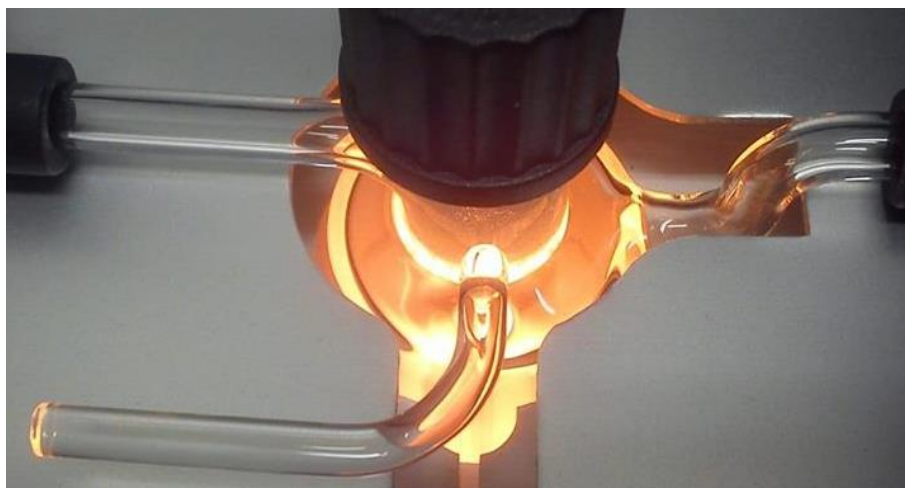




**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA  
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Análise elementar aplicada ao estudo do enxofre total em Gás de Petróleo Liquefeito**

**BEATRIZ RODRIGUES ALEXANDRE**  
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Engenheira Catarina Leonor Gomes Chaves

Júri:

Presidente: Doutora Isabel João

Vogais:

Doutor João Pereira Gomes  
Engenheira Catarina Chaves

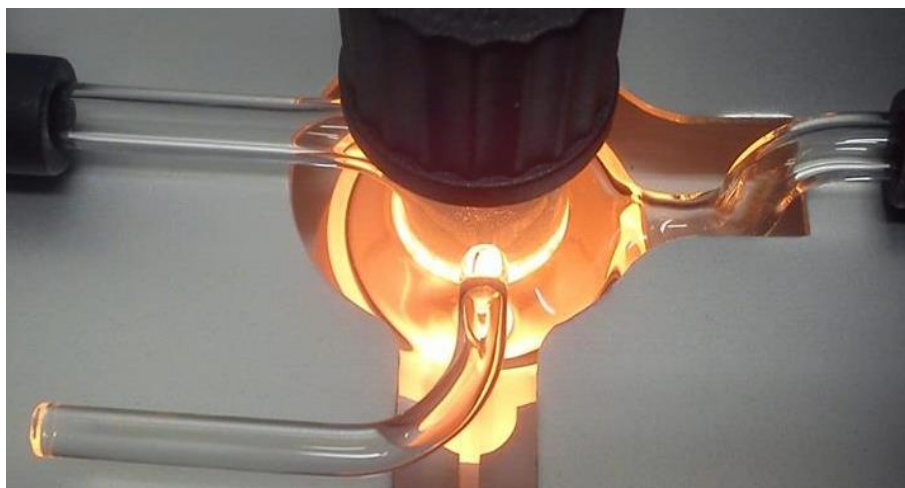
**Dezembro de 2016**





**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA  
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Análise elementar aplicada ao estudo do enxofre total em Gás de Petróleo Liquefeito**

**BEATRIZ RODRIGUES ALEXANDRE**  
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Engenheira Catarina Leonor Gomes Chaves

Júri:

Presidente: Doutora Isabel João

Vogais:

Doutor João Pereira Gomes  
Engenheira Catarina Chaves

**Dezembro de 2016**



## Agradecimentos

Este Trabalho Final de Mestrado foi concluído com diversas ajudas, por isso mesmo gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

À minha orientadora e amiga, Engenheira Catarina Chaves por todo o conhecimento e aprendizagem partilhada, que foi essencial para a elaboração deste trabalho.

Ao meu orientador, Engenheiro Jaime Puna por toda a disponibilidade e ajuda na construção deste trabalho.

Aos meus pilares, pais, irmão e toda a minha família que nunca me deixaram desistir e sempre me encorajaram e acreditaram no meu trabalho, independentemente das situações.

Agradeço ainda aos grandes amigos que tiveram comigo no início, durante e/ou no final do Mestrado, que me apoiaram e ajudaram, cada um deles à sua maneira, mas todos de uma forma muito especial, Inês Nicolau, Ana Santos, Joaquim Oliveira, Ana Sousa, António Matos, Dina Mestre, Joana Firmino e Sandra Conceição.

Por último, um agradecimento muito especial à Margarida Morais, Cátia Matos, João Nunes e Vasco Silva, por estarem presentes nas melhores fases do meu percurso académico.



## Resumo

A presente Trabalho Final de Mestrado teve como principal objetivo o desenvolvimento e implementação de um método analítico para determinação de enxofre total em amostras de gás de petróleo liquefeito (GPL), provenientes da refinaria de Sines, as quais foram transportadas até à Companhia Logística de Combustíveis (CLC) através de um oleoduto multiproduto.

Neste âmbito, foi efetuado o estudo do método de ensaio a implementar e realizados vários ensaios para aceitação do equipamento. Após a análise e tratamento dos resultados obtidos, verificou-se por intermédio de estudos de validação, segundo a norma ASTM D6667 que o método estava validado.

Numa segunda fase, verificou-se que a calibração analítica do equipamento poderá ser efetuada tanto com padrões gasosos, como com padrões líquidos, uma vez que os resultados obtidos são os mesmos utilizando ambas as retas de calibração.

Como complemento, foi estudada a influência do odorizante na concentração de enxofre total. O odorizante é adicionado em linha no processo de enchimento, tanto das garrafas como dos camiões cisterna, tendo-se verificado que a injeção de odorizante incrementava a concentração de enxofre total.

PALAVRAS-CHAVE: Enxofre, gás de petróleo liquefeito, validação, calibração e odorizante.

## **Abstract**

This Master Thesis aimed to the development and implementation of an analytical method for the determination of total sulfur in liquefied petroleum gas samples (LPG), from the Sines refinery, which were transported to the Companhia Logística de Combustíveis (CLC) through a multiproduct pipeline.

In this context, a study was carried out on the test method to be implemented, and carried out numerous trials for acceptance of the equipment. After analyzing and processing the obtained results, it was found, with validation studies, following standard ASTM D6667, that the method was validated.

In the second phase, it was found that, the analytical equipment calibration may be effected with either gaseous or fluid patterns, since the results are the same using both the calibration lines.

As a complement to the study carried out, it was studied the influence of odorant on total sulfur concentration. The odorant is added in line at the filling process for both the bottles as the tankers, and it was found that the odorant injection incremented the total sulfur concentration.

**KEYWORDS:** Sulfur, Liquefied petroleum gases, validation, calibration and odorant.

# Índice

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	III
Abstract .....	IV
Índice de Figuras .....	VII
Índice de Tabelas.....	X
Lista de Acrónimos.....	XI
1. Introdução.....	1
1.1. A Empresa .....	1
1.1.1. O Laboratório .....	4
1.2. Os principais objetivos deste trabalho para a Empresa.....	5
2. Enquadramento Teórico .....	6
2.1. Controlo da concentração de enxofre .....	8
2.2. Metodologias para determinação de enxofre total.....	13
2.3. Odorização .....	17
2.4. Acreditação .....	19
2.4.1. Metodologia de validação de métodos de ensaio .....	19
2.4.2. Ferramentas da Qualidade.....	21
2.4.2.1. Cartas de Controlo.....	21
2.4.3. Calibração Analítica .....	22
3. Parte Experimental.....	23
3.1. Procedimento Experimental .....	23
3.1.1. Equipamentos .....	23
3.1.1.1. Analisador Elementar .....	23
3.1.1.2. Equipamento para determinação de etil mercaptano.....	24
3.1.2. Preparação do Equipamento.....	25
3.1.3. Preparação da amostra .....	29
3.1.4. Ensaio .....	30
3.1.5. Limpeza do Sistema com Árgon .....	34
3.1.6. Determinação do Etil Mercapatano.....	36
3.2. Registo de Resultados .....	40
3.3. Tratamento de Resultados.....	43
3.3.1. Validação do método analítico.....	43

3.3.1.1.	Linearidade .....	43
3.3.1.2.	Limiares Analíticos.....	44
3.3.1.2.1.	Limite de Quantificação .....	44
3.3.1.2.2.	Limite de Detecção .....	45
3.3.1.3.	Sensibilidade .....	46
3.3.1.4.	Precisão .....	46
3.3.1.4.1.	Repetibilidade .....	46
3.3.1.4.2.	Reprodutibilidade.....	48
3.3.1.5.	Incerteza.....	51
3.3.2.	Controlo de Qualidade – Padrões .....	53
3.3.3.	Calibração Analítica – Gasosa/ Líquida .....	54
3.3.4.	A influência da Odorização.....	58
3.3.4.1.	Influência da odorização de Etil Mercaptano na concentração de Enxofre Total 58	
3.3.4.2.	Comparação entre a diferença das concentrações de Etil Mercaptano e Enxofre Total antes e após odorização.....	66
4.	Conclusões.....	68
5.	Referências Bibliográficas .....	70
ANEXO 1	.....	74
ANEXO 2	.....	84
ANEXO 3	.....	90
ANEXO 4	.....	96
ANEXO 5	.....	99
ANEXO 6	.....	101
ANEXO 7	.....	102
ANEXO 8	.....	106
ANEXO 9	.....	108
ANEXO 10	.....	114

## Índice de Figuras

Figura 1: Trajeto do oleoduto multiproduto. (CLC, 2016). .....	2
Figura 2: Fotografia aérea da CLC. (CLC, 2016).....	3
Figura 3: Ponto de chegada do oleoduto multiproduto à CLC. (CLC, 2016) .....	3
Figura 4: Interface gasóleo e jet A1. (Cândido, 2012).....	6
Figura 5: Interface jet A1 e gasóleo. (Cândido, 2012).....	7
Figura 6: Equipamento existente no Laboratório da CLC para determinação do enxofre total em propano e butano.....	23
Figura 7: Diagrama funcional do amostrador para amostras de gás de petróleo liquefeito. (Analytik Jena, 2009). .....	24
Figura 8: Equipamento para determinação de etil mercaptano no propano e butano. ....	24
Figura 9: Ícone <i>multiWin</i> existente no desktop do computador. ....	25
Figura 10: Janela para fazer <i>logon</i> no <i>software</i> . ....	25
Figura 11: Menu inicial do <i>software</i> . ....	26
Figura 12: Configuração que o <i>software</i> apresenta após clicarmos no ícone <i>Inicialize Analyzer</i> . .....	26
Figura 13: Janela de estado do equipamento – <i>Status analyser</i> . ....	27
Figura 14: Para ativar o método, deve-se clicar sobre o ícone <i>Activate method</i> . ....	27
Figura 15: Modo alternativo para se ativar o método.....	27
Figura 16: Janela correspondente aos métodos existente – <i>Activate method</i> . ....	28
Figura 17: Configuração principal do <i>software</i> . ....	28
Figura 18: Ligação da garrafa ao amostrador. ....	29
Figura 19: Controlador de caudal.....	29
Figura 20: Configuração principal do <i>software</i> . ....	30
Figura 21: Janela do Grupo de análises - <i>AnalysisGroup</i> . ....	30
Figura 22: Janela da sequência de análises – <i>AnalysisSequence</i> .....	31
Figura 23: Parâmetros a introduzir no <i>software</i> . ....	32
Figura 24: Ícone de validação de toda a sequência – <i>Enable all sequence entries</i> . ....	32
Figura 25: Janela que dará início à realização do ensaio – <i>Measurement-Analysis</i> . ....	32
Figura 26: Janela em que o <i>software</i> pergunta se todas as amostras introduzidas na sequência de análise são para ser lidas a partir da mesma garrafa. ....	33
Figura 27: Janela em que utilizador indica ao <i>software</i> de que a amostra está pronta a ser analisada.....	33
Figura 28: Leitura efetuada pelo equipamento – separador <i>Peak graph</i> . ....	33
Figura 29: Janela que abre quando termina a sequência de análise. ....	34
Figura 30: Linha de purga ligada ao equipamento. ....	34
Figura 31: Barra de ferramentas do <i>software</i> , <i>System &gt; Component test</i> . ....	35

Figura 32: Informação que consta no separador de <i>GSS/LPG</i> relativamente ao amostrador de GPL.....	35
Figura 33: a - Tubo detetor antes de partir as pontas. b – Introdução do tubo detetor no orifício da bomba para partir as pontas. ....	36
Figura 34: Introdução do tubo detetor na bomba .....	36
Figura 35: Enchimento da bexiga de orsat com a fase líquida da amostra. ....	37
Figura 36: Modo de introdução da bexiga de orsat no tubo detetor. ....	38
Figura 37: Indicação dada pelo indicador de caudal da bomba após recolha do volume de amostra. ....	38
Figura 38: Posição após puxada a bombada de amostra.....	39
Figura 39: Tudo detetor analisado. ....	39
Figura 40: Comparação entre as concentrações médias de enxofre antes e após odorização – Propano.....	41
Figura 41: Comparação entre as concentrações médias de enxofre antes e após odorização – Butano. ....	42
Figura 42: Representação gráfica da linearidade entre a concentração de enxofre total e o sinal do equipamento. ....	44
Figura 43: Carta de controlo de declives das retas de calibração. ....	46
Figura 44: Comparação entre o valor da repetibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude duplicados – Propano. ....	47
Figura 45: Comparação entre o valor da repetibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude duplicados – Butano.....	47
Figura 46: Comparação entre a reprodutibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude entre laboratórios – Propano.....	49
Figura 47: Comparação entre a reprodutibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude entre laboratórios – Butano. ....	49
Figura 48: Carta de controlo de desvios do padrão com concentração de enxofre de 10 mg/kg. ....	53
Figura 49: Carta de controlo de desvios do padrão com concentração de enxofre de 50 mg/kg. ....	54
Figura 50: Curva de calibração de 10,25 mg/kg de enxofre, (tetrahidrotiofeno em propano), injetado pelo módulo GPL. ....	55
Figura 51: Dados da calibração de 10,25 mg/kg de enxofre, (tetrahidrotiofeno em propano), injetado pelo módulo GPL. ....	55
Figura 52: Curva de calibração de enxofre para calibração líquida com padrões de enxofre de diferentes concentrações (dibenzotiofeno em isooctano), injetado com amostrador automático de líquidos. ....	56

Figura 53: Dados da calibração de enxofre para a calibração líquida com padrões de enxofre de diferentes concentrações (dibenzotiofeno em isooctano), injetado com amostrador automático de líquidos. ....	56
Figura 54: Resultados de uma medição de enxofre da amostra de GPL, com diferentes calibrações. a Calibração gasosa (tetrahidrotiofeno em propano). b Calibração líquida (dibenzotiofeno em isooctano). ....	57
Figura 55: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1551 (propano). ....	58
Figura 56: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1552 (propano). ....	59
Figura 57: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1553 (propano). ....	59
Figura 58: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1554 (propano). ....	60
Figura 59: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1555 (propano). ....	60
Figura 60: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1556 (propano). ....	61
Figura 61: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1557 (propano). ....	61
Figura 62: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1558 (propano). ....	62
Figura 63: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1559 (butano). ....	63
Figura 64: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1571 (butano). ....	63
Figura 65: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1572 (butano). ....	64
Figura 66: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1573 (butano). ....	64
Figura 67: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1574 (butano). ....	65
Figura 68: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1575 (butano). ....	65
Figura 69: Comparação entre a diferença da concentração de enxofre antes e após odorização e a diferença da concentração de etil mercaptano antes e após odorização para o propano. ....	66
Figura 70: Comparação entre a diferença da concentração de enxofre antes e após odorização e a diferença da concentração de etil mercaptano antes e após odorização para o butano. ....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Concentração típica de enxofre no petróleo bruto em algumas jazidas de petróleo gigantes. (Nadkarni, 2005) .....	9
Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para determinação de enxofre no ensaio interlaboratorial Europeu. ....	14
Tabela 3: Relação entre a concentração de enxofre esperada, massa de amostra e método de análise recomendado. (ISO 4260, 1987) .....	15
Tabela 4: Limites inferiores de explosão. (Fink, 2015) .....	18
Tabela 5: Sumário do registo de resultados antes de odorização – Propano.....	40
Tabela 6: Sumário do registo de resultados após odorização – Propano. ....	40
Tabela 7: Sumário do registo de resultados antes de odorização – Butano. ....	41
Tabela 8: Sumário do registo de resultados após odorização – Butano.....	41
Tabela 9: Resultados obtidos pelo teste Mandel. ....	43
Tabela 10: Resultados obtidos experimentalmente para validação do LQ. ....	44
Tabela 11: Resultados estatísticos para validação do LQ. ....	45
Tabela 12: Limites de deteção calculados com base no limite de quantificação. ....	45
Tabela 13: Condições de repetibilidade – Propano. ....	48
Tabela 14: Condições de repetibilidade – Butano. ....	48
Tabela 15: Condições de reprodutibilidade – Propano.....	50
Tabela 16: Condições de reprodutibilidade – Butano. ....	50
Tabela 17: Componentes da incerteza associada à determinação de enxofre total no propano. ....	52
Tabela 18: Componentes da incerteza associada à determinação de enxofre total no butano. .	52
Tabela 19: Resultados das medições da amostra em ambas as calibrações e o coeficiente de variação das 3 réplicas. ....	57

## **Lista de Acrónimos**

ASTM – American Society for Testing and Materials

CLC – Companhia Logística de Combustíveis

CV – Coeficiente de Variação

DMS – Sulfureto de Dimetilo

EM – Etil Mercaptano

EN – Norma Europeia

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

IPAC – Instituto Português da Acreditação

IPQ – Instituto Português da Qualidade

ISO – International Standard Organization

LC – Linha Central

LD – Limite de Detecção

LIA – Linha Inferior de Aviso

LIC – Linha Inferior de Controlo

LQ – Limite de Quantificação

LSA – Linha Superior de Aviso

LSC – Linha Superior de Controlo

MRC – Material de Referência Certificado

NP – Norma Portuguesa

OHSAS – Occupational Health and Safety Assessment Services

SGQ – Sistema de Gestão da Qualidade

TBM – Butil Mercaptano Terciário

THT – Tetrahidrotiofeno

PG – Valor Teste PG

# 1. Introdução

As crescentes preocupações ambientais e legais, obrigaram a que o controlo dos produtos petrolíferos tenha vindo ao longo do tempo a ser cada vez mais exigente e complexo, nomeadamente no que diz respeito ao controlo da concentração de enxofre. Ao longo dos últimos anos tem-se vindo a registar um decréscimo no limite máximo da concentração deste composto nos produtos petrolíferos. (Decreto-Lei n.º142, 2010) (Decreto-Lei n.º214-E, 2015)

No caso da refinação, o controlo da concentração de enxofre sempre foi uma preocupação, pois os compostos de enxofre presentes no processo de refinação do petróleo podem envenenar alguns dos seus catalisadores. A concentração de enxofre nos Gases de Petróleo Liquefeito (GPL) usados para combustíveis rodoviários contribui para as emissões de SO<sub>2</sub>, o que pode conduzir à corrosão dos sistemas de motor e de escape. Estas emissões são também prejudiciais para o meio ambiente. No entanto, uma concentração mínima de enxofre nos Gases de Petróleo Liquefeito (GPL) usados frequentemente em habitações como gás urbano é muito importante, na medida em que permite que este seja detetado quando existe alguma fuga, evitando assim danos maiores. Neste sentido, denota-se uma grande importância no controlo da concentração de enxofre nesta matriz.

Este trabalho foi desenvolvido na Companhia Logística de Combustíveis, SA (CLC) com o objetivo de implementar e acreditar o método de determinação de enxofre total em amostras de GPL, propano e butano comercial, validar a calibração do equipamento com padrões gasosos e líquidos e estudar a influência da odorização do etil mercaptano na concentração total de enxofre.

Numa fase inicial foram realizados testes para aceitação do equipamento, seguindo-se a realização de ensaios para validação do método de ensaio, culminando no cálculo e tratamento estatístico dos resultados obtidos.

Posteriormente estudou-se o efeito que a odorização tem na concentração de enxofre total.

## 1.1. A Empresa

A região centro do país, incluindo a área metropolitana de Lisboa, foi durante mais de cinco décadas abastecida de combustíveis derivados do petróleo a partir das instalações localizadas em Cabo Ruivo, onde se situava um dos três mais importantes polos petrolíferos do país, sendo os outros dois Matosinhos e Sines. (CLC, 2016)

A escolha da zona de Cabo Ruivo para a realização da Expo 98 veio antecipar a libertação dos terrenos aí ocupados pelas companhias petrolíferas e acelerar a busca de uma alternativa logística, uma vez que a componente de refinação já fora reformulada com a modernização do complexo industrial da Refinaria de Sines. (CLC, 2016)

Adotando o primado de qualidade, a Petrogal lançou-se no projeto da construção de um parque de dimensão europeia, servido por um oleoduto multiproduto a partir dessa refinaria, solução que salvaguarda a segurança das populações e respeita a qualidade do ambiente das zonas circundantes. (CLC, 2016)

Existindo já dois polos de abastecimento nas regiões norte e sul, havia que assegurar todo o abastecimento da zona centro e área metropolitana de Lisboa, a que corresponde cerca de 50% dos consumos totais do país. (CLC, 2016)

Assim, foi criada em Abril de 1994 a Companhia Logística de Combustíveis, S.A – CLC, e durante o ano 1995 concretizou-se a realização do projeto, nomeadamente a construção de infraestruturas logísticas de transporte, armazenagem e expedição de combustíveis que servem de suporte à sua atividade. A CLC começou a laborar a 22 de Novembro de 1996, data em que pela primeira vez começou a receber produto, tendo-se iniciado a expedição a 27 de Dezembro do mesmo ano. O parque é abastecido por um oleoduto desde Sines a Aveiras, com 16 polegadas de diâmetro nominal e 147 km de comprimento, está enterrado ao longo de toda a sua extensão e foi projetado para transportar 4.000.000 de toneladas de produtos refinados. A figura 1 ilustra o trajeto percorrido pelo oleoduto desde Sines até Aveiras de Cima.



**Figura 1:** Trajeto do oleoduto multiproduto. (CLC, 2016).

A 30 de Outubro de 1996, a Petrogal S.A., até aí detentora da totalidade do capital da CLC, cedeu 35% do mesmo às empresas Shell Overseas Holding Limited, Mobil Oil Portuguesa, Lda. e 5% à BP Portuguesa S.A., que passaram a ser acionistas da CLC. Posteriormente, em 2000, a BP Portuguesa S.A., tomou a posição da Mobil Oil Portuguesa S.A., passando o capital da CLC a ser detido 65% pela Petrogal, S.A., 20% pela BP Portuguesa, S.A. e 15% pela Shell Overseas Holding Limited e depois em 2004 a Shell vendeu a sua quota à Repsol. Em Julho de 2014, a RUBiS Energia Portugal, SA, tomou posição na CLC por via da aquisição do negócio de GPL da BP, passando o capital da CLC a ser detido

65% pela Petrogal SA., 15% pela BP Portugal SA., 15% pelo Grupo Repsol YPF e 5% pela RUBIS Energia Portugal, SA. (CLC, 2016)



**Figura 2:** Fotografia aérea da CLC. (CLC, 2016)

O oleoduto é o meio mais seguro e eficiente de transportar produtos petrolíferos. A sua conceção, os materiais utilizados, as medidas de proteção e segurança garantem a sua fiabilidade e operacionalidade dentro dos mais altos parâmetros de segurança, os quais se referem às pessoas e ao ambiente. O oleoduto transporta seis produtos de forma sequencial (Gasóleo> Jet A1> Gasóleo> Gasolina> Butano> Propano> Butano> Gasolina> Gasóleo>...) e por ciclos que são recebidos, armazenados e distribuídos a partir da instalação da CLC. Todos os produtos são rececionados pelo mesmo oleoduto e após segregação das interfaces, são conduzidos para as respetivas armazenagens por linhas independentes. A figura 3 ilustra o ponto de chegada do oleoduto à CLC. (Adão, 2011) (CLC, 2016)



**Figura 3:** Ponto de chegada do oleoduto multiproduto à CLC. (CLC, 2016)

As instalações do parque de combustíveis ocupam uma área de cerca de 60 hectares, abrangendo setores como o terminal do oleoduto, armazenagem de produtos brancos e GPL, expedição de produtos a granel, enchimento de garrafas de GPL e tratamento de efluentes. (CLC, 2016)

A zona de armazenagem engloba vinte e dois reservatórios para produtos brancos (gasóleo, gasolina e jet), dez para *slops* (tanques que recebem produtos das interfaces, produto resultante da interpenetração de partidas contíguas) e catorze esferas para GPL (butano e propano). A capacidade total de armazenagem é, aproximadamente, de 350 000 m<sup>3</sup> dos quais 315.000 m<sup>3</sup> para produtos brancos e 30.800 m<sup>3</sup> para GPL. (CLC, 2016)

A instalação está dotada com duas estações de enchimento, uma para combustíveis líquidos (com 10 ilhas de carregamento de carros-tanque) e outra para GPL (com 5 ilhas de carregamento de veículos-cisterna). No enchimento de garrafas de GPL existem 3 linhas de enchimento de garrafas (G26), cada uma com 2 carrosséis. Duas das linhas têm capacidade nominal de 2000 garrafas/hora/linha e a 3ª linha tem uma capacidade nominal de 1200 garrafas/hora. Existe mais 1 linha de 3 carrosséis com capacidade nominal cada de 480 garrafas/hora, para enchimento de garrafas de gás (G110). (CLC, 2016)

A CLC é uma empresa certificada no Sistema Integrado da Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança e Saúde no Trabalho de acordo com as normas NP EN ISO 9001, NP EN ISO 14001 e OHSAS 18001 respetivamente. Para além disso, pelo fato de ser uma instalação de perigosidade elevada é abrangida, tal como outras unidades em Portugal, pela Diretiva SEVESO II. (CLC, 2016)

### **1.1.1. O Laboratório**

O Laboratório da CLC surgiu da necessidade de controlar os produtos, após saída do oleoduto Sines – Aveiras e antes da sua expedição para o mercado, começou por ser uma pequena sala de Laboratório onde eram realizados os ensaios de densidade e destilação em produtos brancos, e cromatografia em produtos de gases de petróleo liquefeito, mas desde então e devido às exigências de controlo de qualidade dos produtos serem cada vez maiores, o laboratório tem crescido ao longo dos anos e esta tendência é a previsível para o futuro.

Em 2007 iniciou-se o processo de acreditação do Laboratório segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, o que exigiu ao Laboratório a criação de um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) independente e de um rigoroso controlo de qualidade dos ensaios. Este processo culminou com a sua acreditação em Dezembro de 2008 para o âmbito dos combustíveis. Em 2009 foi pedida, com sucesso, a extensão da acreditação ao âmbito das águas residuais. Desde 2008 até à data, todos os anos, o laboratório tem pedido ao Instituto Português da Acreditação (IPAC) extensões a métodos acreditados, principalmente no âmbito dos combustíveis.

## 1.2. Os principais objetivos deste trabalho para a Empresa

Os principais objetivos deste trabalho para a empresa residiram na implementação e acreditação do método de determinação de enxofre total na matriz de propano e butano comerciais, assim como todo o controlo de qualidade associado. Este processo culminou com o pedido de acreditação ao IPAC deste método de ensaio em Maio de 2015, tornando-se o Laboratório da CLC o primeiro laboratório da Europa a acreditar este método de ensaio pela norma ASTM D6667.

Este trabalho para a CLC reveste-se de uma enorme importância pois sendo a CLC recetora de produto combustível líquido e gasoso com concentrações de enxofre que vão desde os 3000 mg/kg (no caso do produto jet A1) até aos 10 mg/kg (no caso das gasolinas e gasóleos rodoviários) e sendo, a empresa a responsável pela gestão das interfaces do transporte por oleoduto, o controlo da quantidade de enxofre existente nos produtos tem uma importância capital. No caso concreto do GPL, além do enxofre que já é subproduto da refinação e que por isso é transportado no oleoduto, a própria introdução do odorizante em linha nas instalações da CLC é um fator que acresce de forma significativa a concentração de enxofre total e que pode colocar o produto que entrou no oleoduto dentro de especificação como produto *off-spec* (o limite de especificação para o enxofre total para propano e butano comerciais é de 50 mg/kg após a odorização).

Além dos fatores anteriormente apontados, a existência de quantidades anormais de compostos de enxofre em produtos como o GPL, poderão originar a formação de produtos como o sulfureto de hidrogénio, que mesmo em quantidades muito residuais (não prejudiciais para a saúde humana) e em contacto com água é altamente corrosivo e pode prejudicar de forma muito negativa as esferas (reservatórios de armazenagem de propano e butano) assim como o próprio oleoduto.

Pelo que foi anteriormente exposto este trabalho tem grande importância para a CLC em várias vertentes da sua atividade.

## 2. Enquadramento Teórico

Como já foi referido, a principal atividade da CLC é o transporte de produtos petrolíferos desde Sines até Aveiras de Cima através de um oleoduto que abastece, normalmente, em regime contínuo a CLC, o que quer dizer que num dado momento podem existir produtos em diferentes atividades de processo. (Adão, 2011)

Com as exigências das especificações cada vez maiores relativamente às características do produto, a gestão das interfaces tornou-se uma tarefa com maior complexidade.

Concretamente relacionado com a concentração de enxofre, este é um dos parâmetros críticos no controlo das interfaces entre jet A1 e gasóleo e gasolina e butano, por os produtos terem limites de especificação díspares.

Na primeira, entre jet A1 e gasóleo os limites de especificação são de 3000 e 10 mg/kg, respetivamente. De modo a facilitar o corte e posterior aproveitamento da interface, entre o produto jet A1 e gasóleo é introduzida uma determinada quantidade de jet A1 dessulfurado, com concentração de enxofre usualmente inferior a 50 mg/kg. Para uma melhor otimização da interface no evoluir do processo, a CLC possui dois tanques distintos onde recebe produto com concentrações baixas (inferior a 100 mg/kg) e elevadas (superior a 100 mg/kg) de enxofre. (Cândido, 2012)

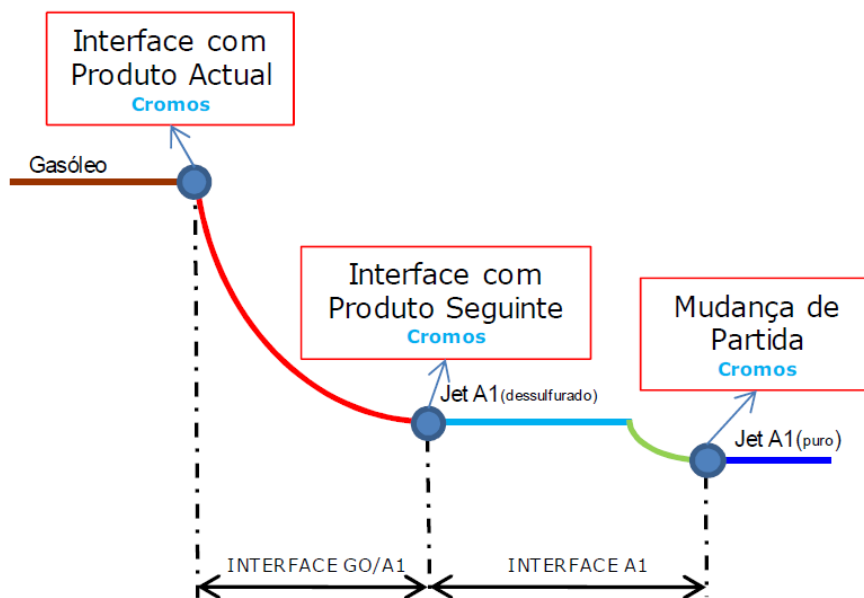


Figura 4: Interface gasóleo e jet A1. (Cândido, 2012)

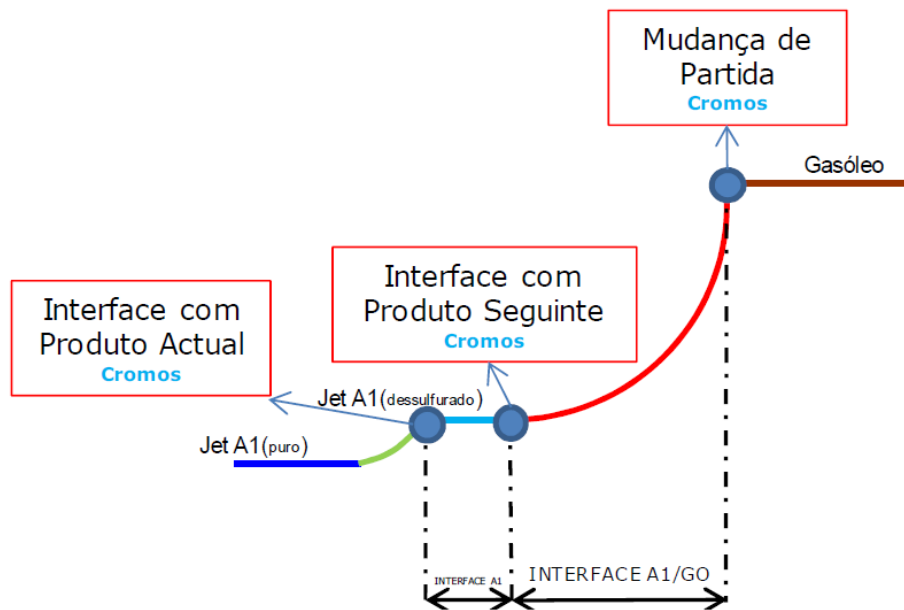


Figura 5: Interface jet A1 e gasóleo. (Cândido, 2012)

Na segunda, entre gasolina e butano os limites de especificação são de 10 e 50 mg/kg respetivamente, apesar de não serem tão díspares como as da interface referida anteriormente, não deixam de causar menos preocupações na sua gestão. De modo a maximizar o seu aproveitamento, tem-se como objetivo enviar o máximo de produto para o tanque/ esfera diminuindo deste modo o volume de produto enviado para os tanques de interface.

Após muitos estudos de otimização nos cortes desta interface, gasolina/ butano, concluiu-se que esta é conseguida pela integração no tanque recetor de gasolina de uma mistura com 90% de gasolina e 10% de butano. Deste modo é garantido que mesmo que o produto rececionado seja gasolina com 10 mg/kg e butano com 50 mg/kg não colocará fora de especificação o produto do tanque de gasolina, fazendo-se de seguida o primeiro corte para o tanque de interface. Só após a estabilização da densidade é que é efetuado o segundo corte para a esfera que receberá o butano. O principal objetivo é proteger o butano, não enviando gasolina para as esferas. (Adão, 2016)

## 2.1. Controlo da concentração de enxofre

Os compostos de enxofre, tanto de origem biogénica, que estão em ambientes naturais sem influência humana, como antropogénica, que derivam da atividade humana, constituem um grande grupo de compostos, abrangendo desde gases simples até aromáticos policíclicos complexos. Estes compostos podem estar presentes em várias matrizes, geralmente complexas, como o ar (gasoso), sistemas aquosos (líquidos), várias frações de petróleo (gasoso, líquido e sólido), em géneros alimentícios e bebidas e em formulações farmacêuticas. (Wardencki, 2000)

Os ambientalistas acreditam que estes compostos são responsáveis por danos no meio ambiente através da deposição ácida, acidificação rápida de lagos, perda de florestas, corrosão de estruturas metálicas e monumentos históricos. (Wardencki, 2000)

Acredita-se que o sulfureto de dimetilo (DMS) na água do mar, produzido nos oceanos, desempenhe um papel crítico no ciclo do enxofre global e no balanço de radiação da Terra.

Além disso, outros compostos de enxofre podem contribuir de forma significativa para o fluxo de enxofre na atmosfera. Níveis residuais de compostos de enxofre nos alimentos, bebidas e água, são responsáveis por problemas de gosto e odor. Nos sistemas de esgotos municipais são também fonte de odor indesejável. Em todo o mundo, as refinarias dão uma atenção especial a estes compostos, porque em aplicações petroquímicas e químicas níveis residuais de impurezas de enxofre causam preocupação, pois podem envenenar os catalisadores, conferir propriedades indesejáveis aos produtos finais ou produzir poluição do ar, em geral, quando o combustível é queimado. Por estas razões, os compostos que contêm enxofre são de preocupação constante em muitos campos. (Wardencki, 2000)

No entanto, no que diz respeito ao mercado da energia, prevê-se que as próximas duas décadas sejam dominadas pela combustão de combustíveis fósseis, que contêm enxofre. (Mondal, 2007)

Em 2012, a procura total de energia a nível mundial foi de  $5,51 \times 10^{20}$  J e é espetável que em 2035 seja de  $7,06 \times 10^{20}$  J. Cerca de 80% dessa energia provém de combustíveis fósseis, como o crude, o carvão e o gás natural. (Dijkmans et. al., 2015)

O petróleo é uma mistura muito complexa composta principalmente por hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), frações mais pequenas de compostos orgânicos que contêm heteroátomos, tais como enxofre (S), oxigénio (O) e azoto (N) e compostos orgânicos de metais na sua maioria ferro (Fe), vanádio (V), níquel (Ni) e cobre (Cu). (Doyle et. al., 2013)

A questão relativa à formação de enxofre elementar no petróleo nunca foi definitivamente resolvida. (Yin et. al., 2014)

O enxofre e os seus compostos estão e estarão presentes em praticamente todos os produtos petrolíferos e lubrificantes, que são obtidos a partir do petróleo bruto. Os níveis de enxofre destes produtos variam de maiores quantidades nos petróleos brutos e alguns lubrificantes para baixos níveis de deteção nos combustíveis atualmente propostos. (Nadkarni, 2005)

Os elementos inorgânicos existentes no petróleo bruto provêm da deposição de sedimentos de animais marinhos e de vegetais nas águas costeiras em tempos pré-históricos. Durante milhares de anos, o enxofre, oxigênio, azoto e outros componentes voláteis evoluíram a partir dessa mistura por ação de bactérias que deram origem a uma mistura de hidrocarbonetos, que contêm esses elementos, metais e outros compostos, como já foi referido anteriormente. (Nadkarni, 2005)

A concentração de enxofre no petróleo varia entre valores de, aproximadamente, 0,1% e valores mais elevados, próximo de 4% em massa. Por outro lado, a concentração de enxofre no carvão é muito mais elevada do que no petróleo, variando entre 3 e 7% em massa. (Mondal, 2007)

Quanto maior a concentração de enxofre no petróleo bruto, maior será a complexidade das operações de refinação assim como os custos associados. O enxofre com ponto de ebulição baixo contém compostos como o sulfureto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) que serão libertados durante o processo de destilação, enquanto que outros compostos mais pesados permanecerão no resíduo da destilação. A concentração de enxofre é sempre determinada nos ensaios efetuados ao petróleo bruto, por ser um dos critérios mais importantes na avaliação do petróleo bruto antes do seu processamento. Na tabela 1, apresentam-se alguns exemplos da concentração de enxofre das principais jazidas de petróleo do mundo.

**Tabela 1:** Concentração típica de enxofre no petróleo bruto em algumas jazidas de petróleo gigantes. (Nadkarni, 2005)

<b>País</b>	<b>Enxofre, %m/m</b>
Abu Dhabi	0,62 - 0,77
Argélia	0,02 - 0,31
Canadá	0,2 - 3,67
Colômbia	0,25 - 1,11
Egípto	0,84 - 2,06
Indonésia	0,07 - 0,18
Irão	0,76 - 3,68
Iraque	1,36 - 2,1
Kuwait	1,82 - 2,58
Libia	0,13 - 1,04
Nigéria	0,10 - 0,26
Arábia Saudita	1,25 - 3,91
Alasca	1,07
Califórnia	0,2 - 1,2
Estados Luisiana	0,1 - 0,8
Unidos Oklahoma	0,2 - 1,18
Texas	0,1 - 2,4
Wyoming	0,1 - 3,44

Relativamente ao coque, a sua produção é conseguida pelo aquecimento de carvão num forno fechado, onde o gás gerado neste processo contém sulfureto de hidrogênio, entre outros componentes. O sulfureto de hidrogênio e alguns outros componentes gasosos são

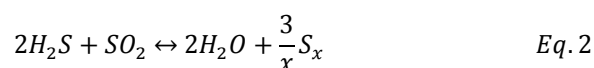
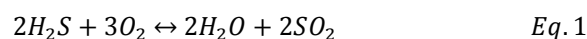
absorvidos numa unidade de lavagem. A solução de lavagem, após saída desta unidade, é destilada e o vapor é craqueado num reator de *cracking*, utilizando um catalisador de níquel (Ni) a 1100°C. (Kass e Ivaska, 2001)

Estes catalisadores à base de níquel são vulgarmente usados em reatores de *reforming* catalítico, nas refinarias, devido à sua excelente atividade catalítica na conversão de hidrocarbonetos.

No entanto, um dos principais desafios para a utilização de combustíveis derivados de hidrocarbonetos em reformadores é o envenenamento de catalisadores de níquel por impurezas, como o enxofre que existe nos combustíveis de hidrocarbonetos. Por esta razão, geralmente adiciona-se uma unidade de dessulfuração antes do reator de *reforming*.

O níquel é tão vulnerável aos contaminantes de enxofre que, por exemplo, a uma temperatura típica de operação de 800°C, os catalisadores de níquel numa mistura de hidrogénio e sulfureto de hidrogénio só são capazes de tolerar uma concentração de sulfureto de hidrogénio de aproximadamente 50 ppb. (Silva e Heck, 2015)

Após o processo de lavagem, o sulfureto de hidrogénio permanece inalterado enquanto que, os outros gases estão a ser craqueados nos seus elementos. Por esta razão, é adicionado um excesso de ar ao reator e o fluxo de ar é ajustado de modo a que um terço do sulfureto de hidrogénio seja queimado a dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e seja obtido enxofre elementar de acordo com as reações de Claus, descritas pelas equações 1 e 2. (Kass e Ivaska, 2005)



As concentrações individuais de sulfureto de hidrogénio e dióxido de enxofre têm de ser conhecidas antes da mistura de gases entrar no reator de fracionamento e à saída do mesmo, a fim de se adicionar uma quantidade adequada de ar à mistura de gás, para se maximizar o rendimento de enxofre elementar. (Kass e Ivaska, 2001)

O dióxido de enxofre, que evolui a partir da combustão do carvão através da oxidação do enxofre contido no combustível e que não foi convertido em enxofre elementar, tem um certo número de riscos para a saúde humana e contribui para a formação de chuvas ácidas. Neste sentido houve muitos países que impuseram normas rígidas às centrais de energia que utilizam como matéria-prima o carvão. (Mondal, 2007)

A limitação de recursos de combustíveis fósseis e a necessidade de reduzir as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) exigem um aumento da eficiência das centrais de energia à base de carvão. (Bläsing e Müller, 2013)

Do ponto de vista de controlo de poluição atmosférica a remoção do dióxido de enxofre dos gases de chaminé das centrais que utilizam carvão é importante para concentrações inferiores a 1%. (Mondal, 2007)

Outro catalisador vulgarmente utilizado na remoção de dióxido de enxofre e também de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) libertados no gás resultante da combustão é o óxido de cobre com óxido de alumínio ( $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os óxidos de azoto são formados quando há azoto (N) no carvão que é queimado. Durante a remoção de dióxido de enxofre, o óxido de cobre reage com este na presença de oxigénio para formar sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) mas algum do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pode também reagir com o dióxido de enxofre e formar sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Quando o catalisador está saturado com dióxido de enxofre é sujeito a um tratamento de regeneração para converter o sulfato de cobre em óxido de cobre. Em alguns casos o cobre elementar e o dióxido de enxofre gasoso passam por um gás redutor como o hidrogénio ( $\text{H}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), ou monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). O dióxido de enxofre libertado é processado e pode ser utilizado para produzir ácido sulfúrico através da sua oxidação, ou transformado em enxofre elementar através da redução com hidrogénio, ou na produção de sulfato de amónio através da reação com o amoníaco, ou ainda, na obtenção de dióxido de enxofre líquido por condensação. (Zhao et. al., 2007)

A análise qualitativa de compostos de enxofre, nomeadamente em gasolinas e gasóleos, ocupou um lugar de destaque e de grande interesse com o aumento da tendência para controlar a concentração de enxofre neste tipo de combustíveis. Antes da refinação final e da mistura de gasolinas, os compostos de enxofre mais reativos e prejudiciais gerados por *hidrotreating* e outras tecnologias destrutivas, devem ser eliminados ou convertidos a fim de proteger os catalisadores de controlo de emissões automóveis e para satisfazer as novas especificações sobre a composição da gasolina de acordo com os requisitos ambientais. (Stumpf et. al., 1998)

A análise detalhada de compostos heterorgânicos na matriz de hidrocarbonetos é muito difícil, e o processo de separação por cromatografia gasosa de compostos de enxofre não é possível por causa dos semelhantes pontos de ebulição, polaridade dos componentes da matriz e dos analitos. No entanto, métodos de deteção de elementos seletivos como deteção fotométrica de chama, deteção de emissão atómica, entre outros, simplificam muito este obstáculo. (Stumpf et. al., 1998)

Os cromatogramas de compostos de enxofre na gasolina podem ser muito complexos, por isso, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa tende a ser a melhor ferramenta quando identificados os picos correspondentes. Em gasóleo e destilados superiores, a análise de compostos de enxofre é uma tarefa ainda mais difícil mas tem a vantagem dos compostos de enxofre nestas frações serem menos reativos e corrosivos do que na gama da gasolina. Ou seja, os dados de análise detalhada e a distribuição do tipo de grupo de enxofre são importantes, especialmente em frações na gama da gasolina. No caso da matriz de petróleo, não se obtêm bons resultados devido ao efeito perturbador da co-eluição de hidrocarbonetos. (Stumpf et. al., 1998)

Assim, os compostos de enxofre presentes em maior teor nos destilados médios são os sulfuretos dialifáticos, benzotiofeno substituído por alquilo e isómeros de benzotiofeno e dibenzotiofeno. No entanto, a variedade de compostos é tão vasta que até mesmo com

cromatografia gasosa de alta resolução pode não ser conseguida uma boa separação. Por esta razão, a análise detalhada de componentes é praticamente impossível. (Stumpf et. al., 1998)

Foram desenvolvidos estudos sobre compostos de enxofre em destilados de petróleo, em que se verifica que a presença e comportamento do enxofre elementar tem uma grande importância, especialmente no gasóleo com concentração muito baixa de enxofre. (Yin et. al., 2014)

Neste sentido a dessulfurização profunda do gasóleo, cada vez mais rigorosa, tornou-se uma das abordagens mais importantes para colmatar a exigência e qualidade ambiental do gasóleo. As pesquisas sobre a concentração de enxofre e distribuição de enxofre são muito importantes, a fim de desenvolver catalisadores de *hidrotreating* mais ativos que possam alcançar a hidrodessulfurização profunda do gasóleo, especialmente para o gasóleo com menor concentração de enxofre, atualmente de 10 mg/kg. (Yin et. al., 2014)

As amostras petroquímicas contêm um número limitado de classes de compostos, mas incontáveis compostos individuais, de modo que a caracterização de produtos ou correntes de processo através da análise abrangente de muitas espécies é uma tarefa virtualmente impossível. É também pouco razoável, porque, na maioria dos casos, a análise do tipo de grupo oferece uma ampla informação sobre uma amostra. (Stumpf et. al., 1998)

As preocupações ambientais têm impulsionado a necessidade de reduzir os compostos de enxofre existentes nos combustíveis rodoviários a um nível extremamente baixo. Neste sentido, podem ser utilizados catalisadores convencionais na hidrodessulfurização para remover uma fração significativa do enxofre dos destilados de petróleo. A remoção de vestígios de compostos de enxofre, como por exemplo, os compostos de enxofre aromáticos com múltiplos anéis, é um desafio significativo. (Khan, 2011)

## 2.2. Metodologias para determinação de enxofre total

Atualmente uma das análises mais importantes efetuadas nos produtos petrolíferos é a determinação de concentrações baixas de enxofre. As regulamentações sobre as emissões de enxofre provenientes de automóveis e outras fontes de combustão têm vindo a aumentar daí, o interesse crescente no desenvolvimento de métodos precisos e exatos para a determinação de quantidades muito pequenas de enxofre nos combustíveis. (Nadkarni, 2005)

Os níveis vestigiais de enxofre e a deteção de diferentes espécies deste composto em petróleo bruto e em diferentes produtos petrolíferos é tradicionalmente difícil devido à matriz complexa de hidrocarbonetos. Além disso, o fato de os compostos de enxofre serem polares e as matrizes de hidrocarbonetos apolares favorece a perda de compostos de enxofre para locais ativos em instrumentos analíticos e nos recipientes de amostragem. (Wardencki, 2000)

Os primeiros passos na determinação do enxofre elementar foram dados em 1960 por Kennedy e Wieland, que foram o primeiro grupo de investigadores a determinar o teor de enxofre elementar no metano puro ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfureto de hidrogénio e em três misturas binárias destes gases. (Serin et. al., 2010)

São inúmeras as metodologias desenvolvidas para determinação do enxofre total nos combustíveis fósseis, tendo por base a matriz da amostra. Algumas das técnicas são:

- a) A cromatografia em fase gasosa, devido à combinação de capacidade de separação e deteção sensível. (Wardencki, 2000)
- b) A técnica por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é utilizada em amostras sólidas, como por exemplo detritos de minas. Neste caso, a amostra pode ser preparada por digestão assistida por ultrassons. (Khan, 2011)
- c) A espectroscopia que desempenha um papel importante na análise de petróleo e derivados, devido à sua simplicidade e fiabilidade. Dentro da técnica da espectroscopia a de fluorescência de raios-X é uma abordagem interessante, especialmente com a minimização de interferências com base em correções matemáticas e quimiometria. (Doyle et. al., 2013)

Tendo em conta o ritmo da evolução das especificações, existe o risco que estas evoluam mais rápido do que a progressão dos métodos padrão para determinação da concentração de enxofre e a sua divulgação nos laboratórios. Como exemplo de uma prática real, apresenta-se na tabela 2 a lista dos métodos analíticos utilizados em 52 laboratórios Europeus que participaram no ensaio interlaboratorial AFNOR para a determinação da concentração de enxofre numa série de amostras de gasóleo. (Pessayre, 1999)

**Tabela 2:** Métodos analíticos utilizados para determinação de enxofre no ensaio interlaboratorial Europeu. (Pessayre, 1999).

<b>Método</b>	<b>Porcentagem de laboratórios participantes</b>
Energia dispersiva de fluorescência de raio-X	32
Fluorescência de Ultravioleta	20
Combustão Wickbold	18
Colometria	12
Comprimento de onda dispersivo de fluorescência de raio-X	11
Espectroscopia de emissão ICP	7

As técnicas laboratoriais que são mais utilizadas para determinação de enxofre em produtos petrolíferos são, a fluorescência de raio-X, a fluorescência de ultravioleta e a combustão Wickbold.

A espectrometria de raio-X é um método instrumental versátil, rápido e preciso para análise elementar numa ampla variedade de materiais. Existem dois sistemas diferentes de raio-X, que são: a energia dispersiva e o comprimento de onda dispersivo de fluorescência de raio-X. (Nadkarni, 2005)

De um modo sucinto, a determinação de enxofre total em petróleo e produtos petrolíferos pelo método de energia dispersiva de fluorescência de raio-X permite uma medição rápida e precisa, num tempo de análise entre um a cinco minutos por amostra. A técnica de ensaio consiste em colocar a amostra no feixe de raio-X emitido, a radiação de raio-X resultante é medida e depois enquadrada na reta de calibração, previamente preparada, e deste modo obtida a concentração de enxofre. (ASTM D4294, 2010)

De modo análogo, o método por comprimento de onda dispersivo de fluorescência de raio-X também permite uma medição rápida e precisa de enxofre total em petróleo e produtos petrolíferos com o mínimo de preparação da amostra num tempo de análise entre um a dois minutos por amostra. A análise consiste em colocar a amostra no feixe de raio-X onde é medida a intensidade do pico de enxofre a 0,5373 nm, à qual se subtrai a intensidade de fundo, que é medida a 0,5190 nm. As contagens resultantes são enquadradas na reta de calibração, previamente efetuada, e assim se obtém a concentração de enxofre na amostra. (ASTM D2622, 2010)

A combustão Wickbold é uma das técnicas utilizadas para determinação do enxofre total em produtos petrolíferos de diferentes matrizes, produtos líquidos e gasosos, contudo não é adequada para a determinação de enxofre em óleos de motores pesados. (ISO 4260, 1987)

Trata-se de uma técnica muito adequada para o processamento de amostras de combustíveis líquidos que dificilmente são digeridos por outras técnicas. (Flores et. al., 2007)

O método de ensaio consiste na passagem de amostras, gasosas ou líquidas, pela chama de oxigénio e hidrogénio de um queimador de sucção onde são queimadas com um excesso considerável de oxigénio e hidrogénio. As amostras mais viscosas ou sólidas necessitam de um pré-tratamento, que consiste na sua diluição numa mistura de petróleo leve e tolueno, que posteriormente são tratadas como se tratassem de amostras líquidas. (ISO 4260, 1987)

Dessa queima resultam óxidos de enxofre que são convertidos em ácido sulfúrico pela absorção em solução de peróxido de hidrogénio. Dependendo da concentração de enxofre e da toma de amostra, os iões de sulfato na solução de absorção são determinados utilizando-se posteriormente o método de titulação mais apropriado, como apresentado na tabela 3. (ISO 4260, 1987)

**Tabela 3:** Relação entre a concentração de enxofre esperada, massa de amostra e método de análise recomendado. (ISO 4260, 1987)

Concentração de enxofre esperado mg/kg	Massa de amostra <sup>(1)</sup> g	Enxofre na solução de absorção µg	Porção alíquota da solução de absorção	Enxofre na porção alíquota µg	Método de análise recomendado para diferentes níveis de concentração de enxofre		
1	100	100	1/2	50	Titulação condutimétrica	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	50	50	1/1	50			
	20	20	1/1	20			
	5	100	1/2	50			
5	50	250	1/5	50	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	50	250	1/1	250			
	5	50	1/1	50			
	10	100	1/2	50			
10	20	200	1/2	100	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	50	500	1/2	250			
	5	150	1/2	75			
	10	300	1/2	150			
30	20	600	1/2	300	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	50	1 500	1/5	300			
	5	250	1/2	125			
	10	500	1/2	250			
50	30	1500	1/5	300	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	100	200	1/2	100			
	5	500	1/2	250			
	10	1000	1/5	200			
100	2	200	1/2	100	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	5	500	1/2	250			
1000	1	1000	1/5	200	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica
	2	2000	1/5	400			
10000	1	10000	1/10	1000	Titulação visual	Titulação nefelométrica	Titulação turbidimétrica

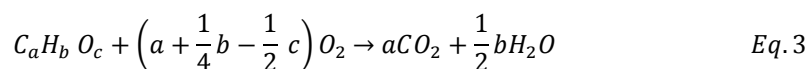
<sup>(1)</sup> O volume de uma amostra de gás necessária pode ser calculada com precisão suficiente a partir da massa e densidade do gás.

Com a redução da concentração de enxofre nos produtos petrolíferos por imposições legais foi necessário ter um método que conseguisse medir com precisão concentrações de enxofre muito baixas. O método de determinação de enxofre total através da combustão do enxofre associado à deteção por fluorescência de ultravioleta é uma tecnologia de base laboratorial que tem sido largamente utilizada na indústria para este fim há mais de uma década. Por ser um método rápido e preciso para pequenas concentrações de enxofre permite fazer a determinação rápida da concentração de enxofre no controlo de processos e

distribuição de oleoduto, envolvendo várias matrizes de hidrocarbonetos combustíveis, sólidas, líquidas e gasosas. (Nadkarni, 2005)

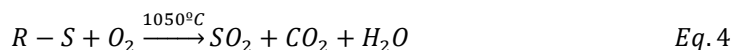
A determinação de enxofre por fluorescência de ultravioleta é feita com base na combustão. Estas reações baseiam-se na decomposição de matrizes orgânicas por reação com o oxigênio a altas temperaturas. (Flores et. al., 2007)

Na combustão, a reação química envolve normalmente dois componentes, um combustível e um oxidante. A combustão de uma substância orgânica é uma reação exotérmica e complexa que resulta principalmente em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). A combustão em sistemas abertos permite a oxidação da amostra, se o oxigênio for fornecido continuamente para a reação. Em sistemas fechados, em geral, a pressão e temperaturas resultantes são dependentes da massa da amostra, da disponibilidade de oxigênio (isto é, da pressão de oxigênio), das dimensões do reservatório e da taxa de reação entre a matriz orgânica e o oxigênio. Para um composto que contém apenas carbono, hidrogênio e oxigênio, a reação pode ser descrita do seguinte modo, pela equação 3: (Flores et. al., 2007)

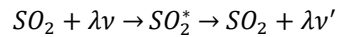


A ignição é, normalmente, o ponto de partida para as reações de combustão convencionais. Isto sucede quando a reação de oxidação é acelerada e os reagentes são rapidamente consumidos, geralmente acompanhado pela emissão de luz. Em vasos fechados, se a taxa de energia libertada por reação química exceder a taxa à qual pode ser perdida para as paredes dos vasos, a temperatura aumenta e, conseqüentemente, a velocidade da reação também aumenta, logo, a taxa de libertação de energia também aumenta rapidamente. Assim, a taxa de reação acelera exponencialmente, levando a um aumento rápido da pressão, com um rápido aceleração da própria reação. Depois da ignição ocorrer a reação continuará até esgotar os reagentes. (Flores et. al., 2007)

O princípio do método de ensaio de determinação de enxofre por fluorescência de ultravioleta consiste na combustão da amostra num ambiente rico em oxigênio a cerca de 1050°C sendo todos os componentes da amostra completamente oxidados, com várias espécies de enxofre a serem convertidas em dióxido de enxofre. Os hidrocarbonetos são convertidos em vapor de água e dióxido de carbono, produtos da reação de combustão. O vapor de água produzido durante a combustão é removido por uma membrana de secagem, e os gases são expostos à luz ultravioleta de baixo comprimento de onda. O dióxido de enxofre no gás absorve a energia da luz ultravioleta e é convertido em dióxido de enxofre excitado (SO<sub>2</sub><sup>\*</sup>). A fluorescência emitida pelo dióxido de enxofre excitado a regressar ao seu estado de energia fundamental é detetada por um tubo fotomultiplicador e o sinal resultante convertido na concentração de enxofre na amostra. (Nadkarni, 2005)



Sendo R um radical que contém carbono



Eq. 5

As interferências são praticamente eliminadas com a combustão completa (oxidação) de toda a amostra e com a eliminação da água, subproduto da reação. Este método é utilizado para a análise de uma grande variedade de produtos líquidos de petróleo, para matrizes de hidrocarbonetos gasosos e, para gases de petróleo liquefeito, também é utilizada esta técnica. (Nadkarni, 2005)

Contudo, para gases de petróleo liquefeito o tratamento da amostra é efetuado a partir de um procedimento específico, que consiste na injeção da amostra na fase líquida através de uma válvula conectada a uma câmara de expansão aquecida, onde é expandida e segue posteriormente para o tubo de combustão, seguindo o princípio do método já descrito anteriormente. (ASTM D6667, 2014)

### 2.3. Odorização

A ideia da odorização de gases combustíveis surgiu de Juliu Quaglio em 1880, quando estava envolvido em vários projetos relacionados com gás natural. Na altura, o gás produzido continha impurezas que causavam o odor típico de gás mas com a evolução dos processos foi-se conseguindo produzir gás cada vez mais puro. E com a eliminação das impurezas naturalmente presentes no gás apareceram perigos de segurança na sua manipulação, surgindo assim a necessidade de odorizar o produto. O principal objetivo da odorização é a deteção do gás no ar de modo a evitar que a sua concentração atinja níveis inflamáveis. (Fink, 2015)

Os odorizantes de mercaptanos já são utilizados há muitos anos na indústria de gás como agente de aviso para proteção contra explosões, fogos e outros perigos através do seu odor distinto. Se não existisse esta necessidade de segurança, o gás natural e o gás de petróleo liquefeito seriam distribuídos sem qualquer odorização. (Myung et. al., 1997)

A adição de odorizantes ou mistura de odorizantes no gás natural e de petróleo liquefeito torna-se uma vantagem na capacidade do olfato humano conseguir detetar e reconhecer concentrações na ordem das partes por milhão de certas quantidades de mercaptanos, no entanto, os odorizantes estão presentes numa concentração inferior a 50mg/kg. Os odorizantes de mercaptanos são difíceis de analisar porque em condições laboratoriais podem sofrer reações de oxidação parciais e tendem a absorver nas superfícies com as quais entram em contato. (Myung et. al., 1997)

O gás natural e o gás de petróleo liquefeito contêm componentes de enxofre, quer de origem natural, quer adicionados propositadamente como odorizantes. Nos casos em que o gás combustível é para ser usado para fins residenciais, ocorre a remoção das espécies de enxofre antes de se adicionar os compostos de enxofre que irão odorizar o gás inodoro. Esta é uma prática legislada, a fim de se conseguir detetar o gás pelo seu cheiro em caso de fuga. Os típicos odorizantes que contêm enxofre são o Tetrahidrotiofeno (THT), mercaptanos, como butil

mercaptano terciário (TBM) e o etil mercaptano (EM), sulfuretos orgânicos, tais como sulfureto de dimetilo (DMS) ou suas misturas. Na Europa, o odorizante mais usado no gás natural é o Tetrahidrotiofeno, nos Estados Unidos e no Japão, o gás natural é vulgarmente odorizado com mercaptanos e sulfuretos ou com as suas misturas. O gás de petróleo liquefeito é na maioria das vezes odorizado com etil mercaptano. (Wild et. al., 2006)

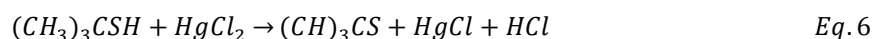
Algumas normas de segurança exigem que os gases combustíveis nos oleodutos sejam detetados num quinto do limite inferior de explosão (na tabela 4 estão descritos os limites inferiores de explosão para alguns gases), por uma pessoa com olfato normal, quer pelo odor natural do gás, quer por odorização artificial. (Fink, 2015)

**Tabela 4:** Limites inferiores de explosão. (Fink, 2015)

Gás	%
Metano	4,4
Gás natural	3,9
Hidrogénio	4
Gás de Petróleo Liquefeito	1,9

Para qualquer empresa de transporte de gás, a odorização é uma preocupação primordial. Por este motivo, o desenvolvimento e sustentação de um programa de odorização de sucesso necessita de controlar fatores cruciais como a injeção precisa de odorizante, técnicas de monitorização adequadas, manutenção e registos completos. (Fink, 2015)

Na generalidade dos laboratórios, a determinação de odorizante, nomeadamente, de etil mercaptano é efetuada de um modo expedito segundo a norma ASTM D5305. O princípio deste método consiste na reação do etil mercaptano com o cloreto de mercúrio para libertar ácido clorídrico que desclora o indicador existente no interior do tubo de cor amarelo para cor rosada (ASTM D5305, 2012):



Os principais interferentes dos tubos detetores, são a existência de outros mercaptanos, o propileno e o sulfureto de hidrogénio. (ASTM D5305, 2012).

## **2.4. Acreditação Laboratorial**

A acreditação, termo proveniente do Latim “credere” que significa crer juntamente com o sufixo “action” que significa ação ou ato, consiste no reconhecimento formal, por uma organização independente (consiste num grupo social organizado, sem fins lucrativos, constituído formal e autonomamente, caracterizado por ações de solidariedade no campo das políticas públicas e pelo legítimo exercício de pressões políticas em proveito de populações excluídas das condições da cidadania), de que um laboratório atende com os requisitos previamente definidos e demonstra ser competente para realizar as suas atividades com confiança, rigor e fiabilidade exigidas. No caso específico de Portugal essa entidade é o Instituto Português de Acreditação (IPAC), que de acordo com o Decreto-Lei n.º125/2004, de 31 de Maio, assumiu essas funções. Anteriormente, todos os processos de acreditação passavam pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ). (Cunha, 2001) (NP EN ISO/IEC 17000, 2005)

A competência técnica de um laboratório depende de inúmeros fatores, incluindo o pessoal qualificado, com treino e experiência nas atividades que pretende realizar, equipamentos aptos para uso, devidamente calibrados e em bom estado de utilização conforme a política de rastreabilidade do laboratório, bem como o uso de métodos de ensaio normalizados ou internos. (Moura e Costa, 2009)

### **2.4.1. Metodologia de validação de métodos de ensaio**

Um dos fatores essenciais para prosseguir obter a acreditação de um laboratório, segundo o requisito 5.4.5 do referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025:2005, consiste na validação de métodos de ensaio.

Desta forma, todos os laboratórios devem ter procedimentos técnicos bem documentados e apropriados para o âmbito de atuação. Para tal, podem-se basear em métodos normalizados ou não normalizados. Os primeiros são desenvolvidos por um organismo de normalização ou mesmo outras entidades, enquanto os segundos são métodos desenvolvidos internamente pelo próprio laboratório. Contudo, em ambos os casos terão de ser devidamente validados, visto que é essencial verificar se as condições do laboratório permitem obter resultados e precisão que possam ser aceites como adequadas.

A validação de um método de ensaio consiste num processo pelo qual se analisa as características de performance do método, garantindo que os ensaios são sempre executados da mesma maneira, diminuindo significativamente as fontes de variabilidade, desta forma se garante que independentemente do técnico que realiza o ensaio, o procedimento seguido é sempre o mesmo.

De uma forma geral, existem duas formas de validar um método de ensaio. A primeira hipótese consiste no recurso a métodos de avaliação direta por comparação com padrões, ou

por ensaios de comparação interlaboratorial. Em alternativa, pode-se efetuar recorrendo a métodos de avaliação indireta através de estudos de representatividade, de interferências, das fontes de erros, de otimização das condições operacionais e dos parâmetros característicos do método (por exemplo: repetibilidade, precisão intermédia, incerteza, etc.). (OGC001, 30/03/2010)

O método de ensaio implementado no laboratório é o “ASTM D6667, norma de ensaio para a determinação do enxofre total em gases de hidrocarbonetos e gases de petróleo liquefeito por fluorescência de ultravioleta”. Tratando-se de um método normalizado o objetivo é verificar se, ao realizar o referido método de ensaio, é possível cumprir as características de desempenho do método.

Contudo, a metodologia de validação de um método de ensaio quantitativo tem por base o estudo e conhecimento dos seguintes parâmetros: (Oliveira e Cruz, 2012)

**Linearidade** – deve ser avaliada quando se utiliza um método de ensaio que necessite de traçar uma curva de calibração;

**Limiares analíticos** – Limite de Detecção (LD): é o teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Limite de Quantificação (LQ): corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exatidão e precisão;

**Sensibilidade** – É o quociente entre o acréscimo do valor lido e a variação da concentração, avalia a capacidade do método distinguir pequenas diferenças de concentrações de um analito.

**Precisão/Fidelidade** – Avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas;

**Exatidão/Bias** – Trata-se da concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro. O *Bias* deste método de ensaio, segundo a norma ASTM D6667 vai de encontro à repetibilidade do método;

**Incerteza** – É o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma medida com base nas informações utilizadas;

**Seletividade/Especificidade** – Capacidade do método identificar e distinguir um analito, em particular, numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes. Contudo, este parâmetro não é possível estudar neste trabalho devido à matriz utilizada ser gasosa. (Guia RELACRE Nº13, 2000)

## **2.4.2. Ferramentas da Qualidade**

Ao longo de todo o processo e de forma a controlar melhor o Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) implementado, assim como os métodos de ensaio implementados, é imprescindível recorrer a outro tipo de recursos para analisar a evolução dos processos. Para tal, é essencial o uso de ferramentas da qualidade permitindo desta forma recolher, organizar e analisar detalhadamente muitas situações que se não forem resolvidas atempadamente podem pôr em causa o trabalho efetuado pelo laboratório. Por outro lado, remetem para mudanças que possam promover uma melhoria do sistema implementado.

As ferramentas da qualidade são um conjunto de ferramentas estatísticas de uso consagrado para a melhoria da qualidade de processos, produtos, ou até mesmo de serviços.

Estas ferramentas podem facilitar o planeamento de um dado processo/produto/serviço, tornando-se eficazes como instrumentos de suporte à tomada de decisões por parte de todos os elementos envolvidos no processo, uma vez que permitem antecipar falhas, de modo a planear o processo; atribuir ações corretivas e preventivas ao longo do processo, diminuindo a variabilidade; promover também a diminuição dos custos associados à reavaliação de trabalho, erros cometidos e atrasos; introduzir um ciclo de melhoria contínua, e envolver a componente técnica e a de gestão para uma correta análise da situação em estudo.

Foram implementadas algumas ferramentas estatísticas, como por exemplo cartas de controlo e gráficos de dispersão.

### **2.4.2.1. Cartas de Controlo**

As cartas de controlo são uma ferramenta muito utilizada no mundo da Qualidade, permitindo sintetizar um amplo conjunto de dados, usando métodos estatísticos, para observar alterações dentro de um processo cujos limites foram previamente estabelecidos, e ao mesmo tempo analisar a variabilidade do mesmo.

Esta ferramenta foi criada em 1928 por Walter A. Shewhart enquanto trabalhava nos Laboratórios Bell, passados 80 anos continua-se a confirmar a forte aplicabilidade da mesma.

De uma forma geral, as cartas de controlo são constituídas por linhas horizontais paralelas, que muito facilmente fornecem informações relevantes para o estudo em causa. Para tal, existe uma faixa de tolerância limitada pela Linha Superior de Controlo (LSC) e pela Linha Inferior de Controlo (LIC); surge ainda uma linha central (LC) que representa os valores padrão ( $\mu$ ) ou valores teóricos, e ainda é possível encontrar a Linha Inferior de Aviso (LIA) e Linha Superior de Aviso (LSA). O espaço total fica dividido em seis zonas distintas (Pizzolato et. al., 2008) (DRC 005, 2012)

Com a recolha das sucessivas amostras retiradas ao longo do tempo obtém-se um conjunto de dados, e calcula-se os respetivos parâmetros estatísticos (média, amplitude,

variância, etc.) que são comparados com os limites das cartas. A escolha e seleção do tipo de carta a utilizar depende do que se pretender examinar.

Este tipo de ferramenta é essencial para verificar a tendência dos resultados obtidos ao longo de um período, resultantes da monitorização contínua em tempo real, sendo que qualquer pessoa pode facilmente identificar anomalias que possam vir a surgir.

Esta ferramenta apresenta, no entanto, algumas desvantagens, pois reflete apenas um dado período de medição (hora, dia, semana, mês, etc.), por outro lado implica um conhecimento acrescido do técnico em termos de estatística, para poder utilizar e selecionar a situação mais adequada.

### **2.4.3. Calibração Analítica**

Em análises quantitativas, a calibração indica um processo pelo qual a resposta dum sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida.

Em métodos instrumentais de análise, a calibração analítica do equipamento é processada, geralmente pela preparação de uma série de soluções padrão em que a concentração do parâmetro a dosear é conhecida. As soluções padrão de calibração são medidas num equipamento analítico, nas mesmas condições das amostras a analisar e a partir do sinal do equipamento em função da concentração é estabelecido um gráfico de calibração determinando-se a concentração do parâmetro nas amostras, por interpolação.

A forma algébrica da equação de uma reta é dada por  $y = a + bx$ , em que “a” representa a ordenada na origem e “b” o declive da reta.

### 3. Parte Experimental

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental utilizado para obtenção dos resultados que serão posteriormente discriminados, assim como todo o tratamento efetuado com os resultados obtidos.

#### 3.1. Procedimento Experimental

O procedimento experimental utilizado neste trabalho será detalhadamente descrito tendo em conta todas as fases necessárias para a boa prática de utilização do equipamento e aplicação do método de ensaio ASTM D6667.

##### 3.1.1. Equipamentos

###### 3.1.1.1. Analisador Elementar

Para a determinação do enxofre total no gás de petróleo liquefeito, propano e butano, o equipamento utilizado neste trabalho foi um equipamento de Análise Elementar, analisador *multi EA 5000* da *Analytikjena*, como se pode visualizar na figura 6.

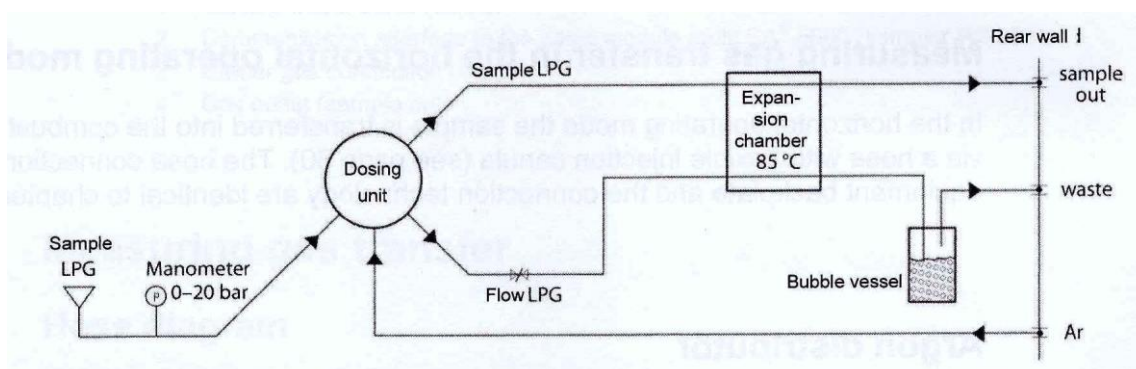


**Figura 6:** Equipamento existente no Laboratório da CLC para determinação do enxofre total em propano e butano (1 - Detetor UV; 2 - Forno; 3 - Amostrador Automático para Líquidos 4 - Amostrador GPL).

Para desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se como amostrador o identificado na figura 6 como 4. Este amostrador foi criado especificamente para analisar amostras de gás de petróleo liquefeito de acordo com o exigido pela norma ASTM D6667.

Para isso, este amostrador tem um funcionamento bastante específico. O seu funcionamento consiste na injeção da amostra a partir da fase líquida do cilindro de amostragem, passando pelo manómetro do equipamento, onde é lida a pressão da amostra. De seguida, chega à unidade de dosagem, constituída por uma válvula pneumática, que com árgon bombeia a amostra até à câmara de expansão, que está a uma temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Parte da amostra segue vaporizada para o tubo de combustão. A outra parte da amostra segue para o balão de controlador de caudal e depois para a unidade de extração de resíduos. Na figura 7, é possível visualizar o diagrama de funcionamento referente ao amostrador para amostras de gás de petróleo liquefeito.



**Figura 7:** Diagrama funcional do amostrador para amostras de gás de petróleo liquefeito. (Analytik Jena, 2009).

### 3.1.1.2. Equipamento para determinação de etil mercaptano

Para a determinação da concentração de etil mercaptano no gás de petróleo liquefeito, propano e butano, o equipamento utilizado é constituído por uma bomba e um tubo detetor da Gastec, como ilustrado na figura 8. Os tubos utilizados são da marca Gastec, referência 75 (2,5 a  $30 \text{ mg/m}^3$ ).



**Figura 8:** Equipamento para determinação de etil mercaptano no propano e butano. (1 - Bomba; 2 - tubo detetor de etil mercaptano).

### 3.1.2. Preparação do Equipamento (Chaves e Alexandre, 2016)

- 1) Ligar o computador associado ao equipamento no botão "power".
- 2) Ligar o(s) amostrador(es) e o detetor.
- 3) Ligar o forno (deve ser o último a ser ligado para que reconheça todos os aparelhos que estão ligados a ele).
- 4) Abrir o programa *multiWin*, fazendo duplo clique no ícone *multiWin* existente no ambiente de trabalho do computador (figura 9).



Figura 9: Ícone *multiWin* existente no desktop do computador.

- 5) Depois de clicar sobre o ícone *multiWin* do ambiente de trabalho, abre-se uma nova janela para fazer o *logon* no *software* com *User name* – *User*. (figura 10).

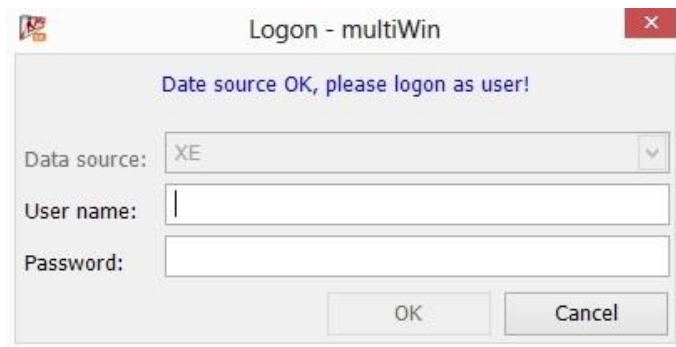


Figura 10: Janela para fazer *logon* no *software*.

- 6) Após fazermos o *logon* no *software* apresenta-se a configuração inicial do mesmo, conforme figura 11.

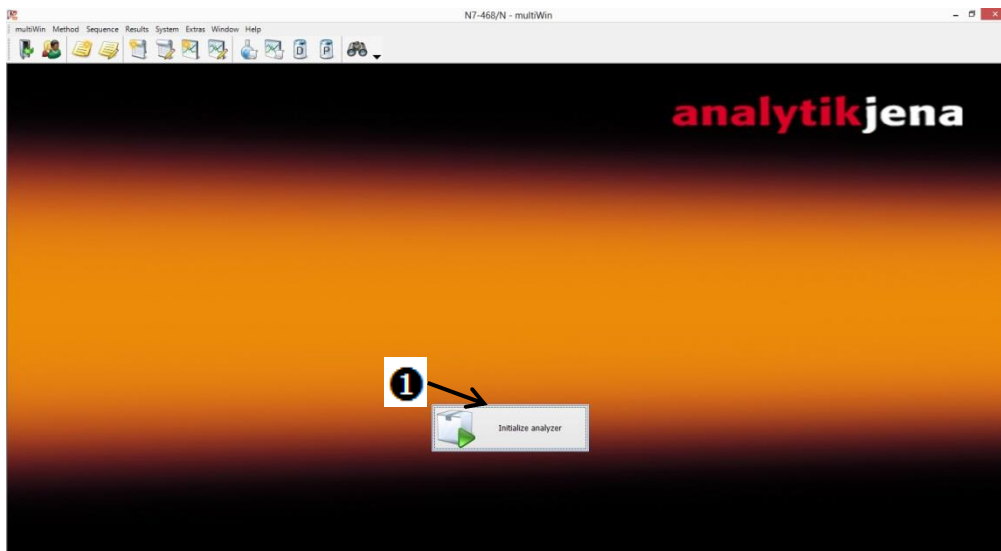


Figura 11: Menu inicial do software.

- 7) Para estabilizar o sistema nas condições pré-definidas, nomeadamente a temperatura e o caudal de gases, seleccionar o ícone *Inicialize analyzer*, indicado como ❶ na figura 11.

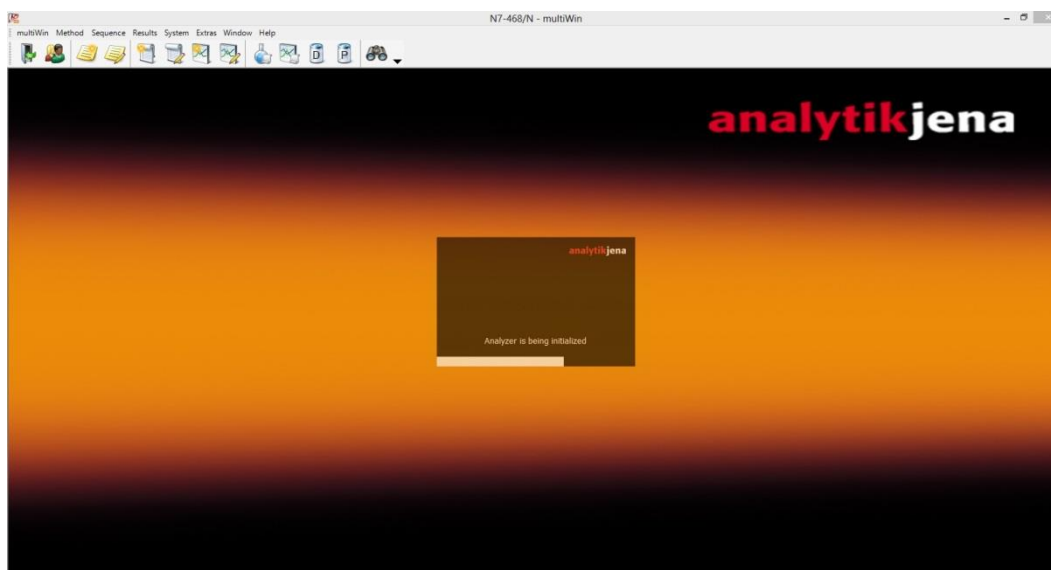


Figura 12: Configuração que o software apresenta após clicarmos no ícone *Inicialize Analyzer*.

- 8) Enquanto o sistema estabiliza, apresenta na janela de estado do equipamento (*Status Analyser*) as condições a que está o equipamento. (figura 13).

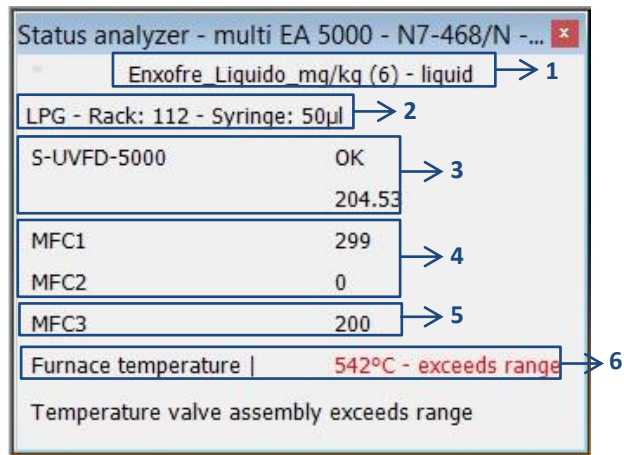


Figura 13: Janela de estado do equipamento – *Status analyser*.

**NOTA:** Esta janela compila informações muito importantes, como:

1. Método ativo;
2. Amostradores que estão ligados ao forno;
3. Informação acerca do detetor;
4. Caudal de Oxigénio;
5. Caudal de Árgon;
6. Temperatura do forno.

Quando não está nenhum método ativo os valores de 4, 5 e 6 não vão para os respetivos *set-points*. Para estes parâmetros voltarem aos valores de *set-point* tem de se ativar o método do seguinte modo:

- a) Selecionar o ícone do menu principal do *software Activate method* ou indo a *Method → Method-activate*.

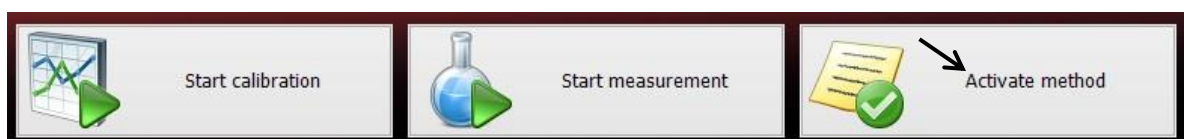


Figura 14: Para ativar o método, deve-se clicar sobre o ícone *Activate method*.

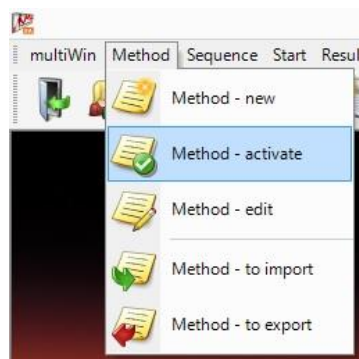


Figura 15: Modo alternativo para se ativar o método.

- b) Após ter aberto a janela *Activate method* selecionar o método que se pretende.
- c) Para ativar o método automaticamente, clicar em *OK* na janela aberta pelo *software Activate Method*, como indicado na figura 16. Depois, o método ativado aparece na janela de estado do equipamento e os valores dos caudais de gases e a temperatura do forno começam a subir para os valores de *set-point*.

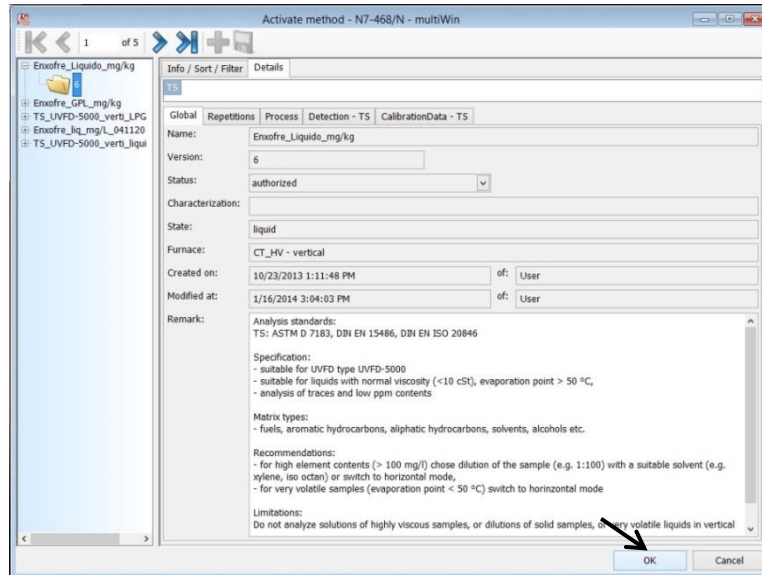


Figura 16: Janela correspondente aos métodos existente – *Activate method*.

- 9) Após o sistema estar estabilizado, o *software* exibe a sua configuração principal, estando o equipamento preparado para começar a bateria de ensaios (figura 17).

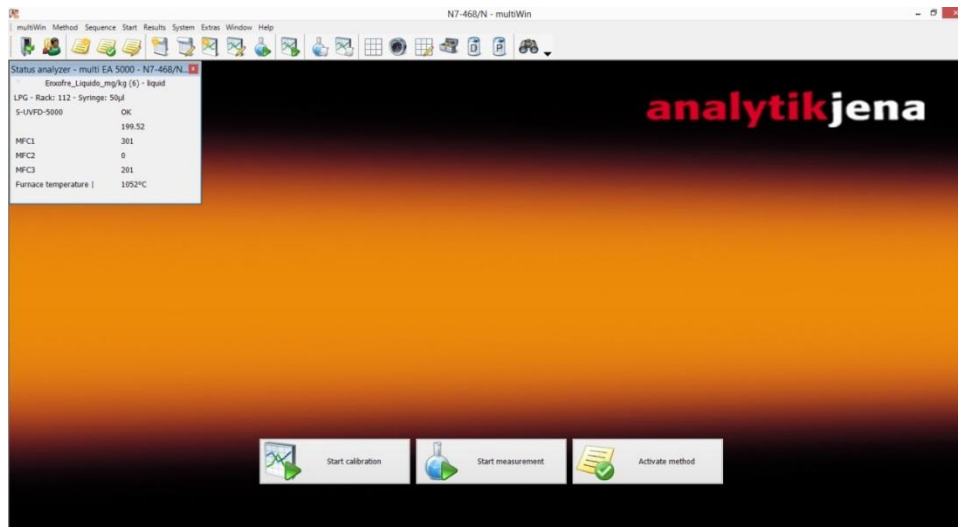


Figura 17: Configuração principal do *software*.

### 3.1.3. Preparação da amostra (Chaves e Alexandre, 2016)

- 1) Purgar a garrafa de GPL na hote.
- 2) Utilizando as ligações e acessórios adequados colocar a amostra no amostrador, como exemplificado na figura 18.
- 3) Abrir a válvula da garrafa (assinalada na figura 18) e controlar o caudal de gás através do número de bolhas no balão que, segundo o fabricante, deverá ser de 5 a 10 bolhas por segundo (figura 19).



Figura 18: Ligeira do amostrador.

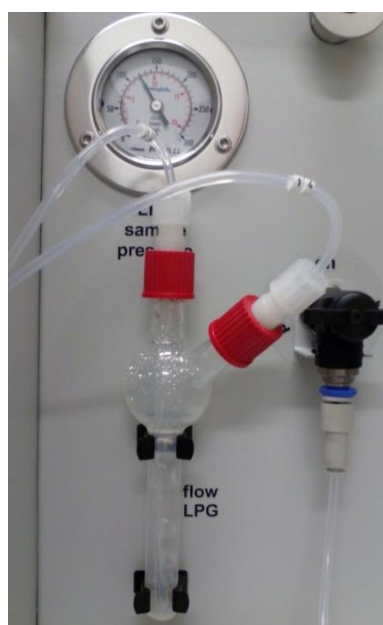


Figura 19: Controlador de caudal.

### 3.1.4. Ensaio (Chaves e Alexandre, 2016)

- 1) Selecionar o ícone do menu principal do *software Start measurement*, como indicado na figura 20.

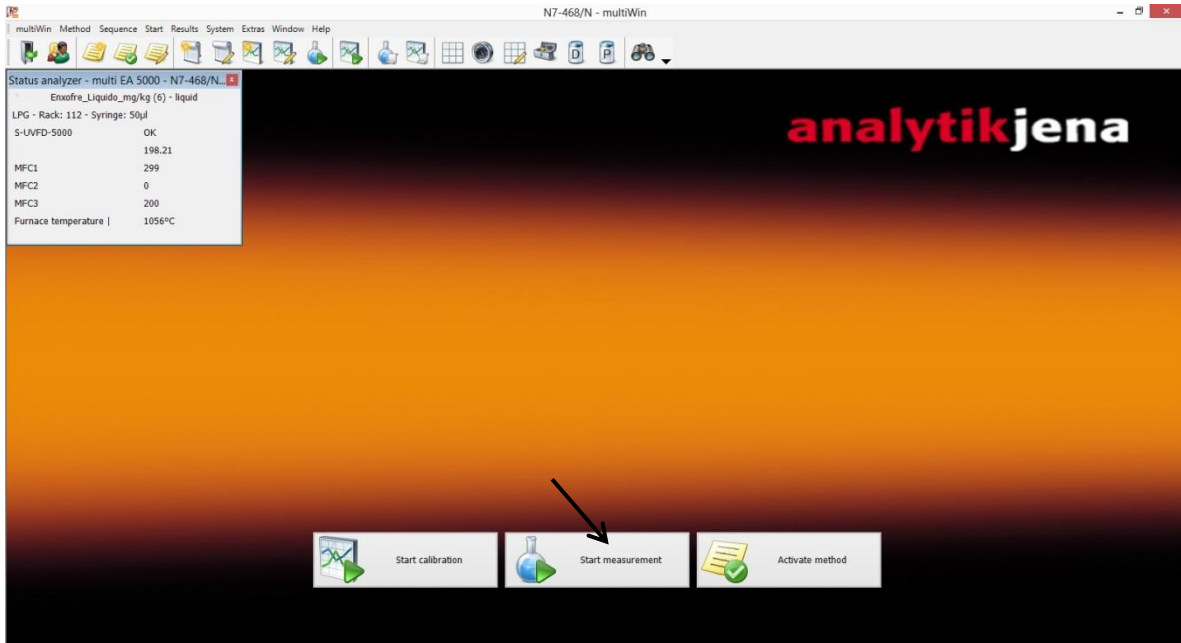


Figura 20: Configuração principal do *software*.

- 2) É aberta uma janela com os grupos de análise criados, *AnalysisGroup*. Do lado esquerdo selecionar a pasta onde se pretende guardar os resultados, por exemplo, Validação GPL, como ilustrado na figura 21.

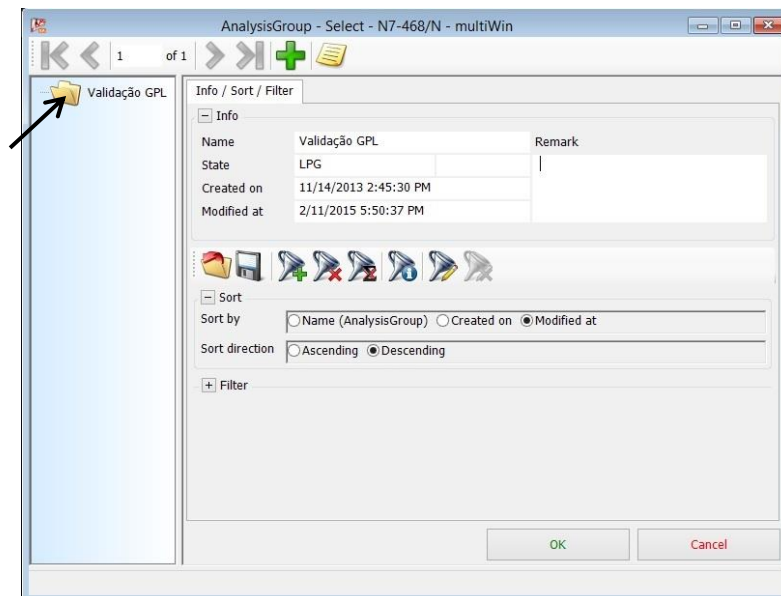


Figura 21: Janela do Grupo de análises - *AnalysisGroup*.

- 3) Depois de selecionar a pasta respetiva abre-se uma nova janela com a sequência de análise, *AnalysisSequence*, figura 22.

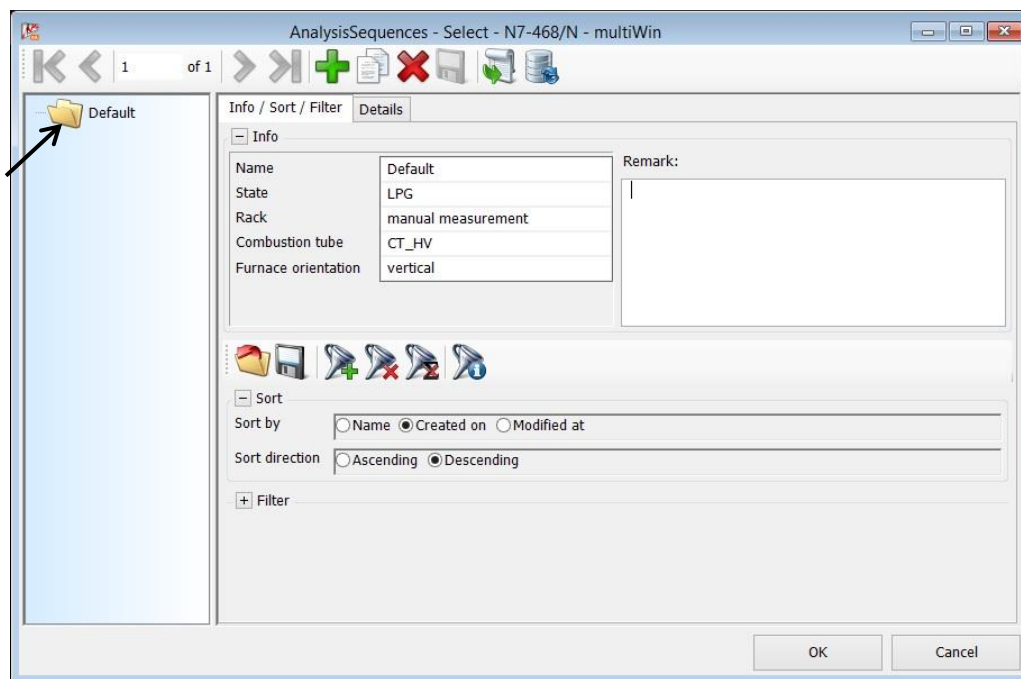


Figura 22: Janela da sequência de análises – *AnalysisSequence*

- 4) Através da figura 22 verifica-se que existe uma pasta com nome *Default*, esta pasta é criada automaticamente pelo *software*. Selecionar a pasta *Default* e clicar duas vezes sobre esta para lhe dar um novo nome.
- 5) Na sequência de análise existem diversos parâmetros que terão de ser introduzidos no *software*, nomeadamente (figura 23):
- *Name*: Introduzir o nome que se pretende dar ao ficheiro, isto é, o nome pelo qual o ficheiro ficará identificável, por exemplo, número de amostra;
  - *Density*: Densidade da amostra em kg/L. A densidade utilizada é a dada pela norma ISO 8973, de acordo com o decreto-lei nacional e a nota 8 da norma ASTM D6667;
  - *Analysis type*: Tipo de análise, *Sample*, quando se trata de uma amostra.

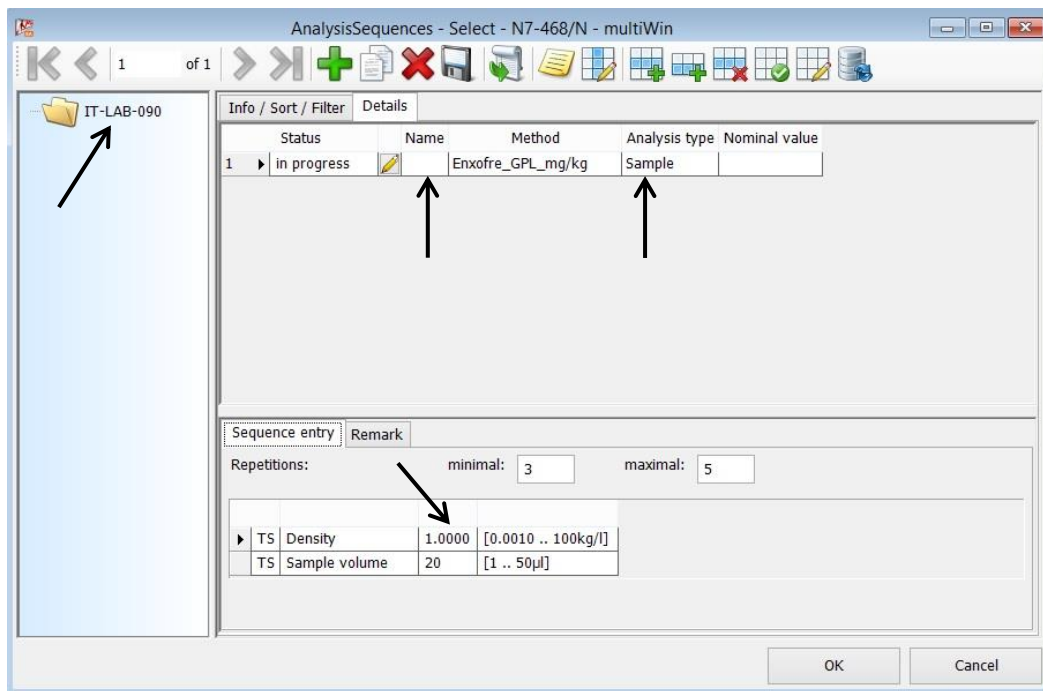


Figura 23: Parâmetros a introduzir no software.

- 6) Depois de criada a sequência de análise, a mesma terá de ser validada para isso, clicar sobre o ícone apresentado na figura 24.



Figura 24: Ícone de validação de toda a sequência – *Enable all sequence entries*.

- 7) Clicar *OK* e abrir-se-á uma nova janela, conforme ilustra a figura 25, para se dar início à análise tem de se clicar sobre *Start measurement*.

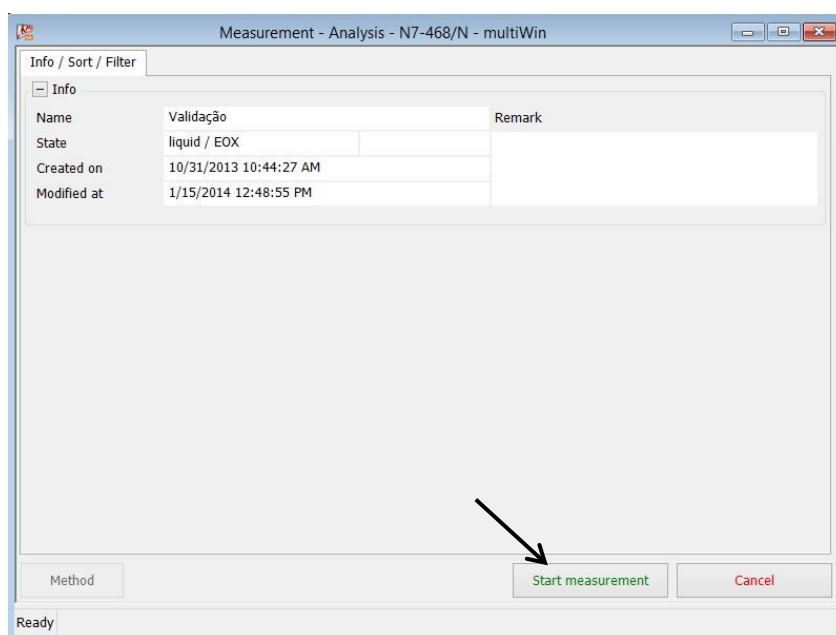
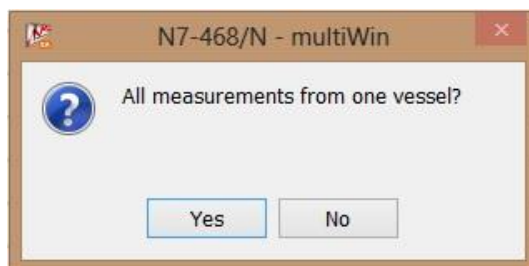


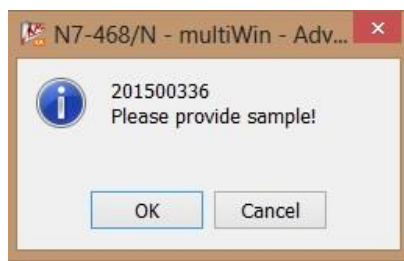
Figura 25: Janela que dará início à realização do ensaio – *Measurement-Analysis*.

- 8) Depois de clicar em *Start measurement* abre-se uma nova janela, figura 26, em que o *software* questiona se todas as amostras introduzidas na sequência de análise são para ser lidas a partir de uma garrafa. Clicar *Yes* se todas as amostras forem analisadas a partir da mesma garrafa, ou clicar *No* se as amostras forem analisadas de diferentes garrafas.



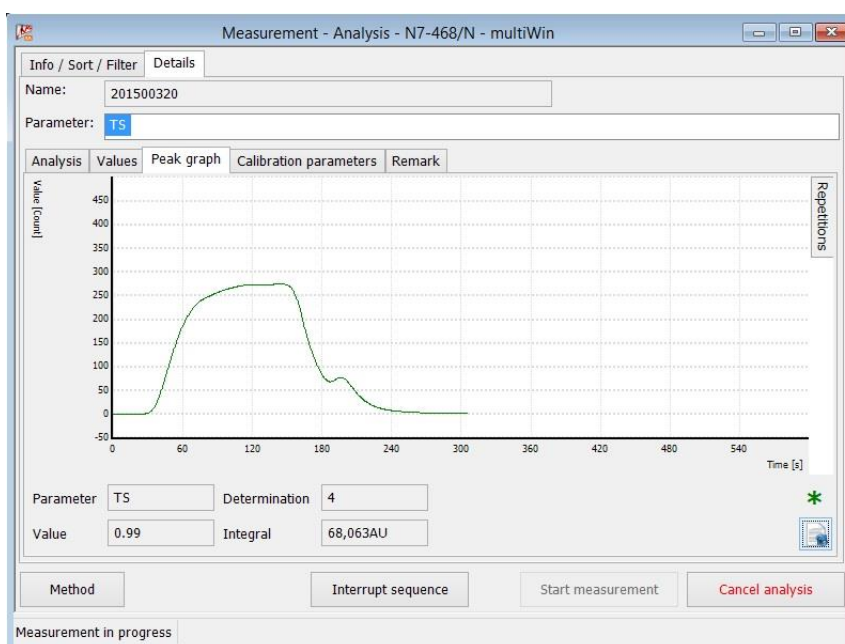
**Figura 26:** Janela em que o *software* pergunta se todas as amostras introduzidas na sequência de análise são para ser lidas a partir da mesma garrafa.

- 9) Depois de clicar em *Yes* ou *No*, abre-se uma nova janela, figura 27, que solicita ao utilizador que prepare a amostra “Nome dado na sequência de análise”, clicar *OK*.



**Figura 27:** Janela em que utilizador indica ao *software* de que a amostra está pronta a ser analisada.

- 10) Há medida que se vão realizando os ensaios o *software* apresenta uma janela em que pode ser observada a leitura, no separador *Peak graph*, como ilustrado na figura 28.



**Figura 28:** Leitura efetuada pelo equipamento – separador *Peak graph*.

11) Finalizada a sequência de análise abre-se uma janela como a da figura 29.

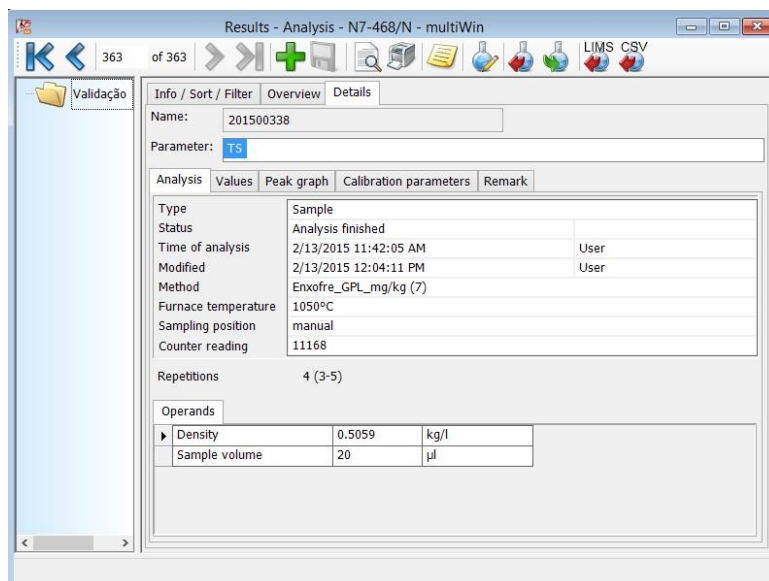


Figura 29: Janela que abre quando termina a sequência de análise.

12) Quando termina o ensaio é impresso automaticamente pelo *software* o registo de resultados associado ao ensaio efetuado.

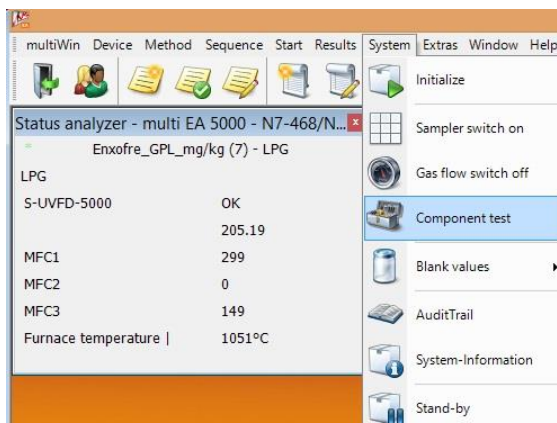
### 3.1.5. Limpeza do Sistema com Árgon (Chaves e Alexandre, 2016)

1) Ligar a linha de purga (árgon) ao equipamento, figura 30.



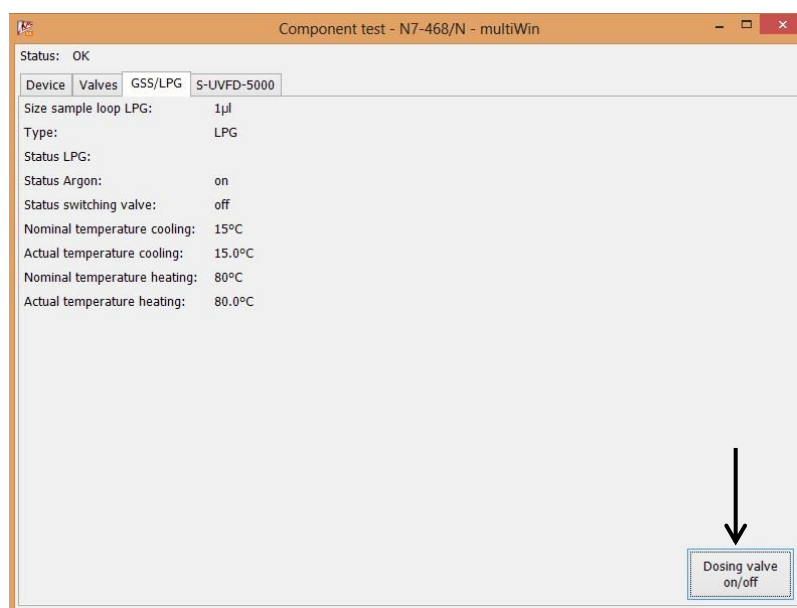
Figura 30: Linha de purga ligada ao equipamento.

- 2) Abrir a torneira de purga (árgon), como assinalado na figura 30.
- 3) Regular o fluxo através do caudal que passa no balão.
- 4) Na barra de ferramentas do *software* ir a *System* → *Component test*, figura 31.



**Figura 31:** Barra de ferramentas do software, *System* > *Component test*.

- 5) Abre-se automaticamente uma nova janela – *Component test*, seleccionar o separador “GSS/LPG”, figura 32. Nesta janela está descrita toda a informação relevante acerca do amostrador de GPL.



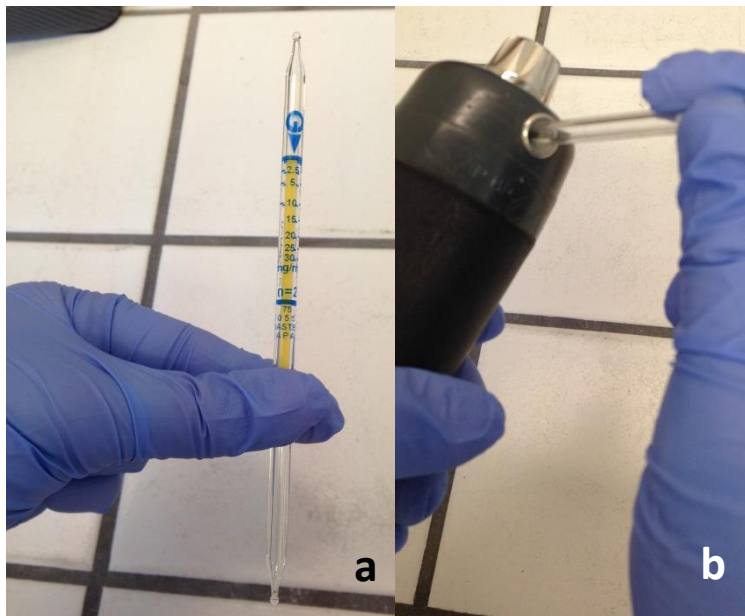
**Figura 32:** Informação que consta no separador de *GSS/LPG* relativamente ao amostrador de GPL.

- 6) Clicar em *Dosing valve on/off*, o sistema abre e fecha a válvula de injeção limpando assim o sistema. Repetir este passo pelo menos, 5 vezes.

### 3.1.6. Determinação do Etil Mercaptano (Chaves e Alexandre, 2015)

A determinação do etil mercaptano é efetuada com base na norma ASTM D5305 segundo o seguinte procedimento:

- 1) Partir as pontas do tubo detetor no orifício da bomba existente para o efeito, figura 33.



**Figura 33:** a - Tubo detetor antes de partir as pontas. b – Introdução do tubo detetor no orifício da bomba para partir as pontas.

- 2) Introduzir o tubo na borracha da bomba, como ilustrado na figura 34.



**Figura 34:** Introdução do tubo detetor na bomba

- 3) Medir e registar a pressão atmosférica no momento do ensaio.
- 4) Encher a bexiga de orsat com a fase líquida da amostra a analisar (não encher a bexiga de orsat demasiado para eliminar o perigo de rebentamento da mesma) e deixar que este vaporize na totalidade, figura 35.



**Figura 35:** Enchimento da bexiga de orsat com a fase líquida da amostra.

- 5) Introduzir a bexiga de orsat que contém a amostra, na ponta do tubo detetor (figura 36) e puxar a bomba devagar até aos 50 mL (1/2 bombada), figura 38, após o indicador de caudal da bomba dar a indicação de que tem o volume de amostra suficiente, figura 37, aguardar 45 segundos.



**Figura 36:** Modo de introdução da bexiga de orsat no tubo detetor.



**Figura 37:** Indicação dada pelo indicador de caudal da bomba após recolha do volume de amostra.

- 6) Se ao final dos 45 segundos a mancha rosada não chegar até, pelo menos, metade da escala do tubo puxar até aos 100 mL (1 bombada) ou até aos 200 mL (2 bombadas), figura 38. Após o indicador de caudal da bomba dar a indicação de que tem o volume de amostra suficiente, figura 37, aguardar 1,5 minutos.



**Figura 38:** Posição após puxada a bombada de amostra.

7) Registrar a concentração de etil mercaptano obtida no tubo detetor, figura 39.



**Figura 39:** Tubo detetor analisado.

### 3.2. Registo de Resultados

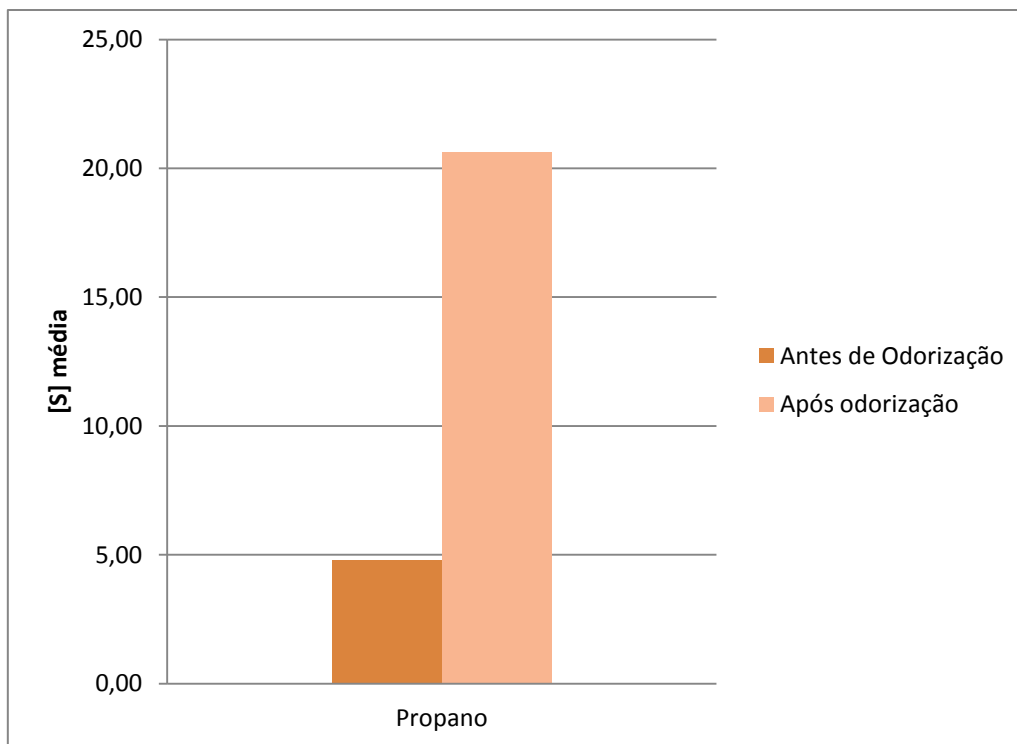
Os resultados obtidos para elaboração deste trabalho e segundo o procedimento descrito anteriormente em 3.1, apresentam-se em síntese nas tabelas 5 e 6 para propano e tabelas 7 e 8 para butano. Nas figuras 40 e 41, apresenta-se a comparação entre as concentrações de enxofre antes e após odorização para propano e butano, respetivamente. Os resultados integrais apresentam-se nos anexos 1 e 2 para o propano e butano, respetivamente.

**Tabela 5:** Sumário do registo de resultados antes de odorização – Propano.

n (Nº Resultados)	84
Média [S], $\bar{x}$ (mg/kg)	4,81
Desvio Padrão [S], s (mg/kg)	2,12
Desvio Padrão de repetibilidade [S], $s_r$ (mg/kg)	0,24
Desvio Padrão de reprodutibilidade [S], $s_R$ (mg/kg)	2,05
Limite de repetibilidade [S] (IC=95%)	0,66
Limite de reprodutibilidade [S] (IC=95%)	5,67
Coefficiente de Variação de repetibilidade [S], $CV_r$ (%)	4,96
Coefficiente de Variação de reprodutibilidade [S], $CV_R$ (%)	42,56

**Tabela 6:** Sumário do registo de resultados após odorização – Propano.

n (Nº Resultados)	155
Média [S], $\bar{x}$ (mg/kg)	20,62
Desvio Padrão [S], s (mg/kg)	5,97
Desvio Padrão de repetibilidade [S], $s_r$ (mg/kg)	0,48
Desvio Padrão de reprodutibilidade [S], $s_R$ (mg/kg)	4,15
Limite de repetibilidade [S] (IC=95%)	1,34
Limite de reprodutibilidade [S] (IC=95%)	11,49
Coefficiente de Variação de repetibilidade [S], $CV_r$ (%)	2,35
Coefficiente de Variação de reprodutibilidade [S], $CV_R$ (%)	20,10



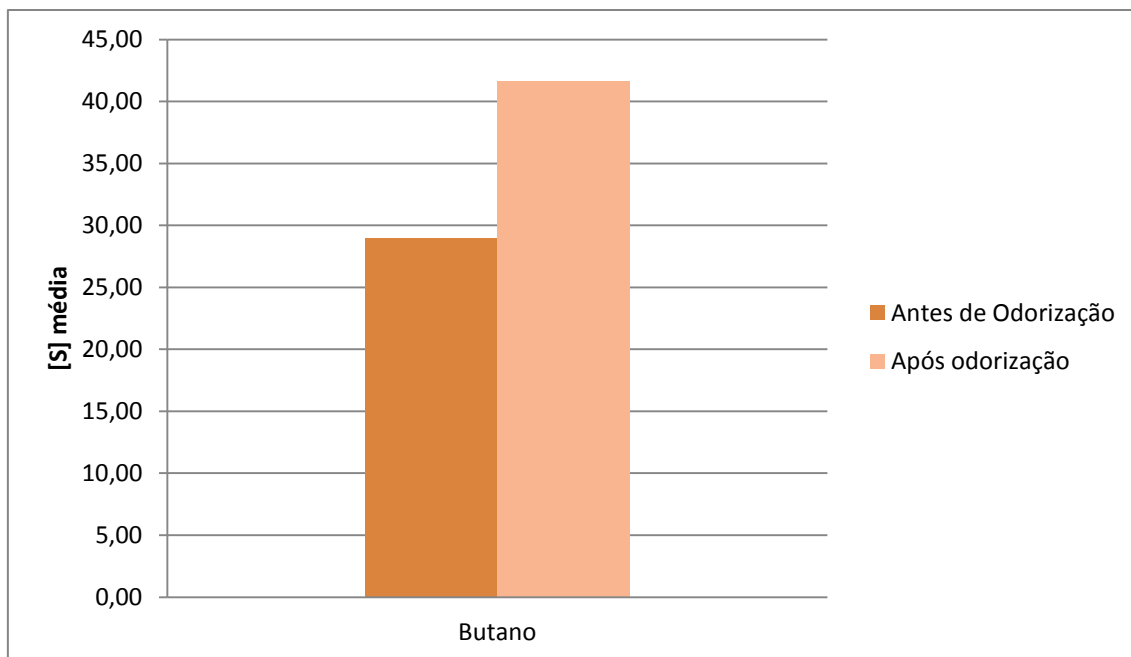
**Figura 40:** Comparação entre as concentrações médias de enxofre antes e após odorização – Propano.

**Tabela 7:** Sumário do registo de resultados antes de odorização – Butano.

n (Nº Resultados)	53
Média [S], $\bar{x}$ (mg/kg)	28,95
Desvio Padrão [S], s (mg/kg)	12,17
Desvio Padrão de repetibilidade [S], $s_r$ (mg/kg)	0,84
Desvio Padrão de reprodutibilidade [S], $s_R$ (mg/kg)	7,22
Limite de repetibilidade [S] (IC=95%)	2,33
Limite de reprodutibilidade [S] (IC=95%)	20,02
Coefficiente de Variação de repetibilidade [S], $CV_r$ (%)	2,91
Coefficiente de Variação de reprodutibilidade [S], $CV_R$ (%)	24,95

**Tabela 8:** Sumário do registo de resultados após odorização – Butano.

n (Nº Resultados)	87
Média [S], $\bar{x}$ (mg/kg)	41,67
Desvio Padrão [S], s (mg/kg)	11,99
Desvio Padrão de repetibilidade [S], $s_r$ (mg/kg)	0,73
Desvio Padrão de reprodutibilidade [S], $s_R$ (mg/kg)	6,26
Limite de repetibilidade [S] (IC=95%)	2,03
Limite de reprodutibilidade [S] (IC=95%)	17,36
Coefficiente de Variação de repetibilidade [S], $CV_r$ (%)	1,75
Coefficiente de Variação de reprodutibilidade [S], $CV_R$ (%)	15,03



**Figura 41:** Comparação entre as concentrações médias de enxofre antes e após odorização – Butano.

Pela análise das figuras 40 e 41, verificou-se que o impacto da odorização tanto no propano como no butano é similar.

No entanto, a dispersão de resultados no propano é muito menor do que no butano, (desvio padrão de 2,12 e 12,17 mg/kg para o propano e butano, respetivamente) porque o propano provém da Refinaria de Sines com concentrações de enxofre total muito baixas.

### 3.3. Tratamento de Resultados

#### 3.3.1. Validação do método analítico

##### 3.3.1.1. Linearidade

Para avaliar a linearidade do método analítico em estudo (reta de calibração gasosa), utilizou-se o modelo estatístico teste Mandel, de acordo com a norma ISO 8466-1, partindo-se de um conjunto de pares ordenados é calculada a função de calibração linear (ISO 8466-1) e a função não linear (ISO 8466-2) assim como os respectivos desvios-padrão residuais,  $S_{y1}$  e  $S_{y2}$ .

A diferença das variâncias ( $DS^2$ ) é calculada pela equação 8 seguinte:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y1}^2 - (N - 3) \cdot S_{y2}^2 \quad Eq. 8$$

Sendo N o número de padrões de calibração.

O valor teste, PG, é calculado de acordo com a equação 9 (Guia RELACRE Nº13, 2000):

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y2}^2} \quad Eq. 9$$

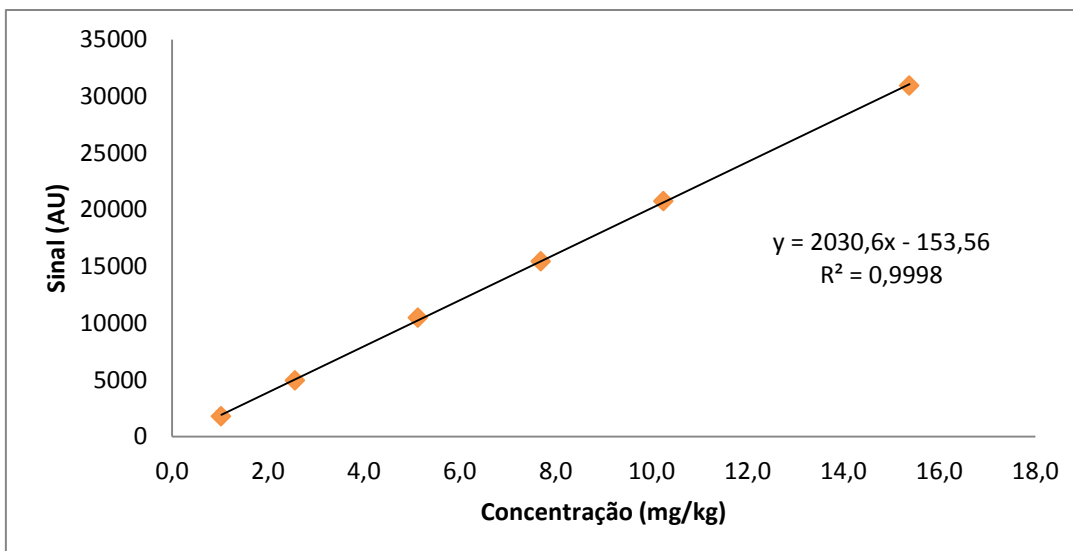
Este valor de PG é comparado com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher.

Os resultados obtidos apresentam-se abaixo na tabela 9.

**Tabela 9:** Resultados obtidos pelo teste Mandel.

Número de padrões de calibração, N	6
Desvio Padrão Residual do 1º grau, $S_{y1}$	0,081
Desvio Padrão Residual do 2º grau, $S_{y2}$	121,648
Diferença das Variâncias, $DS^2$	-44395,032
PG	-3,000
$\alpha$	0,05
Graus de Liberdade	5
F crítico	34,116

Face aos resultados obtidos, sendo o valor de PG menor que o F crítico pode concluir-se que a curva de calibração é linear, isto é, estatisticamente existe uma regressão linear no primeiro grau. A representação gráfica está representada na figura 42.



**Figura 42:** Representação gráfica da linearidade entre a concentração de enxofre total e o sinal do equipamento.

### 3.3.1.2. Limiares Analíticos

#### 3.3.1.2.1. Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) foi determinado experimentalmente com base na realização de 10 ensaios com o padrão de concentração de 1 mg/kg, tratando-se do primeiro padrão da reta de calibração. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 10.

**Tabela 10:** Resultados obtidos experimentalmente para validação do LQ.

Padrão 1	
Concentração (mg/kg)	Sinal (Área – AU)
0,983	3460
1,060	4774
0,906	2322
1,028	2274
1,037	2588
1,064	2258
0,970	2109
1,025	1795
0,976	2074
1,018	2138

Para verificar a adequabilidade do limite de quantificação determinado experimentalmente utilizou-se o Coeficiente de Variação (CV) expresso em %, dado pela equação 10. Os resultados apresentam-se na tabela 11. (Guia RELACRE N°13, 2000)

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad Eq. 10$$

Sendo  $s$  o desvio padrão e  $\bar{x}$  a média dos resultados.

**Tabela 11:** Resultados estatísticos para validação do LQ.

Média, $\bar{x}$	1,007
Desvio Padrão, $s$	0,048
Coeficiente de Variação, CV (%)	4,793

Analisando os resultados obtidos, sendo o coeficiente de variação inferior a 10% pode concluir-se que o limite de quantificação cumpre os requisitos de validação.

### 3.3.1.2.2. Limite de Detecção

O limite de detecção foi estimado com base no limite de quantificação, através da equação 11. (Guia RELACRE N°13, 2000)

$$LD = \frac{LQ}{3} \quad Eq. 11$$

Face à realidade do laboratório, o limite de detecção foi estimado na unidade do sinal dado pelo equipamento, áreas (AU), ou seja, o limite de detecção é estimado cada vez que é efetuada a calibração do equipamento, pois este é 1/3 da área do padrão de 1 mg/kg (LQ).

Assim, apresentam-se na tabela 12 os limites de detecção calculados com base nos resultados experimentais do limite de quantificação.

**Tabela 12:** Limites de detecção calculados com base no limite de quantificação.

Padrão 1		Limite de
Concentração (mg/kg)	Sinal (Área – AU)	Detecção LD
0,983	3460	1153
1,060	4774	1591
0,906	2322	774
1,028	2274	758
1,037	2588	863
1,064	2258	753
0,970	2109	703
1,025	1795	598
0,976	2074	691
1,018	2138	713

### 3.3.1.3. Sensibilidade

Tratando-se de uma função de 1ª ordem a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive da reta de calibração, verificando-se isto através da derivada da equação da reta:

$$y = a + bx \Rightarrow \frac{dy}{dx} = b$$

Para averiguar a evolução desta grandeza ao longo do tempo controlou-se o declive através de uma carta de controlo, que se apresenta na figura 43.

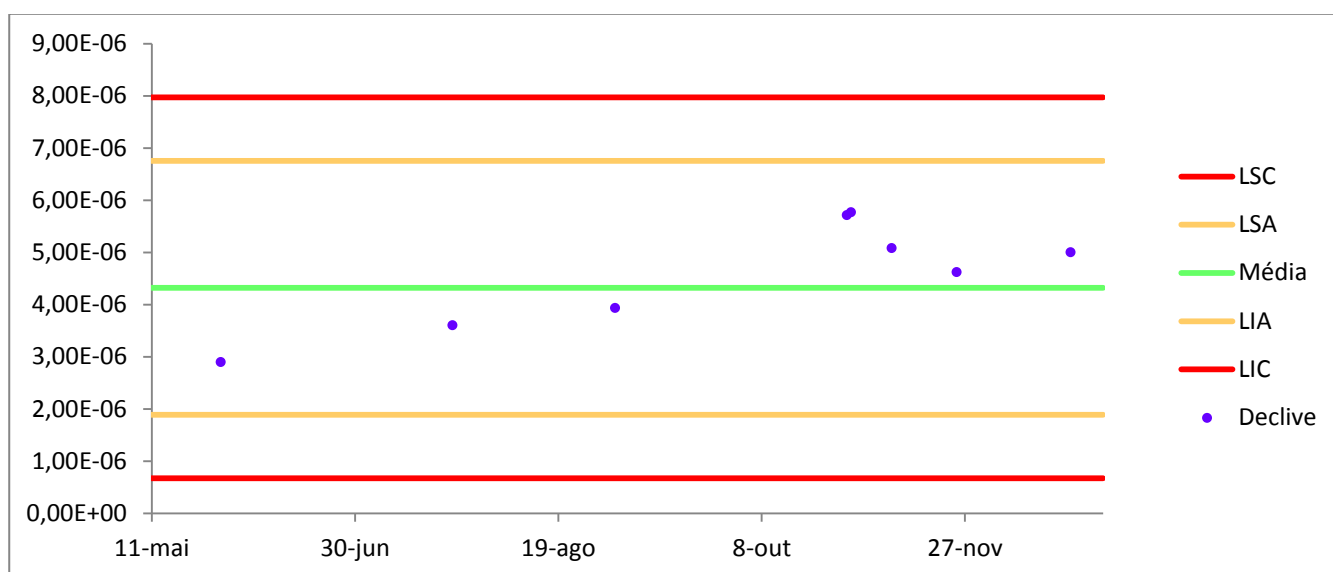


Figura 43: Carta de controlo de declives das retas de calibração.

Por se tratar de um método validado recentemente, o histórico dos declives das retas de calibração ainda é relativamente pequeno, contudo não se registaram pontos fora de controlo.

### 3.3.1.4. Precisão

Existem duas medidas extremas para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios, que se designam por repetibilidade e reprodutibilidade.

#### 3.3.1.4.1. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão do método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios efetuados sobre uma mesma amostra, em condições de repetibilidade tão estáveis quanto possíveis, tais como, o mesmo laboratório, analista, equipamento, tipo de reagentes e curtos intervalos de tempo.

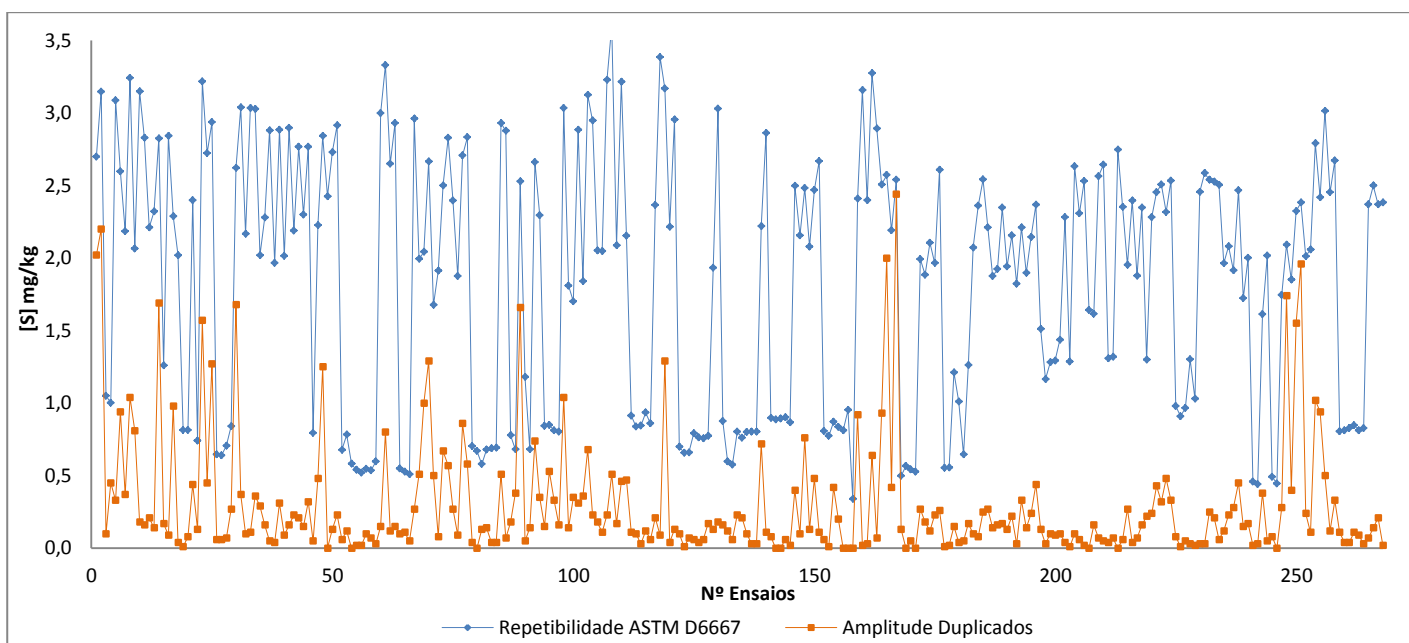
A repetibilidade do método é dada pela norma ASTM D6667, para o intervalo de concentrações entre 1 e 196 mg/kg, equação 12, podendo o valor da repetibilidade ser excedido apenas um caso em vinte. (ASTM D6667, 2014)

$$r = 0,2707 \cdot X^{0,7} \quad \text{Eq. 12}$$

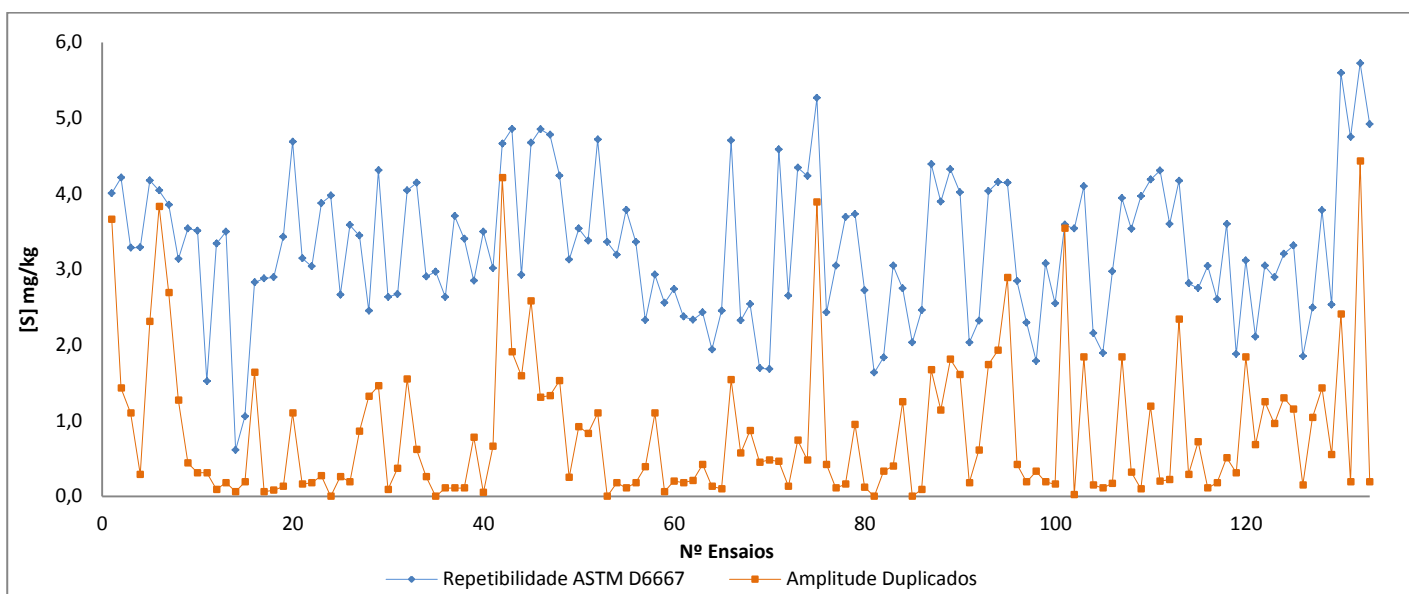
Sendo X a média dos dois resultados a serem comparados.

Para verificar se os resultados obtidos cumpriam a repetibilidade do método, efetuou-se o cálculo da mesma para cada ensaio e comparou-se esse valor com o da amplitude dos duplicados.

Nas figuras que se seguem, 44 e 45, representa-se a comparação entre a repetibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude de duplicados.



**Figura 44:** Comparação entre o valor da repetibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude duplicados – Propano.



**Figura 45:** Comparação entre o valor da repetibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude duplicados – Butano.

Os resultados que deram origem aos gráficos das figuras 44 e 45 apresentam-se nos anexos 3 e 4 para o propano e butano, respetivamente.

Por análise das figuras 44 e 45, verifica-se que em nenhum ensaio a amplitude de duplicados é superior à repetibilidade do método, o que é um bom indicador de precisão deste método.

O limite de repetibilidade é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica, neste caso de 95%, a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, obtidos em condições de repetibilidade. Este valor é obtido de acordo com a equação 13. (Guia RELACRE Nº13, 2000)

$$\text{Limite de repetibilidade (IC = 95\%)} = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} \quad \text{Eq. 13}$$

O Coeficiente de Variação de Repetibilidade ( $CV_r$ ) é expresso em percentagem e dado pela equação 14. (Guia RELACRE Nº13, 2000)

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 14}$$

**Tabela 13:** Condições de repetibilidade – Propano.

Média, $\bar{x}$ (mg/kg)	16,426
Desvio Padrão repetibilidade, $S_{ri}$ (mg/kg)	0,878
Limite de repetibilidade (IC=95%)	2,433
Coeficiente de Variação repetibilidade, $CV_r$ (%)	5,345

**Tabela 14:** Condições de repetibilidade – Butano.

Média, $\bar{x}$ (mg/kg)	36,098
Desvio Padrão repetibilidade, $S_{ri}$ (mg/kg)	0,945
Limite de repetibilidade (IC=95%)	2,621
Coeficiente de Variação repetibilidade, $CV_r$ (%)	2,619

### 3.3.1.4.2. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes utilizando o mesmo método de ensaio, sobre uma mesma amostra, fazendo-se variar as condições de medição, como diferentes laboratórios, operadores, equipamentos e/ou épocas diferentes.

A reprodutibilidade do método é dada pela norma ASTM D6667, para o intervalo de concentrações entre 1 e 196 mg/kg, equação 15, podendo o valor da reprodutibilidade ser excedido apenas um caso em vinte. (ASTM D6667, 2014)

$$R = 2,3205 \cdot X^{0,7} \quad \text{Eq. 15}$$

Sendo X a média dos dois resultados a serem comparados.

Para estudar a reprodutibilidade do método de ensaio efetuaram-se ensaios de comparação com o laboratório acreditado da Refinaria de Sines tanto para amostras de propano como de butano.

Verificou-se o cumprimento da reprodutibilidade do método efetuando-se o cálculo desta de acordo com a equação 15 para cada ensaio e comparou-se esse valor com o resultado da amplitude entre os resultados obtidos pelo laboratório da CLC e da Refinaria de Sines.

Nas figuras que se seguem, 46 e 47, representa-se a comparação entre a reprodutibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude de resultados da CLC e da Refinaria de Sines.

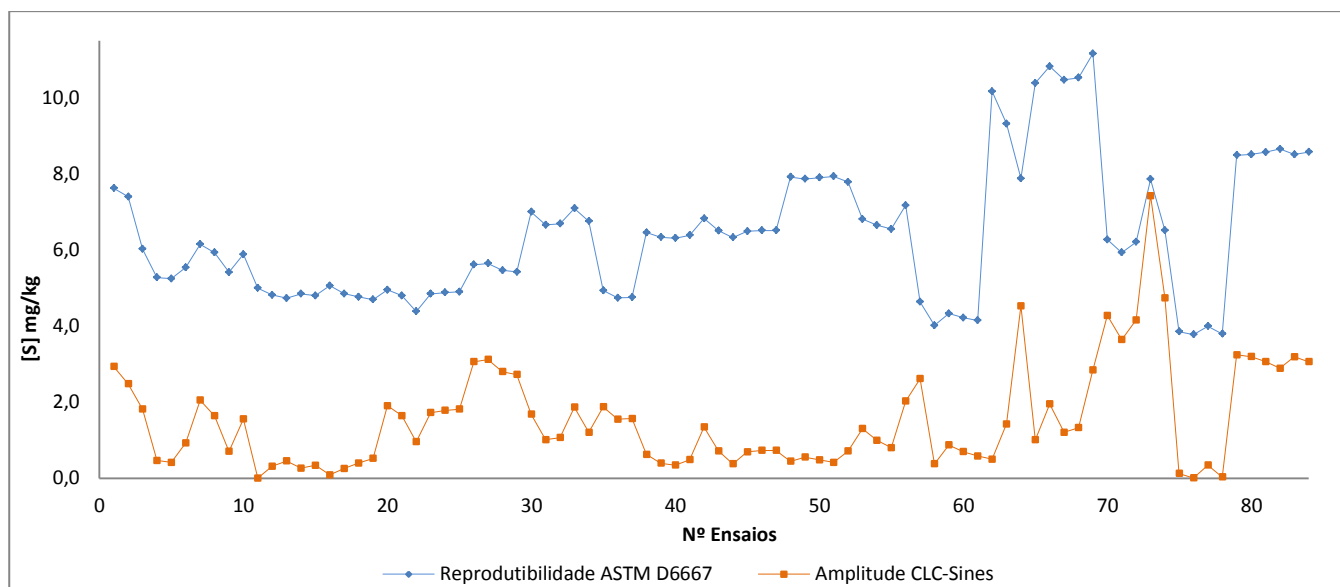


Figura 46: Comparação entre a reprodutibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude entre laboratórios – Propano.



Figura 47: Comparação entre a reprodutibilidade do método ASTM D6667 e a amplitude entre laboratórios – Butano.

Os resultados que deram origem aos gráficos das figuras 46 e 47 apresentam-se nos anexos 5 e 6 para o propano e butano, respetivamente.

Após análise das figuras 46 e 47 verifica-se que em nenhum dos ensaios de comparação a amplitude é superior à reprodutibilidade do método, o que é um excelente indicador de precisão deste método.

O limite de reprodutibilidade é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica, neste caso de 95%, a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, obtidos em condições de reprodutibilidade. Este valor é obtido de acordo com a equação 16. (Guia RELACRE Nº13, 2000)

$$\text{Limite de Reprodutibilidade (IC = 95\%)} = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} \quad \text{Eq. 16}$$

O Coeficiente de Variação de Repetibilidade ( $CV_r$ ) é expresso em percentagem e dado pela equação 17. (Guia RELACRE Nº13, 2000)

$$CV_R = \frac{S_{Ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 17}$$

**Tabela 15:** Condições de reprodutibilidade – Propano.

Média, $\bar{x}$ (mg/kg)	4,346
Desvio Padrão repetibilidade, $S_{Ri}$ (mg/kg)	1,784
Limite de Reprodutibilidade (IC=95%)	4,946
Coeficiente de Variação Reprodutibilidade, $CV_R$ (%)	41,062

**Tabela 16:** Condições de reprodutibilidade – Butano.

Média, $\bar{x}$ (mg/kg)	23,867
Desvio Padrão repetibilidade, $S_{Ri}$ (mg/kg)	6,886
Limite de Reprodutibilidade (IC=95%)	19,087
Coeficiente de Variação Reprodutibilidade, $CV_R$ (%)	28,851

### 3.3.1.5. Incerteza

Dada a inexistência de ensaios interlaboratoriais disponíveis para este método de ensaio, optou-se por efetuar o cálculo da incerteza baseado na abordagem *NORDTEST* com base em Materiais de Referência Certificados (MRC). Nesta abordagem são combinadas duas fontes de incerteza, a precisão e a exatidão, estas duas componentes são combinadas quadraticamente segundo a equação 18: (Magnusson, 2012)

$$u_{combinada} = \sqrt{(u_{precisão})^2 + (u_{exatidão})^2} \quad Eq. 18$$

A incerteza expandida é depois calculada com base na equação 19.

$$U_{expandida} = k \times u_{combinada} \quad Eq. 19$$

Em que K é o fator de expansão, que será considerado igual a 2 para um intervalo de confiança de 95%.

A incerteza da precisão (relativa) é determinada com base nos desvios normalizados dos duplicados, segundo a equação 20. (Magnusson, 2012)

$$u_{precisão} = \frac{\bar{R}}{d_2} = \frac{\frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}}}{1,128} \quad Eq. 20$$

A constante  $d_2$  é tabelada com valor de 1,128 para N=2.

A incerteza da exatidão (relativa) é determinada com base nos resultados efetuados com MRC, de acordo com a equação 21. (Magnusson, 2012)

$$u_{exatidão} = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{S_{Lab}}{\sqrt{n} \times C_{Lab}}\right)^2 \times \left(\frac{\frac{U_{MRC}}{K}}{C_{MRC}}\right)^2} \quad Eq. 21$$

Sendo:

$S_{Lab}$  – Desvio padrão obtido pelo laboratório na análise dos ensaios realizados com MRC;

$C_{Lab}$  – Concentração média obtida pelo laboratório nos ensaios realizados com MRC;

$C_{MRC}$  – Concentração do MRC;

$U_{MRC}$  – Incerteza expandida do MRC;

K – Fator de expansão, igual a 2 para IC=95%;

n – Número de ensaios;

*bias* – Calculado pela equação 22.

$$bias = 100 \times \frac{(C_{Lab} - C_{MRC})}{C_{MRC}} \quad Eq. 22$$

Os resultados obtidos para a incerteza deste método de ensaio, segundo a abordagem *NORDTEST* estão compilados nas tabelas 17 e 18 que se apresentam de seguida, para o propano e butano, respetivamente. Nos anexos 7 e 8 estão os resultados e cálculos auxiliares para o propano e butano, respetivamente.

**Tabela 17:** Componentes da incerteza associada à determinação de enxofre total no propano.

<b>u<sub>precisão</sub> (%)</b>	<b>1,85</b>
n	88
$\bar{R}$	0,021
<b>u<sub>exatidão</sub> (%)</b>	<b>5,91</b>
n	13
bias	2,942
Slab	0,594
Clab	10,55
U <sub>MRC</sub>	1
C <sub>MRC</sub>	10,25
<b>u<sub>combinada</sub> (%)</b>	<b>6,19</b>
K	2
<b>U<sub>expandida</sub> (%)</b>	<b>12,38</b>

**Tabela 18:** Componentes da incerteza associada à determinação de enxofre total no butano.

<b>u<sub>precisão</sub> (%)</b>	<b>1,71</b>
n	28
$\bar{R}$	0,019
<b>u<sub>exatidão</sub> (%)</b>	<b>5,88</b>
n	7
bias	-1,647
Slab	1,255
Clab	44,36
U <sub>MRC</sub>	5
C <sub>MRC</sub>	45,1
<b>u<sub>combinada</sub> (%)</b>	<b>6,12</b>
K	2
<b>U<sub>expandida</sub> (%)</b>	<b>12,25</b>

Para os resultados de enxofre total no propano compreendidos entre 2,5 e 36,5 mg/kg (resultados mínimos e máximos das amostras analisadas no laboratório), a incerteza absoluta varia entre 0,15 e 2,26 mg/kg, respetivamente.

Para os resultados de enxofre no butano compreendidos entre 3,2 e 59,3 mg/kg (resultados mínimos e máximos das amostras analisadas no laboratório), a incerteza absoluta varia entre 0,20 e 3,63 mg/kg, respetivamente.

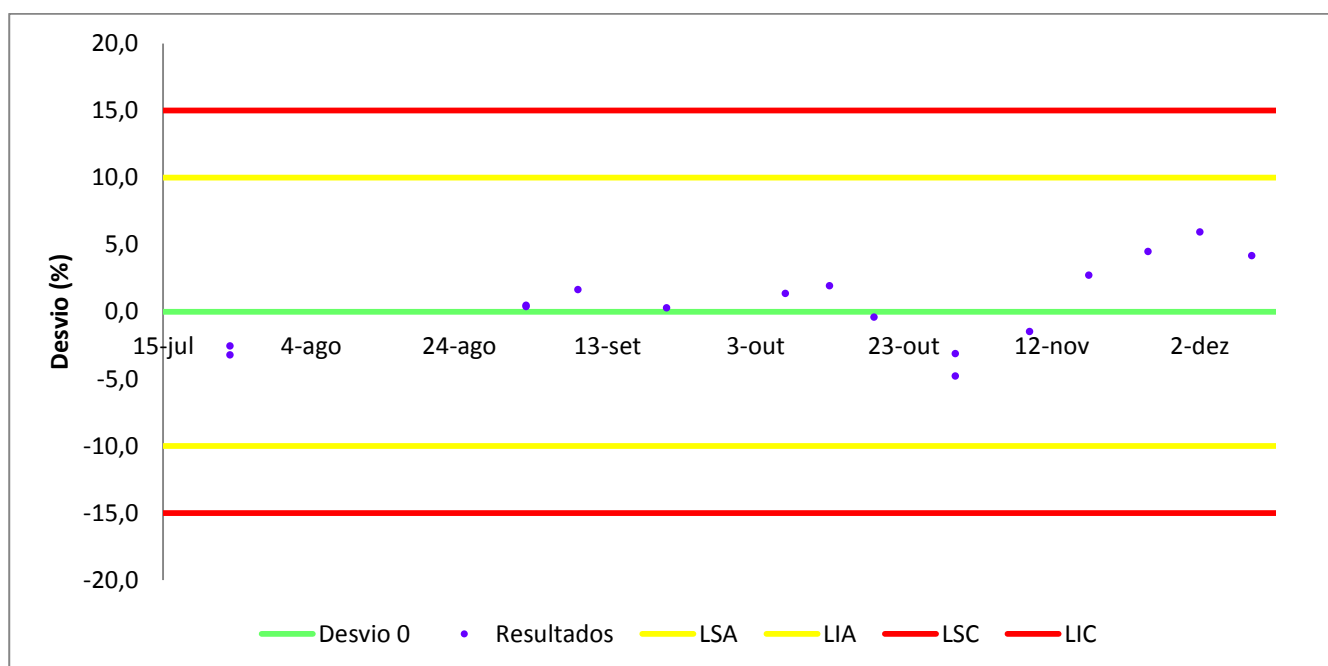
Em suma, as incertezas expandidas obtidas tanto para o produto propano como butano são adequadas para o método de ensaio em estudo, pois são inferiores aos parâmetros de precisão e exatidão estudados, segundo a norma ASTM D6667.

### 3.3.2. Controlo de Qualidade – Padrões

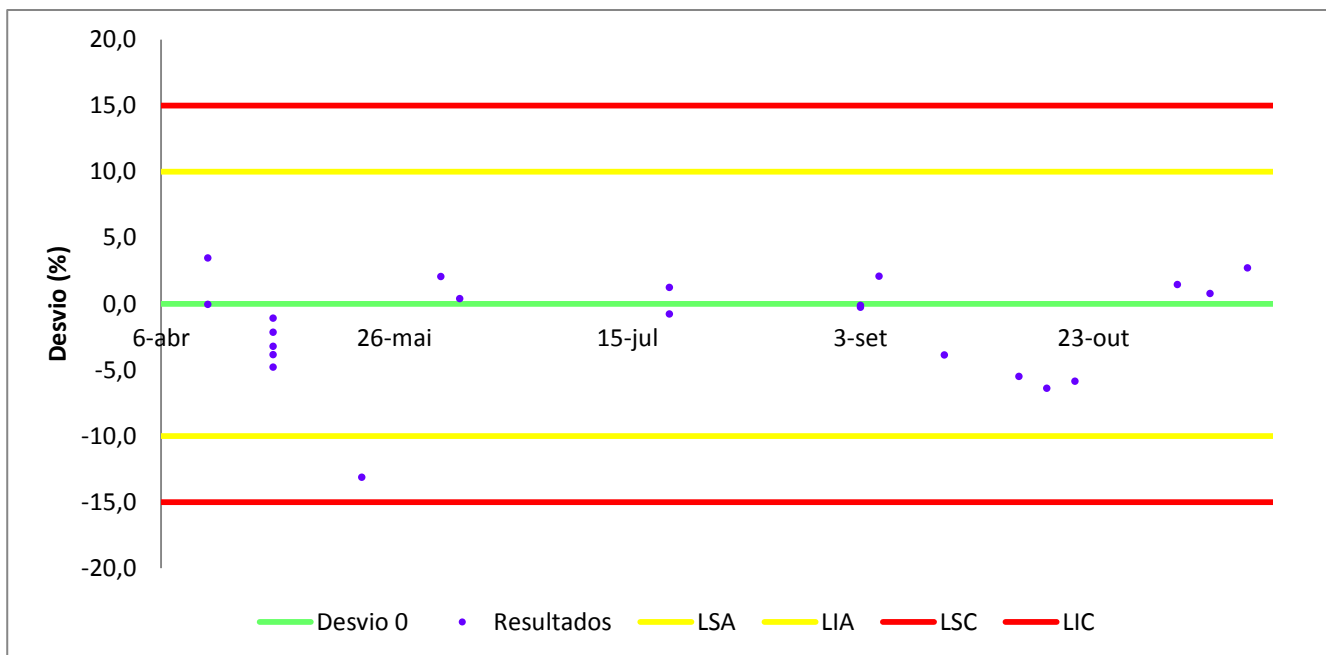
O controlo de qualidade implementado para este método de ensaio baseia-se na realização de ensaios com árgon para verificar a limpeza do sistema e a realização de ensaios com padrões de concentração de enxofre total de 10 e 45 mg/kg da marca LINDE.

Os resultados dos padrões obtidos são controlados através de uma carta de controlo, onde se controla o desvio relativamente ao valor teórico ao longo do tempo. Os limites superior e inferior de controlo foram definidos em 15%, por este ser o critério de aceitação dos padrões, como limites superior e inferior de aviso definiu-se 10%.

Para a carta de controlo do padrão de 10 mg/kg foram utilizados 15 resultados (figura 48), para a carta de controlo do padrão de 45 mg/kg reuniram-se 21 resultados (figura 49).



**Figura 48:** Carta de controlo de desvios do padrão com concentração de enxofre de 10 mg/kg.



**Figura 49:** Carta de controle de desvios do padrão com concentração de enxofre de 50 mg/kg.

Com base nos resultados apresentados nas figuras 48 e 49 verifica-se que o método está sob controle, não apresentando tendências nem resultados fora dos limites de controle. Apenas se registou um resultado na carta de controle do padrão de 45 mg/kg fora dos limites de aviso.

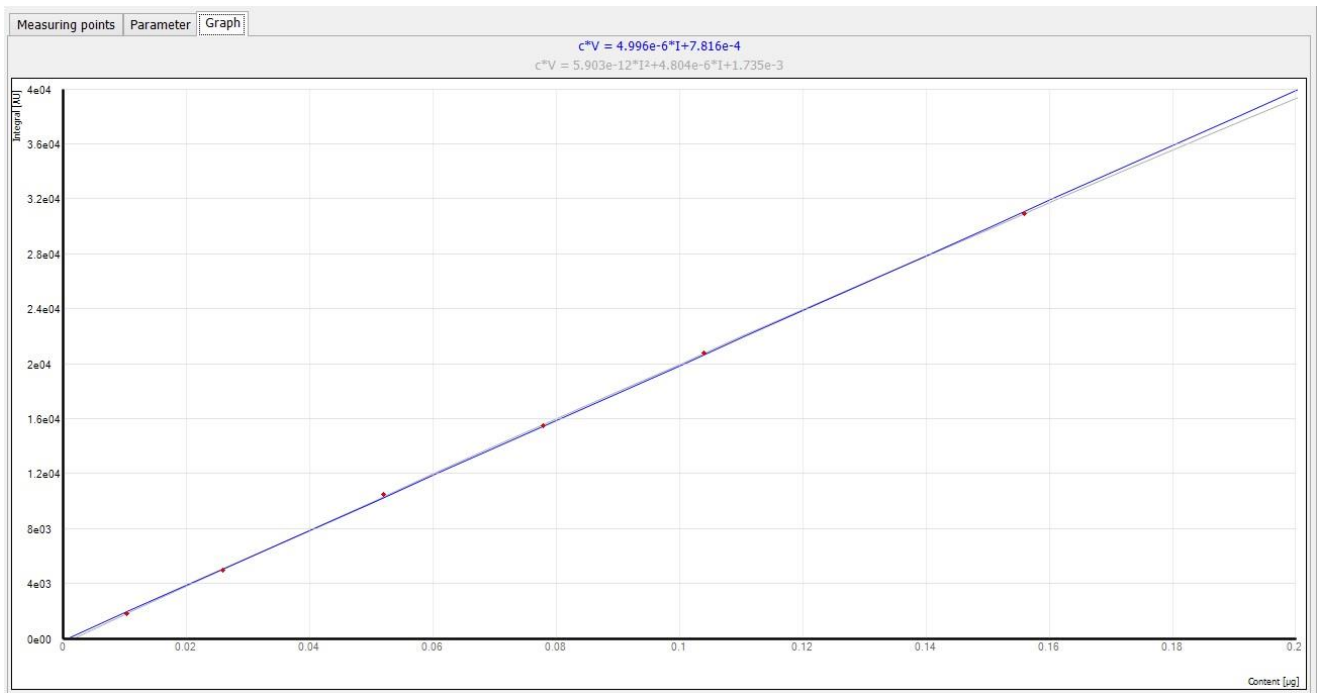
### 3.3.3. Calibração Analítica – Gasosa/ Líquida

Para medições de concentrações de enxofre total de amostras de gás de petróleo liquefeito são viáveis duas estratégias de calibração.

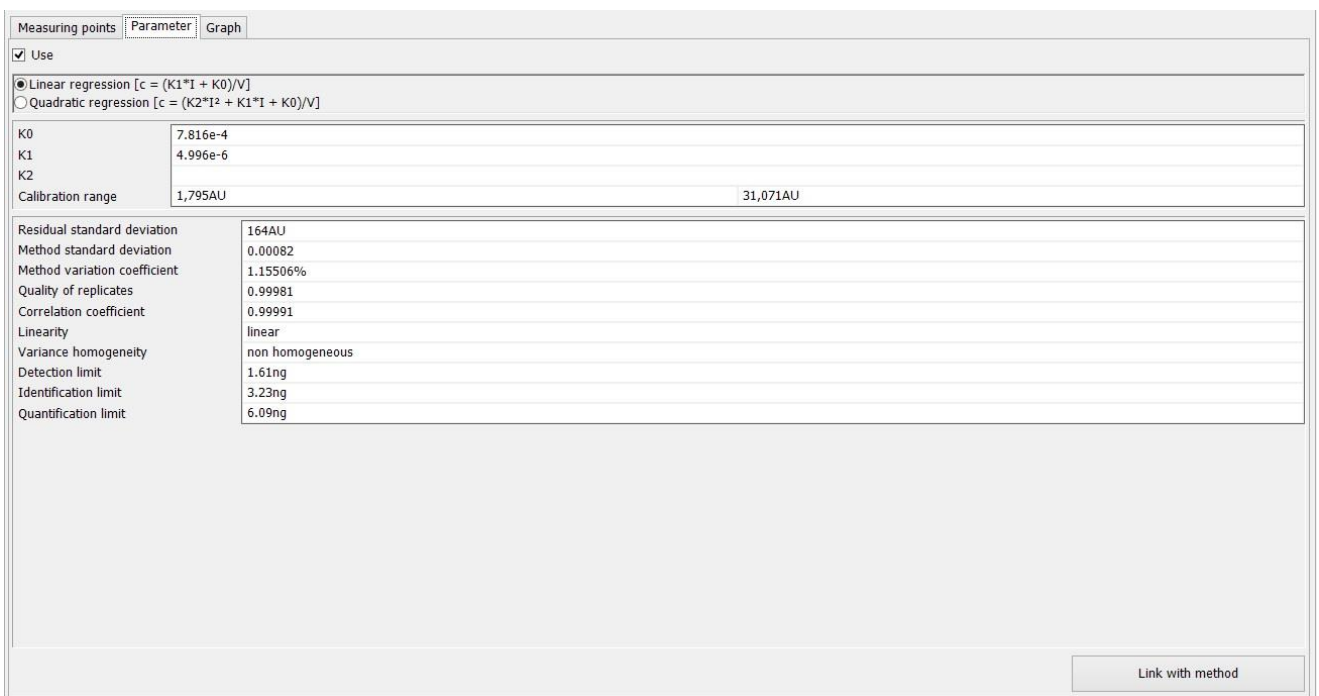
A primeira possibilidade é efetuar a calibração do equipamento com a matriz gasosa, matriz equivalente à da amostra, ou usando um padrão de concentração conhecida em que são injetados diferentes volumes do padrão, ou são utilizados padrões de diferentes concentrações injetando sempre o mesmo volume. Esta possibilidade de calibração é limitada pelo volume mínimo e máximo que pode ser injetado no sistema (1 a 50 µL).

A segunda possibilidade é realizar a calibração do equipamento com a matriz líquida, ou seja, utilizando *kits* de calibração ou padrões preparados no laboratório.

Na figura 50 está ilustrada uma curva de calibração usando um padrão de GPL de concentração conhecida, contendo 10,25 mg/kg de enxofre (tetrahidrotiofeno em propano). Na gama de calibração 0,01-0,155 µg de enxofre absoluto a calibração é linear e o coeficiente de correlação é obtido foi 0,99991 (figura 51). Nesta calibração foram injetados 2, 5, 10, 15, 20 e 30 µL do padrão. A equação da curva de calibração gasosa foi  $y = 4,996 \times 10^{-6}x + 7,816 \times 10^{-4}$ .

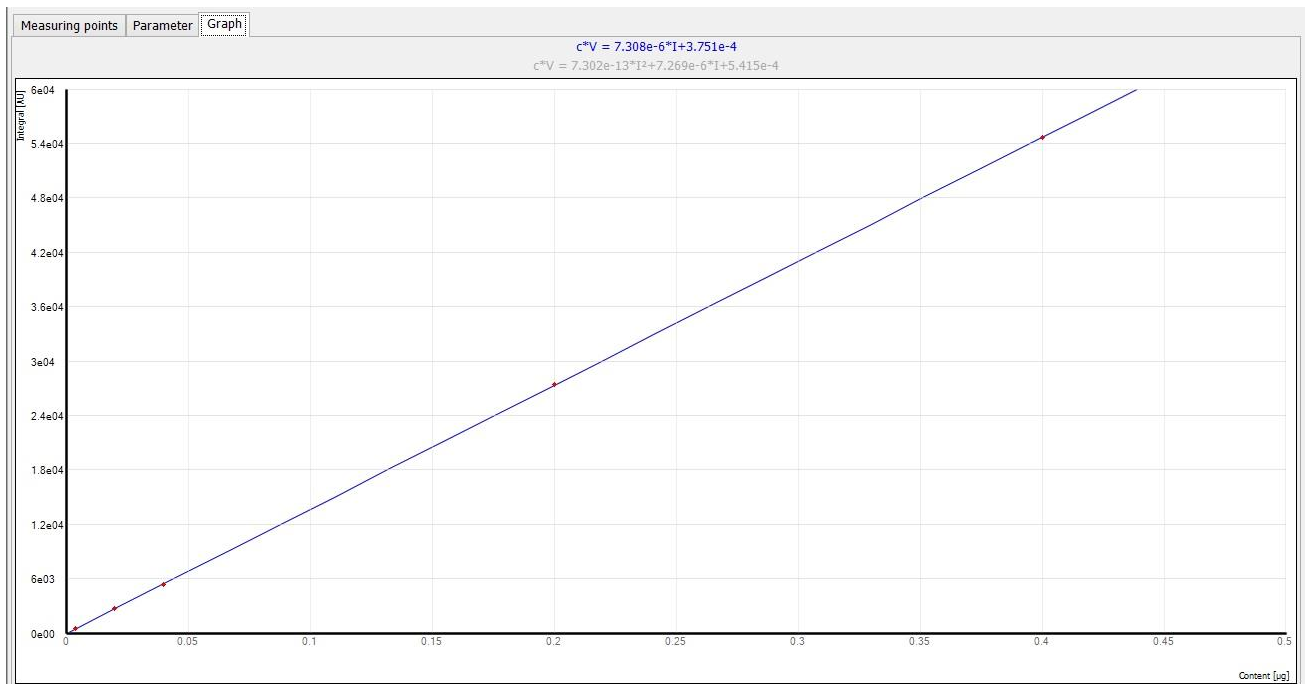


**Figura 50:** Curva de calibração de 10,25 mg/kg de enxofre, (tetrahidrotiofeno em propano), injetado pelo módulo GPL.

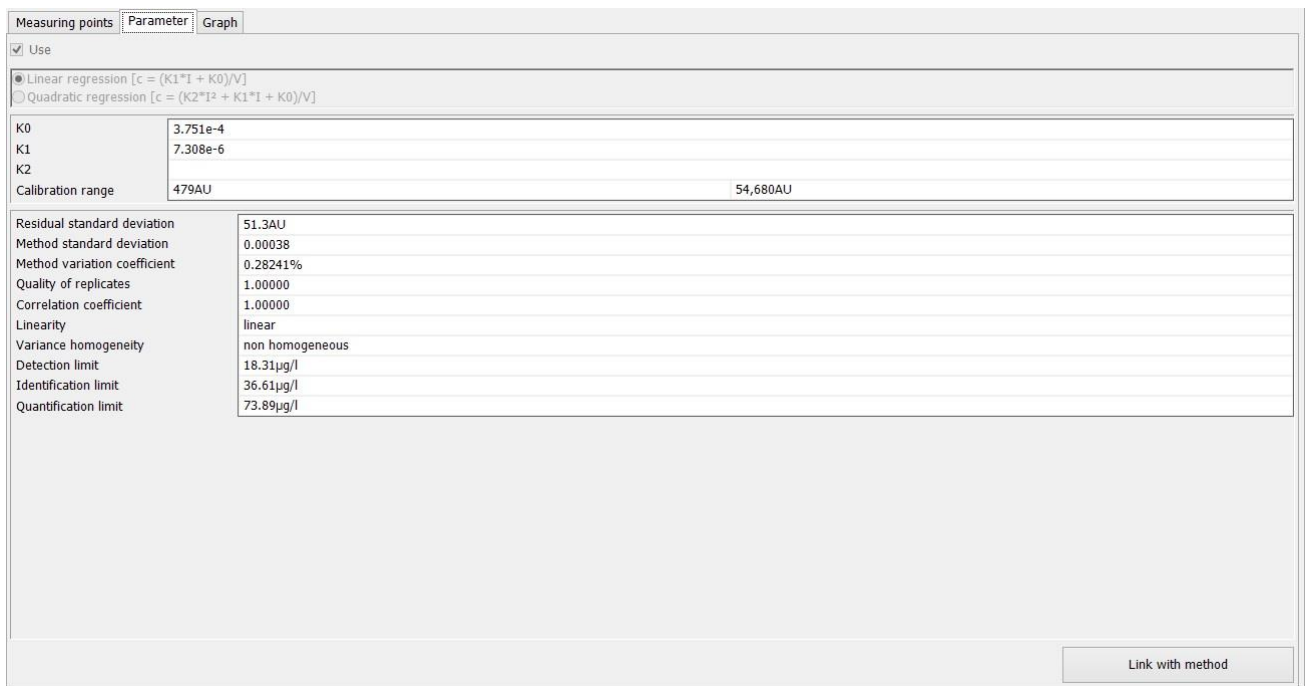


**Figura 51:** Dados da calibração de 10,25 mg/kg de enxofre, (tetrahidrotiofeno em propano), injetado pelo módulo GPL.

Para a calibração líquida foram utilizados padrões de calibração com concentrações de enxofre (dibenzotiofeno em isooctano) de 0,1, 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 mg/L. Para esta calibração injetou-se 40 µL de cada solução padrão, contendo diferentes concentrações de enxofre (entre 0,1 e 10 mg/L). Na gama calibrada de 0,02 a 0,4 µg de enxofre absoluto a calibração é linear e o coeficiente de correlação foi 1,00000 (figura 53). A equação da curva de calibração líquida foi  $y = 7,308 \times 10^{-6}x + 3,751 \times 10^{-4}$  (figura 52)



**Figura 52:** Curva de calibração de enxofre para calibração líquida com padrões de enxofre de diferentes concentrações (dibenzotiofeno em isooctano), injetado com amostrador automático de líquidos.



**Figura 53:** Dados da calibração de enxofre para a calibração líquida com padrões de enxofre de diferentes concentrações (dibenzotiofeno em isooctano), injetado com amostrador automático de líquidos.

Foi medida a concentração de uma amostra de GPL (padrão gasoso independente da reta de calibração com certificado e concentração de 45,1 mg/kg) utilizando ambas as retas de calibração, gasosa e líquida, para calcular o resultado. Os resultados das medições estão na tabela 19.

Tabela 19: Resultados das medições da amostra em ambas as calibrações e o coeficiente de variação das 3 réplicas.

Calibração	Resultado mg/kg	Coefficiente de variação (%)
Gasosa	46,67	0,52
	45,09	2,05
	43,37	1,44
	43,66	0,38
	44,14	0,66
Líquida	44,62	0,40
	46,04	0,85
	44,76	0,56
	45,05	0,19
	44,99	0,48

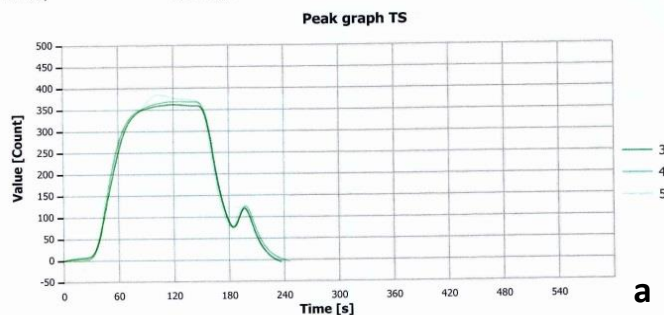
	Result	Effective integral	SD	CV	K0	K1	DF
TS	45,46mg/kg	91 216AU	744,20µg/kg	1,64%	-1,889e-3	5,076e-6	1

Single replicates:

		1	2	3	4
TS	Result	81,47mg/kg	43,02mg/kg	X 44,60mg/kg	X 45,87mg/kg
	Effective integral	163 167AU	86 331AU	X 89 499AU	X 92 026AU

		5
TS	Result	X 45,91mg/kg
	Effective integral	X 92 122AU

Operands:  
 Sample volume 20µl  
 Density 0,5072kg/l

$$y = 4,996 \times 10^{-6}x + 7,816 \times 10^{-4}$$


	Result	Effective integral	SD	CV	K0	K1	DF
TS	44,62mg/kg	193 329AU	177,06µg/kg	0,40%	9,44e-3	2,292e-6	1

Single replicates:

		1	2	3	4
TS	Result	42,06mg/kg	X 44,41mg/kg	X 44,70mg/kg	X 44,73mg/kg
	Effective integral	181 997AU	X 192 427AU	X 193 713AU	X 193 846AU

Operands:  
 Sample volume 20µl  
 Density 0,5071kg/l

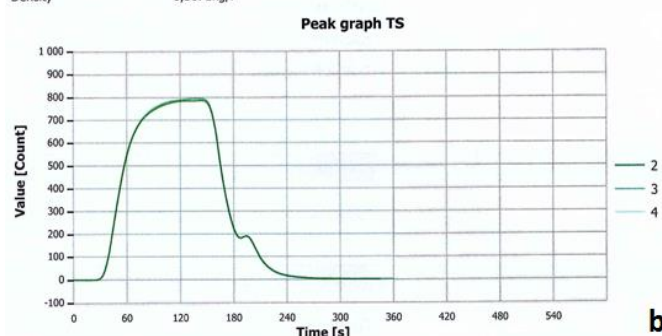
$$y = 7,308 \times 10^{-6}x + 3,751 \times 10^{-4}$$


Figura 54: Resultados de uma medição de enxofre da amostra de GPL, com diferentes calibrações. **a** Calibração gasosa (tetrahidrotiofeno em propano). **b** Calibração líquida (dibenzotiofeno em isoctano).

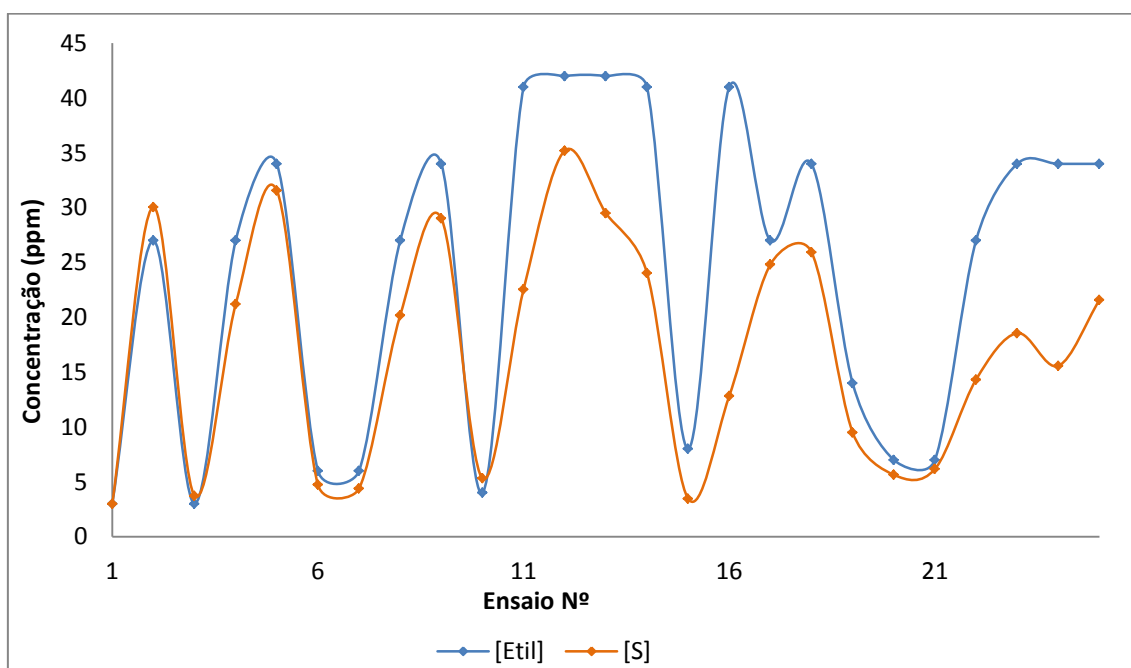
Pelo estudo anterior, e após análise da figura 54 pode verificar-se que os resultados obtidos com a calibração gasosa e líquida são idênticos.

### 3.3.4. A influência da Odorização

#### 3.3.4.1. Influência da odorização de Etil Mercaptano na concentração de Enxofre Total

Para estudar a influência da odorização de etil mercaptano na concentração de enxofre total em amostras de propano e butano, verificou-se o comportamento da concentração de enxofre total e de etil mercaptano antes e após a odorização para cada esfera.

Apresentam-se de seguida nas figuras 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61 e 62 o estudo para o propano, estando no anexo 9 os respetivos resultados que lhes deram origem.



**Figura 55:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1551 (propano).

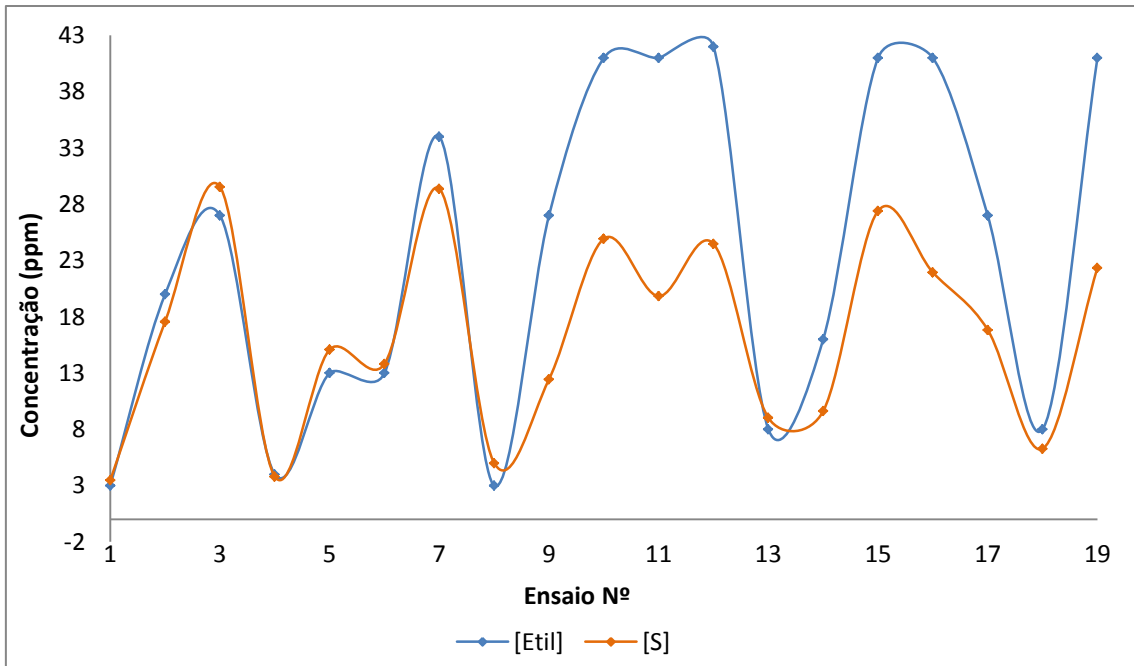


Figura 56: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1552 (propano).

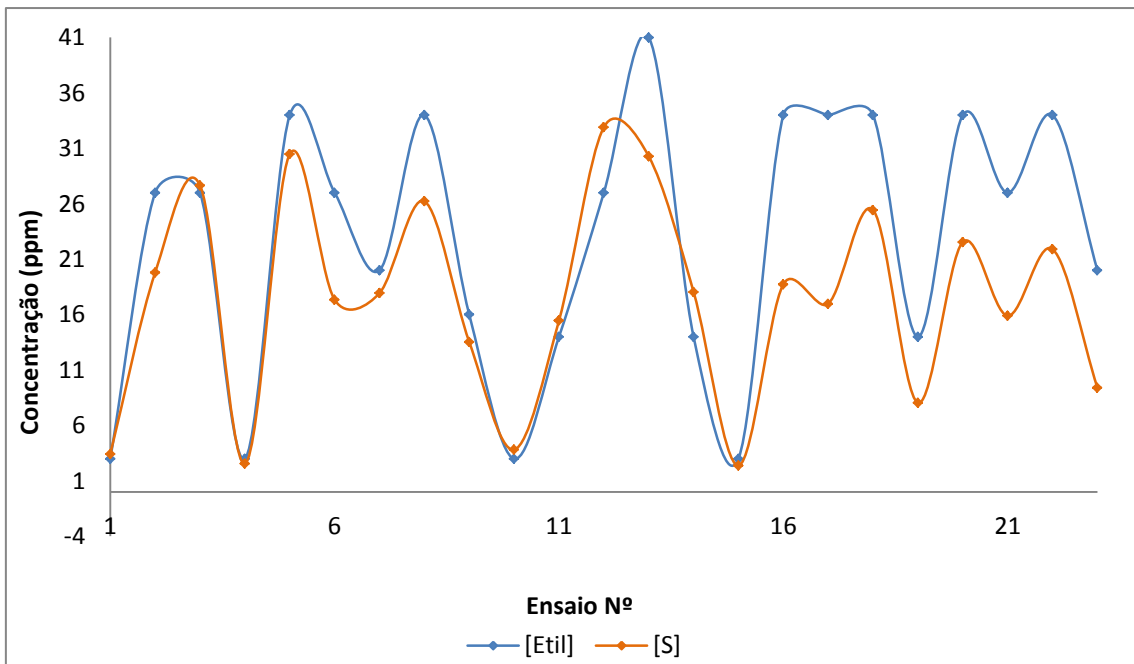


Figura 57: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1553 (propano).

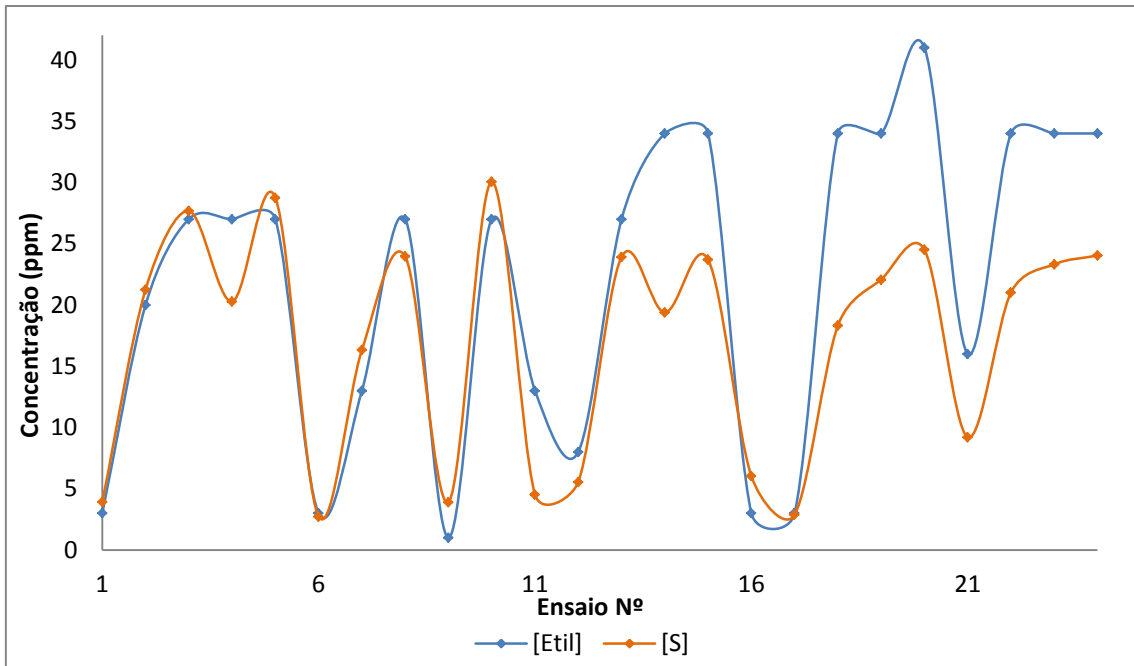


Figura 58: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1554 (propano).

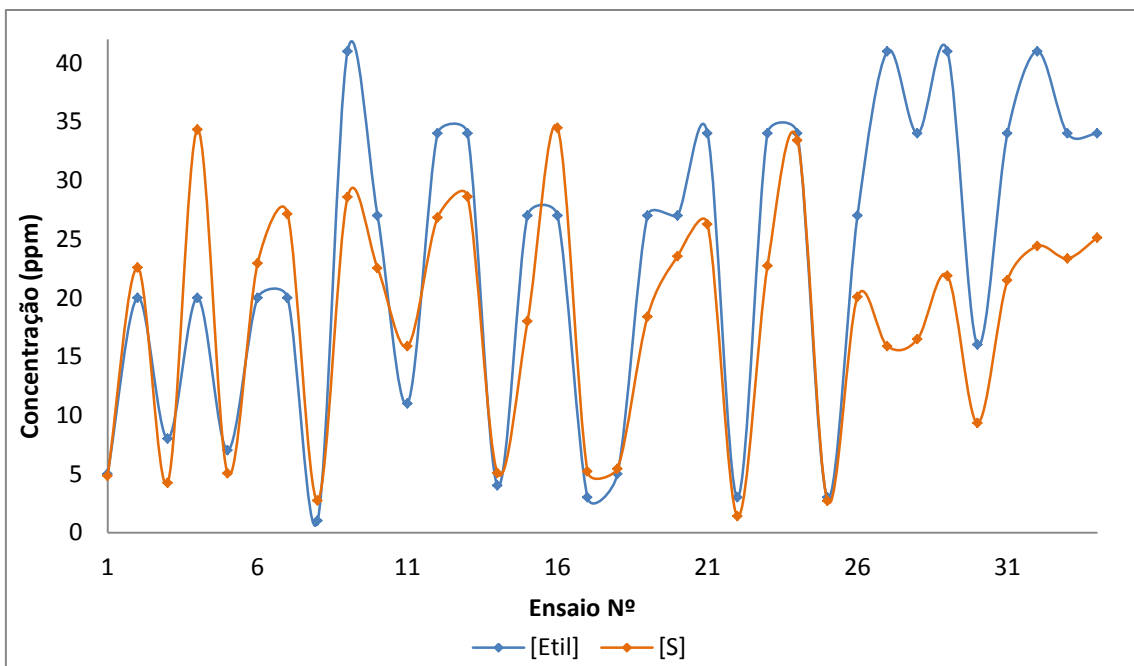


Figura 59: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1555 (propano).

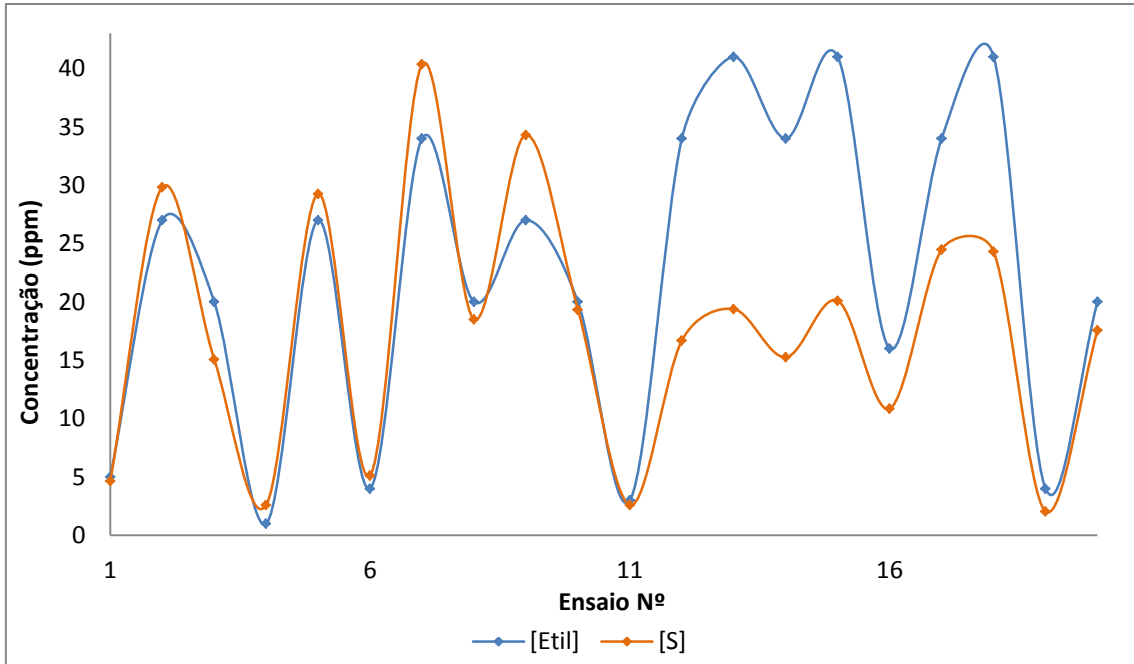


Figura 60: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1556 (propano).

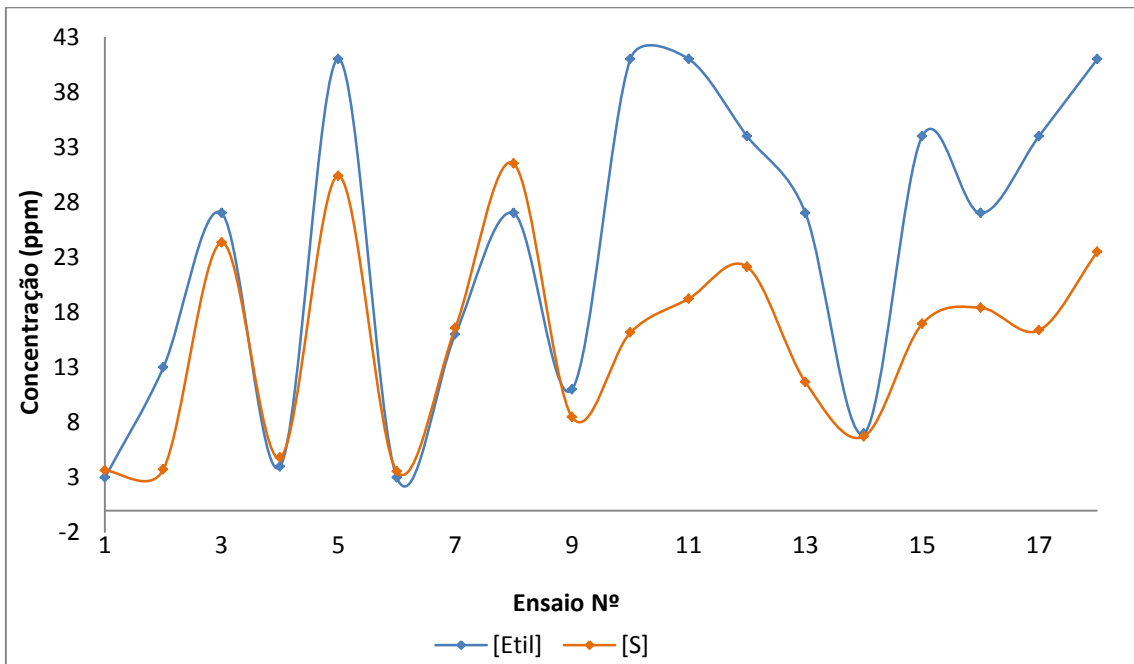


Figura 61: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1557 (propano).

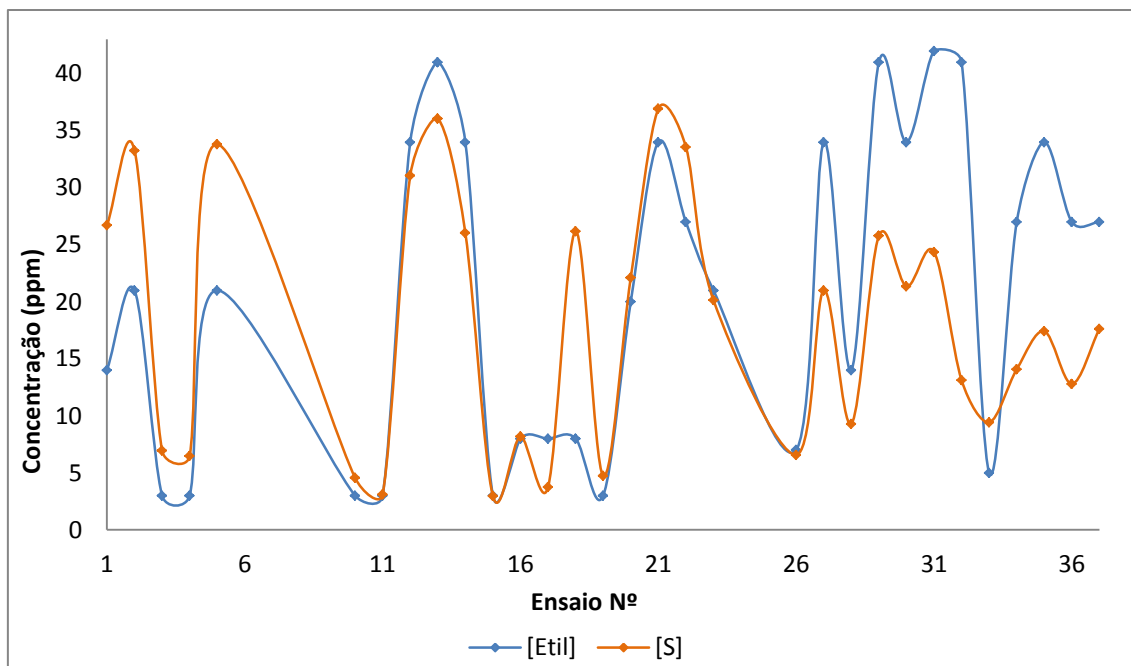


Figura 62: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1558 (propano).

Pela análise das figuras 55 a 62 verifica-se que os resultados da concentração de enxofre total e de etil mercaptano são semelhantes nos pontos de menor concentração. Esta situação está relacionada com o facto das concentrações tanto de enxofre total como de etil mercaptano antes de odorização serem bastante baixas.

Verifica-se ainda que na maioria dos casos a concentração de etil mercaptano é mais elevada, o que poderá estar relacionado não só com o facto de se tratarem de amostras de GPL nas quais a instabilidade do etil mercaptano é ainda maior, como também pelo facto do método de determinação da concentração de etil mercaptano dar resultados com pouca precisão, isto é, variando entre os valores de 20, 27, 34, 41 e superior a 41 ppm, o que torna a respetiva comparação pouco conclusiva.

Nas figuras 63, 64, 65, 66, 67 e 68 que representam o estudo de comparação entre a concentração de enxofre total e etil mercaptano, antes e após odorização, para o butano. No anexo 10 estão os resultados que lhes deram origem.

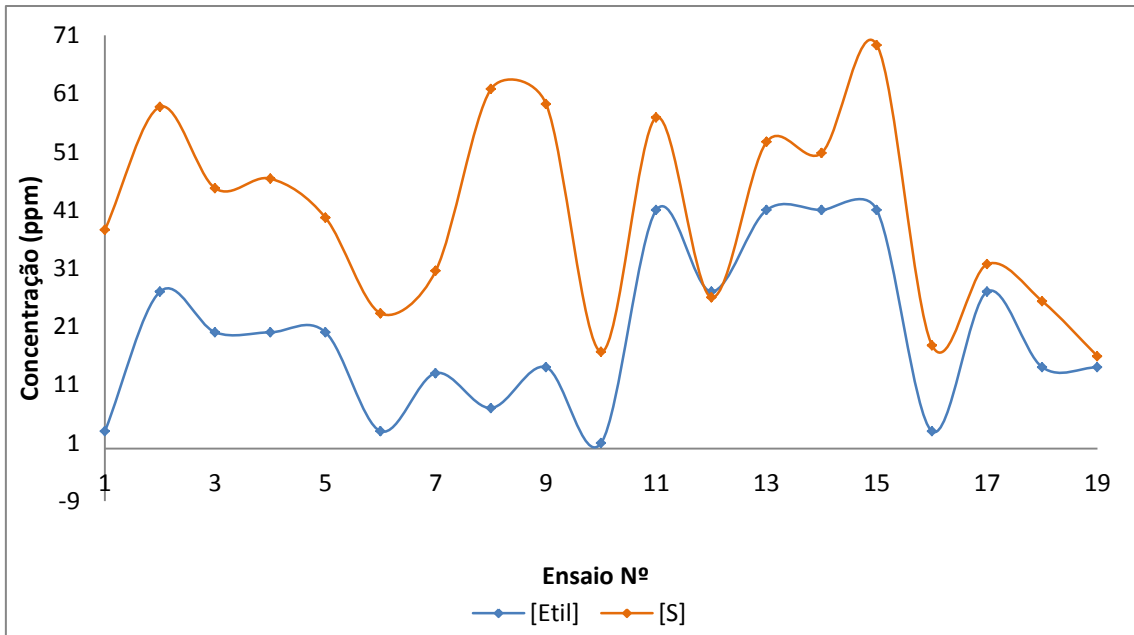


Figura 63: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1559 (butano).

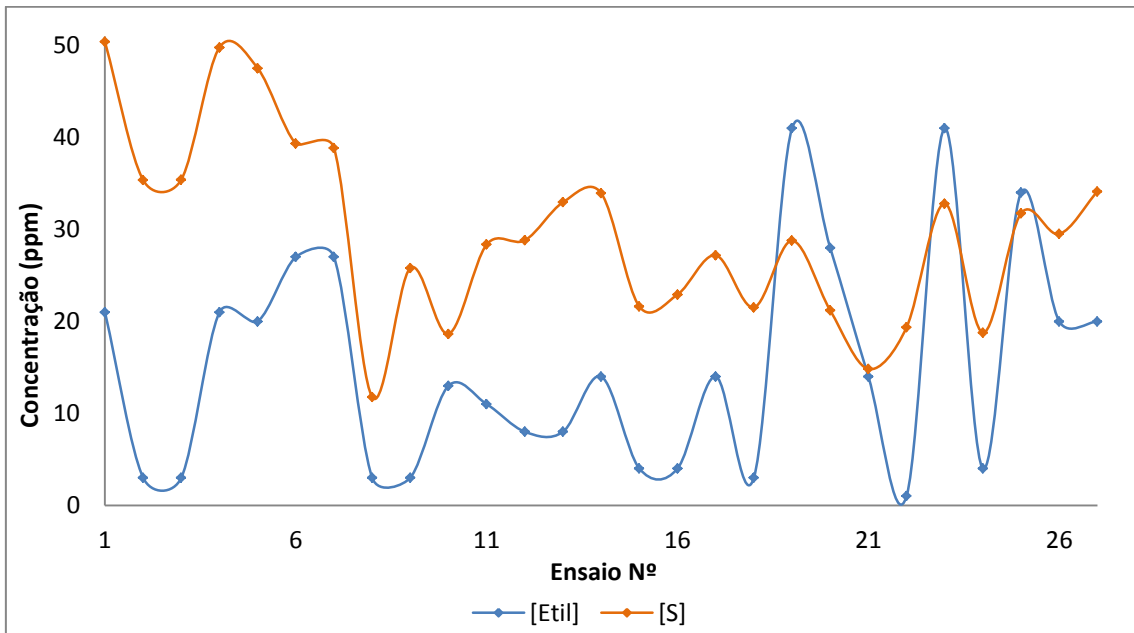


Figura 64: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1571 (butano).

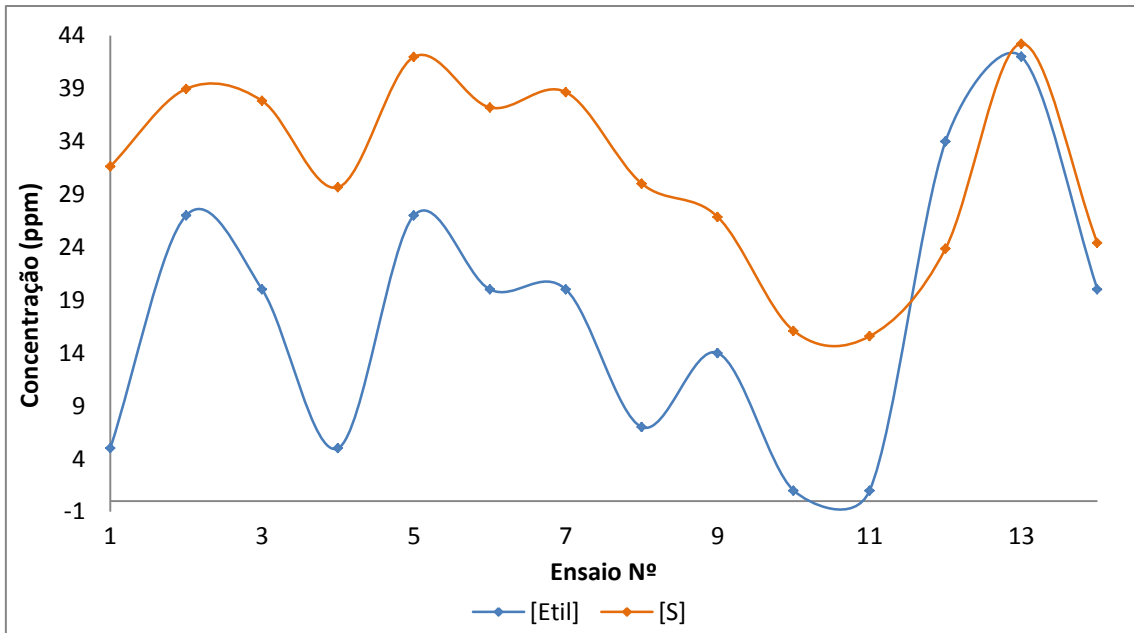


Figura 65: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1572 (butano).

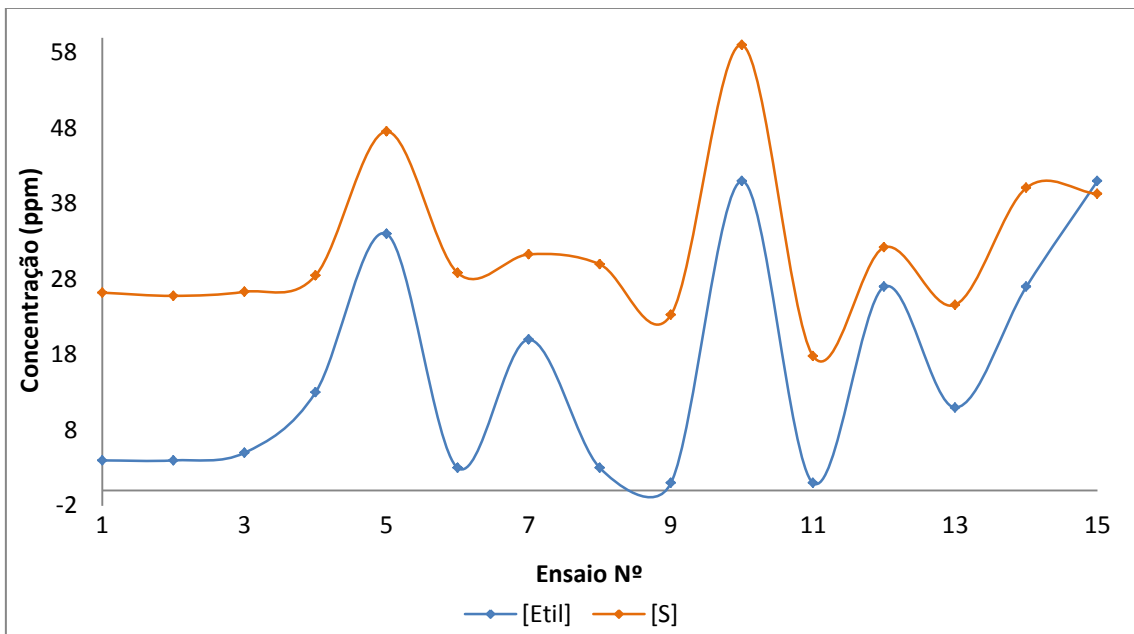


Figura 66: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1573 (butano).

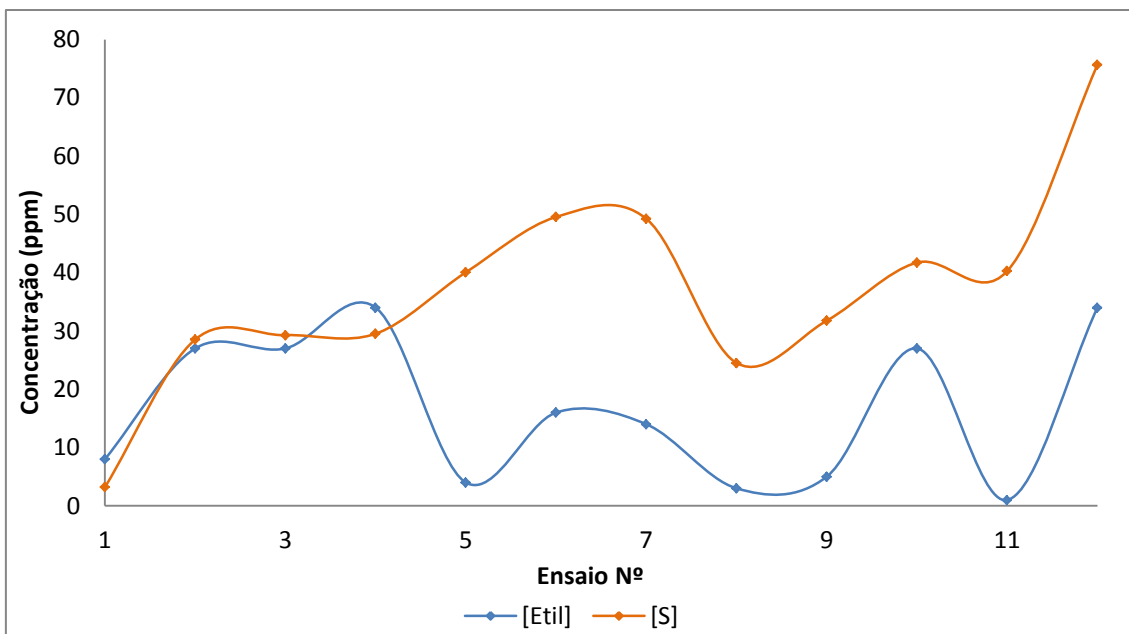


Figura 67: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1574 (butano).

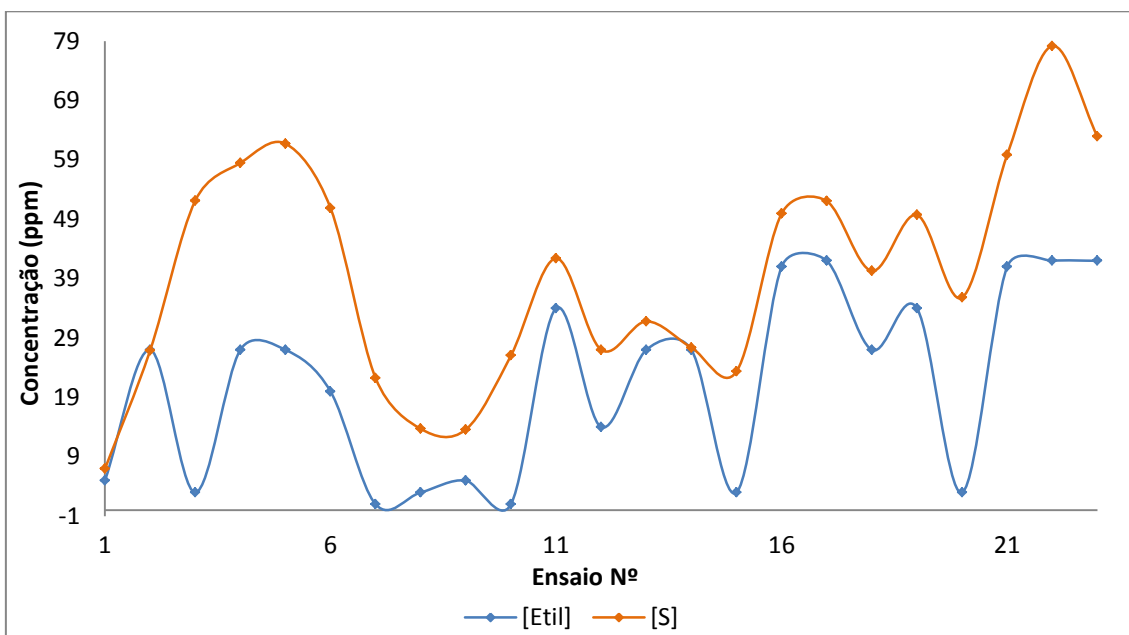
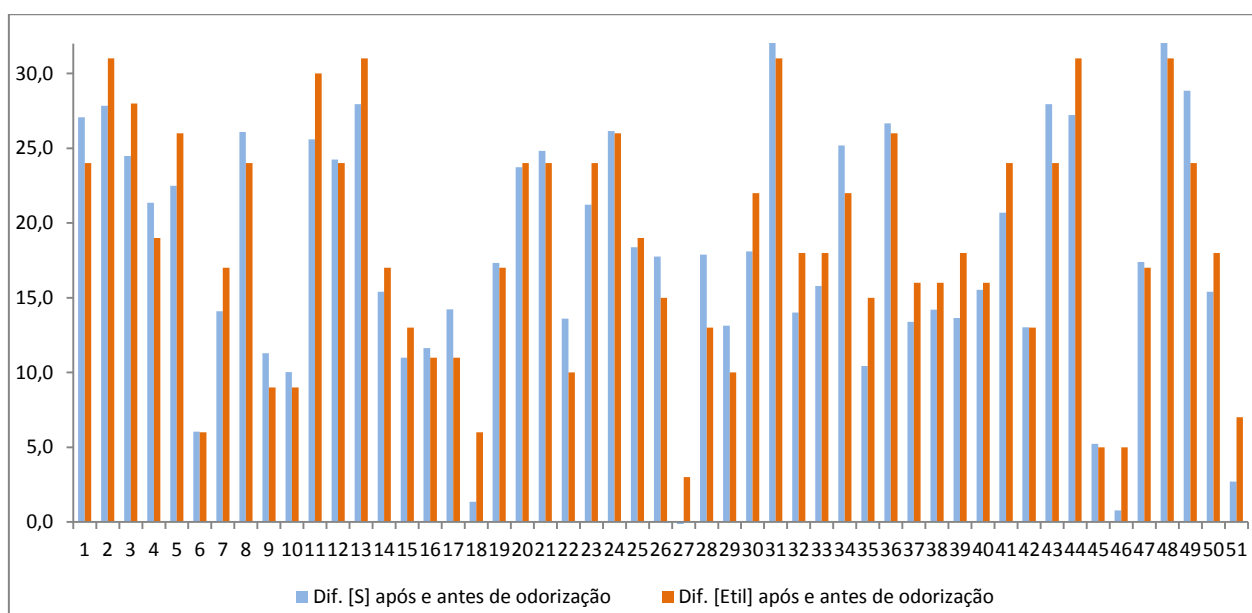


Figura 68: Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1575 (butano).

Pela análise das figuras 63 a 68 verifica-se que os resultados da concentração de enxofre total e de etil mercaptano são díspares. Esta situação está relacionada com o facto do butano proveniente da Refinaria de Sines ter concentrações de enxofre total elevadas e as de etil mercaptano serem semelhantes às do propano, sendo por isso bastante baixas. Verifica-se ainda que a concentração de enxofre total, na maioria dos casos, é mais elevada que a concentração de etil mercaptano o que poderá estar relacionado com o facto da concentração de enxofre total proveniente da Refinaria de Sines já ser elevada o que não é compensado pelo aumento da concentração de etil mercaptano após odorização.

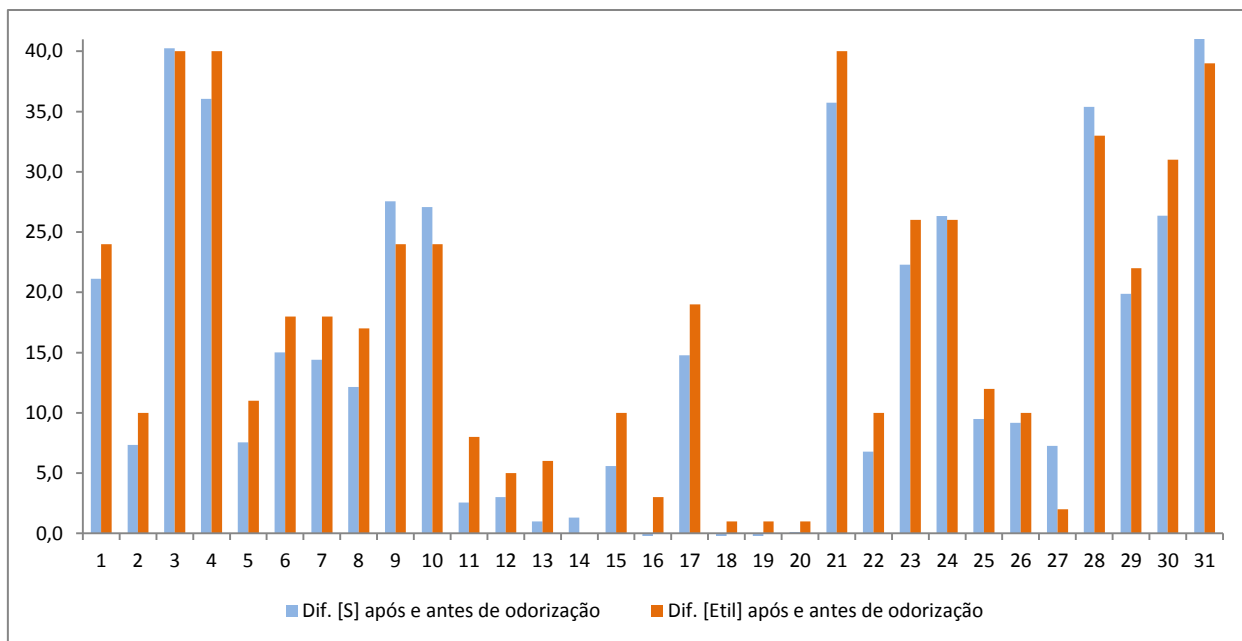
### 3.3.4.2. Comparação entre a diferença das concentrações de Etil Mercaptano e Enxofre Total antes e após odorização

Para estudar a influência da odorização nas concentrações de enxofre total e de etil mercaptano apresentam-se as figuras 69 e 70 onde são comparadas estas diferenças antes e após odorização.



**Figura 69:** Comparação entre a diferença da concentração de enxofre antes e após odorização e a diferença da concentração de etil mercaptano antes e após odorização para o propano.

Pela análise da figura 69, constatou-se, tal como já verificado no estudo anterior, que as diferenças entre a concentração de etil mercaptano antes e após odorização são superiores às diferenças da concentração de enxofre total antes e após odorização.



**Figura 70:** Comparação entre a diferença da concentração de enxofre antes e após odorização e a diferença da concentração de etil mercaptano antes e após odorização para o butano.

Pela análise da figura 70, constatou-se que as diferenças entre a concentração de enxofre total antes e após odorização são inferiores às diferenças da concentração de etil mercaptano antes e após odorização.

## 4. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo a implementação e acreditação do método de determinação de enxofre em GPL, objetivo este totalmente alcançado pela validação estatística efetuada. Nesta validação foram determinados diversos parâmetros como a linearidade, limiares analíticos, sensibilidade, precisão, exatidão e incerteza.

A linearidade do método foi provada pelo teste PG demonstrando-se que existe uma regressão linear de primeiro grau. O limite de quantificação foi determinado com base em ferramentas estatísticas sendo 1 mg/kg, enquanto que o limite de detecção foi determinado com base no limite de quantificação para cada reta de calibração analítica, como sendo 1/3 do valor da área do limite de quantificação. A sensibilidade é constante ao longo de toda a gama por se tratar de uma regressão linear de primeiro grau, o que se verificou através da carta de controlo para os declives das retas de calibração analítica, na qual não se registaram pontos fora de controlo. A precisão e exatidão foram determinadas com base na repetibilidade e reprodutibilidade do método ASTM D6667, tendo-se verificado que o laboratório se encontrava muito abaixo destes extremos. A incerteza expandida obtida, tanto para o propano como para o butano, está coerente com o esperado, sendo bastante inferior aos parâmetros de precisão e exatidão da norma ASTM D6667.

O controlo de qualidade implementado é adequado às necessidades do laboratório, não se tendo verificado tendências nem pontos fora de controlo.

Relativamente ao estudo efetuado da comparação entre calibrações gasosa e líquida, foram obtidos os mesmos resultados com ambas as curvas de calibração e estes resultados são coerentes com o certificado do padrão. A vantagem da calibração líquida é a facilidade de preparação dos padrões, o custo e prazo de entrega destes serem muito inferiores quando comparado com os padrões gasosos. Com a calibração líquida torna-se mais fácil cobrir uma ampla gama de calibração pela utilização de diferentes soluções com diferentes níveis de concentração. A calibração gasosa fica limitada a uma gama de calibração pelo volume de injeção, podendo variar apenas entre 1 a 50 µl. Tendo-se obtido os mesmos resultados com ambas as curvas de calibração, a calibração líquida torna-se mais conveniente para o utilizador em comparação com a calibração gasosa.

A influência da odorização com etil mercaptano na concentração de enxofre total foi o ponto do trabalho que se tornou mais crítico. Verificou-se que o etil mercaptano é um composto muito instável na matriz de gás de petróleo liquefeito. O método utilizado no laboratório para determinação da sua concentração obtém resultados com pouca precisão. No entanto, face aos estudos efetuados concluiu-se que a dispersão de resultados no propano é muito menor que no butano. No propano verificou-se que a concentração de etil mercaptano era na maioria das vezes superior à de enxofre total, facto comprovado pela diferença antes e após odorização também ser maior na concentração de etil mercaptano do que na concentração de enxofre total. No butano verificou-se que a concentração de enxofre total era na maioria das

vezes superior à de etil mercaptano, facto comprovado pela diferença antes e após odorização também ser maior na concentração de enxofre total do que na concentração de etil mercaptano. Por último, determinou-se um incremento médio na concentração de enxofre total promovido pela odorização de 16 mg/kg, para o propano e de 13 mg/kg, para o butano.

Em suma, é de destacar que os objetivos foram alcançados. A validação deste método de ensaio culminou com a sua acreditação sendo o laboratório da CLC o primeiro laboratório europeu a acreditar o método de ensaio de determinação da concentração de enxofre por fluorescência de ultravioleta em gás de petróleo liquefeito pela norma ASTM D6667. Foram validadas com sucesso duas metodologias de calibração analítica, gasosa e líquida, o que concedeu ao laboratório a flexibilidade para que em função da disponibilidade e preço dos padrões possa escolher a solução mais vantajosa. Relativamente à odorização destaca-se o incremento médio que a odorização promove nas amostras de propano e butano provenientes da Refinaria de Sines. Este último facto é de grande importância para a empresa pois permite a otimização dos cálculos para a determinação das interfaces, o que se torna extremamente útil na atividade crítica da sua segregação. Para além disto, permite à empresa um maior controlo sobre a bombagem de odorizante, que é efetuada em linha, promovendo uma redução de custos em etil mercaptano.

## 5. Referências Bibliográficas

Adão, H; "Instrução de Trabalho - Corte Inter - Produtos/ Destino das Interfaces", IT-08, (Edição 2, Revisão 4, CLC), 7 de Abril de 2016

Adão, H; "Manual do Sistema de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança", (Capítulo 2, Edição 3, Revisão 5, CLC), 14 de Outubro de 2011

Adão, H; "Procedimento de Trabalho - Transporte/ Operação do Oleoduto", PT-11, (Edição 1, Revisão 3, CLC), 22 de Março de 2011

Analytik Jena; "GSS/LPG Combi module LPG module - User manual", Analytik Jena AG, Jena, Germany, Outubro 2009

ASTM D2622, "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry", ASTM International, United States, 2010

ASTM D4294, "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry", ASTM International, United States, 2010

ASTM D5305, "Standard Test Method for Determination of Ethyl Mercaptan in LP-Gas Vapor", ASTM International, United States, 2012

ASTM D6667, "Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence", ASTM International, United States, 2014

Bläsing, M; Müller, M; "Release of alkali metal, sulphur, and chlorine species from high temperature gasification of high- and low-rank coals", Fuel Processing Technology, 106, 289-294, 2013

Cândido, P; "Procedimento Específico - Interface GO/A1 e A1/GO em Aveiras", PE-83, (Revisão 0, CLC), 31 de Dezembro de 2012

Chaves, C; Alexandre, B; "Determinação do teor de Enxofre em GPL - Técnica de Ensaio e Controlo de Qualidade dos Resultados", IT-LAB-090, CLC, Edição 1, Revisão 2, 23 de Maio de 2016

Chaves, C; Alexandre, B; "Etil Mercaptano - Técnica de Ensaio e Controlo de Qualidade dos Resultados", IT-LAB-093, CLC, Edição 1, Revisão 0, 13 de Agosto de 2015

CLC - COMPANHIA LOGÍSTICA DE COMBUSTÍVEIS, (2016) Aveiras de Cima: Companhia Logística de Combustíveis (2016). [Consultado a 20 Janeiro de 2016]. Disponível em: <http://www.clc.pt>

Cunha, A; "Dic. Etimol. Nova Fronteira", Lexicon, 2010, ISBN 978-85-86368-63-9

"Decreto-Lei n.º142/2010 de 31 de Dezembro do ministério do ambiente, ordenamento do território e energia". Diário da República, 1ªsérie, Nº253, 2010

"Decreto-Lei n.º214-E/2015 de 30 de Setembro do ministério do ambiente, ordenamento do território e energia". Diário da República, 1ªsérie, Nº194, 2015

Dijkmans, T; Djokic, M; Geem, K; Marin, G; "Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GC x GC – FIDSCDNCDF-MS", Fuel, 140, 398-406, 2015

Doyle, A; Saavedra, A; Tristão M; Mendes L; Aucélio R; "Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review", Spectrochimica Acta Part B, 86, 102-107, 2013

DRC 005, "Procedimento para Acreditação de Laboratórios", Instituto Português de Acreditação, 10 de Abril de 2012

Fink, J; "Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids", Elsevier, 15, 455-475, Oxford, United kingdom, 2015, ISBN 978-0-12-803734-8

Flores, E; Barin, J; Mesko, M; Knapp; "Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications", Spectrochimica Acta Part B, 62, 1051-1064, 2007

Guia RELACRE Nº13, "Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química", RELACRE, Lisboa, Fevereiro 2000

ISO 4260, "Petroleum products and hydrocarbons - Determination of sulfur content - Wickbold combustion method", International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1987

Kass, M; Ivaska, A; "Spectrophotometric determination of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in gas phase by sequential injection analysis technique", Analytica Chimica Acta, 449, 189-197, 2001

Khan, M; "Advances in clean hydrocarbon fuel processing, Science and Technology", Woodhead Publishing, 8, 241-260, Cambridge, United Kingdom, 2011, ISBN 978-1-84569-727-3

Magnusson, B; Näykki, T; Hovind, H; Krysell, M; "Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories", Nordic Innovation, Edição 3.1, Oslo, 2012

Mondal, M; "Absorption equilibria of dilute sulphur dioxide in Mg(OH)<sub>2</sub> slurry", Fluid Phase Equilibria, 262, 111-120, 2007

Moura, S; Costa, S: "Estudo da utilização de materiais de referências nas análises de água por laboratórios envolvidos no sistema de acreditação", *Produção*, v.19, n.2, 304-316, 2009

Myung, S; Huh S; Kim, J; Kim, Y; Kim, M; Kim Y; [et. al.]; "Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas", *Journal of Chromatography A*, 791, 367-370, 1997

Nadkarni, R; "Elemental Analysis of Fuels and Lubricants: Recent Advances and Future Prospects", *ASTM International Standards Worldwide*, 85-159, West Conshohocken, United States, 2005, ISBN 0-8031-3494-0

NP EN ISO/IEC 17000, "Avaliação da conformidade. Vocabulário e princípios gerais (ISO/IEC 17000:2004)", IPQ, Lisboa, 2005

OGC001, "Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025", Instituto Português de Acreditação, 30 de Março de 2010

Oliveira, J; Cruz, A; "Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM - Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados", Inmetro, 1ª edição Luso-Brasileira, Rio de Janeiro, 2012, ISBN 978-85-86920-09-7

Pessayre, S; Bacaud, R; Geantet, C; Vrinat, M; "Deep hydrodesulfurization of diesel oils. Matrix effect in the analysis of low sulfur diesel oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy", *Fuel*, 78, 857-860, 1999

Pizzolato, M; Caten, S; Jornada, J; "A influência do sistema de gestão de laboratórios nos resultados dos ensaios de proficiência da construção cívil", *Gestão&Produção*, v.15, n.3, 579-589, 2008

Serin, J; Jay, S; Cézac, P; Contamine, F; Mercadier, J; Arrabie, C; [et. al.]; "Experimental studies of solubility of elemental sulphur in supercritical carbon dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, 53, 12-16, 2010

Silva, A; Heck, N; "Oxide incorporation into Ni-based solid oxide fuel cell anodes for enhanced sulfur tolerance during operation on hydrogen or biogas fuels: A comprehensive thermodynamic study", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2334-2353, 2015

Stumpf, Á; Tolvaj, K; Juhász, M; "Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography–atomic emission detection using group-selective chemical treatment", *Journal of Chromatography A*, 819, 67-74, 1998

Wardencki, W; "Sulfur Compounds: Gas Chromatography", Technical University of Gdansk, 4282-4288, 2000

Wild, P; Nyqvist, R; Bruijn, F; Stobbe, E; "Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications", Journal of Power Sources, 159, 995-1004, 2006

Yin, C; Li, H; Liu, H; Zhao, L; Bai, Z; Wang, Y [et. al.] ;"Study on the formation, determination, and removal of elemental sulfur", Fuel Processing Technology, 120, 16-21, 2014

Zhao, Y; Liu, Z; Jia, Z; "Elementary sulfur recovery by H<sub>2</sub> -regeneration of SO<sub>2</sub> -adsorbed CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —Effect of operation parameters", Chemical Engineering Journal, 134, 11-15, 2007

## ANEXO 1 – Registo de Resultados – Propano.

Tabela A1: Registo de resultados – Propano.

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
1	12-11-2014	201402949	T-1558	14 C3 58-017	0,5074	14	P- 1557A EG	27,72	25,70
2	12-11-2014	201402950	T-1558	14 C3 58-017	0,5074	21	Ilha 3 GLP	34,37	32,17
3	12-11-2014	Garrafa 1	T-1558	14 C3 58-017	0,5074	3	Esfera T-1558	6,99	6,89
4	12-11-2014	Garrafa 2	T-1558	14 C3 58-017	0,5074	3	Esfera T-1558	6,71	6,26
5	13-11-2014	201402958	T-1558	14 C3 58-017	0,5074	21	P- 1557A EG	32,21	35,41
6	14-11-2014	201402968	T-1551	14 C3 51-007	0,5072	21	Ilha 3 GLP	32,21	32,54
7	17-11-2014	201402971	T-1551	14 C3 51-007	0,5072	21	P- 1557A EG	25,75	24,81
8	17-11-2014	201402989	T-1551	14 C3 51-007	0,5072	14	P- 1557A EG	19,92	19,55
9	17-11-2014	201402990	T-1551	14 C3 51-007	0,5072	20	Ilha 3 GLP	34,19	35,23
10	18-11-2014	201402969	T-1554	14 C3 54-016	0,5068	11	Esfera T-1554	14,22	14,22
11	09-01-2015	201500047	T-1555	14 C3 55-011	0,5065	27	P- 1557A EG	17,83	18,64
12	09-01-2015	201500048	T-1555	14 C3 55-011	0,5065	33	Ilha 3 GLP	33,39	33,21
13	09-01-2015	201500055	T-1555	14 C3 55-011	0,5065	20	Ilha 3 GLP	28,63	28,47
14	12-01-2015	201500058	T-1556	14 C3 56-019	0,5067	20	P- 1557A EG	20,20	19,99
15	13-01-2015	201500072	T-1556	14 C3 56-019	0,5067	27	P- 1557A EG	21,46	21,60
16	13-01-2015	201500073	T-1556	14 C3 56-019	0,5067	34	Ilha 3 GLP	29,34	27,65
17	20-01-2015	201500140	T-1554	15 C3 54-001	0,5064	5	P- 1557A EG	9,08	8,91
18	21-01-2015	201500142	T-1554	15 C3 54-001	0,5064	27	Ilha 3 GLP	28,71	28,80
19	21-01-2015	201500146	T-1554	15 C3 54-001	0,5064	20	P- 1557A EG	21,59	20,61
20	21-01-2015	201500153	T-1554	15 C3 54-001	0,5064	20	P- 1557A EG	17,67	17,63
21	21-01-2015	201500154	T-1554	15 C3 54-001	0,5064	14	Ilha 3 GLP	4,83	4,82
22	21-01-2015	201500159	T-1555	15 C3 55-001	0,5061	5	Esfera T-1555	4,78	4,86
23	22-01-2015	201500162	T-1555	15 C3 55-001	0,5061	20	P- 1557A EG	22,80	22,36
24	23-01-2015	201500163	T-1555	15 C3 55-001	0,5061	8	Ilha 3 GLP	4,28	4,15
25	23-01-2015	201500166	T-1555	15 C3 55-001	0,5061	20	Ilha 3 GLP	35,13	33,56
26	23-01-2015	201500170	T-1556	15 C3 56-001	0,5065	34	Ilha 3 GLP	26,83	27,28

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
27	26-01-2015	201500171	T-1556	15 C3 56-001	0,5065	27	P- 1557A EG	30,77	29,50
28	26-01-2015	201500178	T-1552	15 C3 52-002	0,5059	3	Esfera T-1552	3,50	3,44
29	26-01-2015	201500179	T-1553	15 C3 53-002	0,5060	3	Esfera T-1553	3,39	3,45
30	26-01-2015	201500187	T-1554	15 C3 54-002	0,5059	3	Esfera T-1554	3,90	3,97
31	26-01-2015	201500191	T-1555	15 C3 55-002	0,5064	7	Esfera T-1555	4,92	5,19
32	26-01-2015	201500181	T-1557	15 C3 57-002	0,5076	27	P- 1557A EG	26,46	24,78
33	27-01-2015	201500182	T-1557	15 C3 57-002	0,5076	41	Ilha 3 GLP	31,82	31,45
34	27-01-2015	201500196	T-1558	15 C3 58-002	0,5063	27	P- 1557A EG	19,48	19,58
35	27-01-2015	201500197	T-1558	15 C3 58-002	0,5063	41	Ilha 3 GLP	31,53	31,64
36	28-01-2015	201500210	T-1558	15 C3 58-002	0,5063	41	Ilha 3 GLP	31,66	31,30
37	28-01-2015	201500212	T-1558	15 C3 58-002	0,5063	27	P- 1557A EG	17,79	17,50
38	30-01-2015	201500221	T-1551	15 C3 51-002	0,5061	27	P- 1557A EG	21,07	20,91
39	30-01-2015	201500222	T-1551	15 C3 51-002	0,5061	27	Ilha 3 GLP	29,28	29,33
40	30-01-2015	201500239	T-1551	15 C3 51-002	0,5061	14	P- 1557A EG	16,96	17,00
41	02-02-2015	201500240	T-1551	15 C3 51-002	0,5061	34	Ilha 3 GLP	29,21	29,52
42	02-02-2015	201500245	T-1552	15 C3 52-002	0,5059	20	P- 1557A EG	17,62	17,53
43	02-02-2015	201500246	T-1552	15 C3 52-002	0,5059	27	Ilha 3 GLP	29,47	29,63
44	03-02-2015	201500259	T-1553	15 C3 53-002	0,5060	27	P- 1557A EG	19,68	19,91
45	04-02-2015	201500261	T-1553	15 C3 53-002	0,5060	27	Ilha 3 GLP	27,56	27,77
46	04-02-2015	201500272	T-1554	15 C3 54-002	0,5059	20	P- 1557A EG	21,18	21,33
47	04-02-2015	201500273	T-1554	15 C3 54-002	0,5059	27	Ilha 3 GLP	27,51	27,83
48	05-02-2015	201500264	T-1556	15 C3 56-002	0,5100	5	Esfera T-1556	4,62	4,67
49	06-02-2015	201500278	T-1554	15 C3 54-002	0,5059	27	P- 1557A EG	20,04	20,52
50	06-02-2015	201500279	T-1554	15 C3 54-002	0,5059	27	Ilha 3 GLP	28,13	29,38
51	06-02-2015	201500290	T-1555	15 C3 55-002	0,5064	20	P- 1557A EG	22,93	22,93
52	09-02-2015	201500291	T-1555	15 C3 55-002	0,5064	20	Ilha 3 GLP	27,08	27,21
53	09-02-2015	201500313	T-1556	15 C3 56-002	0,5100	27	Ilha 3 GLP	29,71	29,94
54	09-02-2015	201500312	T-1556	15 C3 56-002	0,5100	20	P- 1557A EG	16,13	14,03
55	09-02-2015	201500295	T-1557	15 C3 57-003	0,5067	4	Esfera T-1557	3,74	3,68
56	09-02-2015	201500296	T-1558	15 C3 58-003	0,5160	3	Esfera T-1558	4,62	4,50

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
57	09-02-2015	201500297	T-1551	15 C3 51-003	0,5064	3	Esfera T-1551	2,99	2,99
58	10-02-2015	201500298	T-1552	15 C3 52-003	0,5058	3	Esfera T-1552	2,67	2,69
59	10-02-2015	201500299	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	3	Esfera T-1553	2,55	2,53
60	10-02-2015	201500300	T-1554	15 C3 54-003	0,5062	3	Esfera T-1554	2,68	2,78
61	11-02-2015	201500301	T-1555	15 C3 55-003	0,5064	3	Esfera T-1555	2,62	2,69
62	11-02-2015	201500318	T-1558	15 C3 58-003	0,5059	3	Esfera T-1558	3,08	3,11
63	13-02-2015	201500338	T-1558	15 C3 58-003	0,5059	34	Ilha 3 GLP	31,13	30,98
64	13-02-2015	201500350	T-1558	15 C3 58-003	0,5059	41	P- 1557A EG	36,47	35,67
65	13-02-2015	201500351	T-1558	15 C3 58-003	0,5059	34	P- 1557A EG	25,97	26,09
66	17-02-2015	201500386	T-1551	15 C3 51-003	0,5064	27	Ilha 3 GLP	29,98	30,13
67	17-02-2015	201500379	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	1	Esfera T-1555	2,79	2,69
68	17-02-2015	201500380	T-1556	15 C3 56-003	0,5063	1	Esfera T-1556	2,54	2,65
69	17-02-2015	201500381	T-1557	15 C3 57-004	0,5059	1	Esfera T-1557	2,45	2,50
70	20-02-2015	201500417	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	34	Ilha 3 GLP	30,63	30,36
71	20-02-2015	201500415	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	27	P- 1557A EG	17,08	17,59
72	20-02-2015	201500406	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	20	P- 1557A EG	17,44	18,44
73	20-02-2015	201500407	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	34	Ilha 3 GLP	26,87	25,58
74	23-02-2015	201500423	T-1553	15 C3 53-003	0,5062	16	P- 1557A EG	13,28	13,78
75	24-02-2015	201500432	T-1554	15 C3 54-003	0,5062	13	P- 1557A EG	16,37	16,29
76	24-02-2015	201500433	T-1554	15 C3 54-003	0,5062	27	Ilha 3 GLP	24,29	23,62
77	25-02-2015	201500446	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	41	P- 1557A EG	28,86	28,29
78	25-02-2015	201500442	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	27	Ilha 3 GLP	22,40	22,67
79	25-02-2015	201500441	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	11	P- 1557A EG	15,92	15,83
80	26-02-2015	201500451	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	34	P- 1557A EG	27,27	26,41
81	26-02-2015	201500452	T-1555	15 C3 55-004	0,5065	34	Ilha 3 GLP	28,33	28,91
82	27-02-2015	201500455	T-1554	15 C3 54-004	0,5068	1	Esfera T-1554	3,93	3,89
83	27-02-2015	201500438	T-1557	15 C3 57-005	0,5073	3	Esfera T-1557	3,65	3,65
84	27-02-2015	201500439	T-1558	15 C3 58-004	0,5056	3	Esfera T-1558	3,03	2,90
85	27-02-2015	201500445	T-1551	15 C3 51-004	0,5064	3	Esfera T-1551	3,66	3,80
86	27-02-2015	201500447	T-1552	15 C3 52-004	0,5064	4	Esfera T-1552	3,81	3,77

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
87	27-02-2015	201500448	T-1553	15 C3 53-004	0,5063	3	Esfera T-1553	3,84	3,80
88	02-03-2015	201500491	T-1554	15 C3 54-004	0,5068	27	P- 1557A EG	29,80	30,31
89	03-03-2015	201500471	T-1556	15 C3 56-003	0,5063	27	P- 1557A EG	29,23	29,30
90	03-03-2015	201500493	T-1554	15 C3 54-004	0,5068	13	Ilha 3 GLP	4,61	4,43
91	03-03-2015	201500498	T-1557	15 C3 57-005	0,5073	13	Ilha 3 GLP	3,93	3,55
92	03-03-2015	201500497	T-1557	15 C3 57-005	0,5068	27	P- 1557A EG	25,17	23,51
93	05-03-2015	201500522	T-1558	15 C3 58-004	0,5063	8	Ilha 3 GLP	8,22	8,17
94	05-03-2015	201500519	T-1558	15 C3 58-004	0,5063	8	Ilha 3 GLP	3,67	3,81
95	05-03-2015	201500518	T-1558	15 C3 58-004	0,5063	8	P- 1557A EG	25,81	26,55
96	06-03-2015	201500532	T-1551	15 C3 51-004	0,5064	27	P- 1557A EG	21,02	21,37
97	10-03-2015	201500542	T-1555	15 C3 55-005	0,5067	4	Esfera T-1555	4,99	5,14
98	10-03-2015	201500543	T-1556	15 C3 56-004	0,5065	4	Esfera T-1556	4,86	5,39
99	10-03-2015	201500544	T-1557	15 C3-57-006	0,5067	4	Esfera T-1557	4,97	4,64
100	11-03-2015	201500545	T-1558	15 C3-58-005	0,5063	3	Esfera T-1558	4,81	4,65
101	11-03-2015	201500554	T-1551	15 C3 51-004	0,5064	34	Ilha 3 GLP	31,05	32,09
102	11-03-2015	201500574	T-1552	15 C3 52-004	0,5064	13	P- 1557A EG	15,16	15,02
103	11-03-2015	201500583	T-1552	15 C3 52-004	0,5064	13	P- 1557A EG	13,64	13,99
104	11-03-2015	201500584	T-1552	15 C3 52-004	0,5064	34	Ilha 3 GLP	29,22	29,53
105	12-03-2015	201500590	T-1553	15 C3 53-004	0,5063	14	P- 1557A EG	15,64	15,28
106	12-03-2015	201500591	T-1553	15 C3 53-004	0,5063	27	Ilha 3 GLP	33,25	32,57
107	16-03-2015	201500597	T-1553	15 C3 53-004	0,5063	41	Ilha 3 GLP	30,40	30,17
108	16-03-2015	201500596	T-1553	15 C3 53-004	0,5063	14	P- 1557A EG	18,14	17,96
109	17-03-2015	201500614	T-1555	15 C3 55-005	0,5067	27	P- 1557A EG	18,05	17,94
110	17-03-2015	201500615	T-1555	15 C3 55-005	0,5067	27	Ilha 3 GLP	34,37	34,60
111	18-03-2015	201500633	T-1556	15 C3 56-004	0,5065	34	Ilha 3 GLP	40,61	40,10
112	18-03-2015	201500632	T-1556	15 C3 56-004	0,5065	20	P- 1557A EG	18,59	18,42
113	18-03-2015	201500644	T-1556	15 C3 56-004	0,5065	27	Ilha 3 GLP	34,08	34,54
114	18-03-2015	201500643	T-1556	15 C3 56-004	0,5065	20	P- 1557A EG	19,57	19,10
115	19-03-2015	201500647	T-1551	15 C3 51-005	0,5072	3	Esfera T-1551	5,63	5,74
116	19-03-2015	201500648	T-1552	15 C3 52-005	0,5062	3	Esfera T-1552	5,07	4,97

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
117	19-03-2015	201500649	T-1553	15 C3 53-005	0,506	3	Esfera T-1553	5,09	5,06
118	19-03-2015	201500650	T-1554	15 C3 54-005	0,5069	3	Esfera T-1554	5,81	5,93
119	19-03-2015	201500651	T-1555	15 C3 55-005	0,5061	3	Esfera T-1555	5,24	5,18
120	19-03-2015	201500653	T-1558	15 C3 58-005	0,5063	20	P- 1557A EG	22,23	22,02
121	19-03-2015	201500656	T-1558	15 C3 58-005	0,5063	34	Ilha 3 GLP	36,97	36,88
122	20-03-2015	201500661	T-1558	15 C3 58-005	0,5063	27	Ilha 3 GLP	34,22	32,93
123	20-03-2015	201500662	T-1558	15 C3 58-005	0,5063	21	P- 1557A EG	20,12	20,16
124	25-03-2015	201500689	T-1557	15 C3 57-006	0,5067	41	Ilha 3 GLP	30,33	30,46
125	01-04-2015	201500732	T-1556	15 C3 56-005	0,5064	4	Esfera T-1556	3,93	3,83
126	01-04-2015	201500733	T-1557	15 C3 57-006	0,5064	3	Esfera T-1557	3,56	3,55
127	01-04-2015	201500734	T-1558	15 C3 58-006	0,5063	3	Esfera T-1558	3,54	3,61
128	06-04-2015	201500826	T-1554	15 C3 54-006	0,5074	4	Esfera T-1554	4,66	4,60
129	09-04-2015	201500822	T-1551	15 C3 51-006	0,5066	4	Esfera T-1551	4,38	4,42
130	09-04-2015	201500823	T-1552	15 C3 52-006	0,5059	4	Esfera T-1552	4,38	4,32
131	09-04-2015	201500824	T-1553	15 C3 53-006	0,5067	4	Esfera T-1553	4,58	4,41
132	09-04-2015	201500829	T-1557	15 C3 57-007	0,5064	16	P- 1557A EG	16,51	16,64
133	09-04-2015	201500830	T-1557	15 C3 57-007	0,5064	27	Ilha 3 GLP	31,42	31,60
134	21-04-2015	201500923	PPS	OPJ1500081	0,51	7	PPS	5,43	5,27
135	30-04-2015	201501021	Inspect	SAARGAS TK1	0,5072	-	OPT15000811	3,16	3,04
136	30-04-2015	201501022	Inspect	SAARGAS TK2	0,5071	-	OPT15000811	2,91	2,97
137	04-05-2015	201501028	T-1551	15 C3 51-007	0,5064	6	Esfera T-1551	4,84	4,61
138	05-05-2015	201501028	T-1551	15 C3 51-007	0,5064	6	Esfera T-1551	4,49	4,28
139	05-05-2015	201501029	T-1552	15 C3 52-007	0,5059	6	Esfera T-1552	4,75	4,65
140	05-05-2015	201501030	T-1553	15 C3 53-007	0,5066	6	Esfera T-1553	4,75	4,72
141	05-05-2015	201501031	T-1554	15 C3 54-007	0,5073	8	Esfera T-1554	4,75	4,72
142	11-05-2015	201501104	T-1551	15 C3 51-007	0,5064	27	P- 1557A EG	20,55	19,83
143	11-05-2015	201501105	T-1551	15 C3 51-007	0,5064	34	Ilha 3 GLP	29,09	28,98
144	15-05-2015	201501139	T-1554	15 C3 54-008	0,5065	8	Esfera T-1554	5,51	5,59
145	15-05-2015	201501140	T-1555	15 C3 55-009	0,5061	5	Esfera T-1555	5,44	5,44
146	15-05-2015	201501141	T-1556	15 C3 56-007	0,5073	4	Esfera T-1555	5,51	5,51

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
147	19-05-2015	201501142	T-1557	15 C3 57-009	0,5068	4	Esfera T-1557	5,61	5,55
148	19-05-2015	201501143	T-1558	15 C3 58-008	0,5068	4	Esfera T-1558	5,27	5,29
149	20-05-2015	201501186	T-1554	15 C3 54-008	0,5065	27	Ilha 3 GLP	24,12	23,72
150	20-05-2015	201501212	T-1554	15 C3 54-008	0,5065	34	P- 1557A EG	19,34	19,44
151	20-05-2015	201501213	T-1554	15 C3 54-008	0,5065	34	Ilha 3 GLP	24,08	23,32
152	21-05-2015	201501222	T-1555	15 C3 55-009	0,5061	27	P- 1557A EG	18,46	18,33
153	22-05-2015	201501223	T-1555	15 C3 55-009	0,5061	27	Ilha 3 GLP	23,77	23,29
154	22-05-2015	201501229	T-1555	15 C3 55-009	0,5061	34	Ilha 3 GLP	26,33	26,22
155	24-05-2015	201501241	PPS	N/B Angela TK1	0,5092	1	PPS	4,80	4,74
156	24-05-2015	201501242	PPS	N/B Angela TK2	0,509	1	PPS	4,48	4,49
157	28-05-2015	201501298	T-1551	15 C3 51-008	0,5068	4	Esfera T-1551	5,10	5,52
158	28-05-2015	201501299	T-1552	15 C3 52-008	0,5068	3	Esfera T-1552	4,90	5,10
159	28-05-2015	201501300	T-1553	15 C3 53-008	0,5059	3	Esfera T-1553	4,81	4,81
160	29-05-2015	201501301	T-1554	15 C3 54-009	0,5068	3	Esfera T-1554	6,03	6,03
161	29-05-2015	201501304	T-1555	15 C3 55-010	0,506	3	Esfera T-1555	1,38	1,38
162	03-06-2015	201501354	T-1555	15 C3 55-010	0,506	34	P- 1557A EG	22,25	23,17
163	03-06-2015	201501355	T-1555	15 C3 55-010	0,506	34	Ilha 3 GLP	33,42	33,40
164	04-06-2015	201501366	T-1551	15 C3 51-008	0,5068	41	P- 1557A EG	22,57	22,54
165	04-06-2015	201501367	T-1551	15 C3 51-008	0,5068	> 41	Ilha 3 GLP	34,88	35,52
166	05-06-2015	201501379	T-1551	15 C3 51-008	0,5068	> 41	Ilha 3 GLP	29,47	29,54
167	05-06-2015	201501377	T-1551	15 C3 51-008	0,5068	41	P- 1557A EG	23,58	24,51
168	09-06-2015	201501395	T-1552	15 C3 52-008	0,5068	27	P- 1557A EG	14,32	10,57
169	11-06-2015	201501396	T-1552	15 C3 52-008	0,5068	41	Ilha 3 GLP	25,94	23,94
170	11-06-2015	201501414	T-1552	15 C3 52-008	0,5068	41	P- 1557A EG	19,62	20,04
171	11-06-2015	201501416	T-1552	15 C3 52-008	0,5068	> 41	Ilha 3 GLP	25,70	23,26
172	03-09-2015	201502174	T-1553	15 C3 53-011	0,507	3	Esfera T-1553	2,45	2,32
173	03-09-2015	201502175	T-1554	15 C3 54-012	0,5061	3	Esfera T-1554	2,88	2,88
174	03-09-2015	201502176	T-1555	15 C3 55-014	0,5056	3	Esfera T-1555	2,73	2,68
175	03-09-2015	201502177	T-1556	15 C3 56-011	0,5058	3	Esfera T-1556	2,59	2,59
176	07-09-2015	201502249	T-1552	15 C3 52-013	0,5063	27	P- 1557A EG	17,45	17,18

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
177	07-09-2015	201502251	T-1552	15 C3 52-013	0,5063	34	Ilha 3 GLP	16,08	15,90
178	09-09-2015	201502253	T-1553	15 C3 53-011	0,507	34	Ilha 3 GLP	18,80	18,68
179	09-09-2015	201502259	T-1553	15 C3 53-011	0,507	34	P- 1557A EG	17,09	16,86
180	09-09-2015	201502260	T-1553	15 C3 53-011	0,507	34	Ilha 3 GLP	25,57	25,31
181	09-09-2015	201502266	PPS	TK1	0,5075	4	PPS	2,78	2,79
182	09-09-2015	201502267	PPS	TK2	0,5088	4	PPS	2,79	2,81
183	10-09-2015	201502269	T-1557	15 C3 57-014	0,5067	11	Esfera T-1557	8,58	8,43
184	10-09-2015	201502270	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	7	Esfera T-1558	6,59	6,55
185	10-09-2015	201502271	T-1551	15 C3 51-012	0,506	8	Esfera T-1551	3,49	3,44
186	10-09-2015	201502272	T-1552	15 C3 52-014	0,5057	8	Esfera T-1552	9,10	8,93
187	10-09-2015	201502274	T-1554	15 C3 54-012	0,5061	34	P- 1557A EG	18,27	18,37
188	10-09-2015	201502275	T-1554	15 C3 54-012	0,5061	34	Ilha 3 GLP	22,11	22,03
189	14-09-2015	201502289	T-1554	15 C3 54-012	0,5061	41	Ilha 3 GLP	24,63	24,38
190	14-09-2015	201502308	T-1555	15 C3 55-014	0,5056	27	Ilha 3 GLP	20,22	19,95
191	14-09-2015	201502310	T-1555	15 C3 55-014	0,5056	41	P- 1557A EG	15,94	15,80
192	16-09-2015	201502319	T-1555	15 C3 55-014	0,5056	34	P- 1557A EG	16,55	16,39
193	16-09-2015	201502320	T-1555	15 C3 55-014	0,5056	41	Ilha 3 GLP	21,96	21,79
194	16-09-2015	201502324	T-1556	15 C3 56-011	0,5058	34	P- 1557A EG	16,75	16,62
195	16-09-2015	201502325	T-1556	15 C3 56-011	0,5058	41	Ilha 3 GLP	19,49	19,27
196	17-09-2015	201502335	T-1556	15 C3 56-011	0,5058	34	P- 1557A EG	15,24	15,27
197	17-09-2015	201502336	T-1556	15 C3 56-011	0,5058	41	Ilha 3 GLP	20,26	19,93
198	18-09-2015	201502346	T-1557	15 C3 57-014	0,5067	41	P- 1557A EG	16,23	16,09
199	18-09-2015	201502347	T-1557	15 C3 57-014	0,5067	41	Ilha 3 GLP	19,12	19,36
200	21-09-2015	201502356	T-1557	15 C3 57-014	0,5067	34	P- 1557A EG	22,36	21,92
201	21-09-2015	201505357	T-1557	15 C3 57-014	0,5067	27	Ilha 3 GLP	11,59	11,72
202	21-09-2015	201502351	T-1553	15 C3 53-012	0,5078	14	Esfera T-1553	8,06	8,03
203	21-09-2015	201502352	T-1554	15 C3 54-013	0,508	16	Esfera T-1554	9,16	9,26
204	21-09-2015	201502353	T-1555	15 C3 55-015	0,5071	16	Esfera T-1555	9,38	9,29
205	21-09-2015	201502354	T-1556	15 C3 56-012	0,5079	16	Esfera T-1556	10,90	10,80
206	22-09-2015	201502373	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	34	P- 1557A EG	21,02	20,98

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
207	22-09-2015	201502374	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	14	Ilha 3 GLP	9,27	9,28
208	24-09-2015	201502394	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	41	Ilha 3 GLP	25,83	25,73
209	24-09-2015	201502411	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	34	P- 1557A EG	21,39	21,33
210	24-09-2015	201502415	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	42	P- 1557A EG	24,38	24,36
211	24-09-2015	201502416	T-1558	15 C3 58-012	0,5069	41	Ilha 3 GLP	13,12	13,12
212	25-09-2015	201502443	T-1551	15 C3 51-012	0,506	41	Ilha 3 GLP	12,91	12,75
213	25-09-2015	201502444	T-1551	15 C3 51-012	0,506	27	P- 1557A EG	24,86	24,79
214	29-09-2015	201502456	T-1551	15 C3 51-012	0,506	34	P- 1557A EG	25,97	25,92
215	29-09-2015	201502458	T-1551	15 C3 51-012	0,506	14	Ilha 3 GLP	9,52	9,48
216	29-09-2015	201502475	T-1552	15 C3 52-014	0,5057	16	Ilha 3 GLP	9,65	9,58
217	29-09-2015	201502476	T-1552	15 C3 52-014	0,5057	41	P- 1557A EG	27,41	27,41
218	30-09-2015	201502481	T-1552	15 C3 52-014	0,5057	41	P- 1557A EG	21,97	21,91
219	30-09-2015	201502485	T-1552	15 C3 52-014	0,5057	27	Ilha 3 GLP	16,97	16,70
220	01-10-2015	201502491	T-1553	15 C3 53-012	0,5078	34	Ilha 3 GLP	22,57	22,53
221	01-10-2015	201502495	T-1553	15 C3 53-012	0,5078	27	P- 1557A EG	15,93	15,86
222	02-10-2015	201502496	T-1553	15 C3 53-012	0,5078	34	P- 1557A EG	21,98	21,82
223	02-10-2015	201502498	T-1553	15 C3 53-012	0,5078	20	Ilha 3 GLP	9,51	9,29
224	05-10-2015	201502507	T-1554	15 C3 54-013	0,508	34	P- 1557A EG	21,14	20,90
225	05-10-2015	201502509	T-1554	15 C3 54-013	0,508	34	Ilha 3 GLP	23,53	23,10
226	06-10-2015	201502529	T-1554	15 C3 54-013	0,508	34	Ilha 3 GLP	24,20	23,88
227	07-10-2015	201502537	T-1555	15 C3 55-015	0,5071	34	P- 1557A EG	21,72	21,24
228	07-10-2015	201502538	T-1555	15 C3 55-015	0,5071	41	Ilha 3 GLP	24,57	24,24
229	07-10-2015	201502535	T-1552	15 C3 52-015	0,5063	8	Esfera T-1552	6,32	6,24
230	07-10-2015	201502534	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	7	Esfera T-1551	5,65	5,64
231	07-10-2015	201502534	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	7	Esfera T-1551	6,19	6,14
232	07-10-2015	201502533	T-1558	15 C3 58-013	0,5033	5	Esfera T-1558	9,41	9,44
233	08-10-2015	201502532	T-1557	15 C3 57-015	0,5075	7	Esfera T-1557	6,75	6,73
234	08-10-2015	201502548	T-1555	15 C3 55-015	0,5071	34	P- 1557A EG	23,34	23,37
235	08-10-2015	201502549	T-1555	15 C3 55-015	0,5071	34	Ilha 3 GLP	25,11	25,14
236	09-10-2015	201502568	T-1556	15 C3 56-012	0,5079	34	P- 1557A EG	24,62	24,37

Tabela A1: Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
237	09-10-2015	201502569	T-1556	15 C3 56-012	0,5079	41	Ilha 3 GLP	24,41	24,20
238	13-10-2015	201502592	PPS	Aveiro	0,5091	34	PPS	24,02	23,96
239	13-10-2015	201502597	T-1557	15 C3 57-015	0,5075	34	P- 1557A EG	17,02	16,90
240	13-10-2015	201502598	T-1557	15 C3 57-015	0,5075	27	Ilha 3 GLP	18,54	18,31
241	14-10-2015	201502612	T-1557	15 C3 57-015	0,5075	34	P- 1557A EG	16,51	16,23
242	14-10-2015	201502613	T-1557	15 C3 57-015	0,5075	41	Ilha 3 GLP	23,73	23,28
243	15-10-2015	201502622	T-1558	15 C3 58-013	0,5033	27	P- 1557A EG	14,15	14,00
244	15-10-2015	201502623	T-1558	15 C3 58-013	0,5033	34	Ilha 3 GLP	17,50	17,33
245	16-10-2015	201502636	T-1553	15 C3 53-013	0,5059	3	Esfera T-1553	2,12	2,14
246	16-10-2015	201502639	T-1554	15 C3 54-014	0,5062	5	Esfera T-1554	2,03	2,00
247	16-10-2015	201502634	T-1558	15 C3 58-013	0,5033	27	P- 1557A EG	12,99	12,61
248	16-10-2015	201502635	T-1558	15 C3 58-013	0,5033	27	Ilha 3 GLP	17,60	17,65
249	19-10-2015	201502641	T-1555	15 C3 55-016	0,5064	4	Esfera T-1555	2,39	2,31
250	19-10-2015	201502642	T-1556	15 C3 56-013	0,506	4	Esfera T-1556	2,04	2,04
251	20-10-2015	201502647	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	27	P- 1557A EG	14,18	14,46
252	20-10-2015	201502648	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	34	Ilha 3 GLP	19,43	17,69
253	20-10-2015	201502668	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	34	P- 1557A EG	15,78	15,38
254	20-10-2015	201502669	T-1551	15 C3 51-013	0,5062	34	Ilha 3 GLP	22,35	20,80
255	21-10-2015	201502675	T-1552	15 C3 52-015	0,5063	41	P- 1557A EG	23,33	21,37
256	03-11-2015	201502811	T-1556	15 C3 56-013	0,506	20	P- 1557A EG	17,69	17,45
257	04-11-2015	201502819	T-1557	15 C3 57-016	0,506	34	P- 1557A EG	18,10	18,21
258	04-11-2015	201502820	T-1557	15 C3 57-016	0,506	42	Ilha 3 GLP	27,51	28,53
259	05-11-2015	201502824	T-1557	15 C3 57-016	0,506	27	P- 1557A EG	23,29	22,35
260	06-11-2015	201502825	T-1557	15 C3 57-016	0,506	41	Ilha 3 GLP	31,54	31,04
261	06-11-2015	201502839	T-1552	15 C3 52-016	0,506	34	P- 1557A EG	23,24	23,36
262	06-11-2015	201502841	T-1552	15 C3 52-016	0,506	34	Ilha 3 GLP	26,18	26,51
263	09-11-2015	201502849	T-1553	15 C3 53-014	0,5066	5	Esfera T-1553	4,70	4,81
264	09-11-2015	201502850	T-1554	15 C3 54-015	0,5063	5	Esfera T-1554	4,82	4,78
265	09-11-2015	201502851	T-1555	15 C3 55-017	0,506	5	Esfera T-1555	4,91	4,95
266	09-11-2015	201502855	T-1552	15 C3 52-017	0,5063	5	Esfera T-1552	5,05	5,16

**Tabela A1:** Registo de resultados – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
						Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
<b>267</b>	09-11-2015	201502856	T-1556	15 C3 56-014	0,5073	5	Esfera T-1556	4,76	4,85
<b>268</b>	09-11-2015	201502857	T-1557	15 C3 57-017	0,506	5	Esfera T-1557	4,92	4,95
<b>269</b>	10-11-2015	201502852	T-1558	15 C3 58-014	0,5061	40	P- 1557A EG	22,15	22,22
<b>270</b>	10-11-2015	201502854	T-1558	15 C3 58-014	0,5061	34	Ilha 3 GLP	23,86	24,00
<b>271</b>	10-11-2015	201502866	T-1558	15 C3 58-014	0,5061	40	P- 1557A EG	22,29	22,08
<b>272</b>	10-11-2015	201502868	T-1558	15 C3 58-014	0,5061	40	Ilha 3 GLP	22,37	22,35

## ANEXO 2 – Registo de Resultados – Butano.

Tabela A2: Registo de resultados – Butano.

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
1	201402951	T-1559	14 C4 59-014	0,5831	27	P-1554A EG	48,76	45,10
2	201402956	T-1571	14 C4 71-010	0,5822	21	P-1554A EG	49,68	51,11
3	Esfera G1	T-1571	14 C4 71-010	0,5822	3	Esfera T-1571	35,92	34,82
4	Esfera G2	T-1571	14 C4 71-010	0,5822	3	Esfera T-1571	35,56	35,27
5	201402970	T-1571	14 C4 71-010	0,5822	21	P-1554A EG	48,64	50,95
6	201402988	T-1571	14 C4 71-010	0,5822	20	P-1554A EG	49,45	45,62
7	201500046	T-1573	14 C4 73-011	0,5807	40	P-1554A EG	43,06	45,75
8	201500057	T-1573	14 C4 73-011	0,5807	27	P-1554A EG	32,89	32,89
9	201500072	T-1573	14 C4 73-011	0,5807	34	P-1554A EG	31,80	31,80
10	201500141	T-1559	15 C4 59-001	0,5770	27	P-1554A EG	33,72	32,45
11	201500161 G1	T-1571	15 C4 71-001	0,5778	27	P-1554A EG	39,56	39,12
12	201500161 G2	T-1571	15 C4 71-001	0,5778	27	P-1554A EG	38,70	39,01
13	Esfera	T-1571	15 C4 71-001	0,5778	3	Esfera T-1571	11,93	11,62
14	201500175	T-1572	15 C4 72-001	0,5807	34	P-1554A EG	38,30	38,30
15	201500180	T-1572	15 C4 72-001	0,5807	34	P-1554A EG	36,22	36,13
16	201500195	T-1572	15 C4 72-001	0,5807	34	P-1554A EG	38,77	38,59
17	201500192	T-1574	15 C4 74-001	0,5755	8	Esfera T-1574	3,17	3,23
18	201500193	T-1575	15 C4 75-002	0,5694	5	Esfera T-1575	6,89	7,08
19	201500220	T-1573	15 C4 73-001	0,5743	27	P-1554A EG	25,31	25,38
20	201500238	T-1574	15 C4 74-001	0,5755	27	P-1554A EG	27,70	29,34
21	201500244	T-1574	15 C4 74-001	0,5755	27	P-1554A EG	29,25	29,31
22	201500260	T-1574	15 C4 74-001	0,5755	34	P-1554A EG	29,48	29,56
23	201500271	T-1575	15 C4 75-002	0,5694	27	P-1554A EG	26,87	26,87
24	201500267	T-1559	15 C4 59-002	0,5815	3	Esfera T-1559	37,55	37,68
25	201500282	T-1559	15 C4 59-002	0,5815	27	P-1554A EG	58,19	59,29

Tabela A2: Registo de resultados – Butano (continuação).

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
26	201500268	T-1571	15 C4 71-002	0,5803	5	Esfera T-1571	33,17	33,33
27	201500269	T-1572	15 C4 72-002	0,5777	5	Esfera T-1572	31,53	31,71
28	201500289	T-1559	15 C4 59-002	0,5815	20	P-1554A EG	44,60	44,87
29	201500311	T-1559	15 C4 59-002	0,5815	20	P-1554A EG	46,40	46,40
30	201500294	T-1573	15 C4 73-002	0,5787	4	Esfera T-1573	26,35	26,09
31	201500321	T-1559	15 C4 59-002	0,5815	20	P-1554A EG	39,68	39,68
32	201500320	T-1574	15 C4 74-002	0,5767	4	Esfera T-1574	39,96	40,15
33	201500349	T-1572	15 C4 72-002	0,5777	27	P-1554A EG	38,96	38,96
34	201500384	T-1572	15 C4 72-002	0,5777	20	P-1554A EG	37,39	38,25
35	201500382	T-1559	15 C4 59-003	0,5771	3	Esfera T-1559	23,91	22,59
36	201500383	T-1575	15 C4 75-003	0,5808	3	Esfera T-1575	52,82	51,36
37	201500405	T-1573	15 C4 73-002	0,5787	4	P-1554A EG	25,75	25,84
38	201500410	T-1573	15 C4 73-002	0,5787	5	P-1554A EG	26,52	26,15
39	201500413	T-1573	15 C4 73-002	0,5787	13	P-1554A EG	28,48	28,48
40	201500416	T-1573	15 C4 73-002	0,5787	34	P-1554A EG	46,79	48,34
41	201500431	T-1574	15 C4 74-002	0,5767	16	P-1554A EG	49,55	49,55
42	201500422	T-1574	15 C4 74-002	0,5767	14	P-1554A EG	49,55	48,93
43	201500437	T-1572	15 C4 72-003	0,5800	5	Esfera T-1572	29,52	29,78
44	201500450	T-1559	15 C4 59-003	0,5771	13	P-1554A EG	30,58	30,58
45	201500463	T-1571	15 C4 71-003	0,5789	3	Esfera T-1571	25,75	25,86
46	201500470	T-1572	15 C4 72-003	0,5800	27	P-1554A EG	42,04	41,93
47	201500492	T-1572	15 C4 72-003	0,5800	20	P-1554A EG	37,25	37,14
48	201500464	T-1573	15 C4 73-003	0,5770	3	Esfera T-1573	28,43	29,21
49	201500496	T-1572	15 C4 72-003	0,5800	20	P-1554A EG	38,67	38,62
50	201500517	T-1573	15 C4 73-003	0,5770	20	P-1554A EG	31,62	30,96
51	201500570	T-1574	15 C4 74-003	0,5823	7	Esfera T-1574	60,38	56,17
52	201500571	T-1559	15 C4 59-004	0,5786	7	Esfera T-1559	62,74	60,83
53	Esfera T-1573	T-1573	15 C4 73-003	0,5770	3	Esfera T-1573	30,77	29,18
54	201500573	T-1571	15 C4 71-003	0,5789	13	P-1554A EG	18,64	18,64
55	201500582	T-1571	15 C4 71-003	0,5789	11	P-1554A EG	28,36	28,36

Tabela A2: Registo de resultados – Butano (continuação).

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
56	201500594	T-1575	15 C4 75-003	0,5808	27	P-1554A EG	59,75	57,17
57	201500588	T-1571	15 C4 71-003	0,5789	8	P-1554A EG	28,81	28,81
58	201500595	T-1575	15 C4 75-003	0,5808	27	P-1554A EG	61,06	62,37
59	Esfera T-1574	T-1574	15 C4 74-003	0,5823	7	Esfera T-1574	61,04	59,71
60	201500613	T-1575	15 C4 75-003	0,5808	20	P-1554A EG	51,64	50,11
61	201500630	T-1571	15 C4 71-004	0,5808	8	Esfera T-1571	33,08	32,83
62	201500638	T-1572	15 C4 72-004	0,5816	5	Esfera T-1572	38,83	39,75
63	201500639	T-1573	15 C4 73-004	0,5824	5	Esfera T-1573	37,23	36,40
64	201500642	T-1559	15 C4 59-004	0,5786	14	P-1554A EG	58,70	59,80
65	201500660	T-1575	15 C4 75-004	0,5827	5	Esfera T-1575	36,51	36,51
66	201500663	T-1571	15 C4 71-004	0,5808	14	P-1554A EG	34,03	33,85
67	201500671	T-1572	-	0,5806	-	Esfera T-1572	43,35	43,24
68	201500670	T-1575	-	0,5828	-	Esfera T-1575	36,64	36,46
69	201500687	T-1572	15 C4 72-004	0,5816	14	Esfera T-1572	42,97	42,97
70	201500744	T-1571	15 C4 71-005	0,5797	4	Esfera T-1571	21,42	21,81
71	201500759	T-1572	15 C4 72-005	0,5801	7	Esfera T-1572	29,45	30,55
72	201500828	T-1571	15 C4 71-005	0,5797	4	P-1554A EG	22,92	22,92
73	201500834	T-1571	15 C4 71-005	0,5797	14	P-1554A EG	27,19	27,19
74	201500835	T-1559	15 C4 59-005	0,5819	3	Esfera T-1559	24,68	24,74
75	201500836	T-1573	15 C4 73-005	0,5806	3	Esfera T-1573	27,16	27,36
76	201500850	T-1572	15 C4 72-005	0,5801	14	P-1554A EG	26,85	26,85
77	201500922	T-1575	15 C4-75-005	0,5830	1	Esfera T-1575	22,32	22,14
78	201500923	T-1571	15 C4 71-006	0,5823	1	Esfera T-1571	21,79	21,58
79	201500924	T-1572	15 C4 72-006	0,5819	1	Esfera T-1572	22,75	23,17
80	201501058	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	1	Esfera T-1559	16,72	16,59
81	201501059	T-1573	15 C4 73-006	0,5815	1	Esfera T-1573	23,33	23,23
82	201501103	T-1573	15 C4 73-006	0,5815	41	P-1554A EG	58,25	59,79
83	201501150	T-1571	15 C4 71-007	0,5803	3	Esfera T-1571	21,27	21,84
84	201501151	T-1574	15 C4 74-004	0,5822	3	Esfera T-1574	24,07	24,94
85	201501184	T-1575	15 C4-75-005	0,5830	3	P-1554A EG	13,93	13,48

Tabela A2: Registo de resultados – Butano (continuação).

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
86	201501190	T-1575	15 C4-75-005	0,5830	5	Ilha 1	13,35	13,83
87	201501193	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	41	P-1554A EG	56,67	57,13
88	201501194	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	27	Ilha 1	25,94	26,07
89	201501211	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	41	P-1554A EG	52,34	53,08
90	201501221	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	41	P-1554A EG	50,58	51,06
91	201501227	T-1559	15 C4 59-006	0,5830	41	P-1554A EG	67,41	71,30
92	201501302	T-1573	15 C4 73-007	0,5833	1	Esfera T-1573	28,45	28,45
93	201501303	T-1572	15 C4 72-007	0,5831	1	Esfera T-1572	22,75	23,17
94	201501308	T-1575	15 C4 75-006	0,5819	1	Esfera T-1575	26,05	26,05
95	201501353	T-1574	15 C4 74-004	0,5822	5	P-1554A EG	31,82	31,71
96	201501364	T-1574	15 C4 74-004	0,5822	27	P-1554A EG	41,81	41,65
97	201501365	T-1575	15 C4 75-006	0,5819	34	P-1554A EG	41,93	42,88
98	201501378	T-1575	15 C4 75-006	0,5819	14	P-1554A EG	27,07	26,95
99	201501388	T-1559	15 C4 59-007	0,5847	3	Esfera T-1559	13,03	13,03
100	201501389	T-1571	15 C4 71-008	0,5821	3	Esfera T-1571	15,54	15,21
101	201501394	T-1575	15 C4 75-006	0,5819	27	P-1554A EG	31,99	31,59
102	201501415	T-1575	15 C4 75-006	0,5819	27	P-1554A EG	26,76	28,01
103	201502196	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	1	Esfera T-1573	17,82	17,82
104	201502198	T-1575	15 C4 75-009	0,5822	3	Esfera T-1575	23,32	23,41
105	201502250	T-1571	15 C4 71-010	0,5823	41	P-1554A EG	52,67	54,34
106	201502255	T-1571	15 C4 71-010	0,5823	41	P-1554A EG	44,48	45,62
107	201502258	T-1571	15 C4 71-010	0,5823	41	P-1554A EG	53,23	51,42
108	201502273	T-1571	15 C4 71-010	0,5823	34	P-1554A EG	46,32	47,93
109	201502279	T-1559	15 C4 59-009	0,5835	3	Esfera T-1559	17,69	17,87
110	201502280	T-1571	15 C4 71-011	0,5815	3	Esfera T-1571	21,22	21,83
111	201502287	T-1572	15 C4 72-010	0,5818	41	P-1554A EG	46,52	48,26
112	201502309	T-1572	15 C4 72-010	0,5818	34	P-1554A EG	48,46	50,39
113	201502318	T-1572	15 C4 72-010	0,5818	34	P-1554A EG	47,82	50,71
114	201502323	T-1571	15 C4 71-011	0,5815	41	P-1554A EG	28,57	28,99
115	201502334	T-1571	15 C4 71-011	0,5815	28	P-1554A EG	21,29	21,10

Tabela A2: Registo de resultados – Butano (continuação).

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
116	201502345	T-1571	15 C4 71-011	0,5815	14	P-1554A EG	14,66	14,99
117	201502355	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	27	P-1554A EG	32,31	32,12
118	201502372	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	11	P-1554A EG	24,53	24,69
119	201502378	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	27	P-1554A EG	41,87	38,33
120	201502410	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	41	P-1554A EG	39,28	39,30
121	201502414	T-1573	15 C4 73-010	0,5832	42	P-1554A EG	47,57	49,41
122	201502441	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	1	Esfera T-1571	19,28	19,43
123	201502442	T-1572	15 C4 72-011	0,5829	1	Esfera T-1572	16,15	16,04
124	201502445	T-1574	15 C4 74-007	0,5833	27	P-1554A EG	30,71	30,54
125	201502457	T-1574	15 C4 74-007	0,5833	27	P-1554A EG	44,90	46,74
126	201502477	T-1574	15 C4 74-007	0,5833	34	P-1554A EG	39,12	39,44
127	201502484	T-1574	15 C4 74-007	0,5833	34	P-1554A EG	46,22	46,32
128	201502490	T-1575	15 C4 75-009	0,5822	41	P-1554A EG	50,55	49,36
129	201502497	T-1575	15 C4 75-009	0,5822	42	P-1554A EG	52,15	51,95
130	201502508	T-1575	15 C4 75-009	0,5822	27	P-1554A EG	40,18	40,40
131	201502528	T-1575	15 C4 75-009	0,5822	34	P-1554A EG	48,54	50,88
132	201502544	T-1573	15 C4 73-011	0,5846	1	Esfera T-1573	28,19	28,48
133	201502544	T-1573	15 C4 73-011	0,5846	1	Esfera T-1573	27,07	27,79
134	201502536	T-1559	15 C4 59-009	0,5835	27	P-1554A EG	31,65	31,76
135	201502547	T-1559	15 C4 59-009	0,5835	14	P-1554A EG	25,43	25,25
136	201502566	T-1574	15 C4 74-008	0,5825	1	Esfera T-1574	40,02	40,53
137	201502567	T-1559	15 C4 59-009	0,5835	14	P-1554A EG	15,75	16,06
138	201502601	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	41	P-1554A EG	31,89	33,73
139	201502611	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	4	P-1554A EG	18,44	19,12
140	201502616	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	34	P-1554A EG	31,13	32,38
141	201502621	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	20	P-1554A EG	29,03	29,99
142	201502633	T-1571	15 C4 71-012	0,5826	20	P-1554A EG	33,48	34,78
143	201502644	T-1575	15 C4 75-010	0,5828	3	Esfera T-1575	35,23	36,38
144	201502645	T-1559	15 C4 59-010	0,5824	3	Esfera T-1559	24,21	24,21
145	201502646	T-1572	15 C4 72-011	0,5829	1	P-1554A EG	15,66	15,51

**Tabela A2:** Registo de resultados – Butano (continuação).

Nº Ensaio	Nº Amostra	Esfera	Lote	Massa Volúmica kg/L ISO 8973	Etilmercaptano - ASTM D5305		Concentração Total Enxofre - ASTM D6667	
					Concentração Etilmercaptano mg/kg	Ponto de Amostragem	Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg
146	201502658	T-1572	15 C4 72-011	0,5829	34	P-1554A EG	24,39	23,35
147	201502667	T-1572	15 C4 72-011	0,5829	42	P-1554A EG	42,51	43,94
148	201502674	T-1572	15 C4 72-011	0,5829	20	P-1554A EG	24,11	24,66
149	201502810	T-1574	15 C4 74-008	0,5825	34	P-1554A EG	74,45	76,86
150	20152818	T-1575	15 C4 75-010	0,5828	41	P-1554A EG	59,74	59,93
151	201502823	T-1575	15 C4 75-010	0,5828	42	P-1554A EG	75,94	80,37
152	201502840	T-1575	15 C4 75-010	0,5828	42	P-1554A EG	62,83	63,02

## ANEXO 3 – Repetibilidade: Propano.

Tabela A3: Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano.

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
1	12-11-2014	201402949	27,72	25,70	26,71	2,02	2,699
2	12-11-2014	201402950	34,37	32,17	33,27	2,2	3,147
3	12-11-2014	Garrafa 1	6,99	6,89	6,94	0,1	1,051
4	12-11-2014	Garrafa 2	6,71	6,26	6,49	0,45	1,002
5	14-11-2014	201402968	32,21	32,54	32,38	-0,33	3,088
6	17-11-2014	201402971	25,75	24,81	25,28	0,94	2,597
7	17-11-2014	201402989	19,92	19,55	19,74	0,37	2,184
8	17-11-2014	201402990	34,19	35,23	34,71	-1,04	3,242
9	09-01-2015	201500047	17,83	18,64	18,24	-0,81	2,066
10	09-01-2015	201500048	33,39	33,21	33,30	0,18	3,149
11	09-01-2015	201500055	28,63	28,47	28,55	0,16	2,828
12	12-01-2015	201500058	20,20	19,99	20,10	0,21	2,211
13	13-01-2015	201500072	21,46	21,60	21,53	-0,14	2,321
14	13-01-2015	201500073	29,34	27,65	28,50	1,69	2,824
15	20-01-2015	201500140	9,08	8,91	9,00	0,17	1,260
16	21-01-2015	201500142	28,71	28,80	28,76	-0,09	2,842
17	21-01-2015	201500146	21,59	20,61	21,10	0,98	2,288
18	21-01-2015	201500153	17,67	17,63	17,65	0,04	2,019
19	21-01-2015	201500154	4,83	4,82	4,83	0,01	0,815
20	21-01-2015	201500159	4,78	4,86	4,82	-0,08	0,814
21	22-01-2015	201500162	22,80	22,36	22,58	0,44	2,399
22	23-01-2015	201500163	4,28	4,15	4,22	0,13	0,741
23	23-01-2015	201500166	35,13	33,56	34,35	1,57	3,218
24	23-01-2015	201500170	26,83	27,28	27,06	-0,45	2,723
25	26-01-2015	201500171	30,77	29,50	30,14	1,27	2,937
26	26-01-2015	201500178	3,50	3,44	3,47	0,06	0,647
27	26-01-2015	201500179	3,39	3,45	3,42	-0,06	0,640
28	26-01-2015	201500187	3,90	3,97	3,94	-0,07	0,706
29	26-01-2015	201500191	4,92	5,19	5,06	-0,27	0,842
30	26-01-2015	201500181	26,46	24,78	25,62	1,68	2,621
31	27-01-2015	201500182	31,82	31,45	31,64	0,37	3,038
32	27-01-2015	201500196	19,48	19,58	19,53	-0,1	2,168
33	27-01-2015	201500197	31,53	31,64	31,59	-0,11	3,035
34	28-01-2015	201500210	31,66	31,30	31,48	0,36	3,028
35	28-01-2015	201500212	17,79	17,50	17,65	0,29	2,019
36	30-01-2015	201500221	21,07	20,91	20,99	0,16	2,280
37	30-01-2015	201500222	29,28	29,33	29,31	-0,05	2,880
38	30-01-2015	201500239	16,96	17,00	16,98	-0,04	1,965
39	02-02-2015	201500240	29,21	29,52	29,37	-0,31	2,884
40	02-02-2015	201500245	17,62	17,53	17,58	0,09	2,013
41	02-02-2015	201500246	29,47	29,63	29,55	-0,16	2,897
42	03-02-2015	201500259	19,68	19,91	19,80	-0,23	2,188
43	04-02-2015	201500261	27,56	27,77	27,67	-0,21	2,766
44	04-02-2015	201500272	21,18	21,33	21,26	-0,15	2,300

Tabela A3: Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
45	04-02-2015	201500273	27,51	27,83	27,67	-0,32	2,766
46	05-02-2015	201500264	4,62	4,67	4,65	-0,05	0,793
47	06-02-2015	201500278	20,04	20,52	20,28	-0,48	2,226
48	06-02-2015	201500279	28,13	29,38	28,76	-1,25	2,842
49	06-02-2015	201500290	22,93	22,93	22,93	0	2,425
50	09-02-2015	201500291	27,08	27,21	27,15	-0,13	2,729
51	09-02-2015	201500313	29,71	29,94	29,83	-0,23	2,915
52	09-02-2015	201500295	3,74	3,68	3,71	0,06	0,678
53	09-02-2015	201500296	4,62	4,50	4,56	0,12	0,783
54	09-02-2015	201500297	2,99	2,99	2,99	0	0,583
55	10-02-2015	201500298	2,67	2,69	2,68	-0,02	0,540
56	10-02-2015	201500299	2,55	2,53	2,54	0,02	0,520
57	10-02-2015	201500300	2,68	2,78	2,73	-0,1	0,547
58	11-02-2015	201500301	2,62	2,69	2,66	-0,07	0,536
59	11-02-2015	201500318	3,08	3,11	3,10	-0,03	0,597
60	13-02-2015	201500338	31,13	30,98	31,06	0,15	2,999
61	13-02-2015	201500350	36,47	35,67	36,07	0,8	3,330
62	13-02-2015	201500351	25,97	26,09	26,03	-0,12	2,650
63	17-02-2015	201500386	29,98	30,13	30,06	-0,15	2,931
64	17-02-2015	201500379	2,79	2,69	2,74	0,1	0,548
65	17-02-2015	201500380	2,54	2,65	2,60	-0,11	0,528
66	17-02-2015	201500381	2,45	2,50	2,48	-0,05	0,510
67	20-02-2015	201500417	30,63	30,36	30,50	0,27	2,961
68	20-02-2015	201500415	17,08	17,59	17,34	-0,51	1,994
69	20-02-2015	201500406	17,44	18,44	17,94	-1	2,043
70	20-02-2015	201500407	26,87	25,58	26,23	1,29	2,664
71	23-02-2015	201500423	13,28	13,78	13,53	-0,5	1,676
72	24-02-2015	201500432	16,37	16,29	16,33	0,08	1,912
73	24-02-2015	201500433	24,29	23,62	23,96	0,67	2,501
74	25-02-2015	201500446	28,86	28,29	28,58	0,57	2,829
75	25-02-2015	201500442	22,40	22,67	22,54	-0,27	2,396
76	25-02-2015	201500441	15,92	15,83	15,88	0,09	1,875
77	26-02-2015	201500451	27,27	26,41	26,84	0,86	2,708
78	26-02-2015	201500452	28,33	28,91	28,62	-0,58	2,832
79	27-02-2015	201500455	3,93	3,89	3,91	0,04	0,703
80	27-02-2015	201500438	3,65	3,65	3,65	0	0,670
81	27-02-2015	201500439	3,03	2,90	2,97	0,13	0,579
82	27-02-2015	201500445	3,66	3,80	3,73	-0,14	0,680
83	27-02-2015	201500447	3,81	3,77	3,79	0,04	0,688
84	27-02-2015	201500448	3,84	3,80	3,82	0,04	0,692
85	02-03-2015	201500491	29,80	30,31	30,06	-0,51	2,931
86	03-03-2015	201500471	29,23	29,30	29,27	-0,07	2,877
87	03-03-2015	201500493	4,61	4,43	4,52	0,18	0,778
88	03-03-2015	201500498	3,93	3,55	3,74	0,38	0,682
89	03-03-2015	201500497	25,17	23,51	24,34	1,66	2,529
90	05-03-2015	201500522	8,22	8,17	8,20	0,05	1,180
91	05-03-2015	201500519	3,67	3,81	3,74	-0,14	0,682

Tabela A3: Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
92	05-03-2015	201500518	25,81	26,55	26,18	-0,74	2,661
93	06-03-2015	201500532	21,02	21,37	21,20	-0,35	2,295
94	10-03-2015	201500542	4,99	5,14	5,07	-0,15	0,843
95	10-03-2015	201500543	4,86	5,39	5,13	-0,53	0,850
96	10-03-2015	201500544	4,97	4,64	4,81	0,33	0,812
97	11-03-2015	201500545	4,81	4,65	4,73	0,16	0,803
98	11-03-2015	201500554	31,05	32,09	31,57	-1,04	3,034
99	11-03-2015	201500574	15,16	15,02	15,09	0,14	1,810
100	11-03-2015	201500583	13,64	13,99	13,82	-0,35	1,701
101	11-03-2015	201500584	29,22	29,53	29,38	-0,31	2,885
102	12-03-2015	201500590	15,64	15,28	15,46	0,36	1,840
103	12-03-2015	201500591	33,25	32,57	32,91	0,68	3,123
104	16-03-2015	201500597	30,40	30,17	30,29	0,23	2,947
105	16-03-2015	201500596	18,14	17,96	18,05	0,18	2,051
106	17-03-2015	201500614	18,05	17,94	18,00	0,11	2,047
107	17-03-2015	201500615	34,37	34,60	34,49	-0,23	3,227
108	18-03-2015	201500633	40,61	40,10	40,36	0,51	3,603
109	18-03-2015	201500632	18,59	18,42	18,51	0,17	2,087
110	18-03-2015	201500644	34,08	34,54	34,31	-0,46	3,216
111	18-03-2015	201500643	19,57	19,10	19,34	0,47	2,152
112	19-03-2015	201500647	5,63	5,74	5,69	-0,11	0,914
113	19-03-2015	201500648	5,07	4,97	5,02	0,1	0,837
114	19-03-2015	201500649	5,09	5,06	5,08	0,03	0,844
115	19-03-2015	201500650	5,81	5,93	5,87	-0,12	0,934
116	19-03-2015	201500651	5,24	5,18	5,21	0,06	0,860
117	19-03-2015	201500653	22,23	22,02	22,13	0,21	2,365
118	19-03-2015	201500656	36,97	36,88	36,93	0,09	3,385
119	20-03-2015	201500661	34,22	32,93	33,58	1,29	3,167
120	20-03-2015	201500662	20,12	20,16	20,14	-0,04	2,215
121	25-03-2015	201500689	30,33	30,46	30,40	-0,13	2,954
122	01-04-2015	201500732	3,93	3,83	3,88	0,1	0,699
123	01-04-2015	201500733	3,56	3,55	3,56	0,01	0,658
124	01-04-2015	201500734	3,54	3,61	3,58	-0,07	0,660
125	06-04-2015	201500826	4,66	4,60	4,63	0,06	0,791
126	09-04-2015	201500822	4,38	4,42	4,40	-0,04	0,764
127	09-04-2015	201500823	4,38	4,32	4,35	0,06	0,758
128	09-04-2015	201500824	4,58	4,41	4,50	0,17	0,775
129	09-04-2015	201500829	16,51	16,64	16,58	-0,13	1,932
130	09-04-2015	201500830	31,42	31,60	31,51	-0,18	3,030
131	21-04-2015	201500923	5,43	5,27	5,35	0,16	0,876
132	30-04-2015	201501021	3,16	3,04	3,10	0,12	0,598
133	30-04-2015	201501022	2,91	2,97	2,94	-0,06	0,576
134	04-05-2015	201501028	4,84	4,61	4,73	0,23	0,803
135	05-05-2015	201501028	4,49	4,28	4,39	0,21	0,762
136	05-05-2015	201501029	4,75	4,65	4,70	0,1	0,800
137	05-05-2015	201501030	4,75	4,72	4,74	0,03	0,804
138	05-05-2015	201501031	4,75	4,72	4,74	0,03	0,804
139	11-05-2015	201501104	20,55	19,83	20,19	0,72	2,219

Tabela A3: Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
140	11-05-2015	201501105	29,09	28,98	29,04	0,11	2,861
141	15-05-2015	201501139	5,51	5,59	5,55	-0,08	0,898
142	15-05-2015	201501140	5,44	5,44	5,44	0	0,886
143	15-05-2015	201501141	5,51	5,51	5,51	0	0,894
144	19-05-2015	201501142	5,61	5,55	5,58	0,06	0,902
145	19-05-2015	201501143	5,27	5,29	5,28	-0,02	0,868
146	20-05-2015	201501186	24,12	23,72	23,92	0,4	2,498
147	20-05-2015	201501212	19,34	19,44	19,39	-0,1	2,157
148	20-05-2015	201501213	24,08	23,32	23,70	0,76	2,482
149	21-05-2015	201501222	18,46	18,33	18,40	0,13	2,079
150	22-05-2015	201501223	23,77	23,29	23,53	0,48	2,470
151	22-05-2015	201501229	26,33	26,22	26,28	0,11	2,668
152	24-05-2015	201501241	4,80	4,74	4,77	0,06	0,808
153	24-05-2015	201501242	4,48	4,49	4,49	-0,01	0,774
154	28-05-2015	201501298	5,10	5,52	5,31	-0,42	0,871
155	28-05-2015	201501299	4,90	5,10	5,00	-0,2	0,835
156	28-05-2015	201501300	4,81	4,81	4,81	0	0,813
157	29-05-2015	201501301	6,03	6,03	6,03	0	0,952
158	29-05-2015	201501304	1,38	1,38	1,38	0	0,339
159	03-06-2015	201501354	22,25	23,17	22,71	-0,92	2,409
160	03-06-2015	201501355	33,42	33,40	33,41	0,02	3,156
161	04-06-2015	201501366	22,57	22,54	22,56	0,03	2,397
162	04-06-2015	201501367	34,88	35,52	35,20	-0,64	3,274
163	05-06-2015	201501379	29,47	29,54	29,51	-0,07	2,893
164	05-06-2015	201501377	23,58	24,51	24,05	-0,93	2,507
165	11-06-2015	201501396	25,94	23,94	24,94	2	2,572
166	11-06-2015	201501414	19,62	20,04	19,83	-0,42	2,191
167	11-06-2015	201501416	25,70	23,26	24,48	2,44	2,539
168	03-09-2015	201502174	2,45	2,32	2,39	0,13	0,497
169	03-09-2015	201502175	2,88	2,88	2,88	0	0,568
170	03-09-2015	201502176	2,73	2,68	2,71	0,05	0,543
171	03-09-2015	201502177	2,59	2,59	2,59	0	0,527
172	07-09-2015	201502249	17,45	17,18	17,32	0,27	1,992
173	07-09-2015	201502251	16,08	15,90	15,99	0,18	1,884
174	09-09-2015	201502253	18,80	18,68	18,74	0,12	2,106
175	09-09-2015	201502259	17,09	16,86	16,98	0,23	1,965
176	09-09-2015	201502260	25,57	25,31	25,44	0,26	2,608
177	09-09-2015	201502266	2,78	2,79	2,79	-0,01	0,554
178	09-09-2015	201502267	2,79	2,81	2,80	-0,02	0,557
179	10-09-2015	201502269	8,58	8,43	8,51	0,15	1,211
180	10-09-2015	201502270	6,59	6,55	6,57	0,04	1,011
181	10-09-2015	201502271	3,49	3,44	3,47	0,05	0,646
182	10-09-2015	201502272	9,10	8,93	9,02	0,17	1,262
183	10-09-2015	201502274	18,27	18,37	18,32	-0,1	2,073
184	10-09-2015	201502275	22,11	22,03	22,07	0,08	2,361
185	14-09-2015	201502289	24,63	24,38	24,51	0,25	2,541
186	14-09-2015	201502308	20,22	19,95	20,09	0,27	2,211
187	14-09-2015	201502310	15,94	15,80	15,87	0,14	1,875

**Tabela A3:** Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
188	16-09-2015	201502319	16,55	16,39	16,47	0,16	1,924
189	16-09-2015	201502320	21,96	21,79	21,88	0,17	2,347
190	16-09-2015	201502324	16,75	16,62	16,69	0,13	1,941
191	16-09-2015	201502325	19,49	19,27	19,38	0,22	2,156
192	17-09-2015	201502335	15,24	15,27	15,26	-0,03	1,823
193	17-09-2015	201502336	20,26	19,93	20,10	0,33	2,211
194	18-09-2015	201502346	16,23	16,09	16,16	0,14	1,898
195	18-09-2015	201502347	19,12	19,36	19,24	-0,24	2,145
196	21-09-2015	201502356	22,36	21,92	22,14	0,44	2,367
197	21-09-2015	201505357	11,59	11,72	11,66	-0,13	1,510
198	21-09-2015	201502351	8,06	8,03	8,05	0,03	1,165
199	21-09-2015	201502352	9,16	9,26	9,21	-0,1	1,281
200	21-09-2015	201502353	9,38	9,29	9,34	0,09	1,293
201	21-09-2015	201502354	10,90	10,80	10,85	0,1	1,436
202	22-09-2015	201502373	21,02	20,98	21,00	0,04	2,281
203	22-09-2015	201502374	9,27	9,28	9,28	-0,01	1,287
204	24-09-2015	201502394	25,83	25,73	25,78	0,1	2,633
205	24-09-2015	201502411	21,39	21,33	21,36	0,06	2,308
206	24-09-2015	201502415	24,38	24,36	24,37	0,02	2,531
207	24-09-2015	201502416	13,12	13,12	13,12	0	1,641
208	25-09-2015	201502443	12,91	12,75	12,83	0,16	1,615
209	25-09-2015	201502444	24,86	24,79	24,83	0,07	2,564
210	29-09-2015	201502456	25,97	25,92	25,95	0,05	2,644
211	29-09-2015	201502458	9,52	9,48	9,50	0,04	1,309
212	29-09-2015	201502475	9,65	9,58	9,62	0,07	1,320
213	29-09-2015	201502476	27,41	27,41	27,41	0	2,748
214	30-09-2015	201502481	21,97	21,91	21,94	0,06	2,352
215	30-09-2015	201502485	16,97	16,70	16,84	0,27	1,954
216	01-10-2015	201502491	22,57	22,53	22,55	0,04	2,397
217	01-10-2015	201502495	15,93	15,86	15,90	0,07	1,877
218	02-10-2015	201502496	21,98	21,82	21,90	0,16	2,349
219	02-10-2015	201502498	9,51	9,29	9,40	0,22	1,299
220	05-10-2015	201502507	21,14	20,90	21,02	0,24	2,282
221	05-10-2015	201502509	23,53	23,10	23,32	0,43	2,454
222	06-10-2015	201502529	24,20	23,88	24,04	0,32	2,507
223	07-10-2015	201502537	21,72	21,24	21,48	0,48	2,317
224	07-10-2015	201502538	24,57	24,24	24,41	0,33	2,534
225	07-10-2015	201502535	6,32	6,24	6,28	0,08	0,980
226	07-10-2015	201502534	5,65	5,64	5,65	0,01	0,909
227	07-10-2015	201502534	6,19	6,14	6,17	0,05	0,967
228	07-10-2015	201502533	9,41	9,44	9,43	-0,03	1,302
229	08-10-2015	201502532	6,75	6,73	6,74	0,02	1,029
230	08-10-2015	201502548	23,34	23,37	23,36	-0,03	2,457
231	08-10-2015	201502549	25,11	25,14	25,13	-0,03	2,586
232	09-10-2015	201502568	24,62	24,37	24,50	0,25	2,540
233	09-10-2015	201502569	24,41	24,20	24,31	0,21	2,526
234	13-10-2015	201502592	24,02	23,96	23,99	0,06	2,503
235	13-10-2015	201502597	17,02	16,90	16,96	0,12	1,964

**Tabela A3:** Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
236	13-10-2015	201502598	18,54	18,31	18,43	0,23	2,081
237	14-10-2015	201502612	16,51	16,23	16,37	0,28	1,916
238	14-10-2015	201502613	23,73	23,28	23,51	0,45	2,468
239	15-10-2015	201502622	14,15	14,00	14,08	0,15	1,723
240	15-10-2015	201502623	17,50	17,33	17,42	0,17	2,000
241	16-10-2015	201502636	2,12	2,14	2,13	-0,02	0,460
242	16-10-2015	201502639	2,03	2,00	2,02	0,03	0,442
243	16-10-2015	201502634	12,99	12,61	12,80	0,38	1,613
244	16-10-2015	201502635	17,60	17,65	17,63	-0,05	2,017
245	19-10-2015	201502641	2,39	2,31	2,35	0,08	0,492
246	19-10-2015	201502642	2,04	2,04	2,04	0	0,446
247	20-10-2015	201502647	14,18	14,46	14,32	-0,28	1,744
248	20-10-2015	201502648	19,43	17,69	18,56	1,74	2,092
249	20-10-2015	201502668	15,78	15,38	15,58	0,4	1,850
250	20-10-2015	201502669	22,35	20,80	21,58	1,55	2,324
251	21-10-2015	201502675	23,33	21,37	22,35	1,96	2,382
252	03-11-2015	201502811	17,69	17,45	17,57	0,24	2,013
253	04-11-2015	201502819	18,10	18,21	18,16	-0,11	2,060
254	04-11-2015	201502820	27,51	28,53	28,02	-1,02	2,791
255	05-11-2015	201502824	23,29	22,35	22,82	0,94	2,417
256	06-11-2015	201502825	31,54	31,04	31,29	0,5	3,015
257	06-11-2015	201502839	23,24	23,36	23,30	-0,12	2,453
258	06-11-2015	201502841	26,18	26,51	26,35	-0,33	2,673
259	09-11-2015	201502849	4,70	4,81	4,76	-0,11	0,806
260	09-11-2015	201502850	4,82	4,78	4,80	0,04	0,812
261	09-11-2015	201502851	4,91	4,95	4,93	-0,04	0,827
262	09-11-2015	201502855	5,05	5,16	5,11	-0,11	0,847
263	09-11-2015	201502856	4,76	4,85	4,81	-0,09	0,812
264	09-11-2015	201502857	4,92	4,95	4,94	-0,03	0,828
265	10-11-2015	201502852	22,15	22,22	22,19	-0,07	2,370
266	10-11-2015	201502854	23,86	24,00	23,93	-0,14	2,499
267	10-11-2015	201502866	22,29	22,08	22,19	0,21	2,370
268	10-11-2015	201502868	22,37	22,35	22,36	0,02	2,383

## ANEXO 4 – Repetibilidade: Butano.

Tabela A4: Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Butano.

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
1	13-11-2014	201402951	48,76	45,10	46,93	3,66	4,004
2	13-11-2014	201402956	49,68	51,11	50,40	-1,43	4,209
3	14-11-2014	Esfera G1	35,92	34,82	35,37	1,1	3,285
4	14-11-2014	Esfera G2	35,56	35,27	35,42	0,29	3,288
5	14-11-2014	201402970	48,64	50,95	49,80	-2,31	4,174
6	17-11-2014	201402988	49,45	45,62	47,54	3,83	4,040
7	08-01-2015	201500046	43,06	45,75	44,41	-2,69	3,852
8	20-01-2015	201500141	33,72	32,45	33,09	1,27	3,135
9	22-01-2015	201500161 G1	39,56	39,12	39,34	0,44	3,539
10	22-01-2015	201500161 G2	38,70	39,01	38,86	-0,31	3,508
11	22-01-2015	Esfera	11,93	11,62	11,78	0,31	1,521
12	27-01-2015	201500180	36,22	36,13	36,18	0,09	3,337
13	27-01-2015	201500195	38,77	38,59	38,68	0,18	3,497
14	27-01-2015	201500192	3,17	3,23	3,20	-0,06	0,611
15	28-01-2015	201500193	6,89	7,08	6,99	-0,19	1,055
16	02-02-2015	201500238	27,70	29,34	28,52	-1,64	2,825
17	02-02-2015	201500244	29,25	29,31	29,28	-0,06	2,878
18	03-02-2015	201500260	29,48	29,56	29,52	-0,08	2,894
19	05-02-2015	201500267	37,55	37,68	37,62	-0,13	3,430
20	05-02-2015	201500282	58,19	59,29	58,74	-1,1	4,685
21	05-02-2015	201500268	33,17	33,33	33,25	-0,16	3,146
22	06-02-2015	201500269	31,53	31,71	31,62	-0,18	3,037
23	06-02-2015	201500289	44,60	44,87	44,74	-0,27	3,872
24	09-02-2015	201500311	46,40	46,40	46,40	0	3,972
25	09-02-2015	201500294	26,35	26,09	26,22	0,26	2,664
26	11-02-2015	201500320	39,96	40,15	40,06	-0,19	3,584
27	17-02-2015	201500384	37,39	38,25	37,82	-0,86	3,443
28	17-02-2015	201500382	23,91	22,59	23,25	1,32	2,449
29	17-02-2015	201500383	52,82	51,36	52,09	1,46	4,307
30	19-02-2015	201500405	25,75	25,84	25,80	-0,09	2,634
31	19-02-2015	201500410	26,52	26,15	26,34	0,37	2,672
32	20-02-2015	201500416	46,79	48,34	47,57	-1,55	4,042
33	24-02-2015	201500422	49,55	48,93	49,24	0,62	4,141
34	25-02-2015	201500437	29,52	29,78	29,65	-0,26	2,903
35	26-02-2015	201500450	30,58	30,58	30,58	0	2,967
36	27-02-2015	201500463	25,75	25,86	25,81	-0,11	2,634
37	02-03-2015	201500470	42,04	41,93	41,99	0,11	3,704
38	02-03-2015	201500492	37,25	37,14	37,20	0,11	3,403
39	02-03-2015	201500464	28,43	29,21	28,82	-0,78	2,846
40	03-03-2015	201500496	38,67	38,62	38,65	0,05	3,495
41	05-03-2015	201500517	31,62	30,96	31,29	0,66	3,015
42	10-03-2015	201500570	60,38	56,17	58,28	4,21	4,659
43	10-03-2015	201500571	62,74	60,83	61,79	1,91	4,854
44	10-03-2015	Esfera T-1573	30,77	29,18	29,98	1,59	2,926
45	12-03-2015	201500594	59,75	57,17	58,46	2,58	4,670
46	13-03-2015	201500595	61,06	62,37	61,72	-1,31	4,850
47	13-03-2015	Esfera T-1574	61,04	59,71	60,38	1,33	4,776
48	16-03-2015	201500613	51,64	50,11	50,88	1,53	4,237
49	18-03-2015	201500630	33,08	32,83	32,96	0,25	3,126
50	18-03-2015	201500638	38,83	39,75	39,29	-0,92	3,536

**Tabela A4:** Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Butano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
51	18-03-2015	201500639	37,23	36,40	36,82	0,83	3,378
52	18-03-2015	201500642	58,70	59,80	59,25	-1,1	4,714
53	20-03-2015	201500660	36,51	36,51	36,51	0	3,359
54	20-03-2015	201500663	34,03	33,85	33,94	0,18	3,191
55	20-03-2015	201500671	43,35	43,24	43,30	0,11	3,784
56	23-03-2015	201500670	36,64	36,46	36,55	0,18	3,361
57	31-03-2015	201500744	21,42	21,81	21,62	-0,39	2,327
58	02-04-2015	201500759	29,45	30,55	30,00	-1,1	2,927
59	10-04-2015	201500835	24,68	24,74	24,71	-0,06	2,556
60	10-04-2015	201500836	27,16	27,36	27,26	-0,2	2,738
61	21-04-2015	201500922	22,32	22,14	22,23	0,18	2,373
62	23-04-2015	201500923	21,79	21,58	21,69	0,21	2,332
63	23-04-2015	201500924	22,75	23,17	22,96	-0,42	2,428
64	05-05-2015	201501058	16,72	16,59	16,66	0,13	1,939
65	05-05-2015	201501059	23,33	23,23	23,28	0,1	2,451
66	11-05-2015	201501103	58,25	59,79	59,02	-1,54	4,701
67	19-05-2015	201501150	21,27	21,84	21,56	-0,57	2,323
68	19-05-2015	201501151	24,07	24,94	24,51	-0,87	2,541
69	19-05-2015	201501184	13,93	13,48	13,71	0,45	1,692
70	19-05-2015	201501190	13,35	13,83	13,59	-0,48	1,682
71	19-05-2015	201501193	56,67	57,13	56,90	-0,46	4,582
72	20-05-2015	201501194	25,94	26,07	26,01	-0,13	2,649
73	20-05-2015	201501211	52,34	53,08	52,71	-0,74	4,343
74	21-05-2015	201501221	50,58	51,06	50,82	-0,48	4,234
75	22-05-2015	201501227	67,41	71,30	69,36	-3,89	5,263
76	29-05-2015	201501303	22,75	23,17	22,96	-0,42	2,428
77	03-06-2015	201501353	31,82	31,71	31,77	0,11	3,047
78	04-06-2015	201501364	41,81	41,65	41,73	0,16	3,688
79	04-06-2015	201501365	41,93	42,88	42,41	-0,95	3,730
80	05-06-2015	201501378	27,07	26,95	27,01	0,12	2,720
81	08-06-2015	201501388	13,03	13,03	13,03	0	1,633
82	09-06-2015	201501389	15,54	15,21	15,38	0,33	1,833
83	09-06-2015	201501394	31,99	31,59	31,79	0,4	3,049
84	11-06-2015	201501415	26,76	28,01	27,39	-1,25	2,746
85	03-09-2015	201502196	17,82	17,82	17,82	0	2,033
86	07-09-2015	201502198	23,32	23,41	23,37	-0,09	2,457
87	07-09-2015	201502250	52,67	54,34	53,51	-1,67	4,389
88	09-09-2015	201502255	44,48	45,62	45,05	-1,14	3,891
89	09-09-2015	201502258	53,23	51,42	52,33	1,81	4,321
90	10-09-2015	201502273	46,32	47,93	47,13	-1,61	4,016
91	11-09-2015	201502279	17,69	17,87	17,78	-0,18	2,030
92	11-09-2015	201502280	21,22	21,83	21,53	-0,61	2,320
93	14-09-2015	201502287	46,52	48,26	47,39	-1,74	4,032
94	14-09-2015	201502309	48,46	50,39	49,43	-1,93	4,152
95	16-09-2015	201502318	47,82	50,71	49,27	-2,89	4,143
96	16-09-2015	201502323	28,57	28,99	28,78	-0,42	2,843
97	17-09-2015	201502334	21,29	21,10	21,20	0,19	2,295
98	18-09-2015	201502345	14,66	14,99	14,83	-0,33	1,787
99	22-09-2015	201502355	32,31	32,12	32,22	0,19	3,077
100	22-09-2015	201502372	24,53	24,69	24,61	-0,16	2,548
101	22-09-2015	201502378	41,87	38,33	40,10	3,54	3,587
102	24-09-2015	201502410	39,28	39,30	39,29	-0,02	3,536
103	24-09-2015	201502414	47,57	49,41	48,49	-1,84	4,097

**Tabela A4:** Resultados de repetibilidade pelo método ASTM D6667 – Butano (continuação).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Total Enxofre			Amplitude Duplicados mg/kg	Repetibilidade mg/kg
			Resultado mg/kg	Duplicado mg/kg	Média mg/kg		
104	25-09-2015	201502441	19,28	19,43	19,36	-0,15	2,154
105	25-09-2015	201502442	16,15	16,04	16,10	0,11	1,893
106	25-09-2015	201502445	30,71	30,54	30,63	0,17	2,970
107	29-09-2015	201502457	44,90	46,74	45,82	-1,84	3,938
108	29-09-2015	201502477	39,12	39,44	39,28	-0,32	3,535
109	30-09-2015	201502484	46,22	46,32	46,27	-0,1	3,965
110	01-10-2015	201502490	50,55	49,36	49,96	1,19	4,183
111	02-10-2015	201502497	52,15	51,95	52,05	0,2	4,305
112	05-10-2015	201502508	40,18	40,40	40,29	-0,22	3,599
113	06-10-2015	201502528	48,54	50,88	49,71	-2,34	4,169
114	08-10-2015	201502544	28,19	28,48	28,34	-0,29	2,813
115	08-10-2015	201502544	27,07	27,79	27,43	-0,72	2,749
116	08-10-2015	201502536	31,65	31,76	31,71	-0,11	3,043
117	08-10-2015	201502547	25,43	25,25	25,34	0,18	2,601
118	09-10-2015	201502566	40,02	40,53	40,28	-0,51	3,598
119	09-10-2015	201502567	15,75	16,06	15,91	-0,31	1,877
120	14-10-2015	201502601	31,89	33,73	32,81	-1,84	3,117
121	14-10-2015	201502611	18,44	19,12	18,78	-0,68	2,109
122	14-10-2015	201502616	31,13	32,38	31,76	-1,25	3,046
123	15-10-2015	201502621	29,03	29,99	29,51	-0,96	2,894
124	16-10-2015	201502633	33,48	34,78	34,13	-1,3	3,204
125	19-10-2015	201502644	35,23	36,38	35,81	-1,15	3,313
126	19-10-2015	201502646	15,66	15,51	15,59	0,15	1,851
127	19-10-2015	201502658	24,39	23,35	23,87	1,04	2,495
128	21-10-2015	201502667	42,51	43,94	43,23	-1,43	3,780
129	21-10-2015	201502674	24,11	24,66	24,39	-0,55	2,532
130	03-11-2015	201502810	74,45	76,86	75,66	-2,41	5,593
131	05-11-2015	20152818	59,74	59,93	59,84	-0,19	4,746
132	05-11-2015	201502823	75,94	80,37	78,16	-4,43	5,722
133	06-11-2015	201502840	62,83	63,02	62,93	-0,19	4,917

## ANEXO 5 – Reprodutibilidade: Propano.

**Tabela A5:** Resultados de reprodutibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano.

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Concentração Enxofre Total - ASTM D6667		Amplitude (CLC-Sines) mg/kg	Reprodutibilidade mg/kg
			Resultado CLC mg/kg	Resultado Refinaria Sines mg/kg		
1	12-11-2014	Garrafa 1	6,94	4	2,94	7,624
2	12-11-2014	Garrafa 2	6,49	4	2,49	7,400
3	21-01-2015	201500159	4,82	3	1,82	6,027
4	26-01-2015	201500178	3,47	3	0,47	5,278
5	26-01-2015	201500179	3,42	3	0,42	5,250
6	26-01-2015	201500187	3,94	3	0,94	5,541
7	26-01-2015	201500191	5,06	3	2,06	6,153
8	05-02-2015	201500264	4,65	3	1,65	5,932
9	09-02-2015	201500295	3,71	3	0,71	5,415
10	09-02-2015	201500296	4,56	3	1,56	5,886
11	09-02-2015	201500297	2,99	3	-0,01	5,001
12	10-02-2015	201500298	2,68	3	-0,32	4,818
13	10-02-2015	201500299	2,54	3	-0,46	4,735
14	10-02-2015	201500300	2,73	3	-0,27	4,848
15	11-02-2015	201500301	2,66	3	-0,35	4,804
16	11-02-2015	201500318	3,10	3	0,09	5,062
17	17-02-2015	201500379	2,74	3	-0,26	4,854
18	17-02-2015	201500380	2,60	3	-0,41	4,768
19	17-02-2015	201500381	2,48	3	-0,53	4,696
20	27-02-2015	201500455	3,91	2	1,91	4,954
21	27-02-2015	201500438	3,65	2	1,65	4,801
22	27-02-2015	201500439	2,97	2	0,97	4,385
23	27-02-2015	201500445	3,73	2	1,73	4,848
24	27-02-2015	201500447	3,79	2	1,79	4,884
25	27-02-2015	201500448	3,82	2	1,82	4,901
26	10-03-2015	201500542	5,07	2	3,07	5,614
27	10-03-2015	201500543	5,13	2	3,13	5,647
28	10-03-2015	201500544	4,81	2	2,81	5,468
29	11-03-2015	201500545	4,73	2	2,73	5,426
30	19-03-2015	201500647	5,69	4	1,69	7,001
31	19-03-2015	201500648	5,02	4	1,02	6,660
32	19-03-2015	201500649	5,08	4	1,08	6,689
33	19-03-2015	201500650	5,87	4	1,87	7,094
34	19-03-2015	201500651	5,21	4	1,21	6,758
35	01-04-2015	201500732	3,88	2	1,88	4,937
36	01-04-2015	201500733	3,56	2	1,56	4,744
37	01-04-2015	201500734	3,58	2	1,58	4,756
38	06-04-2015	201500826	4,63	4	0,63	6,458
39	09-04-2015	201500822	4,40	4	0,40	6,337
40	09-04-2015	201500823	4,35	4	0,35	6,310
41	09-04-2015	201500824	4,50	4	0,50	6,387
42	21-04-2015	201500923	5,35	4	1,35	6,830
43	04-05-2015	201501028	4,73	4	0,73	6,507

**Tabela A5:** Resultados de reprodutibilidade pelo método ASTM D6667 – Propano (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	Concentração Enxofre Total - ASTM D6667			Reprodutibilidade mg/kg
			Resultado CLC mg/kg	Resultado Refinaria Sines mg/kg	Amplitude (CLC-Sines) mg/kg	
44	05-05-2015	201501028	4,39	4	0,39	6,329
45	05-05-2015	201501029	4,70	4	0,70	6,494
46	05-05-2015	201501030	4,74	4	0,73	6,512
47	05-05-2015	201501031	4,74	4	0,73	6,512
48	15-05-2015	201501139	5,55	6	-0,45	7,919
49	15-05-2015	201501140	5,44	6	-0,56	7,866
50	15-05-2015	201501141	5,51	6	-0,49	7,900
51	19-05-2015	201501142	5,58	6	-0,42	7,933
52	19-05-2015	201501143	5,28	6	-0,72	7,789
53	28-05-2015	201501298	5,31	4	1,31	6,810
54	28-05-2015	201501299	5,00	4	1,00	6,650
55	28-05-2015	201501300	4,81	4	0,81	6,552
56	29-05-2015	201501301	6,03	4	2,03	7,174
57	29-05-2015	201501304	1,38	4	-2,62	4,639
58	03-09-2015	201502174	2,39	2	0,39	4,020
59	03-09-2015	201502175	2,88	2	0,88	4,333
60	03-09-2015	201502176	2,71	2	0,71	4,223
61	03-09-2015	201502177	2,59	2	0,59	4,151
62	10-09-2015	201502269	8,51	8	0,50	10,167
63	10-09-2015	201502270	6,57	8	-1,43	9,317
64	10-09-2015	201502271	3,47	8	-4,54	7,878
65	10-09-2015	201502272	9,02	8	1,02	10,386
66	21-09-2015	201502351	8,05	10	-1,96	10,822
67	21-09-2015	201502352	9,21	8	1,21	10,469
68	21-09-2015	201502353	9,34	8	1,34	10,522
69	21-09-2015	201502354	10,85	8	2,85	11,158
70	07-10-2015	201502535	6,28	2	4,28	6,273
71	07-10-2015	201502534	5,65	2	3,65	5,932
72	07-10-2015	201502534	6,17	2	4,17	6,212
73	07-10-2015	201502533	9,43	2	7,43	7,859
74	08-10-2015	201502532	6,74	2	4,74	6,515
75	16-10-2015	201502636	2,13	2	0,13	3,855
76	16-10-2015	201502639	2,02	2	0,01	3,780
77	19-10-2015	201502641	2,35	2	0,35	3,998
78	19-10-2015	201502642	2,04	2	0,04	3,796
79	09-11-2015	201502849	4,76	8	-3,25	8,489
80	09-11-2015	201502850	4,80	8	-3,20	8,510
81	09-11-2015	201502851	4,93	8	-3,07	8,570
82	09-11-2015	201502855	5,11	8	-2,90	8,651
83	09-11-2015	201502856	4,81	8	-3,20	8,512
84	09-11-2015	201502857	4,94	8	-3,07	8,572

## ANEXO 6 – Reprodutibilidade: Butano.

**Tabela A6:** Resultados de reprodutibilidade pelo método ASTM D6667 – Butano.

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	Concentração Enxofre Total - ASTM D6667		Amplitude (CLC-Sines) mg/kg	Reprodutibilidade mg/kg
			Resultado CLC mg/kg	Resultado Refinaria Sines mg/kg		
1	14-11-2014	Esfera G1	35,37	17	18,37	22,815
2	14-11-2014	Esfera G2	35,42	17	18,42	22,829
3	22-01-2015	Esfera	11,78	5	6,78	10,283
4	27-01-2015	201500192	3,20	1	2,20	3,901
5	28-01-2015	201500193	6,99	1	5,99	6,116
6	05-02-2015	201500267	37,62	34	3,61	28,403
7	05-02-2015	201500268	33,25	34	-0,75	27,180
8	06-02-2015	201500269	31,62	34	-2,38	26,717
9	09-02-2015	201500294	26,22	16	10,22	19,621
10	17-02-2015	201500382	23,25	14	9,25	17,974
11	17-02-2015	201500383	52,09	31	21,09	31,517
12	25-02-2015	201500437	29,65	20	9,65	21,979
13	02-03-2015	201500464	28,82	23	5,82	22,647
14	10-03-2015	201500570	58,28	39	19,28	35,193
15	10-03-2015	201500571	61,79	38	23,79	35,827
16	10-03-2015	Esfera T-1573	29,98	39	-9,03	27,666
17	18-03-2015	201500630	32,96	19	13,96	22,688
18	18-03-2015	201500638	39,29	29	10,29	27,473
19	18-03-2015	201500639	36,82	20	16,82	24,154
20	31-03-2015	201500744	21,62	10	11,62	16,025
21	02-04-2015	201500759	30,00	16	14,00	20,835
22	10-04-2015	201500835	24,71	14	10,71	18,464
23	10-04-2015	201500836	27,26	16	11,26	19,958
24	21-04-2015	201500922	22,23	9	13,23	15,888
25	23-04-2015	201500923	21,69	10	11,69	16,049
26	23-04-2015	201500924	22,96	13	9,96	17,536
27	05-05-2015	201501058	16,66	12	4,66	14,959
28	05-05-2015	201501059	23,28	17	6,28	18,986
29	19-05-2015	201501150	21,56	17	4,56	18,413
30	19-05-2015	201501151	24,51	18	6,51	19,714
31	29-05-2015	201501303	22,96	25	-2,04	21,452
32	09-06-2015	201501389	15,38	12	3,38	14,488
33	07-09-2015	201502198	23,37	20	3,37	19,992
34	11-09-2015	201502279	17,78	9	8,78	14,267
35	11-09-2015	201502280	21,53	7	14,53	14,911
36	25-09-2015	201502441	19,36	16	3,36	17,329
37	25-09-2015	201502442	16,10	17	-0,91	16,546
38	08-10-2015	201502544	28,34	23	5,34	22,498
39	08-10-2015	201502544	27,43	23	4,43	22,220
40	09-10-2015	201502566	40,28	38	2,28	30,227
41	19-10-2015	201502644	35,81	45	-9,20	30,908

## ANEXO 7 – Incerteza expandida: Propano.

**Tabela A7:** Cálculo da incerteza associada à exatidão – Propano.

Resultados Obtidos mg/kg	Resultado MRC (mg/kg)	Incerteza MRC (mg/kg)	Incerteza MRC (%)	Média mg/kg	Slab mg/kg	bias (%)	bias (valor absoluto)	u(exatidão) (valor absoluto)	u(bias) (%)	n	K
11,89	10,25	1	4,878	10,552	0,594	2,942	0,029	0,029	0,059	13	2
11,73											
10,92											
10,46											
10,36											
10,33											
10,28											
10,27											
10,23											
10,18											
10,18											
10,21											
10,13											

Tabela A8: Cálculo da incerteza associada à precisão – Propano.

NºAmostra	x <sub>1</sub> mg/kg	x <sub>2</sub> mg/kg	Média mg/kg	Desvio Relativo	Drelativo (%)	R médio	u(precisão) (valor absoluto)	u(prec) (%)
201402949	27,72	25,7	26,71	0,076	7,563	0,021	0,019	1,851
201402950	34,37	32,17	33,27	0,066	6,613			
Garrafa 1	6,99	6,89	6,94	0,014	1,441			
201402968	32,21	32,54	32,375	0,010	1,019			
201402971	25,75	24,81	25,28	0,037	3,718			
201402989	19,92	19,55	19,735	0,019	1,875			
201402990	34,19	35,23	34,71	0,030	2,996			
201500047	17,83	18,64	18,235	0,044	4,442			
201500048	33,39	33,21	33,3	0,005	0,541			
201500055	28,63	28,47	28,55	0,006	0,560			
201500058	20,2	19,99	20,095	0,010	1,045			
201500072	21,46	21,6	21,53	0,007	0,650			
201500073	29,34	27,65	28,495	0,059	5,931			
201500140	9,08	8,91	8,995	0,019	1,890			
201500142	28,71	28,8	28,755	0,003	0,313			
201500146	21,59	20,61	21,1	0,046	4,645			
201500153	17,67	17,63	17,65	0,002	0,227			
201500154	4,83	4,82	4,825	0,002	0,207			
201500159	4,78	4,86	4,82	0,017	1,660			
201500162	22,8	22,36	22,58	0,019	1,949			
201500163	4,28	4,15	4,215	0,031	3,084			
201500166	35,13	33,56	34,345	0,046	4,571			
201500170	26,83	27,28	27,055	0,017	1,663			
201500171	30,77	29,5	30,135	0,042	4,214			
201500178	3,5	3,44	3,47	0,017	1,729			
201500179	3,39	3,45	3,42	0,018	1,754			
201500187	3,9	3,97	3,935	0,018	1,779			
201500191	4,92	5,19	5,055	0,053	5,341			
201500181	26,46	24,78	25,62	0,066	6,557			
201500182	31,82	31,45	31,635	0,012	1,170			
201500196	19,48	19,58	19,53	0,005	0,512			
201500197	31,53	31,64	31,585	0,003	0,348			
201500210	31,66	31,3	31,48	0,011	1,144			
201500212	17,79	17,5	17,645	0,016	1,644			
201500221	21,07	20,91	20,99	0,008	0,762			
201500222	29,28	29,33	29,305	0,002	0,171			
201500239	16,96	17	16,98	0,002	0,236			
201500240	29,21	29,52	29,365	0,011	1,056			
201500245	17,62	17,53	17,575	0,005	0,512			
201500246	29,47	29,63	29,55	0,005	0,541			
201500259	19,68	19,91	19,795	0,012	1,162			

Tabela A8: Cálculo da incerteza associada à precisão – Propano (continuação).

NºAmostra	x <sub>1</sub> mg/kg	x <sub>2</sub> mg/kg	Média mg/kg	Desvio Relativo	Drelativo (%)	R médio	u(precisão) (valor absoluto)	u(prec) (%)
201500261	27,56	27,77	27,665	0,008	0,759			
201500272	21,18	21,33	21,255	0,007	0,706			
201500273	27,51	27,83	27,67	0,012	1,156			
201500264	4,62	4,67	4,645	0,011	1,076			
201500278	20,04	20,52	20,28	0,024	2,367			
201500279	28,13	29,38	28,755	0,043	4,347			
201500290	22,93	22,93	22,93	0,000	0,000			
201500291	27,08	27,21	27,145	0,005	0,479			
201500313	29,71	29,94	29,825	0,008	0,771			
201500295	3,74	3,68	3,71	0,016	1,617			
201500296	4,62	4,5	4,56	0,026	2,632			
201500297	2,99	2,99	2,99	0,000	0,000			
201500298	2,67	2,69	2,68	0,007	0,746			
201500299	2,55	2,53	2,54	0,008	0,787			
201500300	2,68	2,78	2,73	0,037	3,663			
201500301	2,62	2,69	2,655	0,026	2,637			
201500318	3,08	3,11	3,095	0,010	0,969			
201500338	31,13	30,98	31,055	0,005	0,483			
201500350	36,47	35,67	36,07	0,022	2,218			
201500351	25,97	26,09	26,03	0,005	0,461			
201500386	29,98	30,13	30,055	0,005	0,499			
201500379	2,79	2,69	2,74	0,036	3,650			
201500380	2,54	2,65	2,595	0,042	4,239			
201500381	2,45	2,5	2,475	0,020	2,020			
201500417	30,63	30,36	30,495	0,009	0,885			
201500415	17,08	17,59	17,335	0,029	2,942			
201500406	17,44	18,44	17,94	0,056	5,574			
201500423	13,28	13,78	13,53	0,037	3,695			
201500432	16,37	16,29	16,33	0,005	0,490			
201500433	24,29	23,62	23,955	0,028	2,797			
201500446	28,86	28,29	28,575	0,020	1,995			
201500442	22,4	22,67	22,535	0,012	1,198			
201500441	15,92	15,83	15,875	0,006	0,567			
201500452	28,33	28,91	28,62	0,020	2,027			
201500455	3,93	3,89	3,91	0,010	1,023			
201500438	3,65	3,65	3,65	0,000	0,000			
201500439	3,03	2,9	2,965	0,044	4,384			
201500445	3,66	3,8	3,73	0,038	3,753			
201500447	3,81	3,77	3,79	0,011	1,055			
201500448	3,84	3,8	3,82	0,010	1,047			
201500491	29,8	30,31	30,055	0,017	1,697			

**Tabela A8:** Cálculo da incerteza associada à precisão – Propano (continuação).

<b>NºAmostra</b>	<b>x<sub>1</sub> mg/kg</b>	<b>x<sub>2</sub> mg/kg</b>	<b>Média mg/kg</b>	<b>Desvio Relativo</b>	<b>Drelativo (%)</b>	<b>R médio</b>	<b>u(precisão) (valor absoluto)</b>	<b>u(prec) (%)</b>
201500471	29,23	29,3	29,265	0,002	0,239			
201500493	4,61	4,43	4,52	0,040	3,982			
201500498	3,93	3,55	3,74	0,102	10,160			
201500522	8,22	8,17	8,195	0,006	0,610			
201500519	3,67	3,81	3,74	0,037	3,743			
201500518	25,81	26,55	26,18	0,028	2,827			
201500532	21,02	21,37	21,195	0,017	1,651			

## ANEXO 8 – Incerteza expandida: Butano.

**Tabela A9:** Cálculo da incerteza associada à exatidão – Butano.

Resultados Obtidos mg/kg	Resultado MRC mg/kg	Incerteza MRC mg/kg	Incerteza MRC (%)	Média mg/kg	Slab mg/kg	Bias (%)	bias (valor absoluto)	u(bias) (valor absoluto)	u(bias) (%)	n	K
45,09	45,1	5	5,543	44,357	1,255	-1,647	-0,016	0,059	5,881	7	2
46,67											
43,37											
43,66											
42,95											
44,14											
44,62											

**Tabela A10:** Cálculo da incerteza associada à precisão – Butano.

NºAmostra	x <sub>1</sub> mg/kg	x <sub>2</sub> mg/kg	Média mg/kg	Desvio Relativo	Drelativo (%)	R médio	u(precisão) (valor absoluto)	u(prec) (%)
Esfera G1	35,92	34,82	35,37	0,031	3,110	0,019	0,017	1,709
Esfera G2	35,56	35,27	35,42	0,008	0,819			
201402970	48,64	50,95	49,80	0,046	4,639			
201402988	49,45	45,62	47,54	0,081	8,057			
201500046	43,06	45,75	44,41	0,061	6,058			
201500141	33,72	32,45	33,09	0,038	3,839			
201500161 G1	39,56	39,12	39,34	0,011	1,118			
201500161 G2	38,70	39,01	38,86	0,008	0,798			
Esfera	11,93	11,62	11,78	0,026	2,633			
201500180	36,22	36,13	36,18	0,002	0,249			
201500195	38,77	38,59	38,68	0,005	0,465			
201500192	3,17	3,23	3,20	0,019	1,875			
201500193	6,89	7,08	6,99	0,027	2,720			
201500238	27,70	29,34	28,52	0,058	5,750			
201500244	29,25	29,31	29,28	0,002	0,205			
201500260	29,48	29,56	29,52	0,003	0,271			
201500267	37,55	37,68	37,62	0,003	0,346			
201500282	58,19	59,29	58,74	0,019	1,873			
201500268	33,17	33,33	33,25	0,005	0,481			
201500269	31,53	31,71	31,62	0,006	0,569			
201500289	44,60	44,87	44,74	0,006	0,604			
201500311	46,40	46,40	46,40	0,000	0,000			
201500294	26,35	26,09	26,22	0,010	0,992			
201500383	52,82	51,36	52,09	0,028	2,803			
201500405	25,75	25,84	25,80	0,003	0,349			
201500410	26,52	26,15	26,34	0,014	1,405			
201500437	29,52	29,78	29,65	0,009	0,877			
201500492	37,25	37,14	37,20	0,003	0,296			
201500464	28,43	29,21	28,82	0,027	2,706			

## ANEXO 9 – Influência da Odorização no Propano

**Tabela A11:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1551 (propano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	[S] mg/kg
1	09-02-2015	201500297	0,5064	3	2,99
2	17-02-2015	201500386		27	30,06
3	27-02-2015	201500445	0,5064	3	3,73
4	06-03-2015	201500532		27	21,20
5	11-03-2015	201500554		34	31,57
6	04-05-2015	201501028	0,5064	6	4,73
7	05-05-2015	201501028		6	4,39
8	11-05-2015	201501104		27	20,19
9	11-05-2015	201501105		34	29,04
10	28-05-2015	201501298		4	5,31
11	04-06-2015	201501366	0,5068	41	22,56
12	04-06-2015	201501367		42	35,20
13	05-06-2015	201501379		42	29,51
14	05-06-2015	201501377		41	24,05
15	10-09-2015	201502271		8	3,47
16	25-09-2015	201502443	0,5060	41	12,83
17	25-09-2015	201502444		27	24,83
18	29-09-2015	201502456		34	25,95
19	29-09-2015	201502458		14	9,50
20	07-10-2015	201502534		7	5,65
21	07-10-2015	201502534		7	6,17
22	20-10-2015	201502647	0,5062	27	14,32
23	20-10-2015	201502648		34	18,56
24	20-10-2015	201502668		34	15,58
25	20-10-2015	201502669		34	21,58

**Tabela A12:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1552 (propano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	26-01-2015	201500178	0,5059	3	Esfera T-1552	3,47
2	02-02-2015	201500245		20	P- 1557A EG	17,58
3	02-02-2015	201500246		27	Ilha 3 GLP	29,55
4	27-02-2015	201500447	0,5064	4	Esfera T-1552	3,79
5	11-03-2015	201500574		13	P- 1557A EG	15,09
6	11-03-2015	201500583		13	P- 1557A EG	13,82
7	11-03-2015	201500584		34	Ilha 3 GLP	29,38

**Tabela A12:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1552 (propano) continuação.

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
8	28-05-2015	201501299		3	Esfera T-1552	5,00
9	09-06-2015	201501395		27	P- 1557A EG	12,45
10	11-06-2015	201501396	0,5068	41	Ilha 3 GLP	24,94
11	11-06-2015	201501414		41	P- 1557A EG	19,83
12	11-06-2015	201501416		42	Ilha 3 GLP	24,48
13	10-09-2015	201502272		8	Esfera T-1552	9,02
14	29-09-2015	201502475		16	Ilha 3 GLP	9,62
15	29-09-2015	201502476	0,5057	41	P- 1557A EG	27,41
16	30-09-2015	201502481		41	P- 1557A EG	21,94
17	30-09-2015	201502485		27	Ilha 3 GLP	16,84
18	07-10-2015	201502535	0,5063	8	Esfera T-1552	6,28
19	21-10-2015	201502675		41	P- 1557A EG	22,35

**Tabela A13:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1553 (propano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	26-01-2015	201500179		3	Esfera T-1553	3,42
2	03-02-2015	201500259	0,5060	27	P- 1557A EG	19,80
3	04-02-2015	201500261		27	Ilha 3 GLP	27,67
4	10-02-2015	201500299		3	Esfera T-1553	2,54
5	20-02-2015	201500417		34	Ilha 3 GLP	30,50
6	20-02-2015	201500415	0,5062	27	P- 1557A EG	17,34
7	20-02-2015	201500406		20	P- 1557A EG	17,94
8	20-02-2015	201500407		34	Ilha 3 GLP	26,23
9	23-02-2015	201500423		16	P- 1557A EG	13,53
10	27-02-2015	201500448		3	Esfera T-1553	3,82
11	12-03-2015	201500590		14	P- 1557A EG	15,46
12	12-03-2015	201500591	0,5063	27	Ilha 3 GLP	32,91
13	16-03-2015	201500597		41	Ilha 3 GLP	30,29
14	16-03-2015	201500596		14	P- 1557A EG	18,05
15	03-09-2015	201502174		3	Esfera T-1553	2,39
16	09-09-2015	201502253	0,5070	34	Ilha 3 GLP	18,74
17	09-09-2015	201502259		34	P- 1557A EG	16,98
18	09-09-2015	201502260		34	Ilha 3 GLP	25,44
19	21-09-2015	201502351		14	Esfera T-1553	8,05
20	01-10-2015	201502491		34	Ilha 3 GLP	22,55
21	01-10-2015	201502495	0,5078	27	P- 1557A EG	15,90
22	02-10-2015	201502496		34	P- 1557A EG	21,90
23	02-10-2015	201502498		20	Ilha 3 GLP	9,40

**Tabela A14:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1554 (propano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	26-01-2015	201500187		3	Esfera T-1554	3,94
2	04-02-2015	201500272		20	P- 1557A EG	21,26
3	04-02-2015	201500273	0,5059	27	Ilha 3 GLP	27,67
4	06-02-2015	201500278		27	P- 1557A EG	20,28
5	06-02-2015	201500279		27	Ilha 3 GLP	28,76
6	10-02-2015	201500300		3	Esfera T-1554	2,73
7	24-02-2015	201500432	0,5062	13	P- 1557A EG	16,33
8	24-02-2015	201500433		27	Ilha 3 GLP	23,96
9	27-02-2015	201500455		1	Esfera T-1554	3,91
10	02-03-2015	201500491	0,5068	27	P- 1557A EG	30,06
11	03-03-2015	201500493		13	Ilha 3 GLP	4,52
12	15-05-2015	201501139		8	Esfera T-1554	5,55
13	20-05-2015	201501186		27	Ilha 3 GLP	23,92
14	20-05-2015	201501212	0,5065	34	P- 1557A EG	19,39
15	20-05-2015	201501213		34	Ilha 3 GLP	23,70
16	29-05-2015	201501301	0,5068	3	Esfera T-1554	6,03
17	03-09-2015	201502175		3	Esfera T-1554	2,88
18	10-09-2015	201502274		34	P- 1557A EG	18,32
19	10-09-2015	201502275	0,5061	34	Ilha 3 GLP	22,07
20	14-09-2015	201502289		41	Ilha 3 GLP	24,51
21	21-09-2015	201502352		16	Esfera T-1554	9,21
22	05-10-2015	201502507		34	P- 1557A EG	21,02
23	05-10-2015	201502509	0,5080	34	Ilha 3 GLP	23,32
24	06-10-2015	201502529		34	Ilha 3 GLP	24,04

**Tabela A15:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1555 (propano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	21-01-2015	201500159		5	Esfera T-1555	4,82
2	22-01-2015	201500162		20	P- 1557A EG	22,58
3	23-01-2015	201500163	0,5061	8	Ilha 3 GLP	4,22
4	23-01-2015	201500166		20	Ilha 3 GLP	34,35
5	26-01-2015	201500191		7	Esfera T-1555	5,06
6	06-02-2015	201500290	0,5064	20	P- 1557A EG	22,93
7	09-02-2015	201500291		20	Ilha 3 GLP	27,15
8	17-02-2015	201500379		1	Esfera T-1555	2,74
9	25-02-2015	201500446		41	P- 1557A EG	28,58
10	25-02-2015	201500442	0,5065	27	Ilha 3 GLP	22,54
11	25-02-2015	201500441		11	P- 1557A EG	15,88
12	26-02-2015	201500451		34	P- 1557A EG	26,84

**Tabela A15:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1555 (propano) continuação.

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
13	26-02-2015	201500452	0,5065	34	Ilha 3 GLP	28,62
14	10-03-2015	201500542		4	Esfera T-1555	5,07
15	17-03-2015	201500614		27	P- 1557A EG	18,00
16	17-03-2015	201500615	0,5067	27	Ilha 3 GLP	34,49
17	19-03-2015	201500651		3	Esfera T-1555	5,21
18	15-05-2015	201501140		5	Esfera T-1555	5,44
19	21-05-2015	201501222		27	P- 1557A EG	18,40
20	22-05-2015	201501223	0,5061	27	Ilha 3 GLP	23,53
21	22-05-2015	201501229		34	Ilha 3 GLP	26,28
22	29-05-2015	201501304		3	Esfera T-1555	1,38
23	03-06-2015	201501354	0,5060	34	P- 1557A EG	22,71
24	03-06-2015	201501355		34	Ilha 3 GLP	33,41
25	03-09-2015	201502176		3	Esfera T-1555	2,71
26	14-09-2015	201502308		27	Ilha 3 GLP	20,09
27	14-09-2015	201502310	0,5056	41	P- 1557A EG	15,87
28	16-09-2015	201502319		34	P- 1557A EG	16,47
29	16-09-2015	201502320		41	Ilha 3 GLP	21,88
30	21-09-2015	201502353		16	Esfera T-1555	9,34
31	07-10-2015	201502537		34	P- 1557A EG	21,48
32	07-10-2015	201502538	0,5071	41	Ilha 3 GLP	24,41
33	08-10-2015	201502548		34	P- 1557A EG	23,36
34	08-10-2015	201502549		34	Ilha 3 GLP	25,13

**Tabela A16:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1556 (propano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	05-02-2015	201500264		5	Esfera T-1556	4,65
2	09-02-2015	201500313	0,5100	27	Ilha 3 GLP	29,83
3	09-02-2015	201500312		20	P- 1557A EG	15,08
4	17-02-2015	201500380		1	Esfera T-1556	2,60
5	03-03-2015	201500471	0,5063	27	P- 1557A EG	29,27
6	10-03-2015	201500543		4	Esfera T-1556	5,13
7	18-03-2015	201500633		34	Ilha 3 GLP	40,36
8	18-03-2015	201500632	0,5065	20	P- 1557A EG	18,51
9	18-03-2015	201500644		27	Ilha 3 GLP	34,31
10	18-03-2015	201500643		20	P- 1557A EG	19,34

**Tabela A16:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1556 (propano) (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
11	03-09-2015	201502177	0,5058	3	Esfera T-1556	2,59
12	16-09-2015	201502324		34	P- 1557A EG	16,69
13	16-09-2015	201502325		41	Ilha 3 GLP	19,38
14	17-09-2015	201502335		34	P- 1557A EG	15,26
15	17-09-2015	201502336		41	Ilha 3 GLP	20,10
16	21-09-2015	201502354	0,5079	16	Esfera T-1556	10,85
17	09-10-2015	201502568		34	P- 1557A EG	24,50
18	09-10-2015	201502569		41	Ilha 3 GLP	24,31
19	19-10-2015	201502642	0,5060	4	Esfera T-1556	2,04
20	03-11-2015	201502811		20	P- 1557A EG	17,57

**Tabela A17:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1557 (propano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	27-02-2015	201500438	0,5073	3	Esfera T-1557	3,65
2	03-03-2015	201500498		13	Ilha 3 GLP	3,74
3	03-03-2015	201500497		27	P- 1557A EG	24,34
4	10-03-2015	201500544	0,5067	4	Esfera T-1557	4,81
5	25-03-2015	201500689		41	Ilha 3 GLP	30,40
6	01-04-2015	201500733		3	Esfera T-1557	3,56
7	09-04-2015	201500829		0,5064	16	P- 1557A EG
8	09-04-2015	201500830	27		Ilha 3 GLP	31,51
9	10-09-2015	201502269	0,5067	11	Esfera T-1557	8,51
10	18-09-2015	201502346		41	P- 1557A EG	16,16
11	18-09-2015	201502347		41	Ilha 3 GLP	19,24
12	21-09-2015	201502356		34	P- 1557A EG	22,14
13	21-09-2015	201505357		27	Ilha 3 GLP	11,66
14	08-10-2015	201502532		7	Esfera T-1557	6,74
15	13-10-2015	201502597		34	P- 1557A EG	16,96
16	13-10-2015	201502598		0,5075	27	Ilha 3 GLP
17	14-10-2015	201502612	34		P- 1557A EG	16,37
18	14-10-2015	201502613	41		Ilha 3 GLP	23,51

**Tabela A18:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1558 (propano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	12-11-2014	201402949		14	P- 1557A EG	26,71
2	12-11-2014	201402950		21	Ilha 3 GLP	33,27
3	12-11-2014	Garrafa 1	0,5074	3	Esfera T-1558	6,94
4	12-11-2014	Garrafa 2		3	Esfera T-1558	6,49
5	13-11-2014	201402958		21	P- 1557A EG	33,81
10	09-02-2015	201500296		3	Esfera T-1558	4,56
11	11-02-2015	201500318		3	Esfera T-1558	3,10
12	13-02-2015	201500338	0,5160	34	Ilha 3 GLP	31,06
13	13-02-2015	201500350		41	P- 1557A EG	36,07
14	13-02-2015	201500351		34	P- 1557A EG	26,03
15	27-02-2015	201500439		3	Esfera T-1558	2,97
16	05-03-2015	201500522		8	Ilha 3 GLP	8,20
17	05-03-2015	201500519	0,5056	8	Ilha 3 GLP	3,74
18	05-03-2015	201500518		8	P- 1557A EG	26,18
19	11-03-2015	201500545		3	Esfera T-1558	4,73
20	19-03-2015	201500653		20	P- 1557A EG	22,13
21	19-03-2015	201500656	0,5063	34	Ilha 3 GLP	36,93
22	20-03-2015	201500661		27	Ilha 3 GLP	33,58
23	20-03-2015	201500662		21	P- 1557A EG	20,14
26	10-09-2015	201502270		7	Esfera T-1558	6,57
27	22-09-2015	201502373		34	P- 1557A EG	21,00
28	22-09-2015	201502374		14	Ilha 3 GLP	9,28
29	24-09-2015	201502394	0,5069	41	Ilha 3 GLP	25,78
30	24-09-2015	201502411		34	P- 1557A EG	21,36
31	24-09-2015	201502415		42	P- 1557A EG	24,37
32	24-09-2015	201502416		41	Ilha 3 GLP	13,12
33	07-10-2015	201502533		5	Esfera T-1558	9,43
34	15-10-2015	201502622		27	P- 1557A EG	14,08
35	15-10-2015	201502623	0,5033	34	Ilha 3 GLP	17,42
36	16-10-2015	201502634		27	P- 1557A EG	12,80
37	16-10-2015	201502635		27	Ilha 3 GLP	17,63

## ANEXO 10 – Influência da Odorização no Butano

**Tabela A19:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1559 (butano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	05-02-2015	201500267	0,5815	3	Esfera T-1559	37,62
2	05-02-2015	201500282		27	P-1554A EG	58,74
3	06-02-2015	201500289		20	P-1554A EG	44,74
4	09-02-2015	201500311		20	P-1554A EG	46,40
5	10-02-2015	201500321		20	P-1554A EG	39,68
6	17-02-2015	201500382	0,5771	3	Esfera T-1559	23,25
7	26-02-2015	201500450		13	P-1554A EG	30,58
8	10-03-2015	201500571	0,5786	7	Esfera T-1559	61,79
9	18-03-2015	201500642		14	P-1554A EG	59,25
10	05-05-2015	201501058	0,5830	1	Esfera T-1559	16,66
11	19-05-2015	201501193		41	P-1554A EG	56,90
12	20-05-2015	201501194		27	Ilha 1	26,01
13	20-05-2015	201501211		41	P-1554A EG	52,71
14	21-05-2015	201501221		41	P-1554A EG	50,82
15	22-05-2015	201501227		41	P-1554A EG	69,36
16	11-09-2015	201502279	0,5835	3	Esfera T-1559	17,78
17	08-10-2015	201502536		27	P-1554A EG	31,71
18	08-10-2015	201502547		14	P-1554A EG	25,34
19	09-10-2015	201502567		14	P-1554A EG	15,91

**Tabela A20:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1571 (butano).

Nº Ensaios	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	13-11-2014	201402956	0,5822	21	P-1554A EG	50,40
2	14-11-2014	Esfera G1		3	Esfera T-1571	35,37
3	14-11-2014	Esfera G2		3	Esfera T-1571	35,42
4	14-11-2014	201402970		21	P-1554A EG	49,80
5	17-11-2014	201402988		20	P-1554A EG	47,54
6	22-01-2015	201500161 G1	0,5778	27	P-1554A EG	39,34
7	22-01-2015	201500161 G2		27	P-1554A EG	38,86
8	22-01-2015	Esfera		3	Esfera T-1571	11,78
9	27-02-2015	201500463	0,5789	3	Esfera T-1571	25,81
10	11-03-2015	201500573		13	P-1554A EG	18,64
11	11-03-2015	201500582		11	P-1554A EG	28,36
12	12-03-2015	201500588		8	P-1554A EG	28,81
13	18-03-2015	201500630	0,5808	8	Esfera T-1571	32,96
14	20-03-2015	201500663		14	P-1554A EG	33,94

**Tabela A20:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1571 (butano) (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
15	31-03-2015	201500744	0,5797	4	Esfera T-1571	21,62
16	09-04-2015	201500828		4	P-1554A EG	22,92
17	10-04-2015	201500834		14	P-1554A EG	27,19
18	11-09-2015	201502280	0,5815	3	Esfera T-1571	21,53
19	16-09-2015	201502323		41	P-1554A EG	28,78
20	17-09-2015	201502334		28	P-1554A EG	21,20
21	18-09-2015	201502345		14	P-1554A EG	14,83
22	25-09-2015	201502441	0,5826	1	Esfera T-1571	19,36
23	14-10-2015	201502601		41	P-1554A EG	32,81
24	14-10-2015	201502611		4	P-1554A EG	18,78
25	14-10-2015	201502616		34	P-1554A EG	31,76
26	15-10-2015	201502621		20	P-1554A EG	29,51
27	16-10-2015	201502633		20	P-1554A EG	34,13

**Tabela A21:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1572 (butano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	06-02-2015	201500269	0,5777	5	Esfera T-1572	31,62
2	13-02-2015	201500349		27	P-1554A EG	38,96
3	17-02-2015	201500384		20	P-1554A EG	37,82
4	25-02-2015	201500437	0,5800	5	Esfera T-1572	29,65
5	02-03-2015	201500470		27	P-1554A EG	41,99
6	02-03-2015	201500492		20	P-1554A EG	37,20
7	03-03-2015	201500496		20	P-1554A EG	38,65
8	02-04-2015	201500759	0,5801	7	Esfera T-1572	30,00
9	13-04-2015	201500850		14	P-1554A EG	26,85
10	25-09-2015	201502442	0,5829	1	Esfera T-1572	16,10
11	19-10-2015	201502646		1	P-1554A EG	15,59
12	19-10-2015	201502658		34	P-1554A EG	23,87
13	21-10-2015	201502667		42	P-1554A EG	43,23
14	21-10-2015	201502674		20	P-1554A EG	24,39

**Tabela A22:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1573 (butano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	09-02-2015	201500294	0,5787	4	Esfera T-1573	26,22
2	19-02-2015	201500405		4	P-1554A EG	25,80
3	19-02-2015	201500410		5	P-1554A EG	26,34
4	19-02-2015	201500413		13	P-1554A EG	28,48

**Tabela A22:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1573 (butano) (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
5	20-02-2015	201500416	0,5787	34	P-1554A EG	47,57
6	02-03-2015	201500464		3	Esfera T-1573	28,82
7	05-03-2015	201500517	0,5770	20	P-1554A EG	31,29
8	10-03-2015	Esfera T-1573		3	Esfera T-1573	29,98
9	05-05-2015	201501059		1	Esfera T-1573	23,28
10	11-05-2015	201501103	0,5815	41	P-1554A EG	59,02
11	03-09-2015	201502196		1	Esfera T-1573	17,82
12	22-09-2015	201502355		27	P-1554A EG	32,22
13	22-09-2015	201502372	0,5832	11	P-1554A EG	24,61
14	22-09-2015	201502378		27	P-1554A EG	40,10
15	24-09-2015	201502410		41	P-1554A EG	39,29

**Tabela A23:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1574 (butano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	27-01-2015	201500192		8	Esfera T-1574	3,20
2	02-02-2015	201500238		27	P-1554A EG	28,52
3	02-02-2015	201500244	0,5755	27	P-1554A EG	29,28
4	03-02-2015	201500260		34	P-1554A EG	29,52
5	11-02-2015	201500320		4	Esfera T-1574	40,06
6	24-02-2015	201500431	0,5767	16	P-1554A EG	49,55
7	24-02-2015	201500422		14	P-1554A EG	49,24
8	19-05-2015	201501151		3	Esfera T-1574	24,51
9	03-06-2015	201501353	0,5822	5	P-1554A EG	31,77
10	04-06-2015	201501364		27	P-1554A EG	41,73
11	09-10-2015	201502566		1	Esfera T-1574	40,28
12	03-11-2015	201502810	0,5825	34	P-1554A EG	75,66

**Tabela A24:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1575 (butano).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
1	28-01-2015	201500193		5	Esfera T-1575	6,99
2	05-02-2015	201500271	0,5694	27	P-1554A EG	26,87
3	17-02-2015	201500383		3	Esfera T-1575	52,09
4	12-03-2015	201500594		27	P-1554A EG	58,46
5	13-03-2015	201500595	0,5808	27	P-1554A EG	61,72
6	16-03-2015	201500613		20	P-1554A EG	50,88
7	21-04-2015	201500922		1	Esfera T-1575	22,23
8	19-05-2015	201501184	0,5830	3	P-1554A EG	13,71
9	19-05-2015	201501190		5	Ilha 1	13,59

**Tabela A24:** Influência da odorização na concentração de enxofre total e de etil mercaptano – Esfera T-1575 (butano) (continuação).

Nº Ensaio	Data	Nº Amostra	MV kg/L	[Etil] mg/kg	Ponto de Amostragem	[S] mg/kg
10	29-05-2015	201501308		1	Esfera T-1575	26,05
11	04-06-2015	201501365		34	P-1554A EG	42,41
12	05-06-2015	201501378	0,5819	14	P-1554A EG	27,01
13	09-06-2015	201501394		27	P-1554A EG	31,79
14	11-06-2015	201501415		27	P-1554A EG	27,39
15	07-09-2015	201502198		3	Esfera T-1575	23,37
16	01-10-2015	201502490		41	P-1554A EG	49,96
17	02-10-2015	201502497	0,5822	42	P-1554A EG	52,05
18	05-10-2015	201502508		27	P-1554A EG	40,29
19	06-10-2015	201502528		34	P-1554A EG	49,71
20	19-10-2015	201502644		3	Esfera T-1575	35,81
21	05-11-2015	20152818		41	P-1554A EG	59,84
22	05-11-2015	201502823	0,5828	42	P-1554A EG	78,16
23	06-11-2015	201502840		42	P-1554A EG	62,93