3	0,5	388,6		394,1	1,9	394,8	1,1	395,2	2,0	385,2	0,1

Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1316	0,0001	0,1316	0,0004	0,1337	0,0004	0,1299	0,0006	0,1319	0,0015	0,1336	0,0001	0,1346	0,0003	0,1359	0,0008
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	63,0	0,0	64,0	0,0	62,0	0,0	62,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0	62,5	0,7
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0001	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8398	0,0000	0,8395		0,8392	0,0001	0,8400	0,0000

Tabela 34 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado na sala.

F. de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
SALA																		
PIE (°C)	166,8	1,9	172,5		173,0	0,7	173,3	1,8	167,8	0,4	166,5		157,0	3,5	174,3	2,5	168,5	1,4
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	281,7		282,3	0,4	283,9	0,2	284,3	0,4	282,5		283,8	0,4	284,0	0,7	283,0	0,7
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	348,2		349,0	0,7	351,3	0,4	350,8	0,4	350,5		352,3	1,1	349,8	2,5	350,5	0,0
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	362,2		363,0	0,7	365,8	1,1	364,8	0,4	365,5		367,5	0,7	362,8	5,3	365,5	0,0
PFE (°C)	395,8	0,9																
Teor de enxofre (%;m/m)	0,131	0,000	0,132	0,001	0,132	0,000	0,133	0,002	0,131	0,002	0,134	0,002	0,134	0,000	0,135	0,001	0,135	0,000
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	62,0	0,0	63,0	0,0	62,5	0,7		0,0	62,5	0,7	63,5	0,7	63,0	0,0	62,0	0,0
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0001	0,8392	0,0001	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8395	0,0001	0,8397	0,0001	0,8392	0,0001	0,8398	0,0003

Tabela 35 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET âmbar armazenado no LAB.

PET âmbar	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
LAB																		
PIE (°C)	166,9	1,9	167,7	5,4	170,8	4,6	172,8	4,6	171,8		171,0	0,7	160,8	0,4	153,0	1,4	169,8	6,0
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	284,1	0,6	284,3	0,4	283,0	0,7	283,4		282,8	1,1	281,8	1,8	278,8	0,4	284,7	0,4
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	354,5	0,7	353,3	0,4	352,5	2,8	352,3		351,5	2,1	351,8	2,5	347,3	0,4	354,5	0,7
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	370,5	1,1	368,5	0,0	368,0	3,5	367,0		366,3	2,5	367,0	4,2	361,5	0,7	371,0	0,7
PFE (°C)	395,8	0,9	396,6															
Teor de enxofre (%;m/m)	0,131	0,000	0,132	0,000	0,130		0,132	0,002	0,131	0,001	0,133	0,000	0,131	0,001	0,136	0,001	0,133	0,001
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	63,0		63,0	0,0	61,5	0,7	62,0	0,0	62,5	0,7	63,5	0,7	63,0	0,0	63,0	0,0
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0001	0,8392	0,0000	0,8393	0,0000	0,8392	0,0000	0,8398	0,0000	0,8396	0,0000	0,8392	0,0001	0,8400	0,0000

Tabela 36 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET incolor armazenado no LAB.

PET incolor	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
LAB																		
PIE (°C)	166,9	1,9	164,9	6,1	174,5		168,2	2,4	167,8	3,1	167,9	2,4	165,1	1,7	164,2	2,3	169,8	0,3
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	282,8	0,8	283,0		281,9	1,1	280,7	1,1	284,3	1,0	283,0	0,9	282,0	0,6	284,0	0,4
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	350,9	2,3	348,5		350,3	1,4	346,9	0,8	352,2	2,8	352,1	2,8	349,0	1,1	352,6	0,1
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	365,0	2,3	362,0		365,2	1,5	360,8	0,4	367,0	3,3	367,2	3,5	363,9	2,4	367,8	0,2
PFE (°C)	395,8	0,9	379,3						391,3	3,4	389,9	3,5	396,4	0,4	395,4	0,7	386,3	4,5
Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1314	0,0001	0,1332		0,1332	0,0007	0,1312	0,0004	0,1311	0,0008	0,1320		0,1347	0,0013	0,1372	0,0019

Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	62,0	0,0	63,0	0,0	62,0	1,4	62,0	0,0	63,0	1,4	63,5	0,7	62,5	0,7	64,0	0,0	
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0000	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8394	0,0000	0,8397	0,0001	0,8393	0,0004	0,8394	0,0000	0,8400	0,0001	

Tabela 37 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado no LAB.

Frasco de vidro LAB	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	166,9	1,9	165,0		171,5	3,5	175,3	1,1	165,8	3,9	171,3	2,5	165,4	1,9	168,8	3,2	165,8	5,3
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	284,0	0,7	282,5	0,7	284,3	0,4	285,5	0,0	285,3	0,4	282,7	2,3	281,3	1,8	284,3	0,4
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	351,5	2,1	349,3	1,1	351,8	0,4	351,5	0,7	353,5	1,4	351,5	4,2	349,3	0,4	354,8	1,8
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	366,0	2,1	363,5	0,7	366,3	0,4	366,0	0,7	368,3	1,8	366,9	5,5	363,3	0,4	371,3	3,2
PFE (°C)	395,8	0,9											398,7					
Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1310	0,0003	0,1313	0,0002	0,1318	0,0008	0,1305	0,0003	0,1370	0,0073	0,1314		0,1343	0,0004	0,1358	0,0008
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	62,0	0,0	62,0	0,0	62,0	0,0	61,5	0,7	62,0	1,4	63,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8390	0,0000	0,8392	0,0000	0,8393	0,0001	0,8392	0,0001	0,8396	0,0001	0,8396	0,0001	0,8389	0,0002	0,8401	0,0001

Tabela 38 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET âmbar armazenado no refrigerador.

PET âmbar Refrigerador	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	166,9	1,9	169,4	1,3	176,3	5,3	175,0	15,6	175,5	2,8	168,0	0,0	163,8	5,3	168,4	1,5	168,5	2,1
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	282,2	2,5	283,8	0,4	280,3	0,4	283,5	0,7	284,5	2,1	280,5	1,4	282,7	1,6	283,0	0,0
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	352,2	0,8	354,5	0,0	347,5	0,7	352,5	0,7	350,8	3,2	348,0	2,1	352,9	0,4	353,3	0,4
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	367,8	2,3	370,5	0,7	361,8	0,4	367,8	0,4	364,8	3,9	362,3	1,8	368,1	0,6	369,0	0,7
PFE (°C)	395,8	0,9																
Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1313	0,0002	0,1307		0,1318	0,0000	0,1306	0,0003	0,1334	0,0004	0,1326	0,0001	0,1341	0,0008	0,1354	0,0010
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	61,5	0,7	63,0	1,4	61,0	0,0	62,5	0,7	64,0	0,0	63,0	0,0	62,0	0,0	64,0	0,0
Massa específica (g/cm³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0001	0,8392	0,0001	0,8394	0,0002	0,8392	0,0000	0,8395	0,0002	0,8401	0,0001	0,8396	0,0001	0,8398	0,0001

Tabela 39 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do PET incolor armazenado no refrigerador.

PET incolor Refrigerador	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
PIE (°C)	166,9	1,9	167,8	3,7	171,5		171,0		169,7		159,5	3,2	167,5		169,6	2,5	169,3	1,1
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	283,6	0,6	281,8	2,5	282,2	1,0	283,2		283,4	1,8	281,5		281,9	1,6	283,4	0,2
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	353,0	0,9	350,0		350,4	2,9	349,0		351,8	3,0	349,5		351,8	1,9	351,3	0,7
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	366,0	2,3	365,0		365,1	3,0	365,7		367,1	2,9	363,5		367,2	2,1	366,6	0,9
PFE (°C)	395,8	0,9									394,7	0,7			394,8	0,4	389,5	2,9
Teor de enxofre (%;m/m)	0,1313	0,0001	0,1313	0,0004	0,1324		0,1312	0,0008	0,1326	0,0033	0,1340	0,0022	0,1322	0,0003	0,1334	0,0001	0,1336	0,0008
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	62,0	0,0	62,0	1,4	62,0	0,0	62,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0	62,5	0,7	63,0	0,0

Massa específica (g/cm ³)	0,8391	0,0001	0,8391	0,0001	0,8393	0,0001	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8397	0,0002	0,8397	0,0002	0,8394	0,0001	0,8397	0,0000		

Tabela 40 – Resultados dos ensaios de óleo diesel do frasco de vidro armazenado no refrigerador.

Frasco de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8		
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	
Refrigerador																			
PIE (°C)	166,9	1,9	168,0	1,8	172,8	1,1	173,5		169,8	1,8	161,3	6,0	163,0		171,0		167,5	2,8	
50% evaporados(°C)	283,0	0,6	283,6	0,8	283,0	1,4	283,8	0,4	282,8	1,8	282,8	1,1	283,5		282,5		282,5	0,7	
85% evaporados(°C)	351,3	1,0	354,0	1,8	349,5	2,8	350,5	0,7	350,5	1,4	350,5	2,8	351,0		350,5		350,0	1,4	
90% evaporados (°C)	367,4	1,2	366,8	2,3	363,5	4,2	364,8	1,1	364,3	1,8	364,8	3,2	365,0		365,0		364,8	1,8	
PFE (°C)	395,8	0,9																	
Teor de enxofre (%/m/m)	0,1313	0,0001	0,1316	0,0001	0,1331		0,1317	0,0002	0,1312	0,0015	0,1339	0,0001	0,1330		0,1371	0,0005	0,1335	0,0008	
Ponto de fulgor (°C)	62,0	1,4	63,0	0,0	62,5	0,7	61,5	0,7	61,5	0,7	63,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0	63,0	0,0	
Massa específica (g/cm ³)	0,8391	0,0001	0,8390	0,0000	0,8392	0,0001	0,8392	0,0000	0,8392	0,0000	0,8393	0,0001	0,8392	0,0003	0,8392	0,0003	0,8395	0,0004	

5.2.3 Tabelas de ensaios do álcool

Tabela 41 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET âmbar armazenado na sala.

PET âmbar	0		1		2		3		4		5		6		7		8		
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	
SALA																			
Massa específica (g/cm ³)	0,8102	0,0001	0,8108	0,0000	0,8112	0,0001	0,8113	0,0002	0,8118	0,0001	0,8121	0,0003	0,812	0,0001	0,8123	0,0000	0,8125	0,0001	
pH	8,02	0,15	7,38	0,01	7,52	0,04	7,31	0,17	7,23	0,04	7,19	0,02	6,97	0,05	6,50	0,28	6,16	0,05	
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,38	0,25	3,09	0,44	2,50	0,35	2,09	0,01	2,02	0,08	1,50	0,01	1,22	0,02	3,99	0,66	

Tabela 42 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET incolor armazenado na sala.

PET incolor	0		1		2		3		4		5		6		7		8		
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	
SALA																			
Massa específica (g/cm ³)	0,8102	0,0001	0,8108	0,0000	0,8112	0,0000	0,8114	0,0001	0,8118	0,0001	0,8118	0,0001	0,8122	0,0001	0,8125	0,0002	0,8128	0,0002	
pH	8,02	0,15	7,35	0,08	7,33	0,12	7,36	0,08	7,20	0,04	6,50	0,01	6,94	0,01	6,76	0,16	6,18	0,06	
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,46	0,19	2,68	0,06	2,40	0,02	2,07	0,01	2,08	0,04	1,51	0,06	1,35	0,02	3,58		

Tabela 43 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado na sala.

F. de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8		
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	
SALA																			
Massa específica (g/cm ³)	0,8102	0,0001	0,8103	0,0000	0,8102	0,0001	0,8104	0,0002	0,8102	0,0001	0,8100	0,0001	0,8098	0,0000	0,8098	0,0001	0,8102	0,0001	
pH	8,02	0,15	8,27	0,08	7,69	0,69	8,04	0,22	7,96	0,00	7,84	0,04	7,92	0,18	7,53	0,10	7,42	0,12	

Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,88	0,19	3,16	0,04	2,97	0,01	2,63	0,06	2,41	0,08	1,94	0,01	1,78	0,17	3,61	0,05	

Tabela 44 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET âmbar armazenado no LAB.

PET âmbar	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
LAB	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Massa específica (g/cm³)	0,8102	0,0001	0,8106	0,0000	0,8102	0,0000	0,8105	0,0003	0,8114	0,0000	0,8114	0,0001	0,8115	0,0000	0,8118	0,0001	0,8122	0,0000
pH	8,02	0,15	7,58	0,04	7,98	0,06	7,43	0,28	7,35	0,06	7,23	0,08	6,84	0,13	7,1	0,14	6,36	0,09
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,50	0,32	2,98	0,06	2,50	0,01	2,13	0,01	2,08	0,05	2,12	0,88	1,21	0,12	3,62	1,22

Tabela 45 - Resultados dos ensaios de álcool da garrafa PET incolor armazenado no LAB.

PET incolor	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
LAB	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Massa específica (g/cm³)	0,8102	0,0001	0,8107	0,0000	0,8109	0,0000	0,8105	0,0003	0,8114	0,0000	0,8114	0,0000	0,8116	0,0001	0,812	0,0001	0,8124	0,0002
pH	8,02	0,15	7,26	0,02	7,68	0,14	7,51	0,04	7,32	0,03	6,91	0,13	6,71	0,04	6,76	0,35	5,99	0,09
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,53	0,17	3,05	0,07	2,58	0,01	2,20	0,04	2,08	0,01	1,56	0,02	1,20	0,00	2,35	0,34

Tabela 46 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado no LAB.

F. de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
LAB	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Massa específica (g/cm³)	0,8102	0,0001	0,8104	0,0000	0,8102	0,0000	0,8106	0,0003	0,8102	0,0000	0,81	0,0000	0,8097	0,0000	0,8098	0,0000	0,8101	0,0000
pH	8,02	0,15	8,05	0,02	8,54	0,09	8,04	0,44	7,87	0,06	7,54	0,03	7,88	0,04	7,47	0,01	7,32	0,18
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,85	0,17	3,16	0,01	2,96	0,08	2,59	0,09	2,47	0,12	1,82	0,00	1,46	0,02	7,43	0,94

Tabela 47 - Resultados dos ensaios de álcool do PET âmbar armazenado no refrigerador.

PET âmbar	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
Refrigerador	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Massa específica (g/cm³)	0,8102	0,0001	0,8105	0,0001	0,8105	0,0000	0,8108	0,0001	0,8105	0,0000	0,8105	0,0001	0,8101	0,0000	0,8102		0,8103	0,0000
pH	8,02	0,15	7,45	0,00	8,04	0,02	7,79	0,02	7,48	0,04	7,50	0,12	7,28	0,06	7,09	0,26	6,72	0,14
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,45	0,08	3,08	0,01	2,57	0,01	2,02	0,03	1,97		1,38	0,02	1,17	0,00	3,57	0,49

Tabela 48 - Resultados dos ensaios de álcool do PET incolor armazenado no refrigerador.

PET incolor	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
Refrigerador	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Massa específica (g/cm³)	0,8102	0,0001	0,8105	0,0000	0,8104	0,0001	0,8105	0,0001	0,8106	0,0001	0,8105	0,0000	0,8102	0,0001	0,8102	0,0000	0,8114	0,0013
pH	8,02	0,15	7,42	0,01	7,91	0,01	7,73	0,03	7,20	0,01	6,86	0,18	7,29	0,06	6,84	0,02	6,82	0,06
Condutividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,38	0,04	3,39	0,08	2,63	0,00	2,15	0,01	2,23	0,02	1,40	0,04	1,16	0,02	5,56	

Tabela 49 - Resultados dos ensaios de álcool do frasco de vidro armazenado no refrigerador.

Frasco de vidro	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s	Média	s
Refrigerador																		
Massa específica (g/cm ³)	0,8102	0,0001	0,8103	0,0000	0,8102	0,0000	0,8103	0,0001	0,8102	0,0000	0,8101	0,0001	0,8098	0,0000	0,8104	0,0001	0,8103	0,0004
pH	8,02	0,15	8,02	0,01	8,45	0,01	8,21	0,13	7,62	0,09	7,38	0,10	7,62	0,20	7,86	0,09	7,26	0,04
Conductividade (uS/cm)	2,61	0,00	2,66	0,04	3,53	0,04	2,88	0,01	2,36	0,06	2,23	0,02	1,55	0,04	1,32	0,02	4,12	2,04

5.3 GASOLINA – GRÁFICOS E COMENTÁRIOS.

5.3.1 Teor de álcool

Conforme pode ser observado nas Tabelas de 23 a 31, os valores do teor de álcool oscilaram na faixa de 24 a 26%, não caracterizando variação significativa deste, já que a própria incerteza do método é de 2% (v/v), o que demonstra que a diferença de permeabilidades entre os respectivos recipientes, e as diferenças em temperatura e umidade nos respectivos locais, não foram suficientes para afetar o teor de álcool na gasolina. Assim, não foram plotados os gráficos.

5.3.2 Ponto Inicial de Ebulição (PIE)

Nas Figuras 11,12 e 13 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o ponto inicial de ebulição para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

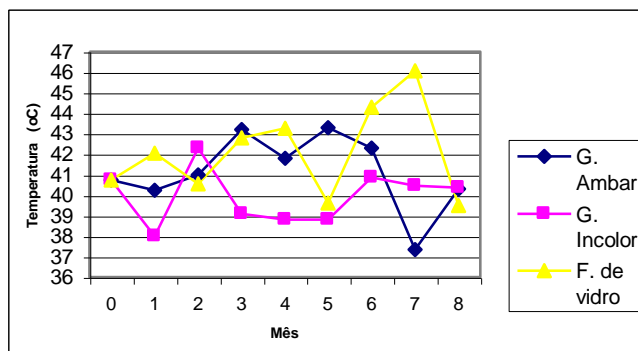


Figura 11 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina da sala de armazenamento nos oito meses de estocagem.

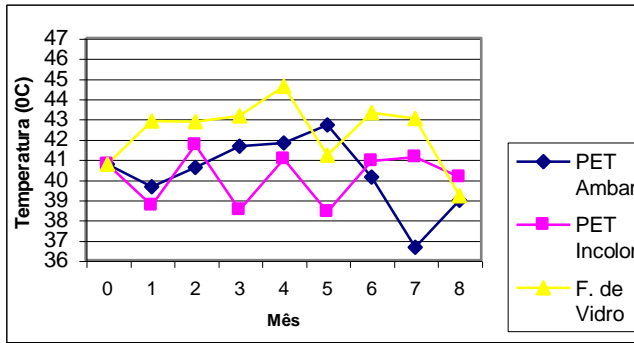


Figura 12 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina do laboratório nos oitos meses de estocagem.

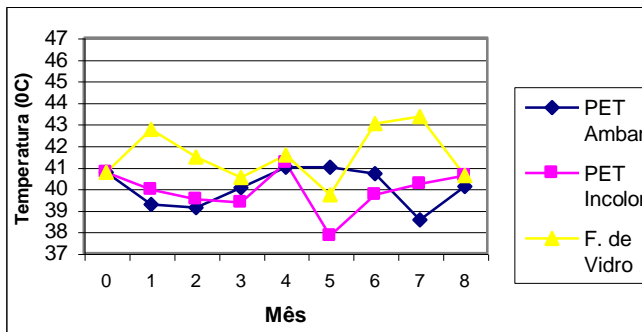


Figura 13 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 1, verificou-se que a diferença significativa que se apresenta entre os resultados é devido ao fator recipiente. A Tabela 50 apresenta os resultados obtidos dos testes t e F referentes aos recipientes.

Tabela 50 - Resultados obtidos dos testes t e F para PIE da gasolina referentes ao fator recipientes.

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	=
Sala	PET ambar	PET incolor	Sala	PET ambar	PET incolor

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
LAB	PET ambar	PET incolor	LAB	PET ambar	PET incolor

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=	

F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	=
Refrig.	PET âmbar	PET incolor	Refrig.	PET âmbar	PET incolor

Na sala: pode-se considerar que não ocorreram diferenças significativas entre as variâncias, enquanto que, para as médias, ocorreu diferença significativa entre os resultados obtidos do PET âmbar e do frasco de vidro.

No LAB: pode-se considerar que não ocorreu diferença significativa entre as variâncias e que não ocorreu diferença significativa entre as médias dos resultados obtidos dos PETs (âmbar e incolor), contudo ocorreu diferença significativa entre as médias dos resultados obtidos destes e do frasco de vidro.

No refrigerador: não ocorreu diferença significativa entre as variâncias, enquanto que, para as médias, apenas ocorreu diferença significativa entre os resultados obtidos do PET âmbar e do frasco de vidro.

- Comportamento

De acordo com os gráfcos, verificou-se que, a partir do valor inicial, praticamente, ocorreu uma oscilação em torno deste ponto, para todos os tipos de embalagem e nos diferentes locais de armazenagem. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 2,4 °C, enquanto que a incerteza da medida é de 4,8 °C. A distribução das temperaturas concentra-se em uma faixa de ± 3 °C a partir do ponto inicial. Apenas 2 pontos na sala e 2 no laboratório, apresentam-se fora desta faixa, e mesmo assim, praticamente dentro da faixa de incerteza. Portanto, podemos considerar que não houve uma tendênci definida. Outro aspecto notado é que a faixa de variação no refrigerador é mais estreita.

5.3.3 10% evaporados

Nas figuras 14, 15 e 16 são apresentados, em gráfcos, os resultados obtidos para o 10% evaporados para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

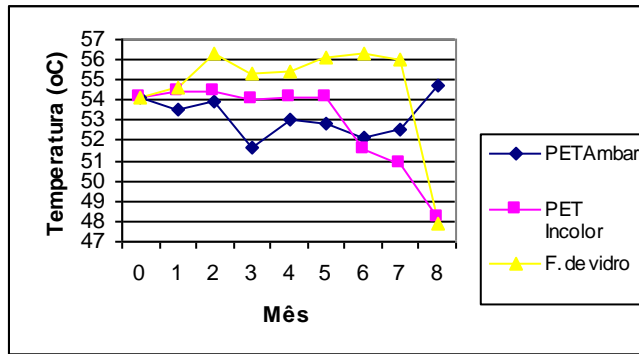


Figura 14 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina da sala nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

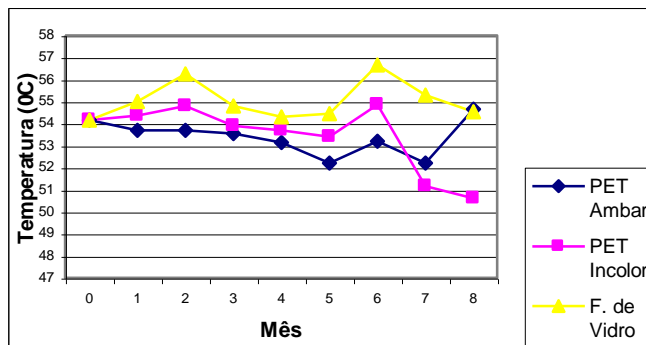


Figura 15 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina do laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

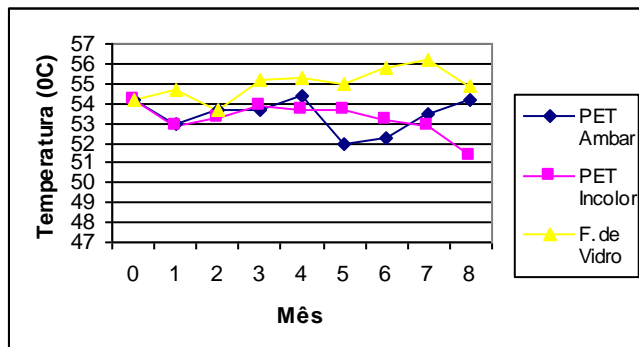


Figura 16 – Acompanhamento do 10% evaporados da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 2, verificamos que a diferença significativa que se apresenta entre os resultados é devido ao fator recipiente. A Tabela 51 apresenta os resultados obtidos dos testes t e F referentes a este fator.

Tabela 51 - Resultados obtidos dos testes t e F para 10% evaporados da gasolina referentes ao fator recipiente.

Variâncias			Médias		
PET. incolor	-		PET incolor	=	
F. de vidro	-	=	F. de vidro	=	-
Sala	PET ambar	PET incolor	Sala	PET ambar	PET incolor

Variâncias			Médias		
PET. incolor	-		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
LAB	PET ambar	PET incolor	LAB	PET ambar	PET incolor

Variâncias			Médias		
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
Refrig.	PET ambar	PET incolor	Refrig.	PET ambar	PET incolor

Na sala: apenas entre os resultados obtidos das variâncias no PET incolor e no frasco de vidro não ocorreu diferença significativa, contudo, apenas entre estes, as médias obtidas apresentaram diferença significativa.

No laboratório: apenas entre os resultados obtidos das variâncias nos PETs âmbar e incolor ocorreu diferença significativa, contudo, apenas entre estes, as médias obtidas não apresentaram diferença significativa.

No refrigerador: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa, enquanto que, apenas as médias obtidas nos PETs âmbar e incolor, não apresentaram diferença significativa.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, as amostras nas garrafas PET (incolor e âmbar) mostraram, a princípio, uma ligeira tendência a obter resultados abaixo do valor inicial em todos os locais, enquanto que o frasco de vidro apresentou uma ligeira tendência acima. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 1,3 °C, enquanto que a incerteza da medida é de 2,5 °C. A concentração dos pontos se encontra numa faixa de ± 2 °C do ponto inicial. Apesar de dois pontos aparecerem fora desta faixa, na sala, podemos considerar que a variação não configura uma tendência definida.

5.3.4 50% evaporados

Nas figuras 17, 18 e 19 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o 50% evaporados para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

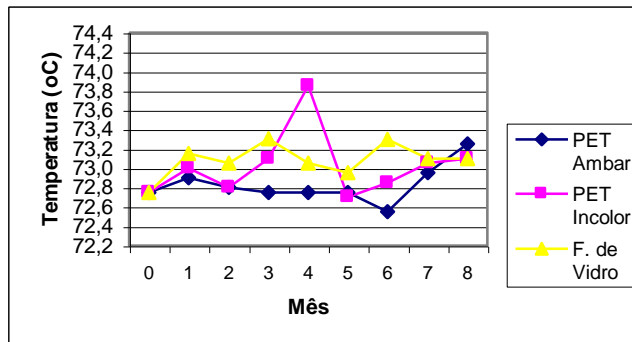


Figura 17 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina da sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem.

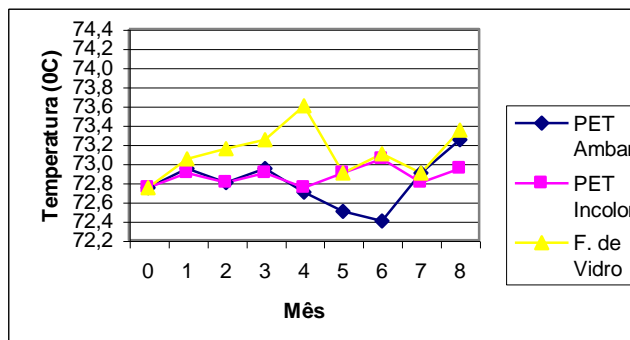


Figura 18 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina do laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

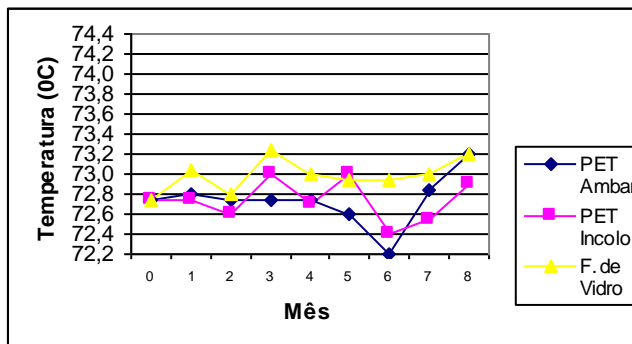


Figura 19 – Acompanhamento do 50% evaporados da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 3, verificou-se que a diferença significativa que se apresenta entre os resultados é devido ao fator recipiente. A Tabela 52 apresenta os resultados obtidos dos testes t e F referentes ao fator recipiente.

Tabela 52 - Resultados obtidos dos testes t e F dos 50% evaporados referentes ao fator recipiente.

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	-	F. de vidro	-	-

Sala	PET ambar	PET incolor	Sala	PET ambar	PET incolor
	Variâncias			Médias	
PET. incolor	-		PET incolor	=	
F. de vidro	=	-	F. de vidro	-	-
LAB	PET ambar	PET incolor	LAB	PET ambar	PET incolor

	Variâncias		Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-
Refrig.	PET ambar	PET incolor	Refrig.	PET ambar

Na sala: apenas entre os resultados obtidos das variâncias no PET incolor e no frasco de vidro ocorreu diferença significativa, enquanto que apenas entre as médias obtidas no PET âmbar e no frasco de vidro ocorreu diferença significativa.

No laboratório: apenas entre os resultados obtidos das variâncias do PET âmbar e do frasco de vidro não ocorreu diferença significativa, enquanto que apenas entre as médias obtidas nos PETs não ocorreu diferença significativa.

No refrigerador: não ocorreu diferença significativa entre os resultados obtidos das variâncias, enquanto que apenas entre as médias obtidas nos PETs não ocorreu diferença significativa.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação em torno do valor inicial para os resultados obtidos das garrafas PETs (âmbar e incolor) em todos os locais, enquanto que para o frasco de vidro, houve uma ligeira tendência para valores acima do inicial. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 0,4 °C, enquanto que a incerteza da medida é de 0,9 °C. Os pontos se concentraram numa faixa de $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$ do ponto inicial. Apenas um ponto na sala e outro no laboratório saíram desta faixa. Contudo, mesmos estes ficaram dentro da faixa de variação da incerteza, não apresentando tendência definida.

5.3.5 90% evaporados

Nas figuras 20, 21 e 22 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o 90% evaporados para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

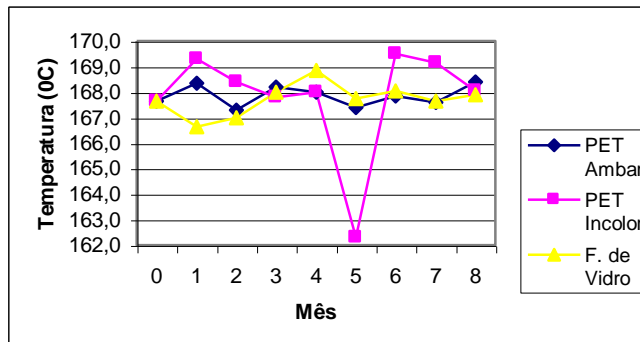


Figura 20 – Acompanhamento do 90% evaporados da gasolina da sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.

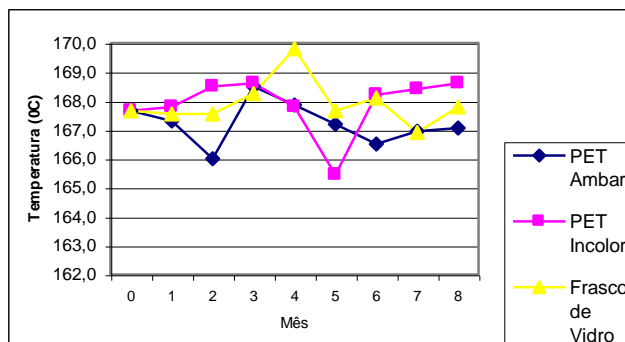


Figura 21 – Acompanhamento dos 90% evaporados da gasolina do laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

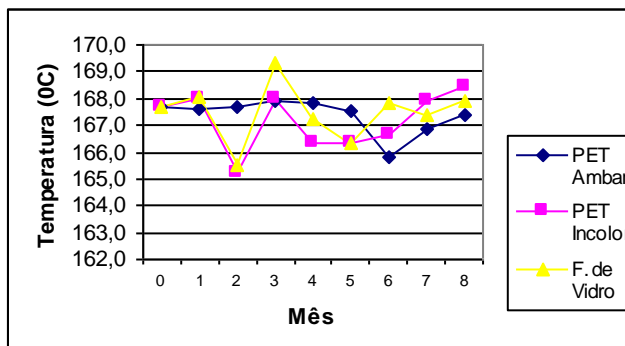


Figura 22 – Acompanhamento dos 90% evaporados da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste de Dixon, o resultado de 162,3 °C (temperatura de 90% evaporados da gasolina), na figura 20, deve ser rejeitado, pois o $Q_{cal} = 0,77$, enquanto que o tabelado (para 1%) $Q_{tab} = 0,67$, ou seja, $Q_{cal} > Q_{tab}$.

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 4, verificou-se que houve diferença significativa entre os resultados considerando o fator local.

Tabela 53 - Resultados obtidos dos testes t e F dos 90% evaporados referentes ao fator local.

Variâncias	Médias
------------	--------

LAB	-	
Refrigerador	=	=
PET ambar	Sala	LAB

LAB	-	
Refrigerador	=	=
PET ambar	Sala	LAB

	Variâncias	
LAB	=	
Refrigerador	=	=
PET incolor	Sala	LAB

	Médias	
LAB	=	
Refrigerador	-	=
PET incolor	Sala	LAB

	Variâncias	
LAB	=	
Refrigerador	=	=
F. de vidro	Sala	LAB

	Médias	
LAB	=	
Refrigerador	=	=
F. de vidro	Sala	LAB

Ocorreu diferença significativa para as médias dos resultados para o PET âmbar, considerando o local, entre a Sala e o LAB; enquanto que ocorreu diferença para as médias dos resultados para o PET incolor, considerando o local, entre a Sala e o refrigerador.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação dos resultados obtidos em torno do valor inicial para ambos recipientes, em todos os locais de armazenagem. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 1,3 °C, enquanto que a incerteza da medida é de 2,6 °C. A concentrados pontos se encontra numa faixa de $\pm 2,0$ °C do ponto inicial. Apenas um resultado obtido do PET incolor, na sala, se apresentou fora da faixa de incerteza, o que nos faz concluir que não há nenhuma tendência de desvio definida.

5.3.6 Ponto Final de Ebulição (PFE)

Nas figuras 23, 24 e 25 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o ponto final de ebulição para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

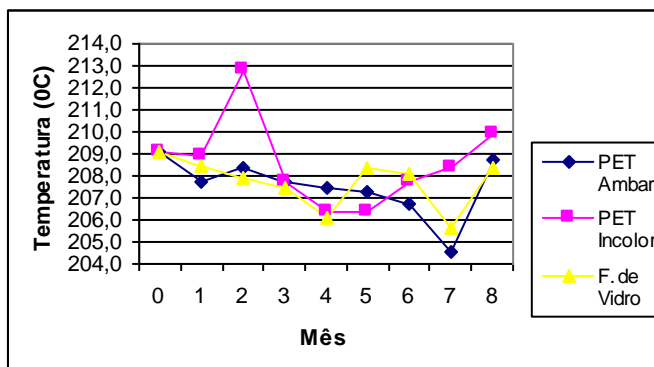


Figura 23 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina da sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.

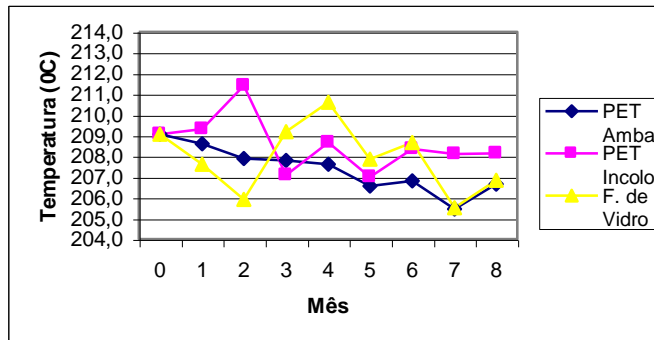


Figura 24 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina do laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

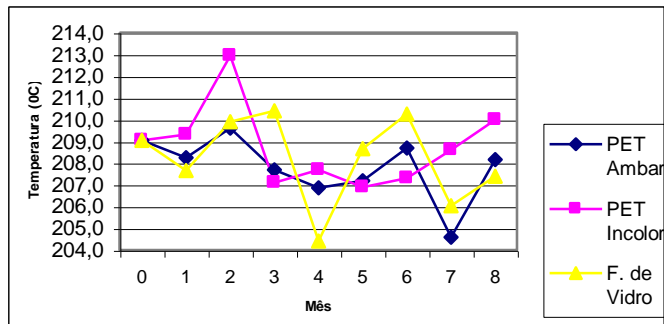


Figura 25 – Acompanhamento do Ponto Final de Ebulição da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 5, verificamos que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma tendência para valores abaixo do valor inicial; contudo, os valores finais se aproximam do valor inicial, para ambos os recipientes em todos os locais de armazenagem das amostras. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 2,8 °C, enquanto que a incerteza da medida é de 5,7 °C. A maioria dos pontos se concentra numa faixa de $\pm 3,0$ °C do ponto inicial. Mesmo os pontos que se distanciam um pouco mais do valor inicial, ainda estão dentro da faixa de incerteza da medida. Apesar de uma tendência inicial para uma diminuição do valor, no final, os valores se aproximaram do inicial e a variação não configura uma tendência definida.

5.3.7 Resíduo de destilação

Nas figuras 26, 27 e 28 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o resíduo para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

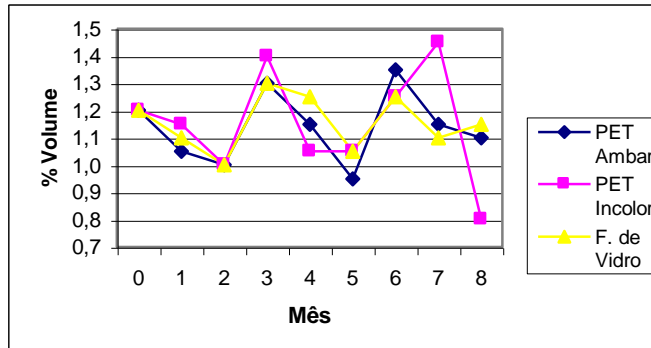


Figura 26 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina da sala nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

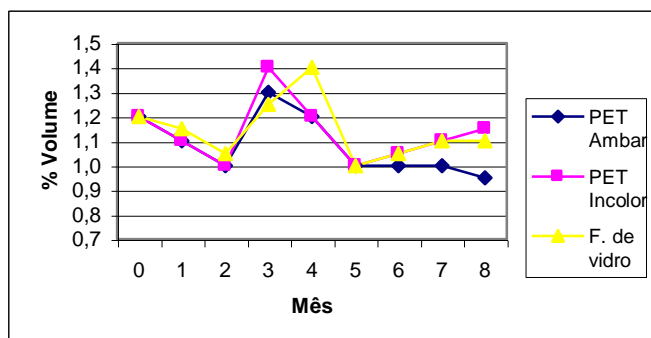


Figura 27 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina do laboratório nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

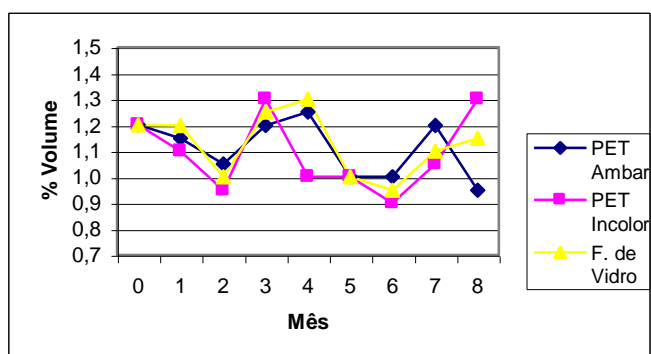


Figura 28 – Acompanhamento do resíduo da destilação da gasolina do refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras dos combustíveis.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 6, verificamos que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação em torno do valor inicial para ambos recipientes, em todos os locais de armazenagem. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 0,2 %, enquanto que a incerteza da medida é de 0,2 %. Os pontos se concentraram numa faixa de $\pm 0,2$ % do ponto inicial, que equivale a faixa da incerteza da medição. Apesar de alguns resultados obtidos fora desta faixa de variação, não há uma tendência definida.

5.3.8 Massa específica

Nas figuras 29, 30 e 31 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para a massa específica para a amostra da gasolina armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

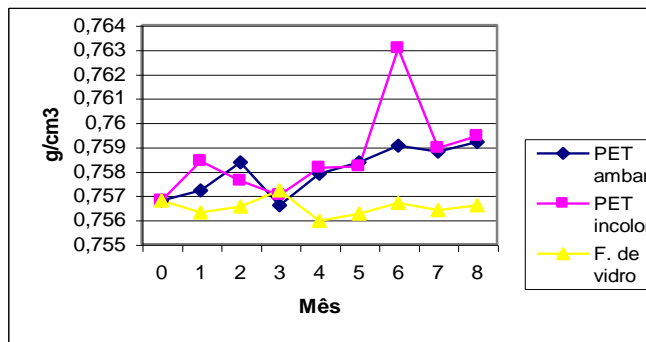


Figura 29 – Acompanhamento da massa específica da gasolina da sala de armazenagem nos oito meses de estocagem.

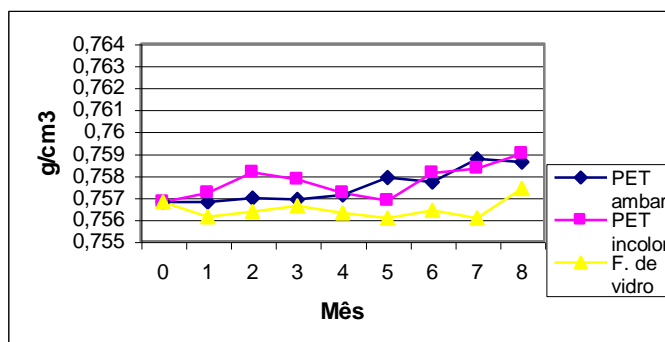


Figura 30 – Acompanhamento da massa específica da gasolina do laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

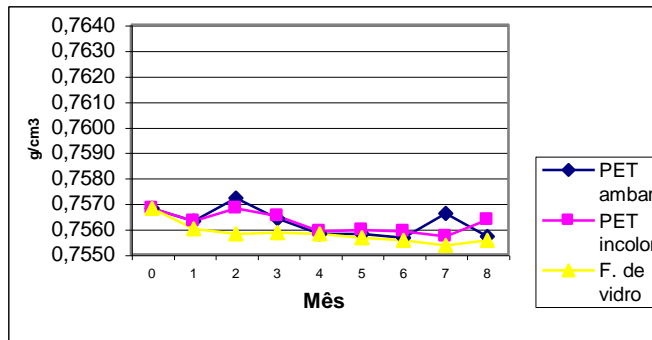


Figura 31 – Acompanhamento da massa específica da gasolina do refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

Aplicamos o teste Dixon para os resultados do PET incolor , na sala, e rejeitamos o valor 0,7631 g/cm³, pois o valor calculado para Q, 0,72, é maior que o tabelado, Q_{tab} = 0,67. Substituímos pela média dos resultados anterior e subsequente.

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 7, verificou-se que houve diferença significativa entre os resultados devido a ambos os fatores, recipiente e local. As Tabelas 54 e 55 apresentam os resultados obtidos dos testes t e F referentes aos fatores recipiente e local respectivamente.

Tabela 54 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica da gasolina referentes ao fator recipiente.

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	-		PET incolor	=	
F. de vidro	-	-	F. de vidro	=	-
Sala	PET ambar	PET incolor	Sala	PET ambar	PET incolor

	Variâncias			Médias	
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
LAB	PET ambar	PET incolor	LAB	PET ambar	PET incolor

Variâncias	Médias
------------	--------

PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
Refrig.	PET ambar	PET incolor	Refrig.	PET ambar	PET incolor

Na sala: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto que apenas entre as médias dos resultados obtidos do PET incolor e Frasco de vidro ocorreu diferença significativa.

No laboratório: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto que apenas entre as médias obtidas dos PETs não ocorreu diferença significativa.

No refrigerador: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto que apenas entre as médias obtidas dos PETs não ocorreu diferença significativa.

Tabela 55 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica da gasolina referentes ao fator local.

	Variâncias			Médias	
LAB	=		LAB	-	
Refrigerador	=	=	Refrigerador	-	-
PET âmbar	Sala	LAB	PET âmbar	Sala	LAB

	Variâncias			Médias	
LAB	=		LAB	=	
Refrigerador	-	-	Refrigerador	-	-
PET incolor	Sala	LAB	PET incolor	Sala	LAB

	Variâncias			Médias	
LAB	=		LAB	=	
Refrigerador	=	=	Refrigerador	-	-
F. de vidro	Sala	LAB	F. de vidro	Sala	LAB

Com relação aos recipientes, basicamente os resultados das amostras do refrigerador se diferenciam dos resultados das amostras da sala e do laboratório.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, os resultados obtidos para as amostras da sala e do LAB, as garrafas PET apresentaram uma ligeira tendência a um aumento da massa específica, enquanto que o frasco de vidro não apresentou uma tendência definida. No caso do refrigerador, ambos os recipientes apresentaram uma ligeira tendência de diminuição desta propriedade, contudo a faixa de variação é menor com relação ao valor inicial, (variação menor que $0,0020 \text{ g/cm}^3$). Na validação do método, a repetitividade apresentou uma diferença máxima de $0,0028 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a incerteza da

medida é de $0,0056 \text{ g/cm}^3$. Praticamente, os pontos se mantiveram numa faixa de $\pm 0,0020 \text{ g/cm}^3$, em torno do valor inicial, apenas um resultado do PET incolor da sala se distôu do comportamento geral. Portanto, podemos considerar que há uma tendência para um acréscimo observada nos casos das amostras da sala e do LAB para as garrafas PET, contudo ainda dentro da faixa de incerteza da medição.

5.3.9 Teor de benzeno

Os ensaios do teor de benzeno apresentaram resultados inconsistentes. Assim, não apresentaremos os gráficos respectivos, nem as avaliações estatísticas

5.4 ÓLEO DIESEL – GRÁFICOS E COMENTÁRIOS

5.4.1 Destilação - Ponto Inicial de Ebulição (PIE)

Nas figuras 32, 33 e 34 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o ponto inicial de ebulição para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

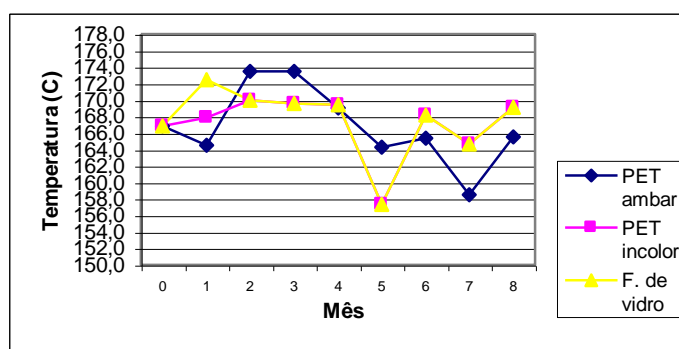


Figura 32 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras.

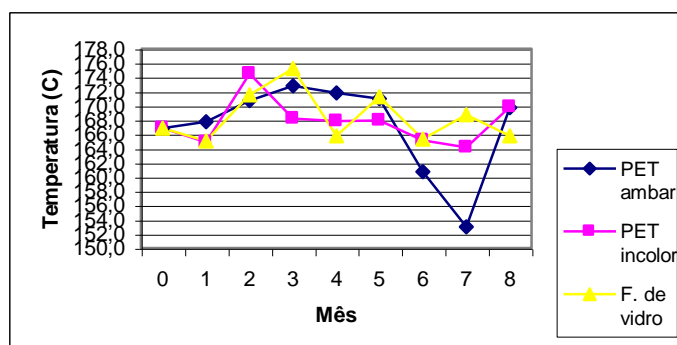


Figura 33 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

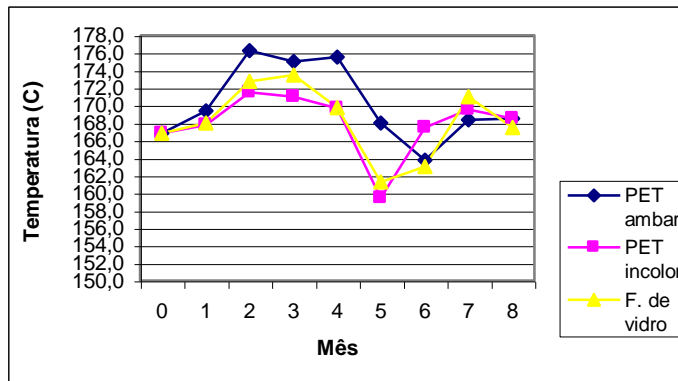


Figura 34 – Acompanhamento do Ponto Inicial de Ebulição do óleo diesel no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 8, , verificamos que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação em torno do valor inicial para ambos recipientes, em todos os locais de armazenagem. Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 6,1 °C; enquanto que a incerteza da medida é de 14,0 °C. Nos primeiros quatro meses, ocorreu uma tendência para valores maiores que o inicial, para ambos os recipientes em todos os locais; a partir do mês 5, ocorreu uma oscilação. Os pontos se concentraram na faixa de ± 10 °C, apenas o resultado do PET incolor do laboratório apresentou um valor discrepante, mas, ainda assim, dentro da faixa de incerteza. Os resultados dos últimos dois meses ficaram bem próximos do valor inicial. Estas oscilações não caracterizaram tendência definida.

5.4.2 50% evaporados

Nas figuras 35, 36 e 37 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para os 50% evaporados para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

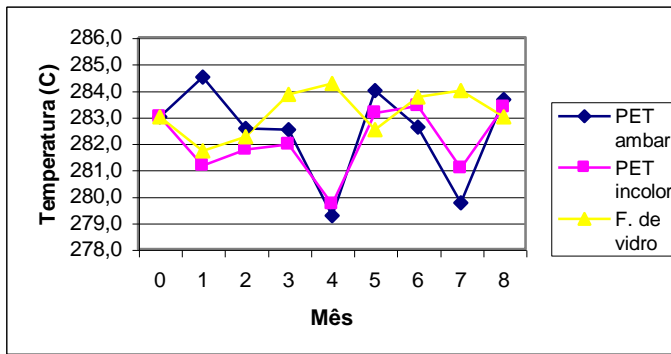


Figura 35 – Acompanhamento dos 50% evaporados do óleo diesel na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras.

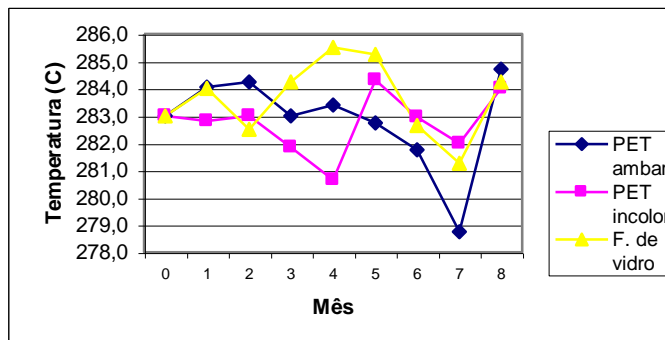


Figura 36 – Acompanhamento dos 50% evaporados do óleo diesel no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

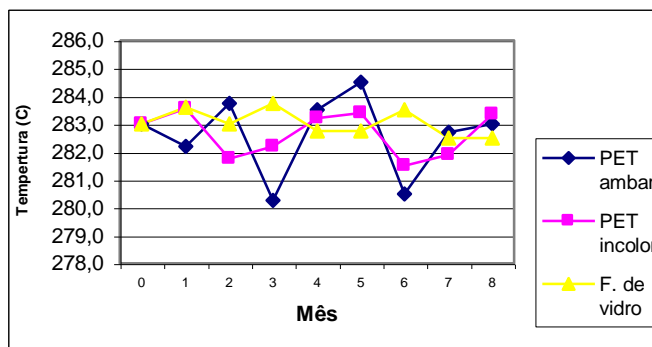


Figura 37 – Acompanhamento dos 50% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 9, verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação dos resultados obtidos em torno do valor inicial para ambos recipientes, em todos os locais de armazenagem, contudo, numa faixa de variação menor que a do PIE (Ponto Inicial de Ebulição), como aconteceu na validação do método. A

repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 3,0 °C, enquanto que a incerteza é de 5,4 °C. Os resultados se concentraram numa faixa de ± 3 °C, em torno do valor inicial, dentro das faixas da repetitividade. Cerca de três pontos (um no laboratório e dois na sala) se situaram mais abaixo, mas ainda assim, dentro da faixa de incerteza da medição, portanto não configurando nenhuma tendência.

5.4.3 85% evaporados

Nas figuras 38, 39 e 40 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o 85% evaporados para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

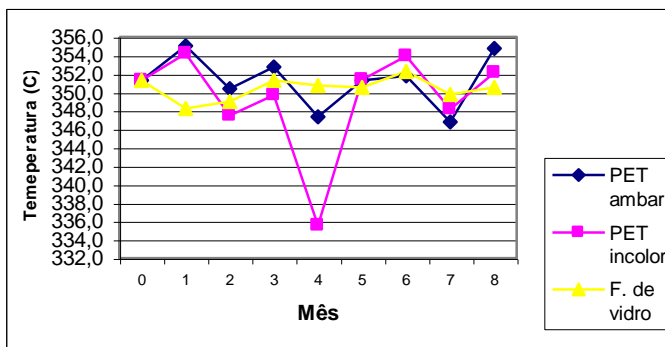


Figura 38 – Acompanhamento dos 85% evaporados do óleo diesel sala nos oitos meses de estocagem das amostras.

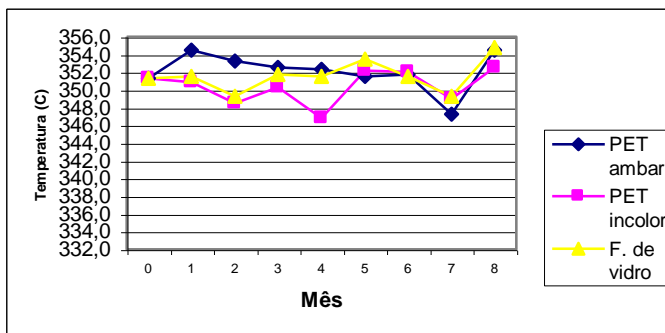


Figura 39 – Acompanhamento dos 85% evaporados do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

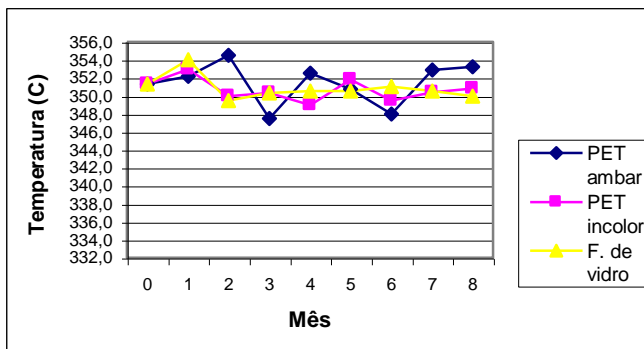


Figura 40 – Acompanhamento dos 85% evaporados do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

Aplicando-se o teste de Dixon para os resultados de 85% dos evaporados na sala, considerando o PET incolor o valor do mês quatro de 335,6 não pode ser rejeitado ($Q_{cal} = 0,65$ é menor que $Q_{tab} = 0,67$).

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 10, verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, verificamos que ocorreu uma oscilação dos resultados obtidos em torno do valor inicial para ambos recipientes, em todos os locais de armazenagem, também, numa faixa de variação menor que a do PIE (Ponto Inicial de Ebulição). Na validação do método, a repetitividade apresentou um valor máximo de diferença de 4,0 °C; enquanto que a incerteza é de 8,0 °C. Os resultados se concentraram numa faixa de ± 4 °C, em torno do valor inicial, dentro da faixa da repetitividade, apenas com cerca de três pontos da sala e um do laboratório fora desta faixa, um pouco abaixo, e um ponto discrepante da sala, contudo, ainda dentro da faixa de incerteza da medida, também não configurando nenhuma tendência definida.

5.4.4 90% evaporados

Nas figuras 41, 42 e 43 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para os 90% evaporados para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

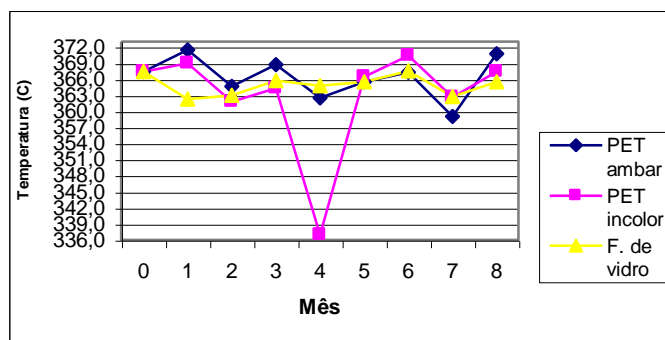


Figura 41 – Acompanhamento dos 90% evaporados do óleo diesel da sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.

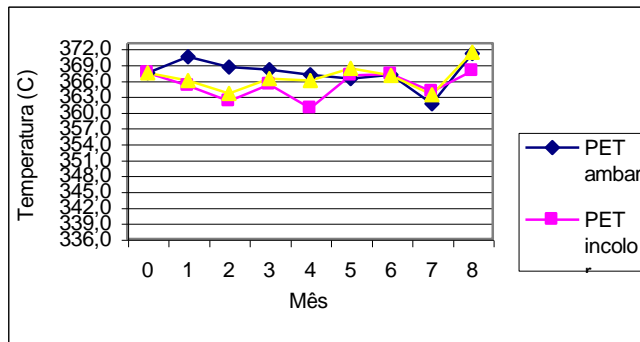


Figura 42 – Acompanhamento dos 90% evaporados do óleo diesel do laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

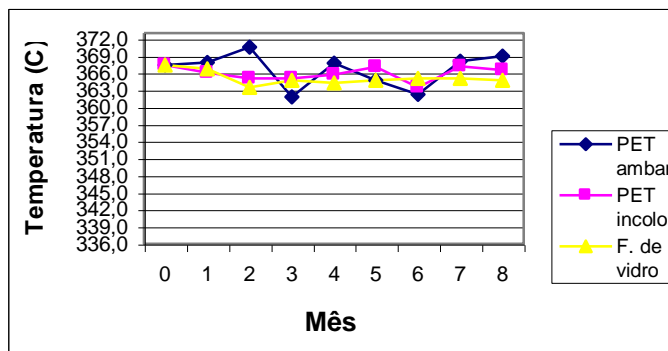


Figura 43 – Acompanhamento dos 90% evaporados do óleo diesel do refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste de Dixon, o valor 337,0 do PET incolor para o mês 4 para o 90% evaporados de óleo diesel da sala deve ser rejeitado, pois o $Q_{cal} = 0,78$ é maior que o $Q_{tab} = 0,67$.

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 11, verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados, tanto aceitando como rejeitando o valor de 337,0.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, os resultados oscilaram em torno do ponto inicial. A repetitividade, apresentou uma diferença máxima de 4,4 °C, enquanto que a incerteza de medição foi de 9,2 °C. Na sala, ocorreu a maior variação, cerca de oito graus (8 °C) abaixo do ponto inicial. Além disto, apareceu um ponto totalmente discrepante, referente à mesma amostra (do PET incolor do mês 4) que apresentou este mesmo comportamento para o parâmetro de 85% evaporados. Contudo, no último mês, os pontos, em todos os locais, ficaram numa faixa de ± 4 °C do ponto inicial, caracterizando a oscilação. Assim, não houve uma tendência de alteração definida.

5.4.5 Teor de enxofre

Nas figuras 44, 45 e 46 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o teor de enxofre para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

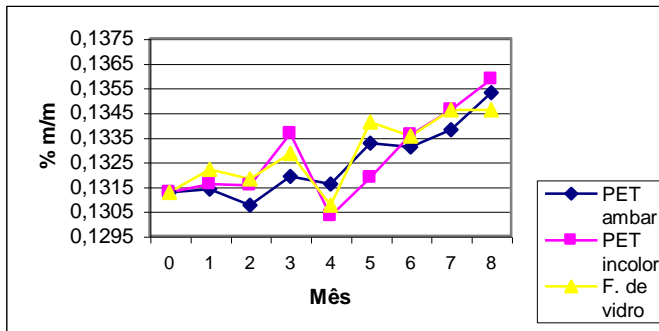


Figura 44 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.

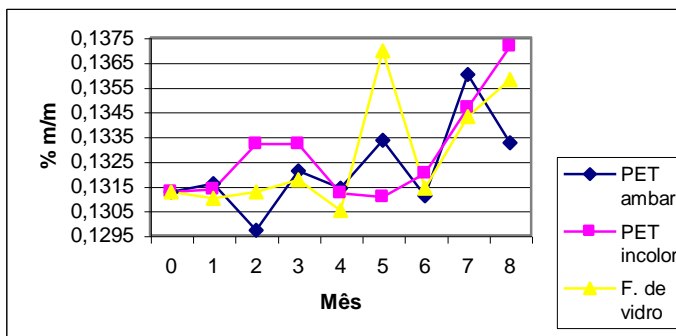


Figura 45 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

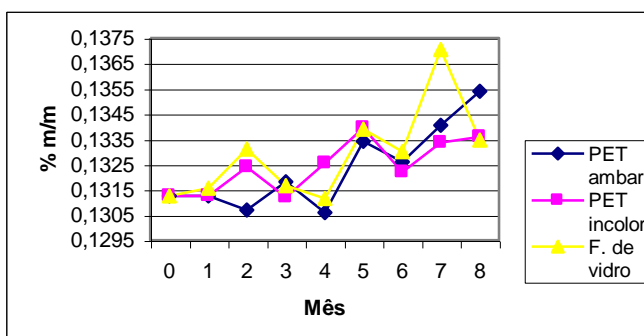


Figura 46 – Acompanhamento do teor de enxofre do óleo diesel no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 12, verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, houve uma tendência de aumento do teor de enxofre das amostras em ambos os recipientes para todos os locais de armazenagem. Na validação do método, a repetitividade apresentou uma diferença máxima de 0,006% (m/m), enquanto que a incerteza da medida é de 0,030% (m/m). As variações observadas ocorreram na terceira casa decimal (variação maior em torno de 0,006% (m/m) do valor inicial), mais baixo que a incerteza da medida, porém apresentando uma aparente tendência de aumento do teor de enxofre. Como os valores especificados para o teor de enxofre, no óleo diesel, é de 0,35% (m/m), para o tipo B, e 0,20% (m/m), para o tipo D, esta aparente tendência de acréscimo, a princípio, não comprometeria as amostras típicas do óleo diesel com relação a especificação.

5.4.6 Massa específica

Nas figuras 47, 48 e 49 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para a massa específica para a amostra de óleo diesel armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

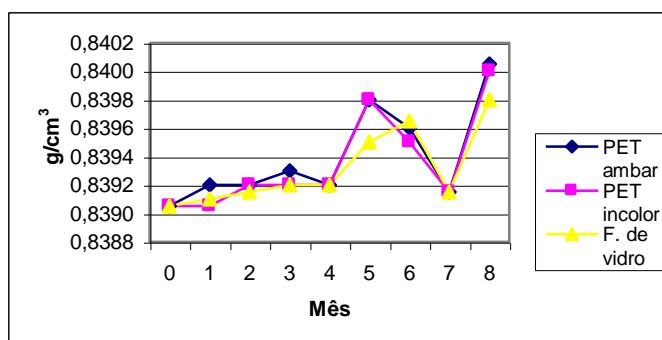


Figura 47 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras.

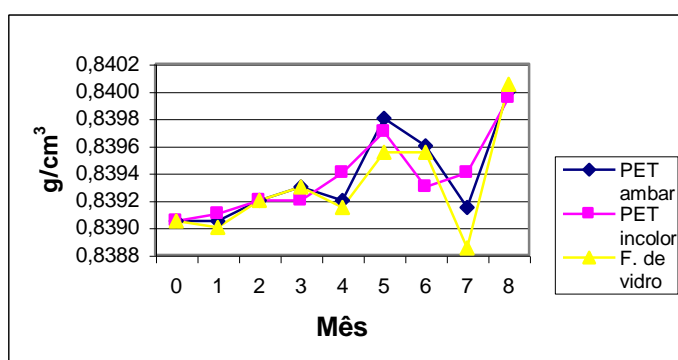


Figura 48 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

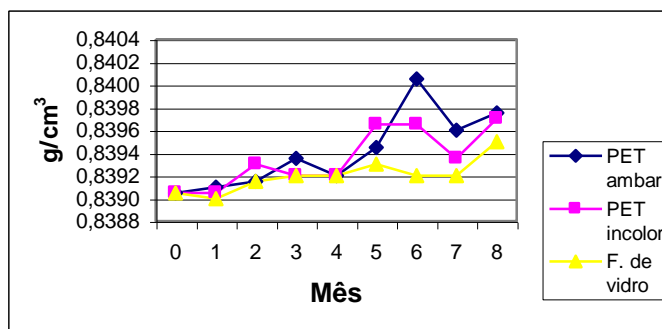


Figura 49 – Acompanhamento da massa específica do óleo diesel no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 13, verificou-se que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, houve uma tendência de aumento da propriedade em ambos os recipientes para todos os locais de armazenagem. Na sala e no laboratório, as amostras apresentaram uma tendência de acréscimo da massa específica com uma variação máxima de cerca de 0,0010 g/cm³. No refrigerador, as amostras de PET apresentaram uma tendência de acréscimo com uma variação máxima de cerca de 0,0008 g/cm³, enquanto que as amostras do frasco de vidro com uma variação máxima de cerca de 0,0005 g/cm³. Na validação do método, a repetitividade apresentou uma diferença máxima de 0,0001 g/cm³, enquanto que a incerteza da medida é de 0,0005 g/cm³. Assim, avaliamos que há uma tendência de aumento da massa específica na sala e no LAB, independente do tipo de recipiente, e uma tendência de aumento menor no refrigerador, sendo que para o frasco de vidro a tendência é menor ainda. A especificação da massa específica é de 0,820 a 0,880 g/cm³ para o tipo B de óleo diesel, e 0,820 a 0,865 g/cm³ para o tipo D.

5.4.7 Ponto de fulgor

Não plotamos os gráficos, pois, praticamente, não houve variação na propriedade de ponto de fulgor no decorrer do período. Os resultados podem ser verificados nas Tabelas 31 a 39. Os valores do ponto de fulgor variaram na faixa de 62 – 64 °C, ou seja, 2 °C, dentro do limite da repetitividade, que é r = 2,6 °C.

5.5 ÁLCOOL – GRÁFICOS E COMENTÁRIOS

5.5.1 Massa específica (teor alcoólico)

Nas figuras 50, 51 e 52 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para a massa específica para a amostra de álcool combustível armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

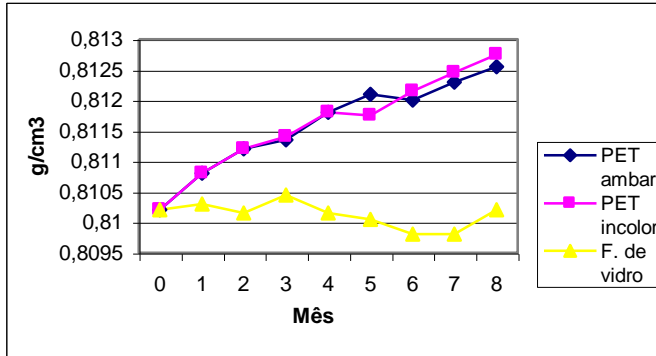


Figura 50 – Acompanhamento da massa específica do álcool na sala de armazenagem nos oito meses de estocagem das amostras.

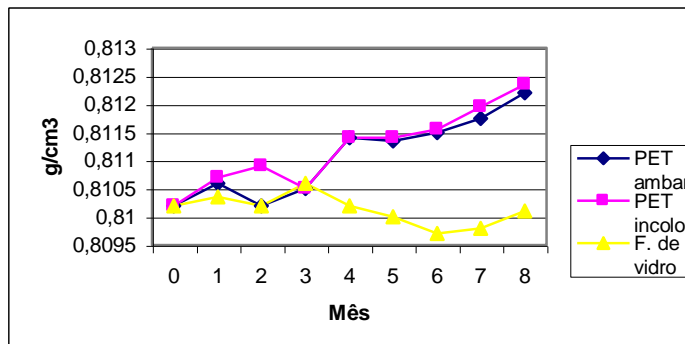


Figura 51 – Acompanhamento da massa específica do álcool no laboratório nos oito meses de estocagem das amostras.

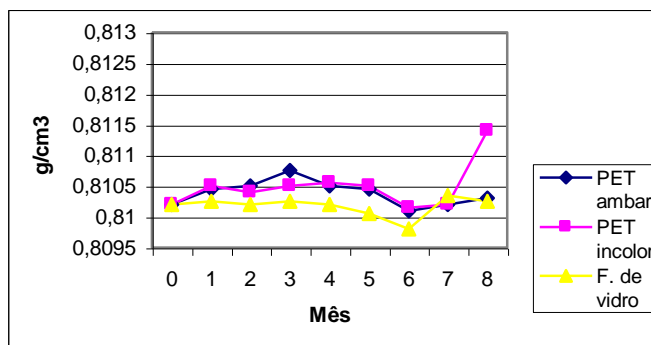


Figura 52 – Acompanhamento da massa específica do álcool no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 14, verificou-se que houve diferença significativa entre os resultados devido a ambos os fatores, recipiente e local.

As Tabelas 56 e 57 apresentam os resultados obtidos dos testes t e F referentes aos fatores recipiente e local, respectivamente.

Tabela 56 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica do álcool referente ao fator recipiente.

		Variâncias				Médias	
PET. incolor	=			PET incolor	=		
F. de vidro	-	-	-	F. de vidro	-	-	-
Sala	PET ambar	PET incolor		Sala	PET ambar	PET incolor	

		Variâncias				Médias	
PET. incolor	=			PET incolor	=		
F. de vidro	-	-	-	F. de vidro	-	-	-
LAB	PET ambar	PET incolor		LAB	PET ambar	PET incolor	

		Variâncias				Médias	
PET. incolor	-			PET incolor	=		
F. de vidro	=	-	-	F. de vidro	-	-	-
Refrig.	PET ambar	PET incolor		Refrig.	PET ambar	PET incolor	

Na sala: apenas especificamente entre os resultados obtidos das variâncias e das médias dos PETs, não ocorreu diferença significativa, respectivamente.

No laboratório: apenas especificamente entre os resultados obtidos das variâncias e das médias dos PETs, não ocorreu diferença significativa, respectivamente.

No refrigerador: apenas entre os resultados obtidos das variâncias do PET âmbar e do frasco de vidro não ocorreu diferença significativa, enquanto que apenas entre os resultados obtidos das médias dos PETs não ocorreu diferença significativa.

Tabela 57 - Resultados obtidos dos testes t e F da massa específica do álcool referente ao fator local.

		Variâncias				Médias	
LAB	=			LAB	-		
Refrigerador	-	-	-	Refrigerador	-	-	-
PET âmbar	Sala	LAB		PET âmbar	Sala	LAB	

		Variâncias				Médias	
LAB	=			LAB	-		
Refrigerador	-	-	-	Refrigerador	-	-	-

PET incolor	Sala	LAB	PET incolor	Sala	LAB
	Variâncias			Médias	
LAB	=		LAB	=	
Refrigerador	=	=	Refrigerador	=	=
F. de vidro	Sala	LAB	F. de vidro	Sala	LAB

Para as garrafas PET âmbar: os resultados obtidos das médias das amostras apresentaram diferença significativa entre os locais.

Para as garrafas PET incolor: os resultados obtidos das médias das amostras apresentaram diferença significativa entre os locais.

Para os frascos de vidro: os resultados obtidos das médias das amostras não apresentaram diferença significativa entre os locais

- Comportamento

De acordo com os gráficos, nos ambientes sala e LAB, a massa específica do álcool aumentou nos recipientes PET âmbar e PET incolor, enquanto que para o frasco de vidro podemos considerar que não houve tendência de alteração. Na figura 55, referente ao refrigerador, houve também uma ligeira tendência de aumento da massa específica para as garrafas PET, enquanto que podemos considerar que não houve tendência de alteração para o frasco de vidro. A massa específica do álcool hidratado combustível está diretamente relacionada com o teor alcoólico. Quanto mais se aumenta a massa específica, maior o teor de água neste álcool, menor o teor alcoólico. O que nos faz deduzir que as garrafas PET estão mais susceptíveis a influência do local (temperatura e umidade) do que o frasco de vidro. Ainda, esta influência é mais acentuada nos locais de maior temperatura e umidade (sala e LAB). Este aumento desta propriedade deve estar relacionado com o provável aumento do teor de água por perda do álcool (mais volátil) por evaporação e/ou absorção de água pelos recipientes. O que nos faz deduzir que o frasco de vidro se apresentou menos permeável, ou seja, apresenta-se com mais barreira, o que condiz com o previsto pela literatura.

A repetitividade, na validação, apresentou uma diferença máxima de $0,0002 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a incerteza da medição é de $0,0006 \text{ g/cm}^3$. Ocorreu um acréscimo de cerca de $0,0015 \text{ g/cm}^3$ na massa específica para as garrafas PET na sala e no LAB, o que corresponderia a um decréscimo de cerca de 0,5% em °INPM. A faixa de especificação do álcool é de 92,6 a 93,8 °INPM. Foram registrados valores de massa específica de $0,8128 \text{ g/cm}^3$, o que equivale a 91,90 °INPM, para as garrafas PET na sala e LAB, ou seja, fora da faixa de especificação. Assim, conclui-se que há um aumento da massa específica com conseqüente redução do teor alcoólico, para as amostras das garrafas PET na sala e no LAB, e que, nestas condições, podem levar uma amostra para fora da especificação.

5.5.2 pH

Nas figuras 53, 54 e 55 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para o pH para a amostra de álcool combustível armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

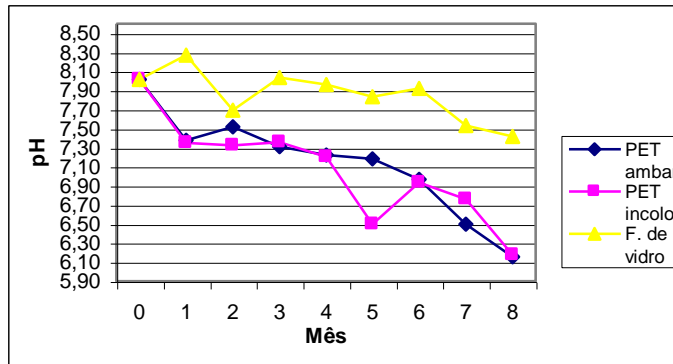


Figura 53 – Acompanhamento do pH do álcool na sala de armazenagem nos oitos meses de estocagem das amostras.

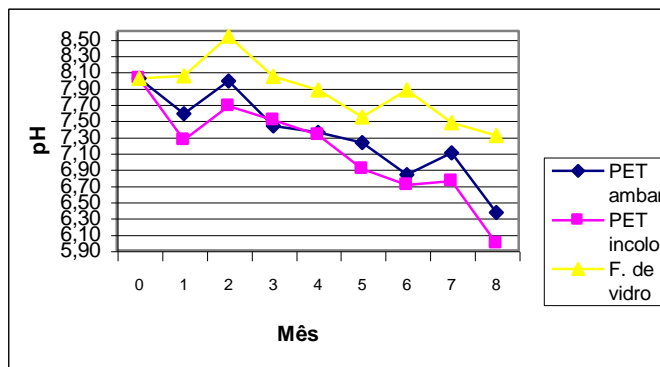


Figura 54 – Acompanhamento do pH do álcool no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

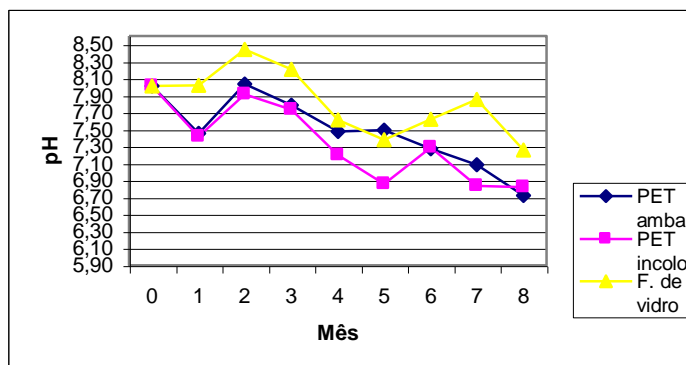


Figura 55 – Acompanhamento do pH do álcool no refrigerador nos oitos meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 15, verificou-se que houve diferença significativa entre os resultados devido ao fator recipiente. A Tabela 58 apresenta os resultados obtidos dos testes t e F referentes ao fator recipiente.

Tabela 58 - Resultados obtidos dos testes t e F do pH do álcool referente ao fator recipiente.

Variâncias			Médias		
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	-	-	F. de vidro	-	-
Sala	PET ambar	PET incolor	Sala	PET ambar	PET incolor

Variâncias			Médias		
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	=	=
LAB	PET ambar	PET incolor	LAB	PET ambar	PET incolor

Variâncias			Médias		
PET. incolor	=		PET incolor	=	
F. de vidro	=	=	F. de vidro	-	-
Refrig.	PET ambar	PET incolor	Refrig.	PET ambar	PET incolor

Na sala: apenas especificamente entre os resultados obtidos das variâncias e das médias dos PETs, não ocorreu diferença significativa, respectivamente.

No laboratório: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto que os resultados obtidos das médias apresentaram diferença significativa entre si.

No refrigerador: os resultados obtidos das variâncias não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto que apenas entre os resultados obtidos das médias dos PETs não ocorreu diferença significativa.

- Comportamento

De acordo com os gráficos de pH, ocorreu uma diminuição desta propriedade nas amostras de todos os recipientes de todos os locais de armazenagem. Nas garrafas PET, na sala e no LAB, o decréscimo foi de cerca de 2 unidades de pH, enquanto que no refrigerador o decréscimo foi de cerca de 1,2 unidades de pH. Para o frasco de vidro foi de cerca de 0,8 da unidade, em ambos locais. A repetitividade obtida na validação era de 0,17 pH, enquanto que a incerteza era de 0,34 pH. Posteriormente, durante o período dos ensaios, com uma nova calibração e troca de padrão, a incerteza da medição caiu para 0,06 pH. A diminuição do pH deve estar relacionada com formação do ácido acético, devido à oxidação do álcool, na presença de oxigênio. Isto nos leva a deduzir que independente da variação de temperatura e umidade dos diferentes locais, esta reação de oxidação

ocorre. Sendo que esta se apresenta mais efetiva nos locais de maior temperatura (sala e LAB), e nas garrafas PET, enquanto que se apresenta menos efetiva no frasco de vidro, o que sugere que este seja menos permeável ao oxigênio.

5.5.3 Condutividade

Nas figuras 56, 57 e 58 são apresentados, em gráficos, os resultados obtidos para a condutividade para a amostra de álcool combustível armazenada na sala, no laboratório e no refrigerador, respectivamente.

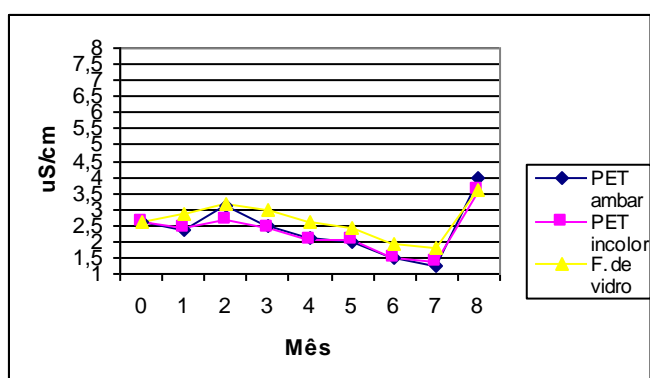


Figura 56 – Acompanhamento da condutividade do álcool na sala de armazenamento nos oitos meses de estocagem das amostras.

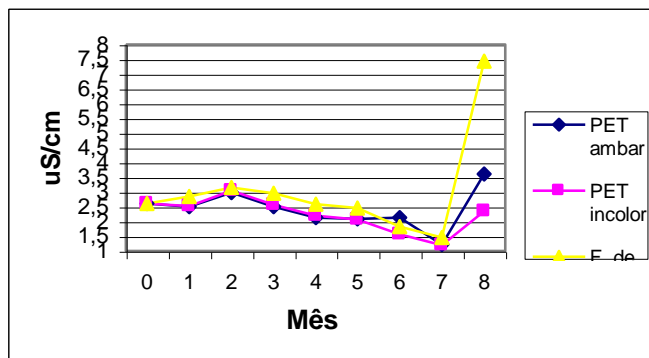


Figura 57 – Acompanhamento da condutividade do álcool no laboratório nos oitos meses de estocagem das amostras.

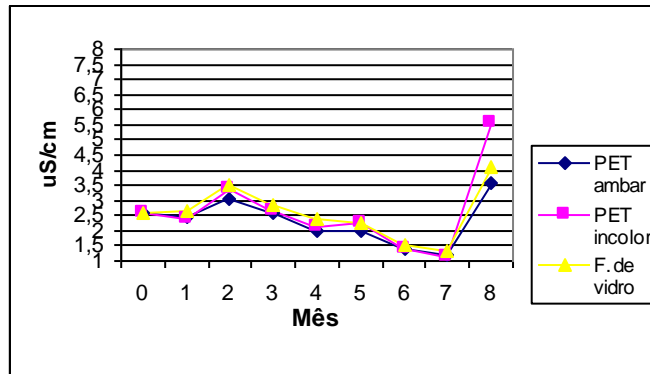


Figura 58 – Acompanhamento da condutividade do álcool no refrigerador nos oito meses de estocagem das amostras.

- Testes estatísticos

De acordo com o teste ANOVA, Anexo D - Tabela 16, verificamos que não houve diferença significativa entre os resultados.

- Comportamento

De acordo com os gráficos, há um comportamento semelhante das amostras em todos os locais. Ocorre um decréscimo da condutividade e, no final, uma subida significativa. A repetitividade obtida na validação é de $0,07\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que a incerteza da medição é de $0,51\mu\text{S}/\text{cm}$. Até o sétimo mês, houve um decréscimo de cerca de $1,50\mu\text{S}/\text{cm}$ nos resultados obtidos, com relação ao valor inicial da condutividade. Já no último mês, um salto de cerca de $3,00\mu\text{S}/\text{cm}$, para a maioria dos pontos, com um acréscimo final de cerca de $1,50\mu\text{S}/\text{cm}$ do ponto inicial. Como observação, houve uma troca do eletrodo do equipamento e, nos últimos meses, do padrão de condutividade. Esta variação do ponto final, poderia colocar uma amostra fora da especificação, se já estivesse com uma condutividade próxima do limite máximo permitido que é de $5\mu\text{S}/\text{cm}$.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos e expostos nos diversos gráficos, considerando os aspectos avaliados de tempo, umidade, temperatura e tipo de embalagens, pode-se inferir que:

PARA A GASOLINA

a) Destilação – não houve nenhuma tendência de alteração significativa em decorrência da variação dos aspectos citados.

b) Massa específica – verificou-se uma pequena tendência de aumento deste parâmetro para as amostras nas garrafas PET nos locais mais quentes e úmidos, na sala e no LAB, o que pode ser explicado por uma maior permeabilidade deste com relação ao vidro, possibilitando uma pequena perda de leves ou uma absorção de água. Observou-se uma tendência, menor ainda, na diminuição desta propriedade nas amostras no refrigerador, para ambos os recipientes. Contudo, estas tendências de variações não teriam um impacto significativo com relação a especificação.

c) Benzeno – ao visualizar os resultados, observa-se um aumento no teor de benzeno independente do recipiente e do local de armazenagem. Para amostras típicas, onde o teor de benzeno gira em torno de 0,4%, este aumento não comprometeria a amostra quanto à especificação. Contudo, para amostras já com um alto índice de benzeno, este comportamento poderia levar a uma não conformidade. Porém, devido ao problema ocorrido com o equipamento e a perda dos dados de um mês, onde se evidenciaria o crescimento na curva, recomenda-se não inferir um julgamento, abrindo-se um ponto para uma melhor avaliação deste parâmetro.

PARA O ÓLEO DIESEL

a) Destilação – não houve nenhuma tendência de alteração significativa em decorrência da variação dos aspectos citados.

b) Teor de enxofre – apesar de se detectar uma tendência de aumento do teor de enxofre, talvez devido a permeabilidade e perda de leves não sulfurados, não se pode afirmar este aumento, pois esta variação situou-se dentro da faixa de incerteza da medição.

c) Massa específica – ocorreu um pequeno aumento desta propriedade nas amostras da sala e do LAB, os lugares mais quentes e úmidos; enquanto que, nas amostras do refrigerador, este acréscimo foi menor, principalmente para as amostras do frasco de vidro em que a variação se situou na faixa da incerteza da medição. Possivelmente, ocorreu ou uma absorção de água ou uma perda de leves, principalmente nas garrafas PETs o que nos faz inferir que estas sejam mais permeáveis.

d) Ponto de fulgor – não houve alteração significativa com relação ao valor inicial.

PARA O ÁLCOOL

a) Teor alcoólico (massa específica) – verificou-se o aumento da massa específica nas amostras das garrafas PET, na sala e no LAB (mais quentes e úmidos), podendo-se presumir que houve ou por perda do álcool e/ou absorção de água, por permeabilidade, e que comprometeu com a redução do teor alcoólico levando as amostras para fora da especificação.

b) pH – verificou-se uma redução deste parâmetro principalmente nas amostras das garrafas PET, da sala e do LAB. Esta variação comprometeu a conformidade com a especificação do álcool.

c) Condutividade – o comportamento desta propriedade não apresentou uma tendência definida, já que inicialmente, ocorreu um declínio e no último mês um salto para um valor bem maior que o inicial. Notificamos que ocorreram algumas alterações no processo de análise, como mudança de eletrodo e padrão de calibração, no período de realização deste trabalho, inclusive com manutenção corretiva e calibração externa do equipamento no mês de setembro, o que pode ter alterado o comportamento do parâmetro. Assim, não achamos recomendável nenhuma inferência.

De um modo geral, considerando as especificações para monitoramento da qualidade dos combustíveis, podemos concluir que para a gasolina não ocorreram alterações que comprometessem a especificação, ao final dos oito meses, com as variações dos aspectos citados (embalagem, temperatura e umidade). Seria interessante um estudo mais aprimorado do teor de benzeno e de outros componentes leves, usando a cromatografia como método analítico, ou outra metodologia, apesar da composição de leves não estar definida como especificação no programa de monitoramento atual.

Para o óleo diesel, também não se evidenciou nenhuma alteração significativa com as variações de embalagens, locais e as condições climáticas, a não ser, um ligeiro aumento da massa específica para amostras armazenadas em garrafas PETs e em lugar quente e úmido, o que pode comprometer se a amostra estiver próxima do limite de especificação deste parâmetro.

Para o álcool, verificou-se que há um comprometimento com relação à especificação tanto no parâmetro de teor alcoólico como no pH, principalmente, para as garrafas PETs em local quente e úmido. O uso de garrafa de vidro ou a refrigeração amenizariam bastante estes efeitos, contudo não os eliminaria totalmente. Um aspecto importante sobre o uso da garrafa de vidro como recipiente destas amostras é o risco de quebra desta, principalmente com as precárias condições rodoviárias.

A partir dos resultados obtidos com este trabalho, podemos inferir que a utilização das garrafas PETs como embalagem para os combustíveis em monitoramento é bastante plausível e recomendável, por questões de segurança e praticidade, com relação ao frasco de vidro. Contudo, para períodos longos de guarda, como oito meses, estas se mostraram mais permissíveis e até comprometedoras, como para o álcool nos parâmetros de pH e teor alcoólico, principalmente para lugares mais quentes e úmidos.

E, para finalizar, enfatizamos mais uma vez que o aspecto da integridade da amostra se mostra de extrema relevância para que resultados obtidos, através de análises e ensaios, sejam tecnicamente seguros e compatíveis com os objetivos a serem alcançados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFFERNI, Ernesto. **The oxidation of certain unsaturated hydrocarbons by atmospheric oxygen.** Annali di Chimica Applicata (1937), 27 366-72

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP nº 248 de 31 de outubro de 2000.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 311 de 27 de dezembro de 2000.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 274 de 1o de novembro de 2001.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 310 de 27/12/2001.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 309 de 27 de dezembro de 2001.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 130 de 13/08/2002.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 162 de 11/09/2002.** Brasília.

_____. **Portaria de nº 51, de 22 /02/2006.** Brasília.

_____. **Resolução ANP Nº 36 de 06/12/2005.** Brasília.

ANDERSON, K. *et al.* **Speciation of C₆H₆ Isomers by Gas Chromatography-Matrix Isolation Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Mass Spectrometry.** J. Phys. Chem. A, 2004. 108 (16), 3403 -3405.

ANDRADE, P.; Ferreira, L.; Rocha, P. **Considerações sobre incerteza na medição de petróleo e gás.** Revista Analytica. Ano 4 – Nº 23, junho/julho 2006.

American Society for Testing and Materials. **ASTM E 300 – Standard Practice for Sampling Industrial Chemicals,** 2003.

_____. **ASTM D4057 – Standard Practce for manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products,** 2000.

_____. **ASTM D4052 – Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter 1 ,** 2002.

_____. **ASTM D086 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure,** 2005.

___ . **ASTM D4294 – Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**, 2003.

___ . **ASTM D6277 – Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy**, 2001.

AKIN, D.; Li H.; Bashir R. **Real-Time Virus Trapping and Fluorescent Imaging in Microfluidic Devices**. *Nano Letters*, 2004. 4 (2), 257-259.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5992 - Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas com água**. Rio de Janeiro, 1980.

___ . **NBR 13992 – Gasolina Automotiva – Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)**. Rio de Janeiro, 1997.

___ . **NBR 10891 – Álcool Etílico – Determinação do pH**. Rio de Janeiro, 1990.

___ . **NBR 10547 – Álcool Etílico – Determinação da Condutividade Elétrica**. Rio de Janeiro, 1988.

___ . **NBR 13993 – Teor de Hidrocarbonetos no Álcool**. Rio de Janeiro, 2002

BACCAREDDA, M.; Pedrazzini, C. **Catalytic oxidation of alcohols by oxygen in deficient amounts. II. Production of acetaldehyde from ethanol**. Milan: *Chimica e l'Industria* (Milan, Italy). Politec. (1953), 35 7-10.

BARRER, R. M. **Diffusion in Polymers**. New York: edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, 1968. Chapter 6.

BARSHICK, S; Wolf D.; Vass, A. **Differentiation of Microorganisms Based on Pyrolysis-Ion Trap Mass Spectrometry Using Chemical Ionization**. *Anal. Chem*, 1999. 71 (3), 633 -641.

BECKEL, T. **Inspection fixture to the determination of the permeability of sample test specimens for liquid and gaseous media (Machine Translation)**. Ger offen (2002), CODEN: GWXXBX DE 10116032 A1 20021002.

BERTHELOT, M. **Permeability of glass vessels**. *J. Phys. Chem.* 1906. 10(5) 422.

BOENIG, H. V. **Polyolefins: Structure and Properties**. New York: Elsevier, 1966. 74-78 p.

BONDARENKO, A. G.; Mironnova, M. L.; Lelikova, A. I.; Vorob'eva, V. I. **Gas penetrability through glass microporous membranes**. USSR: *Steklo*, 1978. (2), 71-4.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 56, de 21 de março de 2000**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília DF, 22 de março de 2000.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 316, de 27 de dezembro de 2001.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília DF, 28 de dezembro de 2001.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 175, de 03 de junho de 2003.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília DF, 04 de junho de 2003.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília DF, 29 de dezembro de 2001.

CAMPOS, A. C.; Leontsinis, E. **Petróleo & Derivados: Obtenção, Especificações, Requisitos e Desempenhos** – Editora Técnica Ltda, 1990. 59-104 p.

CHEN, Y. ; Pawliszyn, J. **Solid-Phase Microextraction Field Sampler.** Anal. Chem. 2004. 76, 6823-6828 p.

CHO, W. **Bacterial communities of biofilms sampled from seepage groundwater contaminated with petroleum oil.** Journal of Microbiology and Biotechnology, 2005. 15 (5), 952-964 p.

COHEN, W. D. **The light oxidation of alcohols.** III. The photocatalytic influence of some series of ketones on the light oxidation of ethyl alcohol - Proc. Acade. Sci. Amsterdam, 1923. 26 443-455 p.

CRAM, Donald J. **Organic Chemistry.** New York, Second Edition; McGraw-Hill Book Company Inc., 1964. 104, 345 e 544 p.

CRANK, J and; Park, G. S. **Diffusion in Polymers.** New York: edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, 1968. 2 p

CRUMBLING, D. *et al.* **Managing uncertainty in environmental decisions.** Environmental Science and Technology. October 1, 2001. Volume 35, Issue 19. 404 A 409 A p.

DUNKERS, J. P.; Zimba, C. G.; Phelan, F. R.; Parnas, R. S.; Fujimoto, J. **Real structure determination for permeability prediction.** Polymers Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA. Editor(s): Newaz, Golam M.; Gibson, Ronald F. Proceedings of the Japan-U.S. Conference on Composite Materials, 8th, Baltimore, Sept. 24-25, 1998. 115-121 p.

EPA – Environmental Protection Agency - Uniform Federal Policy for Quality Assurance Project Plans: Evaluating, Assessing, and Documenting Environmental Data Collection and Use Programs: Part 1: UFP - QAPP Manual, March 2005.

ESPE, Warner. **The gas permeability of industrial glass.** Strojnoelektrotech. casop. (1958), 9(No. 4), 240-6. From: Referat. Zhur., Khim. 1959, Abstr. N° 12561.

EURACHEM/CITAC. **Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. Second Edition, 2000.

EVANS, William; Day, Jesse E. **Oxidation of ethyl alcohol by means of potassium permanganate**. Journal of the American Chemical Society (1919), 41 267-85.

FOWLER. G. J.; Subramaniam, V. **Studies in intensive bacterial oxidation. I. The oxidation of alcohol to acetic acid**. Journal of the Indian Institute of Science (1923), 6(Part 8), 147-72.

GAZONNI, D. L. **Álcool combustível**. www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm

GEORGE, Philip; Robertson, Alan. **The influence of structure on the oxidation reactivity of hydrocarbons**. Journal of the Institute of Petroleum, 1946. 32 400-7 p.

GIANCIN, J. R.; Miltz, J. **The Packaging Encyclopedia 1983**. Boston: Cahners Publishing Co., 1983. 33-38 p.

HAN, F. ; LILLARD, S. **In-Situ Sampling and Separation of RNA from Individual Mammalian Cells**. Anal. Chem., 2000. 72 (17), 4073 – 4079 p.

HANSEN, O. C. Jr. *et al.*, **Modern Packaging**. February 1963. 121 p.

HOCHLOWSKI, J. *et al.* **Studies of the Relative Stability of TFA Adducts vs Non-TFA Analogues for Combinatorial Chemistry Library Members in DMSO in a Repository Compound Collection**. J. Comb. Chem., 2003. 5 (4), 345 –349 p.

HOLCOMBE, J. **Advances in Atomic Spectroscopy**. J. Am. Chem. Soc., 2000. 122 (20), 5016 –5016 p.

INYANG, Hilary I., **Methods of analysis of contaminant migration in barrier materials**. Environmental science and pollution Control series, 2000. Publisher: Marcel Dekker, Inc., CODEN: EPCSEF Journal, 2000.

JABARIN, Salech. **PET Technology Seminar**. Apostila de treinamento. Salvador-Bahia-Brasil, 11-13/07-2001.

KLOOSTERMAN, A. **Credibility of forensic DNA typing is driven by stringent quality standards**. Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement, 2001. Volume 6, numbers 9-10.

KUMARAN, M. K. **Temperature dependence of water vapor permeability of glass fiber insulation from heat flow meter measurements**. Inst. Res. Construction, N.R. C., Canada, ON, Can. Editor(s): Balakrishnan, A.R.; Srinivasa Murthy, S. Heat Mass Transfer 94, Proc. First ISHMT-ASME Heat Mass Transfer Conf. Twelfth Natl. Heat Mass Transfer Conf., 1994. 645-51 p.

KEM – Kyoto Electronics MFG. CO. LTD. **Density Meter DA-500 Operation Manual**. Japan ,1999.

KOROS, W. J., et. Al., **J. Polym. Phys:** Polym. Phys. Ed., 19, 1981. 1513 p.

LARIVE, C. et al. **Separation and Analysis of Peptides and Proteins**. Anal. Chem., 1999. 71 (12), 389 – 423 p.

LEE, W. M. **Polym. Eng. And Sci.**, 1980. 20, 65 p.

LEEWEN, J. A. V.; Jonker, R.J.; Gill, R. **Octane Number Prediction Based on Gas Chromatographic Analysis with Non-Linear Regression Techniques**. Journal of Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1994, n° 25, 325 - 340 p.

MEDVEDEV, S. S. **Sbornik Trudov Konferentsii Posvyashchennoi Sorokaletiyu Perekisnoi Teorii Bakha-Englera**. Khim, Referat. Zhur,1940. 4, N° 2, 35 p.

MICHAELS, A. S.; **J. App. Phys.** 1964. 35, 3165 p.

MORRISON, Rober T.; Boyd, Robbert N.; **Química Orgânica**. 6ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1978.

CAPRIOLI, Maldì; Caprioli, R; Michelle, L. **Mass Spectrometry for Direct Tissue Analysis: A New Tool for Biomarker Discovery**. J. Proteome Res., 2005. 4 (4), 1138 – 1142 p.

MICHEL, L. R.; Keyes, D. B. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington, D. C., 1942. 34 138-46.

MITCHELL, R. W. **The electrochemical oxidation of toluene**. Transactions of the American Electrochemical Society, 1929. 56 (preprint), 16 p.

PIERRE, G. **Sampling for Analytical Purposes**. England: Wiley, West Sussex, 1998. 28 p.

RANGANATHAN, Sridhar; Easterling, Robert G.; Advani, Suresh G.; Phelan, Frederick R., Jr. **The effect of micro-structure variations on the permeability of preform materials**. Polymers & Polymer Composites. Polymers Division, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, USA.,1998. 6(2), 63-73 p.

RHASA, D.; Zellner R. **Atmospheric oxidation of hydrocarbons Free radical research communications**. Institut fur Physikalische Chemie, Universitat Gottingen, 1987. 3 (1-5), 199-209 p.

ROYALL, P. *et al.* **Identification of Crystalline and Amorphous Regions in Low Molecular Weight Materials Using Microthermal Analysis.** Phys. Chem., 2001. B, 105 (29), 7021 –7026 p.

RUNT, J. and I. R. Harrison. **Methods of Experimental Physics.** New York: edited by R. A. Fava, Academic Press, 1980. Vol. 16B, 287-337 p.

RUTHERFORD, J. A. and N. Brown. **Methods of Experimental Physics.** New York: edited by R. A. Fava, Academic Press, 1980. Vol. 16B, 117-135 p.

SANDOR, Zoltan. **Catalytic oxidation of ethyl alcohol and formation of esters.** Magyar Chemiai Folyoirat, 1932. 38 1-8 p.

SEINFELD, J. H.; Cocker, D.; Griffin, R.; Yu, Jianzhen; Hemming, B.; Flagan, R. **Aerosol formation from atmospheric oxidation of hydrocarbons.** Book of Abstracts, 217th ACS National Meeting, Anaheim, California: Publisher: American Chemical Society, March 21-25, 1999. ENVR-062.

SENAI / CETIND – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial / Centro de Tecnologia Industrial. **Validação de Métodos Analíticos – P016-LAB.** Revisão 4, 1995.

SETTLE, F.; PLEVA, M. **Analytical Chemistry News & Features.** August 1, 1999. 538A-540A p.

SINGH, A.; Forbes, J. F.; Vermeer, P.J, and Woo, S. S. **Model-Based real-Time Optimization of Automotive Gasoline Blending Operations.** Journal of Process Control, volume 10, 2000. 43 p.

SMITH, P. L. **Audit and Assessment of Sampling Systems.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004. Volume 74, Issue 1, 225-230 p.

SM - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th.** NW Washington DC: Edited by American Public Health Association 1015 Fifteenth Street, 1998. 20005-2605.

STEINGISER, S. *et al.* **Encycl. Chem. Technol.** New York: Wiley, 1978. Vol. 3, 480 p.

SPIEGEL, Murray R.; **Probabilidade e Estatística, Coleção Schaum.** Pearson Education do Brasil, 1978.

TEIXEIRA, L. *et al.* **Influence of Cu, Fe, Pb, Zn and Ni on Washed Gum Content in The Brazilian Automotive Gasoline.** Departamento de Engenharia e Arquitetura – Universidade Salvador – UNIFACS, 2005.

VASIN, Yu. P.; Bortnikov, M. M.; Illarionov, I. E.; Vasina, Z. M.; Gorlov, V. V. **Properties of water glass mixtures treated by various processes.** USSR: Chelyab.

Politekh. Inst., Chelyabinsk. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 1972.

VICHIT-VADAKAN, Wilasa; Scherer, George W. **Measuring permeability of rigid materials by a beam-bending method: II**, porous glass. Journal of the American Ceramic Society, 2000. 83(9), 2240-2245 p.

WHEELER, T. S.; Blair, E. W. **Journal of the Society of Chemical Industry**. London, 1922. 41 331-2T

WIEDMANN, L. S. **Brazilian gasoline quality**: Study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005. 16(2), 139-146 p.

WITTKAMP, B. et al. **Determination of Aromatic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Ultraviolet Absorption Spectroscopy**. 2. Application to Fuel Aromatics. Anal. Chem., 1997. 69 (6), 1204 –1210 p.

WOODGET, B. **Teaching Undergraduate Analytical Science**. Analytical Chemistry. July 2003.

WYZGOSKI, M. G.; Jacques, C. H. M. **Stress cracking of plastics by gasoline and gasoline components**. Polymer Engineering and Science, 1977. 17 (12), 854-60 p.

ZANIER, A. **Thermal-oxidative stability of motor gasolines by pressure d.s.c**. Fuel, 1998. 77, 865-870 p.

ZENGHELIS, C. **The Permeability of Glass for Vapors**. Athens. Z. physik. Chem., 1910. 72 425-30 p.

ZIELINSKA, Bárbara, **Analyte losses during storage** J. Comprehensive Analytical Chemistry, 2002. 37 87-96p.

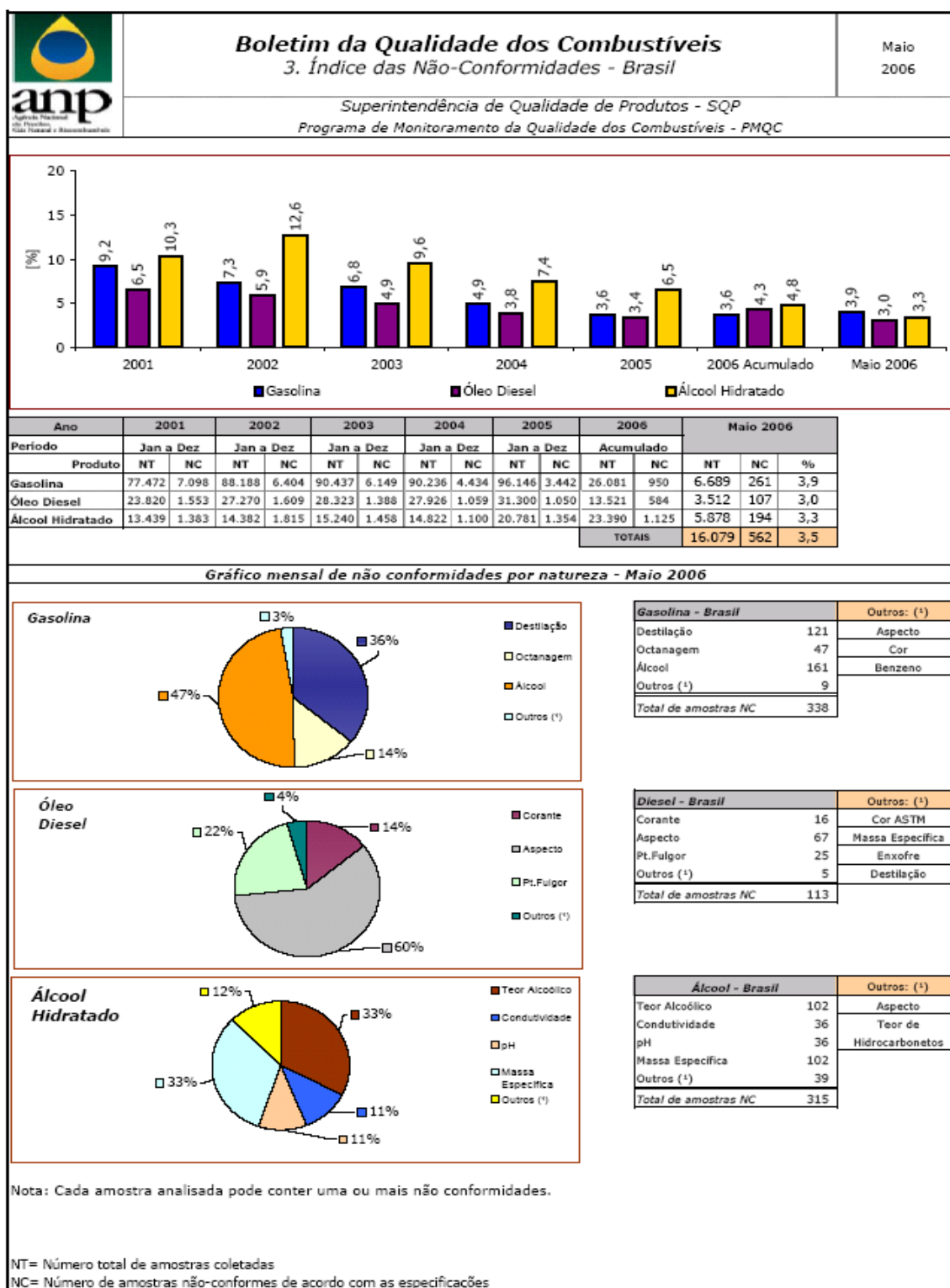
www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm

ANEXO A - Número de postos monitorados e amostras por ano, por cada estado.

Estado	Número de Postos	Instituição	Amostras por ano
AC	92	UNIR	258
AL	285	UFPE	1.920
AM	350	UFAM	1.763
AP	79	UFPA	333
BA	1.200	UNIFACS	5.760
CE	712	UFC	4.080
DF	250	CPT	1.303
ES	530	PUC-RJ	2.880
GO	1.178	CPT	6.137
MA	362	UFMA	2.160
MG ¹	1.800	CETEC	8.640
	1.785	UFMG	8.640
MS	579	UFMS	3.564
MT	796	UFMT	4.884
PA	664	UFPA	2.835
PB	431	UFRN	2.158
PE	874	UFPE	4.560
PI	300	UFPI	1.680
PR	2.469	UFPR	12.240
RJ	1.900	UFRJ	9.360
RN	384	UFRN	1922
RO	337	UNIR	1.986
RR	77	UFAM	481
RS	2.179	UFRGS	11.520
SC	1.503	FURB/IPT	7.200
SE	178	UNIFACS	872
SP	3.527	IPT/SP	17.280
	1.340	UFSCar	6.960
	1.340	UNESP	6.960
	1.670	UNICAMP	8.160
TO	296	CPT	1.200
TOTAL	29.467		149.696

Fonte: www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp

ANEXO B - Gráficos de índices de não conformidades para os combustíveis



Fonte: www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp

ANEXO C - Número de ações de fiscalização efetuadas pela ANP, por ano.

Ações de Fiscalização - Histórico

Ano	Fiscalização	Interdição	Infração	Autuação por Qualidade
1999	7.334	449	2.099	425
2000	12.458	558	4.202	742
2001	15.639	692	5.250	1.216
2002	22.565	1.133	7.214	1.916
2003	26.341	1.310	8.665	1.625
2004	25.061	1.671	7.852	1.294
2005	14.525	637	4.070	1.024
2006*	469	29	101	18
Total Geral	124.392	6.479	39.453	8.260

*Atualizado em 06/02/2006

Fonte: www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp

ANEXO D – Tabelas ANOVA

Tabela 1 - ANOVA dos resultados de PIE da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro
SALA	40,75	40,75	40,75
	40,25	38	42,05
	41	42,3	40,55
	43,2	39,1	42,8
	41,8	38,8	43,25
	43,3	38,8	39,6
	42,3	40,85	44,3
	37,35	40,45	46,05
	40,3	40,35	39,5
LAB	40,75	40,75	40,75
	39,65	38,7	42,9
	40,6	41,7	42,85
	41,65	38,5	43,15
	41,8	41	44,6
	42,7	38,4	41,2
	40,1	40,9	43,3
	36,65	41,1	43
	38,95	40,1	39,2
REFR	40,75	40,75	40,75
	39,25	39,95	42,75
	39,1	39,5	41,45
	40,05	39,35	40,5
	41	41,2	41,55
	41	37,8	39,7
	40,7	39,7	43
	38,6	40,2	43,35
	40,1	40,6	40,6

Anova: fator duplo com repetição						
RESUMO	PET ambar	PET incolor	VIDRO	Total		
SALA						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	370,25	359,4	378,85	1108,5		
Média	41,138889	39,9333333	42,0944444	41,0555556		
Variância	3,3404861	1,81875	4,93652778	3,91833333		
LAB						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	362,85	361,15	380,95	1104,95		
Média	40,316667	40,1277778	42,3277778	40,9240741		
Variância	3,21625	1,60444444	2,67256944	3,33487892		
REFR						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	362,65	359,05	373,65	1095,35		
Média	40,294444	39,8944444	41,5166667	40,5685185		
Variância	0,5059028	0,98840278	1,60625	1,44849003		
Total						
Contagem	27	27	27			
Soma	1095,75	1079,6	1133,45			
Média	40,583333	39,9851852	41,9796296			
Variância	2,3334615	1,36823362	2,9562037			
ANOVA						
Fonte da variação	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Amostra	4,716728	2	2,358364	1,011731	0,368699	3,123907
Colunas	57,7934	2	28,8967	12,3966	2,36E-05	3,123907
Interações	4,411975	4	1,102994	0,473181	0,755249	2,498919
Dentro	167,8333	72	2,331019			
Total	234,7554	80				

Tabela 2 - ANOVA dos resultados de 10% Destilados da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro
SALA	54,15	54,15	54,15
	53,55	54,4	54,65
	53,9	54,4	56,3
	51,7	54	55,35
	53,05	54,15	55,45
	52,8	54,15	56,1
	52,15	51,6	56,35
	52,5	50,9	56,05
	54,7	48,2	47,9
LAB	54,15	54,15	54,15
	53,7	54,35	55
	53,7	54,8	56,25
	53,55	53,9	54,8
	53,15	53,7	54,3
	52,2	53,4	54,45
	53,2	54,85	56,65
	52,2	51,15	55,3
	54,65	50,6	54,55
REFR	54,15	54,15	54,15
	53	52,85	54,65
	53,65	53,3	53,65
	53,7	53,9	55,15
	54,35	53,7	55,25
	52	53,7	54,95
	52,3	53,2	55,8
	53,5	52,9	56,15
	54,2	51,3	54,9

Anova: fator duplo com repetição						
	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total		
RESUMO						
SALA						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	478,5	475,95	492,3	1446,75		
Média	53,16667	52,8833333	54,7	53,5833333		
Variância	0,9725	4,771875	7,074375	4,60557692		
LAB						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	480,5	480,9	495,45	1456,85		
Média	53,38889	53,4333333	55,05	53,9574074		
Variância	0,663611	2,345	0,76375	1,78090456		
REFR						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	480,85	479	494,65	1451		
Média	53,42778	53,2222222	54,9611111	53,7407407		
Variância	0,698819	0,71506944	0,58923611	1,50481481		
Total						
Contagem	27	27	27			
Soma	1439,85	1435,85	1482,4			
Média	53,32778	53,1796296	54,9037037			
Variância	0,732179	2,46312678	2,61594729			
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	2,069074	2	1,034537	0,500738	0,608178	3,123907
Colunas	49,3013	2	24,65065	11,93143	3,35E-05	3,123907
Interações	0,26963	4	0,067407	0,032627	0,99791	2,498919
Dentro	148,7539	72	2,066026			
Total	200,3939	80				

Tabela 4 - ANOVA dos resultados de 90% Destilados da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																																																																																																																																											
SALA	167,65	167,65	167,65	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET -INCOLOR</th> <th>VIDRO</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">SALA</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1510,75</td> <td>1516,65</td> <td>1509,55</td> <td>4536,95</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>167,86111</td> <td>168,51667</td> <td>167,72778</td> <td>168,0351852</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,1629861</td> <td>0,478125</td> <td>0,4106944</td> <td>0,447079772</td> </tr> <tr> <td colspan="5">LAB</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1505,05</td> <td>1511</td> <td>1511,25</td> <td>4527,3</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>167,22778</td> <td>167,88889</td> <td>167,91667</td> <td>167,6777778</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,5500694</td> <td>0,9704861</td> <td>0,64375</td> <td>0,771217949</td> </tr> <tr> <td colspan="5">REFR</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1506,3</td> <td>1504,4</td> <td>1507,35</td> <td>4518,05</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>167,36667</td> <td>167,15556</td> <td>167,48333</td> <td>167,3351852</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,434375</td> <td>1,1265278</td> <td>1,165</td> <td>0,857849003</td> </tr> <tr> <td colspan="5">Total</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>27</td> <td>27</td> <td>27</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>4522,1</td> <td>4532,05</td> <td>4528,15</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>167,48519</td> <td>167,8537</td> <td>167,70926</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,4297721</td> <td>1,1136396</td> <td>0,715584</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="5">ANOVA</td> </tr> <tr> <td>Fonte da variação</td> <td>SQ</td> <td>gl</td> <td>MQ</td> <td>F</td> <td>valor-P</td> <td>F crítico</td> </tr> <tr> <td>Amostra</td> <td>6,6159877</td> <td>2</td> <td>3,3079938</td> <td>5,010413136</td> <td>0,009177</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,8619136</td> <td>2</td> <td>0,9309568</td> <td>1,410062526</td> <td>0,2507878</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,5817901</td> <td>4</td> <td>1,1454475</td> <td>1,734938351</td> <td>0,1516771</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>47,536111</td> <td>72</td> <td>0,6602238</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>60,595802</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	1510,75	1516,65	1509,55	4536,95	Média	167,86111	168,51667	167,72778	168,0351852	Variância	0,1629861	0,478125	0,4106944	0,447079772	LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	1505,05	1511	1511,25	4527,3	Média	167,22778	167,88889	167,91667	167,6777778	Variância	0,5500694	0,9704861	0,64375	0,771217949	REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	1506,3	1504,4	1507,35	4518,05	Média	167,36667	167,15556	167,48333	167,3351852	Variância	0,434375	1,1265278	1,165	0,857849003	Total					Contagem	27	27	27		Soma	4522,1	4532,05	4528,15		Média	167,48519	167,8537	167,70926		Variância	0,4297721	1,1136396	0,715584		ANOVA					Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	6,6159877	2	3,3079938	5,010413136	0,009177	3,1239074	Colunas	1,8619136	2	0,9309568	1,410062526	0,2507878	3,1239074	Interações	4,5817901	4	1,1454475	1,734938351	0,1516771	2,4989186	Dentro	47,536111	72	0,6602238				Total	60,595802	80				
	RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR					VIDRO	Total																																																																																																																																																						
	SALA																																																																																																																																																														
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																																																																						
	Soma	1510,75	1516,65					1509,55	4536,95																																																																																																																																																						
	Média	167,86111	168,51667					167,72778	168,0351852																																																																																																																																																						
	Variância	0,1629861	0,478125					0,4106944	0,447079772																																																																																																																																																						
	LAB																																																																																																																																																														
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																																																																						
Soma	1505,05	1511	1511,25	4527,3																																																																																																																																																											
Média	167,22778	167,88889	167,91667	167,6777778																																																																																																																																																											
Variância	0,5500694	0,9704861	0,64375	0,771217949																																																																																																																																																											
REFR																																																																																																																																																															
Contagem	9	9	9	27																																																																																																																																																											
Soma	1506,3	1504,4	1507,35	4518,05																																																																																																																																																											
Média	167,36667	167,15556	167,48333	167,3351852																																																																																																																																																											
Variância	0,434375	1,1265278	1,165	0,857849003																																																																																																																																																											
Total																																																																																																																																																															
Contagem	27	27	27																																																																																																																																																												
Soma	4522,1	4532,05	4528,15																																																																																																																																																												
Média	167,48519	167,8537	167,70926																																																																																																																																																												
Variância	0,4297721	1,1136396	0,715584																																																																																																																																																												
ANOVA																																																																																																																																																															
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																																																																									
Amostra	6,6159877	2	3,3079938	5,010413136	0,009177	3,1239074																																																																																																																																																									
Colunas	1,8619136	2	0,9309568	1,410062526	0,2507878	3,1239074																																																																																																																																																									
Interações	4,5817901	4	1,1454475	1,734938351	0,1516771	2,4989186																																																																																																																																																									
Dentro	47,536111	72	0,6602238																																																																																																																																																												
Total	60,595802	80																																																																																																																																																													
LAB	167,65	167,65	167,65																																																																																																																																																												
	167,3	167,8	167,55																																																																																																																																																												
	166	168,5	167,55																																																																																																																																																												
	168,5	168,6	168,25																																																																																																																																																												
	167,9	167,8	169,8																																																																																																																																																												
	167,2	165,45	167,65																																																																																																																																																												
	166,5	168,2	168,1																																																																																																																																																												
	166,95	168,4	166,9																																																																																																																																																												
	167,05	168,6	167,8																																																																																																																																																												
REFR	167,65	167,65	167,65																																																																																																																																																												
	167,6	168	168,05																																																																																																																																																												
	167,65	165,25	165,55																																																																																																																																																												
	167,9	167,95	169,35																																																																																																																																																												
	167,9	166,3	167,3																																																																																																																																																												
	167,5	166,35	166,3																																																																																																																																																												
	165,8	166,6	167,85																																																																																																																																																												
	166,9	167,9	167,4																																																																																																																																																												
	167,4	168,4	167,9																																																																																																																																																												

Tabela 5 - ANOVA dos resultados de PFE da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro
SALA	209,05	209,05	209,05
	207,7	208,95	208,5
	208,4	212,85	207,9
	207,7	207,7	207,45
	207,5	206,4	206,1
	207,25	206,35	208,4
	206,7	207,75	208,05
	204,55	208,35	205,65
	208,7	209,95	208,4
LAB	209,05	209,05	209,05
	208,6	209,3	207,6
	207,9	211,4	205,9
	207,8	207,1	209,2
	207,6	208,7	210,6
	206,55	207	207,85
	206,8	208,35	208,65
	205,45	208,1	205,5
	206,65	208,15	206,85
REFR	209,05	209,05	209,05
	208,25	209,3	207,65
	209,6	212,95	209,9
	207,7	207,1	210,4
	206,9	207,7	204,4
	207,2	206,9	208,65
	208,7	207,3	210,25
	204,6	208,6	206,05
	208,6	210	207,4

Anova: fator duplo com repetição						
RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Total		
SALA						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	1867,55	1877,35	1869,5	5614,4		
Média	207,5056	208,594444	207,722222	207,940741		
Variância	1,767153	3,96340278	1,30319444	2,39423789		
LAB						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	1866,4	1877,15	1871,2	5614,75		
Média	207,3778	208,572222	207,911111	207,953704		
Variância	1,256944	1,73256944	2,72736111	2,00690883		
REFR						
Contagem	9	9	9	27		
Soma	1870,6	1878,9	1873,75	5628,65		
Média	207,8444	208,766667	208,194444	208,468519		
Variância	2,232153	3,620625	4,10777778	2,77099003		
Total						
Contagem	27	27	27			
Soma	5604,55	5633,4	5614,45			
Média	207,5759	208,644444	207,942593			
Variância	1,657571	2,87448718	2,54321225			
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	1,860432	2	0,930216	0,368626564	0,692981	3,123907
Colunas	15,91895	2	7,959475	3,154185561	0,048627	3,123907
Interações	0,40716	4	0,10179	0,04033745	0,996839	2,498919
Dentro	181,6894	72	2,523465			
Total	199,876	80				

Tabela 6 - ANOVA dos resultados de resíduo da destilação da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																																																																																												
SALA	1,2	1,2	1,2	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET -INCOLOR</th> <th>VIDRO</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">SALA</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>10,3</td> <td>10,4</td> <td>10,45</td> <td>31,15</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>1,144444</td> <td>1,15555556</td> <td>1,16111111</td> <td>1,1537037</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,017778</td> <td>0,04027778</td> <td>0,01173611</td> <td>0,02152422</td> </tr> <tr> <td colspan="5">LAB</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>9,75</td> <td>10,2</td> <td>10,3</td> <td>30,25</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>1,083333</td> <td>1,13333333</td> <td>1,14444444</td> <td>1,12037037</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,015</td> <td>0,015625</td> <td>0,01527778</td> <td>0,01485755</td> </tr> <tr> <td colspan="5">REFR</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>10,1</td> <td>9,8</td> <td>10,15</td> <td>30,2</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>1,122222</td> <td>1,08888889</td> <td>1,12777778</td> <td>1,11851852</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,012569</td> <td>0,02173611</td> <td>0,01506944</td> <td>0,01618234</td> </tr> <tr> <td colspan="5">Total</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>27</td> <td>27</td> <td>27</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>30,15</td> <td>30,4</td> <td>30,9</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>1,116667</td> <td>1,12592593</td> <td>1,14444444</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>0,014615</td> <td>0,02468661</td> <td>0,01314103</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	10,3	10,4	10,45	31,15	Média	1,144444	1,15555556	1,16111111	1,1537037	Variância	0,017778	0,04027778	0,01173611	0,02152422	LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	9,75	10,2	10,3	30,25	Média	1,083333	1,13333333	1,14444444	1,12037037	Variância	0,015	0,015625	0,01527778	0,01485755	REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	10,1	9,8	10,15	30,2	Média	1,122222	1,08888889	1,12777778	1,11851852	Variância	0,012569	0,02173611	0,01506944	0,01618234	Total					Contagem	27	27	27		Soma	30,15	30,4	30,9		Média	1,116667	1,12592593	1,14444444		Variância	0,014615	0,02468661	0,01314103	
	RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR					VIDRO	Total																																																																																																							
	SALA																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
	Soma	10,3	10,4					10,45	31,15																																																																																																							
	Média	1,144444	1,15555556					1,16111111	1,1537037																																																																																																							
	Variância	0,017778	0,04027778					0,01173611	0,02152422																																																																																																							
	LAB																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
Soma	9,75	10,2	10,3	30,25																																																																																																												
Média	1,083333	1,13333333	1,14444444	1,12037037																																																																																																												
Variância	0,015	0,015625	0,01527778	0,01485755																																																																																																												
REFR																																																																																																																
Contagem	9	9	9	27																																																																																																												
Soma	10,1	9,8	10,15	30,2																																																																																																												
Média	1,122222	1,08888889	1,12777778	1,11851852																																																																																																												
Variância	0,012569	0,02173611	0,01506944	0,01618234																																																																																																												
Total																																																																																																																
Contagem	27	27	27																																																																																																													
Soma	30,15	30,4	30,9																																																																																																													
Média	1,116667	1,12592593	1,14444444																																																																																																													
Variância	0,014615	0,02468661	0,01314103																																																																																																													
LAB	1,2	1,2	1,2	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																			
	ANOVA	SQ	gl					MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																					
	Amostra	0,023889	2					0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																					
	Colunas	0,010556	2					0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																					
	Interações	0,015556	4					0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																					
	Dentro	1,318889	72					0,018318																																																																																																								
	Total	1,368889	80																																																																																																													
	REFR	1,2	1,2					1,2	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																														
		ANOVA	SQ					gl					MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																
Amostra		0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																									
Colunas		0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																									
Interações		0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																									
Dentro		1,318889	72	0,018318																																																																																																												
Total		1,368889	80																																																																																																													
1,15		1,1	1,2	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA					SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																															
ANOVA		SQ	gl					MQ					F	valor-P	F crítico																																																																																																	
Amostra	0,023889	2	0,011944					0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																						
Colunas	0,010556	2	0,005278					0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																						
Interações	0,015556	4	0,003889					0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																						
Dentro	1,318889	72	0,018318																																																																																																													
Total	1,368889	80																																																																																																														
1,05	0,95	1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																			
ANOVA	SQ	gl						MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																					
Amostra	0,023889	2					0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																						
Colunas	0,010556	2					0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																						
Interações	0,015556	4					0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																						
Dentro	1,318889	72					0,018318																																																																																																									
Total	1,368889	80																																																																																																														
1,2	1,3	1,25					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																										
Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																										
Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																										
Dentro	1,318889	72	0,018318																																																																																																													
Total	1,368889	80																																																																																																														
1,3	1	1,3	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2					0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																						
Colunas	0,010556	2					0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																						
Interações	0,015556	4					0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																						
Dentro	1,318889	72					0,018318																																																																																																									
Total	1,368889	80																																																																																																														
1	1	1					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																										
Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																										
Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																										
Dentro	1,318889	72	0,018318																																																																																																													
Total	1,368889	80																																																																																																														
1	0,9	0,95	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2					0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																						
Colunas	0,010556	2					0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																						
Interações	0,015556	4					0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																						
Dentro	1,318889	72					0,018318																																																																																																									
Total	1,368889	80																																																																																																														
1,2	1,1	1,1					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																										
Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																										
Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																										
Dentro	1,318889	72	0,018318																																																																																																													
Total	1,368889	80																																																																																																														
1,0	1,3	1,15	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>0,023889</td> <td>2</td> <td>0,011944</td> <td>0,652064</td> <td>0,524018</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>0,010556</td> <td>2</td> <td>0,005278</td> <td>0,288121</td> <td>0,750531</td> <td>3,123907</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>0,015556</td> <td>4</td> <td>0,003889</td> <td>0,2123</td> <td>0,930806</td> <td>2,498919</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1,318889</td> <td>72</td> <td>0,018318</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1,368889</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	0,023889	2	0,011944	0,652064	0,524018	3,123907	Colunas	0,010556	2	0,005278	0,288121	0,750531	3,123907	Interações	0,015556	4	0,003889	0,2123	0,930806	2,498919	Dentro	1,318889	72	0,018318				Total	1,368889	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	0,023889	2					0,011944	0,652064	0,524018	3,123907																																																																																																						
Colunas	0,010556	2					0,005278	0,288121	0,750531	3,123907																																																																																																						
Interações	0,015556	4					0,003889	0,2123	0,930806	2,498919																																																																																																						
Dentro	1,318889	72					0,018318																																																																																																									
Total	1,368889	80																																																																																																														

Tabela 7 - ANOVA dos resultados de massa específica da gasolina

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																																																																																												
SALA	0,7568	0,7568	0,7568	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET -INCOLOR</th> <th>VIDRO</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">SALA</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>6,82225</td> <td>6,82315</td> <td>6,8089</td> <td>20,4543</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,758028</td> <td>0,758128</td> <td>0,756544</td> <td>0,757567</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>9,34E-07</td> <td>7,55E-07</td> <td>1,2E-07</td> <td>1,1E-06</td> </tr> <tr> <td colspan="5">LAB</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>6,8175</td> <td>6,8194</td> <td>6,8082</td> <td>20,4451</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,7575</td> <td>0,757711</td> <td>0,756467</td> <td>0,757226</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>5,97E-07</td> <td>5,57E-07</td> <td>1,8E-07</td> <td>7,17E-07</td> </tr> <tr> <td colspan="5">REFR</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>6,80625</td> <td>6,8062</td> <td>6,8026</td> <td>20,41505</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,75625</td> <td>0,756244</td> <td>0,755844</td> <td>0,756113</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>3,02E-07</td> <td>1,65E-07</td> <td>1,6E-07</td> <td>2,3E-07</td> </tr> <tr> <td colspan="5">Total</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>27</td> <td>27</td> <td>27</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>20,446</td> <td>20,44875</td> <td>20,4197</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,757259</td> <td>0,757361</td> <td>0,756285</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>1,14E-06</td> <td>1,13E-06</td> <td>2,44E-07</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	6,82225	6,82315	6,8089	20,4543	Média	0,758028	0,758128	0,756544	0,757567	Variância	9,34E-07	7,55E-07	1,2E-07	1,1E-06	LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	6,8175	6,8194	6,8082	20,4451	Média	0,7575	0,757711	0,756467	0,757226	Variância	5,97E-07	5,57E-07	1,8E-07	7,17E-07	REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	6,80625	6,8062	6,8026	20,41505	Média	0,75625	0,756244	0,755844	0,756113	Variância	3,02E-07	1,65E-07	1,6E-07	2,3E-07	Total					Contagem	27	27	27		Soma	20,446	20,44875	20,4197		Média	0,757259	0,757361	0,756285		Variância	1,14E-06	1,13E-06	2,44E-07	
	RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR					VIDRO	Total																																																																																																							
	SALA																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
	Soma	6,82225	6,82315					6,8089	20,4543																																																																																																							
	Média	0,758028	0,758128					0,756544	0,757567																																																																																																							
	Variância	9,34E-07	7,55E-07					1,2E-07	1,1E-06																																																																																																							
	LAB																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
Soma	6,8175	6,8194	6,8082	20,4451																																																																																																												
Média	0,7575	0,757711	0,756467	0,757226																																																																																																												
Variância	5,97E-07	5,57E-07	1,8E-07	7,17E-07																																																																																																												
REFR																																																																																																																
Contagem	9	9	9	27																																																																																																												
Soma	6,80625	6,8062	6,8026	20,41505																																																																																																												
Média	0,75625	0,756244	0,755844	0,756113																																																																																																												
Variância	3,02E-07	1,65E-07	1,6E-07	2,3E-07																																																																																																												
Total																																																																																																																
Contagem	27	27	27																																																																																																													
Soma	20,446	20,44875	20,4197																																																																																																													
Média	0,757259	0,757361	0,756285																																																																																																													
Variância	1,14E-06	1,13E-06	2,44E-07																																																																																																													
LAB	0,7568	0,7568	0,7568																																																																																																													
	0,7568	0,7572	0,7561																																																																																																													
	0,75695	0,75815	0,7564																																																																																																													
	0,7569	0,7578	0,7566																																																																																																													
	0,7571	0,7572	0,7563																																																																																																													
	0,7579	0,75685	0,7561																																																																																																													
	0,7577	0,7581	0,7564																																																																																																													
	0,75875	0,7583	0,7561																																																																																																													
	0,7586	0,759	0,7574																																																																																																													
REFR	0,7568	0,7568	0,7568																																																																																																													
	0,7563	0,7563	0,756																																																																																																													
	0,7572	0,7568	0,7558																																																																																																													
	0,7564	0,7565	0,7559																																																																																																													
	0,7558	0,7559	0,7558																																																																																																													
	0,7558	0,75595	0,7557																																																																																																													
	0,75565	0,7559	0,7556																																																																																																													
	0,7566	0,7557	0,7554																																																																																																													
	0,7557	0,75635	0,7556																																																																																																													
ANOVA				SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																							
Fonte da variação																																																																																																																
Amostra				3,12E-05	2	1,56E-05	37,25413	7,82E-12	3,123907449																																																																																																							
Colunas				1,91E-05	2	9,53E-06	22,73902	2,22E-08	3,123907449																																																																																																							
Interações				4,06E-06	4	1,01E-06	2,421064	0,056058	2,498918583																																																																																																							
Dentro				3,02E-05	72	4,19E-07																																																																																																										
Total				8,45E-05	80																																																																																																											

Tabela 8 - ANOVA dos resultados de PIE do óleo diesel

	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Anova: fator duplo com repetição																																													
SALA	166,85	166,85	166,85	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET -INCOLOR</th> <th>VIDRO</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SALA</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1501</td> <td>1502,9</td> <td>1519,6</td> <td>4523,5</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>166,77778</td> <td>166,98889</td> <td>168,84444</td> <td>167,53704</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>22,368819</td> <td>15,933611</td> <td>28,792778</td> <td>21,539922</td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	1501	1502,9	1519,6	4523,5	Média	166,77778	166,98889	168,84444	167,53704	Variância	22,368819	15,933611	28,792778	21,539922												
	RESUMO	PET ambar	PET -INCOLOR					VIDRO	Total																																								
	SALA																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	1501	1502,9					1519,6	4523,5																																								
	Média	166,77778	166,98889					168,84444	167,53704																																								
	Variância	22,368819	15,933611					28,792778	21,539922																																								
	164,5	167,85	172,5																																														
	173,5	170	173																																														
173,5	169,55	173,25																																															
169	169,4	167,75																																															
164,25	157,3	166,5																																															
165,4	168,2	157																																															
158,5	164,65	174,25																																															
165,5	169,1	168,5																																															
LAB	166,85	166,85	166,85	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LAB</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1504,35</td> <td>1509,2</td> <td>1515,45</td> <td>4529</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>167,15</td> <td>167,68889</td> <td>168,38333</td> <td>167,74074</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>41,1375</td> <td>9,8592361</td> <td>12,760625</td> <td>19,882315</td> </tr> </tbody> </table>				LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	1504,35	1509,2	1515,45	4529	Média	167,15	167,68889	168,38333	167,74074	Variância	41,1375	9,8592361	12,760625	19,882315																	
	LAB																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	1504,35	1509,2					1515,45	4529																																								
	Média	167,15	167,68889					168,38333	167,74074																																								
	Variância	41,1375	9,8592361					12,760625	19,882315																																								
	167,7	164,9	165																																														
	170,75	174,5	171,5																																														
	172,75	168,2	175,25																																														
171,8	167,8	165,75																																															
171	167,9	171,25																																															
160,75	165,1	165,35																																															
153	164,15	168,75																																															
169,75	169,8	165,75																																															
REFR	166,85	166,85	166,85	<table border="1"> <thead> <tr> <th>REFR</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>1531,6</td> <td>1512,55</td> <td>1513,55</td> <td>4557,7</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>170,17778</td> <td>168,06111</td> <td>168,17222</td> <td>168,8037</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>19,043194</td> <td>12,851111</td> <td>17,093194</td> <td>16,055563</td> </tr> </tbody> </table>				REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	1531,6	1512,55	1513,55	4557,7	Média	170,17778	168,06111	168,17222	168,8037	Variância	19,043194	12,851111	17,093194	16,055563																	
	REFR																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	1531,6	1512,55					1513,55	4557,7																																								
	Média	170,17778	168,06111					168,17222	168,8037																																								
	Variância	19,043194	12,851111					17,093194	16,055563																																								
	169,4	167,75	167,95																																														
	176,25	171,5	172,75																																														
	175	171	173,5																																														
175,5	169,7	169,75																																															
168	159,45	161,25																																															
163,75	167,5	163																																															
168,35	169,55	171																																															
168,5	169,25	167,5																																															
ANOVA				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fonte da variação</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>24,982469</td> <td>2</td> <td>12,491235</td> <td>0,6251171</td> <td>0,538078</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>10,624877</td> <td>2</td> <td>5,3124383</td> <td>0,2658581</td> <td>0,7672971</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>45,077346</td> <td>4</td> <td>11,269336</td> <td>0,5639679</td> <td>0,6895554</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1438,7206</td> <td>72</td> <td>19,98223</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1519,4052</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	24,982469	2	12,491235	0,6251171	0,538078	3,1239074	Colunas	10,624877	2	5,3124383	0,2658581	0,7672971	3,1239074	Interações	45,077346	4	11,269336	0,5639679	0,6895554	2,4989186	Dentro	1438,7206	72	19,98223				Total	1519,4052	80				
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																											
Amostra	24,982469	2	12,491235	0,6251171	0,538078	3,1239074																																											
Colunas	10,624877	2	5,3124383	0,2658581	0,7672971	3,1239074																																											
Interações	45,077346	4	11,269336	0,5639679	0,6895554	2,4989186																																											
Dentro	1438,7206	72	19,98223																																														
Total	1519,4052	80																																															

Tabela 9 - ANOVA dos resultados de 50% destilados do óleo diesel

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																													
SALA	283	283	283	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET incolor</th> <th>Vidro</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SALA</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>2541,8</td> <td>2538,5</td> <td>2548,3</td> <td>7628,6</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>282,42222</td> <td>282,05556</td> <td>283,14444</td> <td>282,54074</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>3,2381944</td> <td>1,6321528</td> <td>0,7702778</td> <td>1,948084</td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	2541,8	2538,5	2548,3	7628,6	Média	282,42222	282,05556	283,14444	282,54074	Variância	3,2381944	1,6321528	0,7702778	1,948084												
	RESUMO	PET ambar	PET incolor					Vidro	Total																																								
	SALA																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	2541,8	2538,5					2548,3	7628,6																																								
	Média	282,42222	282,05556					283,14444	282,54074																																								
	Variância	3,2381944	1,6321528					0,7702778	1,948084																																								
	284,5	281,15	281,7																																														
	282,55	281,75	282,25																																														
282,5	281,95	283,85																																															
279,25	279,7	284,25																																															
284	283,15	282,5																																															
282,6	283,4	283,75																																															
279,75	281,05	284																																															
283,65	283,35	283																																															
LAB	283	283	283	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LAB</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>2545,65</td> <td>2544,55</td> <td>2552,65</td> <td>7642,85</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>282,85</td> <td>282,72778</td> <td>283,62778</td> <td>283,06852</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>3,15</td> <td>1,2388194</td> <td>1,9156944</td> <td>2,1048362</td> </tr> </tbody> </table>				LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	2545,65	2544,55	2552,65	7642,85	Média	282,85	282,72778	283,62778	283,06852	Variância	3,15	1,2388194	1,9156944	2,1048362																	
	LAB																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	2545,65	2544,55					2552,65	7642,85																																								
	Média	282,85	282,72778					283,62778	283,06852																																								
	Variância	3,15	1,2388194					1,9156944	2,1048362																																								
	284,05	282,8	284																																														
	284,25	283	282,5																																														
	283	281,85	284,25																																														
283,4	280,65	285,5																																															
282,75	284,3	285,25																																															
281,75	282,95	282,65																																															
278,75	282	281,25																																															
284,7	284	284,25																																															
REFR	283	283	283	<table border="1"> <thead> <tr> <th>REFR</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>2543,4</td> <td>2543,85</td> <td>2547,35</td> <td>7634,6</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>282,6</td> <td>282,65</td> <td>283,03889</td> <td>282,76296</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>2,020625</td> <td>0,648125</td> <td>0,2229861</td> <td>0,9297293</td> </tr> </tbody> </table>				REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	2543,4	2543,85	2547,35	7634,6	Média	282,6	282,65	283,03889	282,76296	Variância	2,020625	0,648125	0,2229861	0,9297293																	
	REFR																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	2543,4	2543,85					2547,35	7634,6																																								
	Média	282,6	282,65					283,03889	282,76296																																								
	Variância	2,020625	0,648125					0,2229861	0,9297293																																								
	282,2	283,55	283,6																																														
	283,75	281,75	283																																														
	280,25	282,2	283,75																																														
283,5	283,2	282,75																																															
284,5	283,4	282,75																																															
280,5	281,5	283,5																																															
282,7	281,9	282,5																																															
283	283,35	282,5																																															
ANOVA				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fonte da variação</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>3,7916667</td> <td>2</td> <td>1,8958333</td> <td>1,1500063</td> <td>0,3223814</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>9,6057407</td> <td>2</td> <td>4,8028704</td> <td>2,9134055</td> <td>0,060718</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>1,2481481</td> <td>4</td> <td>0,312037</td> <td>0,1892806</td> <td>0,9432669</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>118,695</td> <td>72</td> <td>1,6485417</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>133,34056</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	3,7916667	2	1,8958333	1,1500063	0,3223814	3,1239074	Colunas	9,6057407	2	4,8028704	2,9134055	0,060718	3,1239074	Interações	1,2481481	4	0,312037	0,1892806	0,9432669	2,4989186	Dentro	118,695	72	1,6485417				Total	133,34056	80				
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																											
Amostra	3,7916667	2	1,8958333	1,1500063	0,3223814	3,1239074																																											
Colunas	9,6057407	2	4,8028704	2,9134055	0,060718	3,1239074																																											
Interações	1,2481481	4	0,312037	0,1892806	0,9432669	2,4989186																																											
Dentro	118,695	72	1,6485417																																														
Total	133,34056	80																																															

Tabela 10 - ANOVA dos resultados de 85% destilados do óleo diesel

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																	
SALA	351,3	351,3	351,3	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET incolor</th> <th>Vidro</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SALA</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3161,25</td> <td>3143,75</td> <td>3153,5</td> <td>9458,5</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>351,25</td> <td>349,30556</td> <td>350,38889</td> <td>350,31481</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>8,135625</td> <td>31,874653</td> <td>1,5398611</td> <td>13,441887</td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	3161,25	3143,75	3153,5	9458,5	Média	351,25	349,30556	350,38889	350,31481	Variância	8,135625	31,874653	1,5398611	13,441887
	RESUMO	PET ambar	PET incolor					Vidro	Total																												
	SALA																																				
	Contagem	9	9					9	27																												
	Soma	3161,25	3143,75					3153,5	9458,5																												
	Média	351,25	349,30556					350,38889	350,31481																												
	Variância	8,135625	31,874653					1,5398611	13,441887																												
	355	354,2	348,2																																		
	350,35	347,5	349																																		
352,75	349,7	351,25																																			
347,35	335,55	350,75																																			
351,25	351,35	350,5																																			
351,75	353,9	352,25																																			
346,75	348,15	349,75																																			
354,75	352,1	350,5																																			
LAB	351,3	351,3	351,3	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LAB</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3168,85</td> <td>3153,65</td> <td>3164,3</td> <td>9486,8</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>352,09444</td> <td>350,40556</td> <td>351,58889</td> <td>351,36296</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>4,7109028</td> <td>3,7284028</td> <td>3,0898611</td> <td>4,067614</td> </tr> </tbody> </table>				LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	3168,85	3153,65	3164,3	9486,8	Média	352,09444	350,40556	351,58889	351,36296	Variância	4,7109028	3,7284028	3,0898611	4,067614					
	LAB																																				
	Contagem	9	9					9	27																												
	Soma	3168,85	3153,65					3164,3	9486,8																												
	Média	352,09444	350,40556					351,58889	351,36296																												
	Variância	4,7109028	3,7284028					3,0898611	4,067614																												
	354,5	350,9	351,5																																		
	353,25	348,5	349,25																																		
	352,5	350,3	351,75																																		
352,3	346,85	351,5																																			
351,5	352,2	353,5																																			
351,75	352,05	351,5																																			
347,25	349	349,25																																			
354,5	352,55	354,75																																			
REFR	351,3	351,3	351,3	<table border="1"> <thead> <tr> <th>REFR</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3162,9</td> <td>3157,95</td> <td>3157,8</td> <td>9478,65</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>351,43333</td> <td>350,88333</td> <td>350,86667</td> <td>351,06111</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>5,540625</td> <td>1,591875</td> <td>1,6475</td> <td>2,7735256</td> </tr> </tbody> </table>				REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	3162,9	3157,95	3157,8	9478,65	Média	351,43333	350,88333	350,86667	351,06111	Variância	5,540625	1,591875	1,6475	2,7735256					
	REFR																																				
	Contagem	9	9					9	27																												
	Soma	3162,9	3157,95					3157,8	9478,65																												
	Média	351,43333	350,88333					350,86667	351,06111																												
	Variância	5,540625	1,591875					1,6475	2,7735256																												
	352,2	352,95	354																																		
	354,5	350	349,5																																		
	347,5	350,35	350,5																																		
352,5	349	350,5																																			
350,75	351,8	350,5																																			
348	349,5	351																																			
352,9	351,75	350,5																																			
353,25	351,3	350																																			
ANOVA																																					
Fonte da variação				SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																												
Amostra				15,720185	2	7,8600926	1,1435763	0,3243966	3,1239074																												
Colunas				26,300556	2	13,150278	1,913253	0,1550288	3,1239074																												
Interações				6,1837037	4	1,5459259	0,224919	0,9236377	2,4989186																												
Dentro				494,87444	72	6,8732562																															
Total				543,07889	80																																

Tabela 11 - ANOVA dos resultados de 90% destilados do óleo diesel

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																													
SALA	367,35	367,35	367,35	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET incolor</th> <th>Vidro</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SALA</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3297,2</td> <td>3266</td> <td>3284,3</td> <td>9847,5</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>366,35556</td> <td>362,88889</td> <td>364,92222</td> <td>364,72222</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>15,760278</td> <td>102,21924</td> <td>3,7181944</td> <td>39,546218</td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	3297,2	3266	3284,3	9847,5	Média	366,35556	362,88889	364,92222	364,72222	Variância	15,760278	102,21924	3,7181944	39,546218												
	RESUMO	PET ambar	PET incolor					Vidro	Total																																								
	SALA																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	3297,2	3266					3284,3	9847,5																																								
	Média	366,35556	362,88889					364,92222	364,72222																																								
	Variância	15,760278	102,21924					3,7181944	39,546218																																								
	371,5	368,9	362,2																																														
	364,6	361,75	363																																														
368,75	364,25	365,75																																															
362,5	337	364,75																																															
365,5	366,45	365,5																																															
367,25	370,35	367,5																																															
359	362,6	362,75																																															
370,75	367,35	365,5																																															
LAB	367,35	367,35	367,35	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LAB</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3307,05</td> <td>3286,05</td> <td>3298,75</td> <td>9891,85</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>367,45</td> <td>365,11667</td> <td>366,52778</td> <td>366,36481</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>7,533125</td> <td>6,2375</td> <td>5,8281944</td> <td>6,9865028</td> </tr> </tbody> </table>				LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	3307,05	3286,05	3298,75	9891,85	Média	367,45	365,11667	366,52778	366,36481	Variância	7,533125	6,2375	5,8281944	6,9865028																	
	LAB																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	3307,05	3286,05					3298,75	9891,85																																								
	Média	367,45	365,11667					366,52778	366,36481																																								
	Variância	7,533125	6,2375					5,8281944	6,9865028																																								
	370,45	365	366																																														
	368,5	362	363,5																																														
	368	365,15	366,25																																														
367	360,75	366																																															
366,25	366,95	368,25																																															
367	367,2	366,9																																															
361,5	363,9	363,25																																															
371	367,75	371,25																																															
REFR	367,35	367,35	367,35	<table border="1"> <thead> <tr> <th>REFR</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>3299,25</td> <td>3293,4</td> <td>3286,1</td> <td>9878,75</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>366,58333</td> <td>365,93333</td> <td>365,12222</td> <td>365,87963</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>9,05125</td> <td>1,60875</td> <td>1,4313194</td> <td>4,091396</td> </tr> </tbody> </table>				REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	3299,25	3293,4	3286,1	9878,75	Média	366,58333	365,93333	365,12222	365,87963	Variância	9,05125	1,60875	1,4313194	4,091396																	
	REFR																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	3299,25	3293,4					3286,1	9878,75																																								
	Média	366,58333	365,93333					365,12222	365,87963																																								
	Variância	9,05125	1,60875					1,4313194	4,091396																																								
	367,8	366	366,75																																														
	370,5	365	363,5																																														
	361,75	365,05	364,75																																														
367,75	365,7	364,25																																															
364,75	367,05	364,75																																															
362,25	363,5	365																																															
368,1	367,2	365																																															
369	366,55	364,75																																															
ANOVA				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fonte da variação</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>38,457963</td> <td>2</td> <td>19,228981</td> <td>1,1282565</td> <td>0,3292502</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>63,103889</td> <td>2</td> <td>31,551944</td> <td>1,8513038</td> <td>0,1644295</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>26,02037</td> <td>4</td> <td>6,5050926</td> <td>0,381685</td> <td>0,821033</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>1227,1028</td> <td>72</td> <td>17,043094</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>1354,685</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	38,457963	2	19,228981	1,1282565	0,3292502	3,1239074	Colunas	63,103889	2	31,551944	1,8513038	0,1644295	3,1239074	Interações	26,02037	4	6,5050926	0,381685	0,821033	2,4989186	Dentro	1227,1028	72	17,043094				Total	1354,685	80				
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																											
Amostra	38,457963	2	19,228981	1,1282565	0,3292502	3,1239074																																											
Colunas	63,103889	2	31,551944	1,8513038	0,1644295	3,1239074																																											
Interações	26,02037	4	6,5050926	0,381685	0,821033	2,4989186																																											
Dentro	1227,1028	72	17,043094																																														
Total	1354,685	80																																															

Tabela 12 - ANOVA dos resultados de teor de enxofre do óleo diesel

	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Anova: fator duplo com repetição						
SALA	0,13125	0,13125	0,13125	RESUMO						
	0,1314	0,1316	0,1322	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total			
	0,13075	0,13155	0,1318	SALA						
	0,1319	0,13365	0,13285	Contagem	9	9	9	27		
	0,1316	0,1299	0,13075	Soma	1,19235	1,19385	1,1957	3,5819		
	0,13325	0,13185	0,1341	Média	0,1324833	0,13265	0,1328556	0,132663		
	0,1331	0,1336	0,13355	Variância	2,182E-06	3,552E-06	2,084E-06	2,43E-06		
	0,1338	0,1346	0,1346	LAB						
	0,1353	0,13585	0,1346	Contagem	9	9	9	27		
LAB	0,13125	0,13125	0,13125	Soma	1,18975	1,19505	1,1942	3,579		
	0,1316	0,13135	0,131	Média	0,1321944	0,1327833	0,1326889	0,1325556		
	0,1297	0,1332	0,13125	Variância	3,28E-06	4,179E-06	5,595E-06	4,086E-06		
	0,1321	0,1332	0,13175	REFR						
	0,1314	0,1312	0,1305	Contagem	9	9	9	27		
	0,13335	0,13105	0,13695	Soma	1,19105	1,19175	1,1961	3,5789		
	0,1311	0,132	0,1314	Média	0,1323389	0,1324167	0,1329	0,1325519		
	0,136	0,13465	0,1343	Variância	2,733E-06	1,111E-06	3,468E-06	2,314E-06		
	0,13325	0,13715	0,1358	Total						
REFR	0,13125	0,13125	0,13125	Contagem	27	27	27			
	0,13125	0,13125	0,13155	Soma	3,57315	3,58065	3,586			
	0,1307	0,1324	0,1331	Média	0,1323389	0,1326167	0,1328148			
	0,1318	0,1312	0,13165	Variância	2,536E-06	2,745E-06	3,438E-06			
	0,1306	0,13255	0,13115	ANOVA						
	0,1334	0,13395	0,1339	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
	0,1326	0,1322	0,133	Amostra	2,151E-07	2	1,075E-07	0,0343378	0,9662609	3,1239074
	0,13405	0,13335	0,13705	Colunas	3,086E-06	2	1,543E-06	0,492783	0,6129691	3,1239074
	0,1354	0,1336	0,13345	Interações	1,003E-06	4	2,509E-07	0,0801084	0,9882036	2,4989186
			Dentro	0,0002255	72	3,132E-06				
			Total	0,0002298	80					

Tabela 13 - ANOVA dos resultados de massa específica do óleo diesel

	PET ambar	PET -INCOLOR	VIDRO	Anova: fator duplo com repetição																																													
SALA	0,8390	0,8390	0,8390	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET incolor</th> <th> Vidro</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SALA</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,55455</td> <td>7,55415</td> <td>7,5538</td> <td>22,6625</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8393944</td> <td>0,83935</td> <td>0,8393111</td> <td>0,8393519</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>1,172E-07</td> <td>1,169E-07</td> <td>7,236E-08</td> <td>9,548E-08</td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,55455	7,55415	7,5538	22,6625	Média	0,8393944	0,83935	0,8393111	0,8393519	Variância	1,172E-07	1,169E-07	7,236E-08	9,548E-08												
	RESUMO	PET ambar	PET incolor					Vidro	Total																																								
	SALA																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	7,55455	7,55415					7,5538	22,6625																																								
	Média	0,8393944	0,83935					0,8393111	0,8393519																																								
	Variância	1,172E-07	1,169E-07					7,236E-08	9,548E-08																																								
	0,8392	0,83905	0,8391																																														
	0,8392	0,8392	0,8391																																														
0,8393	0,8392	0,8392																																															
0,8392	0,8392	0,8392																																															
0,8398	0,8398	0,8395																																															
0,8396	0,8395	0,8396																																															
0,83925	0,8392	0,8392																																															
0,8400	0,84	0,8398																																															
LAB	0,8390	0,8390	0,8390	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LAB</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,55435</td> <td>7,5543</td> <td>7,5537</td> <td>22,66235</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8393722</td> <td>0,8393667</td> <td>0,8393</td> <td>0,8393463</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>1,188E-07</td> <td>8,563E-08</td> <td>1,344E-07</td> <td>1,054E-07</td> </tr> </tbody> </table>				LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,55435	7,5543	7,5537	22,66235	Média	0,8393722	0,8393667	0,8393	0,8393463	Variância	1,188E-07	8,563E-08	1,344E-07	1,054E-07																	
	LAB																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	7,55435	7,5543					7,5537	22,66235																																								
	Média	0,8393722	0,8393667					0,8393	0,8393463																																								
	Variância	1,188E-07	8,563E-08					1,344E-07	1,054E-07																																								
	0,83905	0,8391	0,839																																														
	0,8392	0,8392	0,8392																																														
	0,8393	0,8392	0,8393																																														
0,8392	0,8394	0,8392																																															
0,8398	0,8397	0,8395																																															
0,8396	0,8393	0,8395																																															
0,8392	0,8394	0,8388																																															
0,84	0,8399	0,8401																																															
REFR	0,8390	0,8390	0,8390	<table border="1"> <thead> <tr> <th>REFR</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,5547</td> <td>7,55415</td> <td>7,5528</td> <td>22,66165</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8394111</td> <td>0,83935</td> <td>0,8392</td> <td>0,8393204</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>1,13E-07</td> <td>6,625E-08</td> <td>2,062E-08</td> <td>6,967E-08</td> </tr> </tbody> </table>				REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,5547	7,55415	7,5528	22,66165	Média	0,8394111	0,83935	0,8392	0,8393204	Variância	1,13E-07	6,625E-08	2,062E-08	6,967E-08																	
	REFR																																																
	Contagem	9	9					9	27																																								
	Soma	7,5547	7,55415					7,5528	22,66165																																								
	Média	0,8394111	0,83935					0,8392	0,8393204																																								
	Variância	1,13E-07	6,625E-08					2,062E-08	6,967E-08																																								
	0,8391	0,8390	0,839																																														
	0,8392	0,8393	0,8391																																														
	0,8394	0,8392	0,8392																																														
0,8392	0,8392	0,8392																																															
0,8394	0,8396	0,8393																																															
0,8400	0,8396	0,8392																																															
0,8396	0,8394	0,8392																																															
0,8398	0,8397	0,8395																																															
Total				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Total</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Contagem</td> <td>27</td> <td>27</td> <td>27</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>22,6636</td> <td>22,6626</td> <td>22,6603</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8393926</td> <td>0,8393556</td> <td>0,8392704</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>1,076E-07</td> <td>8,276E-08</td> <td>7,255E-08</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Total					Contagem	27	27	27		Soma	22,6636	22,6626	22,6603		Média	0,8393926	0,8393556	0,8392704		Variância	1,076E-07	8,276E-08	7,255E-08																		
Total																																																	
Contagem	27	27	27																																														
Soma	22,6636	22,6626	22,6603																																														
Média	0,8393926	0,8393556	0,8392704																																														
Variância	1,076E-07	8,276E-08	7,255E-08																																														
ANOVA				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fonte da variação</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>1,525E-08</td> <td>2</td> <td>7,623E-09</td> <td>0,0811899</td> <td>0,9221029</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>2,121E-07</td> <td>2</td> <td>1,06E-07</td> <td>1,1294272</td> <td>0,3288766</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>6,068E-08</td> <td>4</td> <td>1,517E-08</td> <td>0,1615581</td> <td>0,9570882</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>6,761E-06</td> <td>72</td> <td>9,39E-08</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>7,049E-06</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	1,525E-08	2	7,623E-09	0,0811899	0,9221029	3,1239074	Colunas	2,121E-07	2	1,06E-07	1,1294272	0,3288766	3,1239074	Interações	6,068E-08	4	1,517E-08	0,1615581	0,9570882	2,4989186	Dentro	6,761E-06	72	9,39E-08				Total	7,049E-06	80				
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico																																											
Amostra	1,525E-08	2	7,623E-09	0,0811899	0,9221029	3,1239074																																											
Colunas	2,121E-07	2	1,06E-07	1,1294272	0,3288766	3,1239074																																											
Interações	6,068E-08	4	1,517E-08	0,1615581	0,9570882	2,4989186																																											
Dentro	6,761E-06	72	9,39E-08																																														
Total	7,049E-06	80																																															

Tabela 14 - ANOVA dos resultados de massa específica do álcool

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição																																																																																																												
SALA	0,8102	0,8102	0,8102	<table border="1"> <thead> <tr> <th>RESUMO</th> <th>PET ambar</th> <th>PET incolor</th> <th>Vidro</th> <th>Total</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">SALA</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,3043</td> <td>7,3045</td> <td>7,2911</td> <td>21,8999</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8115889</td> <td>0,8116111</td> <td>0,8101222</td> <td>0,811107407</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>5,83E-07</td> <td>6,511E-07</td> <td>4,569E-08</td> <td>8,97828E-07</td> </tr> <tr> <td colspan="5">LAB</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,2997</td> <td>7,30095</td> <td>7,29115</td> <td>21,8918</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8110778</td> <td>0,8112167</td> <td>0,8101278</td> <td>0,810807407</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>5,213E-07</td> <td>4,894E-07</td> <td>7,444E-08</td> <td>5,77058E-07</td> </tr> <tr> <td colspan="5">REFR</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>9</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>7,29345</td> <td>7,2944</td> <td>7,29155</td> <td>21,8794</td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8103833</td> <td>0,8104889</td> <td>0,8101722</td> <td>0,810348148</td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>4,062E-08</td> <td>1,405E-07</td> <td>2,569E-08</td> <td>8,16311E-08</td> </tr> <tr> <td colspan="5">Total</td> </tr> <tr> <td>Contagem</td> <td>27</td> <td>27</td> <td>27</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Soma</td> <td>21,89745</td> <td>21,89985</td> <td>21,8738</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Média</td> <td>0,8110167</td> <td>0,8111056</td> <td>0,8101407</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Variância</td> <td>6,058E-07</td> <td>6,185E-07</td> <td>4,539E-08</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				RESUMO	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total	SALA					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,3043	7,3045	7,2911	21,8999	Média	0,8115889	0,8116111	0,8101222	0,811107407	Variância	5,83E-07	6,511E-07	4,569E-08	8,97828E-07	LAB					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,2997	7,30095	7,29115	21,8918	Média	0,8110778	0,8112167	0,8101278	0,810807407	Variância	5,213E-07	4,894E-07	7,444E-08	5,77058E-07	REFR					Contagem	9	9	9	27	Soma	7,29345	7,2944	7,29155	21,8794	Média	0,8103833	0,8104889	0,8101722	0,810348148	Variância	4,062E-08	1,405E-07	2,569E-08	8,16311E-08	Total					Contagem	27	27	27		Soma	21,89745	21,89985	21,8738		Média	0,8110167	0,8111056	0,8101407		Variância	6,058E-07	6,185E-07	4,539E-08	
	RESUMO	PET ambar	PET incolor					Vidro	Total																																																																																																							
	SALA																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
	Soma	7,3043	7,3045					7,2911	21,8999																																																																																																							
	Média	0,8115889	0,8116111					0,8101222	0,811107407																																																																																																							
	Variância	5,83E-07	6,511E-07					4,569E-08	8,97828E-07																																																																																																							
	LAB																																																																																																															
	Contagem	9	9					9	27																																																																																																							
Soma	7,2997	7,30095	7,29115	21,8918																																																																																																												
Média	0,8110778	0,8112167	0,8101278	0,810807407																																																																																																												
Variância	5,213E-07	4,894E-07	7,444E-08	5,77058E-07																																																																																																												
REFR																																																																																																																
Contagem	9	9	9	27																																																																																																												
Soma	7,29345	7,2944	7,29155	21,8794																																																																																																												
Média	0,8103833	0,8104889	0,8101722	0,810348148																																																																																																												
Variância	4,062E-08	1,405E-07	2,569E-08	8,16311E-08																																																																																																												
Total																																																																																																																
Contagem	27	27	27																																																																																																													
Soma	21,89745	21,89985	21,8738																																																																																																													
Média	0,8110167	0,8111056	0,8101407																																																																																																													
Variância	6,058E-07	6,185E-07	4,539E-08																																																																																																													
LAB	0,8102	0,8102	0,8102	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																			
	ANOVA	SQ	gl					MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																					
	Amostra	7,897E-06	2					3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																					
	Colunas	1,535E-05	2					7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																					
	Interações	4,541E-06	4					1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																					
	Dentro	2,057E-05	72					2,857E-07																																																																																																								
	Total	4,837E-05	80																																																																																																													
	REFR	0,8102	0,8102					0,8102	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																														
		ANOVA	SQ					gl					MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																
Amostra		7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																									
Colunas		1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																									
Interações		4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																									
Dentro		2,057E-05	72	2,857E-07																																																																																																												
Total		4,837E-05	80																																																																																																													
0,81045		0,8105	0,81025	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA					SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																															
ANOVA		SQ	gl					MQ					F	valor-P	F crítico																																																																																																	
Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06					13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																						
Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06					26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																						
Interações	4,541E-06	4	1,135E-06					3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																						
Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07																																																																																																													
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,8105	0,8104	0,8102	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																			
ANOVA	SQ	gl						MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																					
Amostra	7,897E-06	2					3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																						
Colunas	1,535E-05	2					7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																						
Interações	4,541E-06	4					1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																						
Dentro	2,057E-05	72					2,857E-07																																																																																																									
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,81075	0,8105	0,81025					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																										
Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																										
Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																										
Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07																																																																																																													
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,8105	0,81055	0,8102	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2					3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																						
Colunas	1,535E-05	2					7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																						
Interações	4,541E-06	4					1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																						
Dentro	2,057E-05	72					2,857E-07																																																																																																									
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,81045	0,8105	0,81005					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																										
Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																										
Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																										
Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07																																																																																																													
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,8101	0,81015	0,8098	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2					3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																						
Colunas	1,535E-05	2					7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																						
Interações	4,541E-06	4					1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																						
Dentro	2,057E-05	72					2,857E-07																																																																																																									
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,8102	0,8102	0,81035					<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																										
Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																										
Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																										
Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07																																																																																																													
Total	4,837E-05	80																																																																																																														
0,8103	0,8114	0,81025	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANOVA</th> <th>SQ</th> <th>gl</th> <th>MQ</th> <th>F</th> <th>valor-P</th> <th>F crítico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Amostra</td> <td>7,897E-06</td> <td>2</td> <td>3,948E-06</td> <td>13,81729809</td> <td>8,341E-06</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Colunas</td> <td>1,535E-05</td> <td>2</td> <td>7,677E-06</td> <td>26,86652445</td> <td>1,922E-09</td> <td>3,1239074</td> </tr> <tr> <td>Interações</td> <td>4,541E-06</td> <td>4</td> <td>1,135E-06</td> <td>3,973267086</td> <td>0,0057177</td> <td>2,4989186</td> </tr> <tr> <td>Dentro</td> <td>2,057E-05</td> <td>72</td> <td>2,857E-07</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>4,837E-05</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								ANOVA	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Amostra	7,897E-06	2	3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074	Colunas	1,535E-05	2	7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074	Interações	4,541E-06	4	1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186	Dentro	2,057E-05	72	2,857E-07				Total	4,837E-05	80																																																																
ANOVA	SQ	gl									MQ	F	valor-P	F crítico																																																																																																		
Amostra	7,897E-06	2					3,948E-06	13,81729809	8,341E-06	3,1239074																																																																																																						
Colunas	1,535E-05	2					7,677E-06	26,86652445	1,922E-09	3,1239074																																																																																																						
Interações	4,541E-06	4					1,135E-06	3,973267086	0,0057177	2,4989186																																																																																																						
Dentro	2,057E-05	72					2,857E-07																																																																																																									
Total	4,837E-05	80																																																																																																														

Tabela 15 - ANOVA dos resultados de pH do álcool

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição						
SALA	8,015	8,015	8,015	RESUMO						
	7,375	7,35	8,27	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total			
	7,52	7,325	7,69	SALA						
	7,31	7,36	8,035	Contagem	9	9	9	27		
	7,225	7,2	7,96	Soma	64,245	63,615	70,67	198,53		
	7,185	6,495	7,835	Média	7,1383333	7,0683333	7,8522222	7,352962963		
	6,965	6,935	7,92	Variância	0,3025313	0,297925	0,0715319	0,337037037		
	6,495	6,76	7,53	LAB						
	6,155	6,175	7,415	Contagem	9	9	9	27		
	LAB	8,015	8,015	8,015	Soma	65,895	64,125	70,705	200,725	
7,585		7,255	8,045	Média	7,3216667	7,125	7,8561111	7,434259259		
7,985		7,68	8,535	Variância	0,276525	0,3700938	0,1372486	0,340285969		
7,43		7,505	8,04	REFR						
7,35		7,32	7,87	Contagem	9	9	9	27		
7,23		6,905	7,54	Soma	67,335	66,075	70,42	203,83		
6,835		6,705	7,875	Média	7,4816667	7,3416667	7,8244444	7,549259259		
7,1		6,755	7,47	Variância	0,1830063	0,2145187	0,1513778	0,211605199		
6,365		5,985	7,315	Total						
REFR		8,015	8,015	8,015	Contagem	27	27	27		
	7,45	7,415	8,02	Soma	197,475	193,815	211,795			
	8,035	7,91	8,445	Média	7,3138889	7,1783333	7,8442593			
	7,785	7,73	8,21	Variância	0,2549141	0,2859577	0,1110244			
	7,475	7,2	7,615	ANOVA						
	7,495	6,86	7,38	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
	7,275	7,29	7,62	Amostra	0,5252969	2	0,2626485	1,17911275	0,313419	3,1239074
	7,085	6,835	7,855	Colunas	6,6881284	2	3,3440642	15,01257148	3,552E-06	3,1239074
	6,72	6,82	7,26	Interações	0,3859383	4	0,0964846	0,433150019	0,7842319	2,4989186
				Dentro	16,038067	72	0,2227509			
			Total	23,63743	80					

Tabela 16 - ANOVA dos resultados de condutividade do álcool

	PET ambar	PET incolor	Vidro	Anova: fator duplo com repetição						
SALA	2,61	2,61	2,61	RESUMO						
	2,375	2,455	2,875	PET ambar	PET incolor	Vidro	Total			
	3,09	2,68	3,16	SALA						
	2,495	2,395	2,97	Contagem	9	9	9	27		
	2,085	2,065	2,63	Soma	21,3735	20,718	23,984	66,0755		
	2,0205	2,075	2,41	Média	2,3748333	2,302	2,6648889	2,447240741		
	1,496	1,506	1,9445	Variância	0,6870406	0,443363	0,3297819	0,474802315		
	1,217	1,352	1,7795	LAB						
	3,985	3,58	3,605	Contagem	9	9	9	27		
LAB	2,61	2,61	2,61	Soma	21,763	20,15	27,3185	69,2315		
	2,5	2,53	2,85	Média	2,4181111	2,2388889	3,0353889	2,56412963		
	2,985	3,05	3,155	Variância	0,4436546	0,3208498	3,0011572	1,279537973		
	2,505	2,575	2,955	REFR						
	2,13	2,195	2,585	Contagem	9	9	9	27		
	2,085	2,075	2,465	Soma	20,825	23,4925	23,2435	67,561		
	2,125	1,5635	1,8155	Média	2,3138889	2,6102778	2,5826111	2,502259259		
	1,208	1,2015	1,458	Variância	0,589435	1,6630434	0,7709056	0,948828584		
	3,615	2,35	7,425	Total						
REFR	2,61	2,61	2,61	Contagem	27	27	27			
	2,45	2,375	2,655	Soma	63,9615	64,3605	74,546			
	3,08	3,39	3,53	Média	2,3689444	2,3837222	2,760963			
	2,57	2,63	2,875	Variância	0,5311689	0,7741882	1,3023808			
	2,02	2,145	2,36	ANOVA						
	1,972	2,225	2,225	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
	1,3845	1,399	1,552	Amostra	0,1846619	2	0,092331	0,100734076	0,9043006	3,1239074
	1,1685	1,1585	1,3215	Colunas	2,6658673	2	1,3329337	1,454244938	0,2403546	3,1239074
	3,57	5,56	4,115	Interações	1,622673	4	0,4056682	0,442588414	0,7774157	2,4989186
			Dentro	65,99385	72	0,9165813				
			Total	70,467053	80					