



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Tecnologia em Desenvolvimento Regional**  
**Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira**



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

Uma pesquisa exploratória sobre:  
Quando em conformidade com a norma ANP 19/2015,  
o etanol combustível brasileiro é corrosivo?

Rafael Laurentino Ferreira de Sousa

**João Pessoa-PB**

**2018**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**  
**Uma pesquisa exploratória sobre:**  
**Quando em conformidade com a norma ANP 19/2015,**  
**o etanol combustível brasileiro é corrosivo?**

**RAFAEL LAURENTINO FERREIRA DE SOUSA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do grau de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientador (a): Dr.º Pablo Nogueira Teles  
Moreira

João Pessoa, PB

Catálogo na publicação Seção de Catalogação e Classificação

S697p Sousa, Rafael Laurentino F. de.

Uma pesquisa exploratória sobre: Quando em conformidade com a norma ANP 19/2015, o etanol combustível brasileiro é corrosivo? / Rafael Laurentino F. de Sousa. - João Pessoa, 2018.  
36 f. : il.

Orientação: Pablo Nogueira Teles Moreira.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Etanol combustível, corrosão, regulamentação ANP. I.  
Moreira, Pablo Nogueira Teles. II. Título.

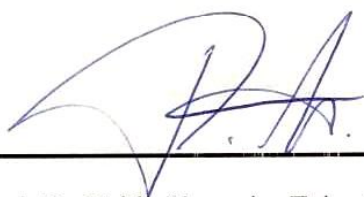
UFPB/BC

**RAFAEL LAURENTINO FERREIRA DE SOUSA**

**UMA PESQUISA EXPLORATÓRIA SOBRE: QUANDO EM  
CONFORMIDADE COM A NORMA ANP 19/2015, O ETANOL  
COMBUSTÍVEL BRASILEIRO É CORROSIVO?**

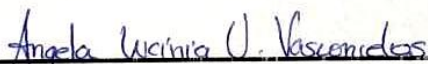
TCC aprovado em 05/11/18 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

**BANCA EXAMINADORA:**



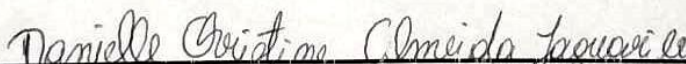
---

Prof. Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira - (UFPB – Orientador)



---

Prof.ª. Dr.ª. Angela Lucinia Urtiga Vasconcelos - (UFPB – Membro interno)



---

Prof.ª. Dr.ª. Danielle Christine Almeida Jaguaribe - (UFPB – Membro Interno)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus, minha esposa  
Emanuele e filha Sophia.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos professores do CTDR e da UFPB campus 1, que de todas as formas me ajudaram nesse caminho do conhecimento.

Agradeço ao Dr.º professor orientador Pablo Moreira.

## RESUMO

O etanol hidratado combustível (EHC) é hoje o principal concorrente da gasolina tipo C no Brasil, porém para poder consumir esse combustível o mesmo precisa estar dentro de parâmetros físicos e químicos legais cujas análises quantitativas e qualitativas vão dizer se o combustível está ou não apto para comercialização e consumo. Assim mesmo, quando em condições de combustão, questiona-se frequentemente se há possibilidade de corrosão do EHC nos motores ciclo Otto. A molécula de etanol é muito semelhante à da água, no que diz respeito à solubilidade, de forma que níveis de contaminação de metais inorgânicos no EHC podem lhe dar características corrosivas, a depender do potencial redutor resultante. Para tanto, a ANP, órgão do governo responsável por fiscalizar todos os combustíveis comercializados no Brasil, realiza rastreabilidade das análises de EHC por meio de um conjunto de vários laboratórios espalhados pelo território nacional, porém sem relaciona à corrosão. Logo, objetivou-se nesse trabalho realizar uma pesquisa exploratória procurando responder a indagação: se quando dentro dos limites de conformidade à norma ANP 19/2015, o EHC é corrosivo”. A metodologia da pesquisa exploratória baseou-se em informações técnicas e fundamentos encontrados em sites, blogs, revistas e periódicos científicos e principalmente normas ANP. Explorou-se quais componentes do EHC possuíam alguma capacidade corrosiva direta ou indireta para superfícies metálicas. Buscou-se explicar a norma que regulamenta os níveis máximos aceitos e como fazer uso dela. Também foi discutido o boletim de conformidade que é mensalmente realizado pela ANP. Com base nas informações técnicas fundamentadas da composição do EHC e das condições legais de sua comercialização, comprovou-se que quando em conformidade com a norma ANP19/2015, não se verifica possibilidade de corrosão desse combustível à superfícies metálicas.

**Palavras-chave:** Etanol combustível, corrosão, regulamentação ANP.

## ABSTRACT

Fuel ethanol (EHC) is today the main competitor of type C gasoline in Brazil, but to be able to consume this fuel, it needs to be within legal and physical parameters and quantitative and qualitative analyzes will say whether or not the fuel is fit for marketing and consumption. Likewise, when under combustion conditions, it is often questioned whether there is a possibility of EHC corrosion in Otto cycle engines. The ethanol molecule is very similar to water with respect to solubility so that levels of inorganic metal contamination in EHC can give corrosive characteristics depending on the resulting reducing potential. To this end, the ANP, the government body responsible for inspecting all fuels marketed in Brazil, carries out the traceability of the EHC analyzes through a set of several laboratories throughout the country, but not related to corrosion. Therefore, the purpose of this work was to carry out an exploratory research in order to answer the question: if within the limits of conformity to ANP 19/2015, EHC is corrosive. The methodology of exploratory research was based on technical information and foundations found in websites, blogs, journals and scientific journals and mainly ANP standards. It was explored which EHC components possessed some direct or indirect corrosive capacity for metal surfaces. It was sought to explain the norm that regulates the accepted maximum levels and how to make use of it. Also discussed was the compliance bulletin that is monthly carried out by the ANP. Based on the technical information based on the composition of the EHC and the legal conditions of its commercialization, it has been proven that when in accordance with ANP19 / 2015, there is no possibility of corrosion of this fuel to metallic surfaces.

**Keywords:** Ethanol fuel, corrosion, ANP regulation.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - Molécula de Etanol.....   | 14 |
| FIGURA 2 - Conversão de sacarose em etanol e CO <sub>2</sub> por <i>Saccharomices Cerevisiae</i> ..... | 15 |
| FIGURA 3 - Formação de etanol via hidratação do eteno.....   | 16 |
| FIGURA 4 - Cloreto .....   | 23 |
| FIGURA 5 -De não conformidade referência: julho, agosto e setembro de 2018.....                        | 31 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1 - Especificações do etanol hidratado combustível .....   | 18 |
| TABELA 2 - Instituições integrantes do PMQC.....  | 28 |
| TABELA 3 - Conformidade do etanol analisado dos estados que são atualmente monitorados pela ANP. Referência setembro de 2018.. .. | 29 |
| TABELA 4 - Divergência .....  | 30 |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....  | 12 |
| 1.1 OBJETIVO .....  | 13 |
| 1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....                                   | 13 |
| 1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....                            | 13 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TERORICA .....                                      | 13 |
| 2.1 MOLÉCULA DE ETANOL.....   | 14 |
| 2.2 NORMA ANP.....  | 16 |
| 2.3 ESPECIFICAÇÕES DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTIVEL .....            | 17 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 19 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                       | 20 |
| 4.1 ORIGEM DOS ÍONS NO ÁLCOOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL.....            | 20 |
| 4.2 PODER CORROSIVO E A COMPOSIÇÃO DE EHC.....                      | 24 |
| 4.3 PESQUISA EXPLORATÓRIA DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....               | 27 |
| 4.3.1 CONFORMIDADE DE CLORETO E SULFATO EM EHC.....                 | 27 |
| 4.3.2 CONFORMIDADE DE COBRE E FERRO EM EHC.....                     | 27 |
| 4.3.3 CONFORMIDADE DE SÓDIO EM EHC.....                             | 28 |
| 4.4 PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS COMBUSTIVEIS.....    | 28 |
| 4.5 O PAPEL DO CENTRO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS - CPT - DA ANP..... | 32 |
| 5 CONCLUSÃO .....   | 33 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                            | 33 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                   | 34 |

## 1. INTRODUÇÃO

O etanol hidratado combustível (EHC), usado em motores a combustão interna, é hoje o melhor substituto para a gasolina. O Brasil se tornou referência na produção desse importante biocombustível, na década de 70 houve um aumento significativo do preço do barril de petróleo, causando grande dificuldade de importação do petróleo pelo Brasil e outros países. Então o Brasil que já tinha em sua base agrícola grandes áreas produtoras de cana-de-açúcar, procurou desenvolver políticas que contribuíssem a favor da produção do etanol, pois a nossa história mostra que o Brasil cresceu junto com a cana-de-açúcar, planta essa que origina um mosto fermentativo rico em açúcares, que gera esse biocombustível tão importante. O Brasil tem uma consolidada matriz bioenergética que gera mais de 27 bilhões de litros de etanol hidratado e anidro anualmente e que abastece tanto as frotas internas como também participa de acordos comerciais de exportação com distribuição desse importante líquido energético.(ANP)

Atualmente o país dispõe a Agência Nacional do Petróleo, Gás Combustível e Biocombustíveis (ANP) como órgão governamental responsável pela fiscalização da comercialização do etanol em todo o território nacional, pois diferente da gasolina que é uma mistura de moléculas de grande cadeia carbônica com características apolares, o etanol tem na sua composição molecular um baixo teor de carbono de alta polaridade e solubilidade em qualquer proporção com a água. A ANP trabalha com várias normas técnicas que envolve a qualidade de combustíveis e biocombustíveis. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que é o foro nacional de normalização técnica. As normas brasileiras são de responsabilidade dos comitês brasileiros conhecidos como Organismos de Normalização Setorial (ABNT/ONS) e como Comissão de Estudo Especiais (ABNT/CEE), ambos formados por representantes de todos os setores envolvidos, desses comitês fazem parte: produtores, consumidores e neutros (universidades, laboratórios e outros); onde os documentos técnicos ABNT são elaborados em conforme as regras da diretiva ABNT.

No seu processo produtivo, o etanol pode passar por mais uma etapa de desidratação e dar origem a sua versão anidra que é hoje usada como aditivo na gasolina em proporção fixada atualmente em 27% (Casa Civil e Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior).

Ambas apresentações comerciais de etanol combustível são especificadas como sendo destinadas ao uso em motores do ciclo Otto e que possui como principal componente o etanol,

especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e de álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, produzido e/ou comercializado pelos agentes econômicos, conforme regulamentação da ANP.

O etanol hidratado combustível para ser comercializado precisa passar obrigatoriamente por um conjunto de análises físico-químicas para garantir a sua conformidade com as normas de comercialização. A conformidade aos parâmetros exigidos por lei permite ao combustível etílico uma composição com baixos teores de impurezas orgânicas e inorgânicas, sendo especificados seus teores máximos como contaminantes na RESOLUÇÃO ANP Nº19, de 15 de abril 2015. Um dos problemas associado a esses contaminantes é o caráter corrosivo, emprestado ao etanol quando o mesmo adquire ao contaminar-se com íons metálicos. Portanto, torna-se importante a investigação da corrosividade do EHC sobre superfícies sintéticas e metálicas, bem como estudar os métodos que são utilizados para identificar esses contaminantes.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

Realizar uma pesquisa exploratória sobre a problemática do tema “O etanol combustível brasileiro, quando em conformidade com norma ANP 19/2015, é corrosivo?”, no sentido de explorar as variáveis envolvidas e responder tal indagação.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- 01 – Realizar uma pesquisa exploratória, a partir de uma revisão bibliográfica sobre todas as substâncias orgânicas e inorgânicas envolvidas na conformidade normativa do combustível EHC;
- 02 – Realizar uma pesquisa exploratória para encontrar relações entre os componentes do EHC previstos em norma e o poder de corrosão em superfícies metálicas;
- 03 – Discutir tecnicamente em quais condições alguns componentes do EHC podem contribuir para a sua corrosividade;

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

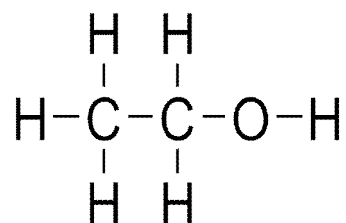
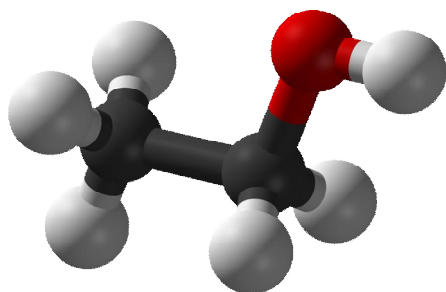
A revisão bibliográfica explorando a composição química do Etanol Hidratado Combustível com base nos conhecimentos técnicos sobre a molécula do etanol, a norma ANP e as especificações de conformidade.

## 2.1. MOLÉCULA DO ETANOL

Para o desenvolvimento do trabalho em análise, foi estudada a principal norma da ANP sobre a corrosividade do Etanol Hidratado Combustível. Foi visto que temos teores máximos de íons metálicos no EHC, esses íons em excesso acabam dando características corrosivas ao EHC refletidas no aumento da condutividade elétrica no meio e do potencial elétrico. Assim sendo, esses íons metálicos interagem trocando elétrons com as superfícies de contato e assim gerando anodos e catodos, onde esses íons na solução entram em contato com os metais, seja no armazenamento como na própria combustão interna do motor em ciclo Otto.

A molécula de etanol faz parte dos compostos orgânicos funcionais chamados álcoois, característica obtida justamente por ter na sua composição molecular um grupo funcional hidroxílico  $-OH$ , e sua classificação molecular é derivada dos alcanos. Trata-se de um substituinte do esqueleto carbônico da família de hidrocarbonetos, essa família tem uma variedade de álcoois, alguns com simplicidade na sua composição e outros mais complexos que são a base de algumas sínteses orgânicas.

Figura 1 – Molécula de Etanol



Fonte: ...Wikipédia

A sua nomenclatura vem da IUPAC, onde se começa a sua nomeação de cadeia pela função  $-OH$  presente na molécula, e esses alcanos podem ser classificados em álcoois primários, secundários e terciários.

O grupo funcional hidroxila modula fortemente as características físicas dos álcoois. Ele afeta sua estrutura molecular e faz com que os álcoois participem de ligações de hidrogênio. Como resultado os pontos de ebulição dos álcoois são maiores do que o esperado devido ao peso molecular e a solubilidade em água aumenta (K. PETER C. VOLLHARDT, NEIL E. SCHORE, 2004).

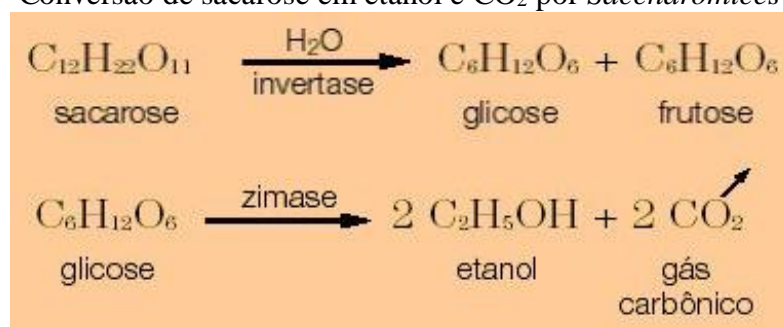
É interessante observar que a molécula do etanol se parece muito com a da água, ambas tem sua hibridação  $sp^3$  e ângulos de ligação aproximados, o que faz com que ambas transfiram assimetria e forte eletronegatividade ao oxigênio. A distribuição de cargas nos álcoois é muito semelhante no que ocorre com a água, por isso a molécula tem uma afinidade com água em qualquer proporção de diluição etanol/água (K. PETER C. VOLLHARDT, NEIL E. SCHORE, 2004).

É interessante notar que essa interação molecular do etanol com água, gera um ponto de ebulição maior dos que nos alcanos, devido justamente ao par de elétrons do oxigênio que se liga ao hidrogênio numa força molecular de forte atração, formando a hidroxila (K. PETER C. VOLLHARDT, NEIL E. SCHORE, 2004).

Outra característica que o etanol e água tem em comum é que são moléculas muito polar e assim solubilizam íons metálicos, diferente de outros alcanos como a gasolina que é composta por moléculas com longas cadeias carbônicas conferindo-lhe características apolares e não sendo ambiente suficientemente solúvel a íons metálicos. Outro ponto importante da molécula do etanol é que se não fosse essa forte interação molecular hidrogênio–oxigênio entre moléculas vizinhas, teríamos tanto a água como o etanol um gás à temperatura e pressão ambientes (K. PETER C. VOLLHARDT, NEIL E. SCHORE, 2004).

Na Figura 1, tem-se a quebra da sacarose pela enzima invertase que gera dois monossacarídeos, a molécula de sacarose resulta em 2 moléculas de etanol e 2 de gás  $CO_2$ . Pela digestão da *saccharomices cerevisiae* que em processo de anaerobiose o ideal e restrição de ar, conhecida como fermentação:

Figura 2 - Conversão de sacarose em etanol e  $CO_2$  por *Saccharomices Cerevisiae*

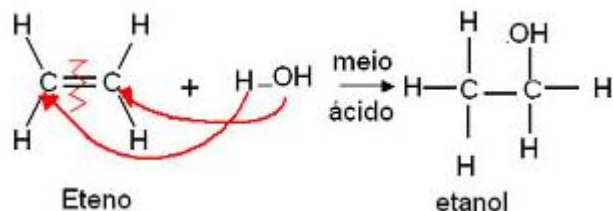


Fonte: <https://www.infoescola.com/reacoes-quimicas/obtencao-do-etanol-por-fermentacao-alcoolica/>

O  $CH_3CH_2OH$  também pode ser obtido de outras fontes, a exemplo da hidratação do eteno, porém a mais importante dela é a fonte que envolve o estudo proposto, que é o etanol obtido da destilação do mosto de caldo de cana-de-açúcar fermentado ou do melaço açucarado subproduto da produção do açúcar. A seguir uma representação mecanística da reação química da hidratação eteno em meio ácido, produzindo etanol:

A hidratação do eteno é a principal via adotada em alguns países do hemisfério norte, em que a produção de cana-de-açúcar não é economicamente viável para a produção de etanol.

Figura 03 – Formação de etanol via hidratação do eteno.



Fonte; <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/eteno.htm>

Hidratação do etileno (gás incolor obtido no aquecimento da hulha – tipo de carvão mineral), que consiste em uma síntese química entre as moléculas de água (H<sub>2</sub>O), às moléculas do etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), resultando no etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Esse método, controlado em laboratório, utiliza ácidos como catalizadores, como o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ou o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), que possibilitam que a reação aconteça. Esse método não é muito utilizado no Brasil, porém estima-se que 80% do etanol produzido nos Estados Unidos seja por hidratação de etileno (NOVA CANA, 2018).

## 2.2. NORMA ANP

A Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis tem a competência de regulamentar a produção e a comercialização do Etanol Anidro Combustível (EAC), do Etanol Hidratado Combustível (EHC), do Etanol Hidratado Combustível Premium (EHCP) e nacional ou importado, aditivado ou não. A norma utilizada pela ANP é a Resolução n°19 de 15 de abril de 2015. Essa resolução tem as disposições da lei 9,478 de 06 de agosto de 1977 e suas alterações n°239 de 9 de abril de 2015. Compete a ANP implementar a política nacional de suprimento além do petróleo e gás natural, o etanol que está dentro da norma de biocombustíveis, a ANP tem o compromisso junto aos consumidores de garantir com padronizações a qualidade do etanol comercializado e consumido em todo ciclo produtivo. A ANP especifica o etanol considerando a lei n° 11097 de 13 de janeiro de 2005 que define os biocombustíveis como combustíveis derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna, tendo papel importante na fiscalização de práticas fraudulentas.

Na norma tem-se um conjunto de informações como parte integrante desta resolução, que lhe da obrigação de controlar a qualidade a ser atendida, em todos os agentes econômicos



que comercializam o EHC no Brasil, onde fica proibido a comercialização do combustível que não atenda às especificações estabelecidas no regulamento técnico da resolução.

Para poder ser comercializado o EHC além de atender às especificações físico-químicas do produto, tem um conjunto de ações que devem ser seguidas para se evitar sanções de comercialização.

Os fornecedores de Etanol combustível, são os produtores com unidade fabril instalada no Brasil, cooperativas de produtores, empresas que comercializam o etanol, agentes de operação do etanol e importadores.

Sobre o certificado da qualidade, tem-se que o fornecedor de EHC tem a obrigação de garantir a qualidade do combustível a ser comercializado no Brasil, onde o mesmo tem que emitir o “Certificado da Qualidade” a cada batelada comercializada, onde os resultados dos ensaios deverão atender aos limites estabelecidos na especificação constante no regulamento técnico.

### 2.3. ESPECIFICAÇÕES DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL

A Resolução nº19/2015 possui, como parte integrante, o Regulamento Técnico ANP nº02/2015. E é nesse regulamento que estão definidos todos os parâmetros físico-químicos do EHC, bem como seus limites quantitativos. A seguir uma descrição de cada parâmetro do EHC:

Tabela 1 – Especificações do EHC

|   |
|---|
| ASPECTOS DO EHC E EHCP: tem que apresentar características visuais límpidas e isentos de impurezas, tanto orgânicas, quanto inorgânicas, semelhante às características visuais da água.   |
| COR: método visual semelhante a de aspectos visuais   |
| ACIDEZ TOTAL: máxima medida em miligramas de ácido acético mg/l, máximo de 30 mg/l. Método utilizado NBR 9866, NBR 16047 e ISO 17315  |
| CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MÁXIMA: 300 $\mu$ S/m. Método NBR 10547 e ISO 17308  |
| MASSA ESPECÍFICA A 20°C EM kg/m <sup>3</sup> . Para o EHC entre 805,2 a 811,2 kg/m <sup>3</sup> ; para o Etanol hidratado combustível Premium na faixa de 799,7 a 802,8 kg/m <sup>3</sup> . Métodos NBR 5992, NBR 15639 e D 4052. |
| TEOR ALCOÓLICO, MEDIDO EM % MASSA: para o EHC está entre 92,5 94,6 PARA o EHCP o 95,5/ 96,5   |
| POTENCIAL HIDROGENIÔNICO PH: tem que estar na faixa ente Ph 6 e Ph 8, onde adquire características levemente acidas e básicas com faixa de neutralidade. Métodos NBR 10891.   |
| TEOR DE ETANOL MÍNIMO NORMA ANP TEOR % VOLUME: de Etanol Hidratado combustível EHC 94,5 e caso chegue na especificação 96,3 % Volume pode ser comercializado como etanol hidratado combustível Premium ou EHCP.                   |

|  |
|--|
| NBR 16041 e D 5501.  |
| TEOR DE ÁGUA MÁXIMO % VOLUME: EHC 7,5 % e o EHCP 4,5%. Métodos NBR 15531, NBR 15888, E203 e E1064.         |
| TEOR DE METANOL MÁXIMO % VOLUME. Tanto o EHC e o EHCP o volume máximo de metanol é 0,5%. Método NBR 16041. |
| RESÍDUO DE EVAPORAÇÃO MÁXIMO EM mg/100mL: para ambos os hidratados é de 5mg/100mL. Método NBR 8644.        |
| TEOR DE HIDROCARBONETOS MÁXIMO EM % VOLUME: 3%. Método NBR 13993.  |
| TEOR DE CLORETO MÁXIMO EM mg/kg: 1mg/kg. Método NBR 10984, D7328 e D7319.                                  |
| TEOR DE SULFATO MÁXIMO EM mg/kg: 4mg/kg. Método NBR10894, D7328 e D7319.                                   |
| TEOR DE FERRO MÁXIMO EM mg/kg: 5mg/kg. Método NBR11331.  |
| TEOR DE SÓDIO MÁXIMO EM mg/kg: 2mg/kg. Método NBR10422.  |
| TEOR DE COBRE MÁXIMO EM mg/kg: OBS NÃO TEM PARA O EHC SO PARA O ANIDRO. Método NBR11331.                   |
| TEOR DE ENXOFRE MÁXIMO EM mg/kg: Anotar e ver no Método D5453, EN15485, EN15486 e EN15837.                 |

Por tanto, a conformidade do EHC ao atendimento do regulamento técnico produz a emissão do Certificado da Qualidade do combustível, deve atender às especificações do regulamento técnico da resolução. Para a certificação por parte do produtor, tem que ser realizada com amostras de fluxo contínuo e com intervalos de 12 horas, considerando o volume transferido entre dois instantes de amostragem.

O Certificado da Qualidade do etanol deverá ter as seguintes informações:

- a) Resultados dos ensaios das características físico-químicas; Indicação do método utilizado com os respectivos limites especificados no regulamento técnico da resolução;
- b) Informações de data e hora da amostragem realizada no tanque de origem e;
- c) Identificação da amostra testemunha devidamente lacrada;

Para os resultados de sulfato, ferro, cobre e enxofre, esses resultados têm que constar no certificado de qualidade da batelada analisada e ter a assinatura do responsável químico. Tal assinatura é obrigatória, mesmo que seja emitido eletronicamente, junto com especificação do laboratório que realizou as análises. O certificado só terá valor legal caso o laboratório esteja cadastrado e contemple todas as análises necessárias para certificação de qualidade. Para cada volume certificado o fornecedor deverá guardar duas amostras-testemunhas de um litro cada, em recipiente de vidro ou de polietileno de alta densidade com tampa apropriada, e essas amostras deverão se guardadas no mínimo durante 2 meses, com

lacre que assegure sua posterior análise caso seja necessário. O Certificado da Qualidade deverá ser arquivado no mínimo durante 12 meses, para que junto com o rastreamento das amostras-testemunhas, facilite o acesso as informações junto a ANP, para caso sejam necessárias fazer novas análises em laboratório próprio.

O fornecedor tem obrigação de inserir os dados dos certificados no site da ANP após 15 dias de comercializado o lote, a não conformidade do combustível deverá ser comunicada a ANP, e não poderá ser comercializado, pois o infrator estará sujeito as penalidades previstas em lei.

Sobre o regulamento técnico da ANP, temos como objetivo as normas aplicáveis de determinação das características do etanol, que deverão seguir às Normas Brasileiras (NBR), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), o Committee European de Standardization (CEN) ou da organization for Standardization (ISO). Onde a análise deverá seguir as normas ABNT NBR 5764, ASTM D4057 ou ASTM E300.

Caso o etanol combustível esteja acima das especificações de contaminantes inorgânicos, teremos um combustível com altas características corrosivas, devido ao teor de compostos inorgânicos que em forma dissociada libera íons, que mudam o potencial elétrico do combustível, gerando problemas nos materiais que entram em contato com esse combustível com caráter corrosivo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados na pesquisa exploratória divide-se nas seguintes fontes: Fontes obtidas junto com a biblioteca setorial do CTDR – UFPB, com livros de tecnologias e também de engenharia, com suprimentos de gestão e procurando atender a natureza de produção e também respeitando as normas técnicas de produção eficiente, mostrando que os grandes culpados da contaminação por íons metálicos são: os postos que trabalham com tanques oxidados, mostrando que a a contaminação do ferro causa depósitos na câmara de combustão, o cobre tem influência direta no aumento hidrogeniônico.

- a) Hoje a internet vem cada vez mais ocupando o espaço de obtenção da informação temos que aproveitar essas ferramentas para divulgação da informação. Foi observado o critério de escolha dos sites. Onde foi possível ver o fundamento de uso dos equipamentos.
- b) Revistas foram utilizadas como fonte secundaria de informação.

- c) Blogs científicos ajudaram na comparação das informações e sua importância no compartilhamento rápido das informações.
- d) Os livros acadêmicos foram utilizados como base para os fundamentos da química, que mostra junto com a física fenômenos de transferência de energia, os livros de química inorgânica mostraram os potenciais elétricos de cada metal.
- e) Artigos científicos de pesquisas foram de importância referencial para vermos o avanço das tecnologias sempre voltadas para o bem-estar da população, foi utilizado pesquisa em dissertações na área de matérias e engenharia.

Buscou-se sempre um equilíbrio entre o número de referências em cada fonte, considerando uns temas apropriados para atender aos objetivos específicos, a saber:

- a) ORIGEM DOS ÍONS NO ÁLCOOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL
- b) PORDER CORROSIVO E A COMPOSIÇÃO DO EHC
- c) PESQUISA EXPLORATÓRIA DOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE CONFORMIDADE
- d) PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS - PMQC.
- e) O PAPEL DO CENTRO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – CPT – DA ANP

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. ORIGEM DOS ÍONS NO ÁLCOOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL

Segundo Bruna R. A. Gaspar e colaboradores (Apud Goldemberg, J. Energy Policy 1996, 24, 127) “um dos maiores problemas da utilização do álcool hidratado como combustível, é o seu potencial corrosivo, que é favorecido devido a acidez livre, o oxigênio dissolvido e a presença de íons cloreto, sulfato e íons metálicos (Apud Goldemberg, J. Energy Policy 1996, 24, 127)”.

Os íons sulfato presentes no álcool combustível tem sua origem devido a utilização de ácido sulfúrico para o ajuste de pH, que no decorrer da sua produção é necessário para suprimir o crescimento de microrganismos indesejáveis. Esses íons em excesso diminuem a vida útil do motor do automóvel, devido à corrosão e sólidos em suspensão, gerados pelo mesmo (Bruna R. A. Gaspar e colaboradores, apud Lima, T.A.F.; Ferreira, H.B.P.; Barbeira, P.J.S. Br J Anal Chem 2011, 06, 296).

Segundo (TANAKA – 1981) “foi detectado que a porcentagem de água na mistura, estava relacionada com o aumento da degradação dos metais, e suas ligas metálicas, assim

como no valor do pH, acidez em ácido acético, **presença de cloreto, sulfato e íons metálicos (Fe, Cu, Zn e Pb) que aumentavam o poder corrosivo do combustível** (apud COSTA R. Santos).

Atualmente as refinarias apresentam um grande controle na contaminação por íons metálicos no álcool combustível, entretanto não se descarta a contaminação ocorrida na rede de distribuição, estocagem e transporte. Também a geração de íons pode ocorrer no sistema de combustão, onde depósitos de cobre são encontrados nas bombas de combustível pela corrosão do contato elétrico e rotor (RUSCO, 2005 apud COSTA R. Santos, 2012)”.

O efeito corrosivo do álcool combustível não se restringe aos motores bicombustíveis e há necessidade de uma investigação maior em setores de transporte e armazenamento, cujo controle é realizado por regras estabelecidas pelo Conselho Nacional de Álcool (CNAL). Também se deve avaliar a logística de distribuição do álcool combustível, que inclui basicamente modais viários e ferroviários, no qual o transporte destes combustíveis é efetuado em tanques de baixa capacidade que circulam por longa distância. Nestas condições, materiais metálicos são submetidos, durante longo tempo, à exposição em álcool etílico hidratado combustível, o que torna necessário do estabelecimento de normas rigorosas de fiscalização dos efeitos do meio corrosivo sobre o metal a fim de que não se tenha acidentes ambientais de grandes proporções (COSTA R. Santos, 2012).

Durante o processo de produção, surgem impurezas que vão dar as características corrosivas ao AEHC, tais como: água, ácido acético, aldeídos, ésteres e álcool superiores. Entretanto o **cloreto, com origem no caldo de cana** e que chega a alcançar na linha de distribuição valores na faixa de 1,2 – 7; 2,34 mg. L-1 (BIN, 1986 apud COSTA R. Santos, 2012) é um dos responsáveis pela característica corrosiva do EHC, e o elemento chave na corrosão localizada de equipamentos de aço inoxidável.

Principais componentes que influenciam na corrosividade do EHC: como foi verificado, **o álcool etílico puro não representa um meio corrosivo**, mas quando associado com impurezas oriundas do próprio processo, torna-se potencialmente ativo a produção de corrosão em metais e ligas. Algumas delas, como água, ácido acético e **cloretos são mais incisivos, pois suas presenças no etanol combustível hidratado são frequentes**.

A água é um componente importante quando se analisa a corrosividade do álcool etílico combustível. A sua presença é devida a formação de mistura azeotrópica com etanol a aproximadamente 95,6° GL. Portanto a formação de azeótropo determina as classes de álcool conhecidas como anidro ou absoluto, correspondendo a um concentrado de no mínimo 99% v/v e hidratado com 96% v/v, respectivamente. O custo elevado para desidratação do álcool combustível, devido à grande quantidade de



Vale ressaltar, que quando o ferro é encontrado em níveis superiores ao determinado pela ANP, observa-se a formação de depósitos no interior da câmara de combustão, diminuindo o tempo de vida útil dos motores (ANP, 2011).

A presença de alguns íons metálicos em álcool combustível, exceto no caso de aditivos, é geralmente indesejável, porque estes elementos podem causar corrosão nos motores, prejudicar a eficiência do combustível, devido a reações oxidativas de decomposição e gerar poluição ambiental. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos, para a determinação de metais traço em álcool combustível, tem recebido atenção crescente, pois este líquido orgânico é extensivamente usado (LESSI, P, e colaboradores, 1996 apud SILVA, Edson Luiz 2004).

Em adição, dentre os principais constituintes do etanol combustível, um largo número de metais e ânions inorgânicos podem ser encontrados. Estas espécies salinas são incorporadas nesta matriz, através de diferentes caminhos; seja durante a etapa de cultivo da cana de açúcar, através da absorção da planta pelo solo rico em substâncias inorgânicas; ou através dos processos decorrente da síntese do álcool, ou devido ao seu transporte e ou estocagem. Outra potente fonte de íons metálicos, capaz de alterar as características originais deste combustível, são os tanques de armazenamento, existentes nas refinarias e nos postos de abastecimento, que acabam por contaminar o produto, através de fenômenos de oxidação dos contêineres (Saczk, A. A. 2006, apud Pereira, F. C. 2016)

Para poder ser comercializado em suas mais diversas formas, o etanol passa por uma série de testes que verificam sua qualidade, permitindo que ele seja utilizado de forma saudável e segura. Esses pré-requisitos que o etanol precisa ter para ser comercializado, são chamados de especificações, que variam conforme a utilização de cada álcool. Cada produto possui um tipo próprio de especificação, regulada por alguma entidade da área de cada mercadoria (ANP).

A presença dos metais no álcool constitui um agravante; uma vez que estas espécies, não podem ser degradadas e nem destruídas, através da aplicação de qualquer sistema químico ou físico, até então conhecido.

Temos na parte do trabalho, em materiais e métodos todo o roteiro das normas ABNT, usadas pela a ANP de como identificar os parâmetros máximos permitido dos principais íons responsáveis pelo caráter corrosivo do etanol hidratado combustível, seguindo esses métodos se obtém os resultados, e com eles a certificação de comercialização do combustível.

Nos resultados e discussões temos o boletim de conformidade da ANP para o etanol hidratado combustível, dos meses de julho, agosto e setembro.

## 4.2. PODER CORROSIVO E A COMPOSIÇÃO DO EHC

Para a termodinâmica química, quanto maior a temperatura em um ambiente corrosivo, maior será a entropia molecular e conseqüentemente maior será sua taxa de corrosão.

...constitui um sistema aprótico e monofásico, onde a influência das impurezas tem uma grande representatividade na sua corrosividade, portanto estudos realizados devem levar em consideração, a exclusividade de mecanismos de dissolução anódica de metais e redução catódica para este sistema. Outros parâmetros terão que ser também levados em consideração, como o fenômeno de adsorção química dos componentes formados na superfície metálica, degradação das moléculas de solventes e parâmetros físico-químicos tais como, constante dielétrica, viscosidade e acidez. Quando se trata de sistema, em que o solvente orgânico é predominante, no caso do AEHC, a complexidade do fenômeno aumenta, não somente pelas diferentes interações elétricas, ligações entre o metal e o solvente, mas também pelas suas propriedades físicas, químicas diferenciadas, tais como momento dipolo, viscosidade dinâmica e natureza do próton que tem considerável influência no transporte de elétrons (COSTA R. Santos 2012).

A corrosão acontece de várias formas e como medir essa corrosão? Ela se faz através da perda ou aumento de massa do material, que está sofrendo a ação corrosiva. Dentro do processo corrosivo, temos a famosa pilha eletroquímica, com a sua movimentação iônica, temos o processo físico químico conhecida: como oxidação e redução dos materiais, temos oxidação tanto em meio orgânico como inorgânico, no caso da pesquisa temos a oxidação inorgânica eletroquímica que acontece: devido a interação de eletricidade e de transformação química, onde essa corrosão ocorre devido ao fluxo de elétrons dos íons em solução, no caso o etanol hidratado combustível, os íons em exercício acaba aumentando o potencial elétrico do EHC, deixando o combustível com caráter corrosivo acima do permitido pela norma ANP.

“O caráter corrosivo do álcool etílico carburante, parece estar relacionado com a presença de algumas impurezas, decorrente da própria fabricação, estocagem e distribuição” (Apud: Guidade).

Para podermos trabalhar com a química, seja ela em todos os ramos acadêmicos, temos que entender um pouco as suas grandezas.

Segundo Masterton e colaboradores a química está baseada em conceitos que exigem a medida de grandezas, como comprimento, volume, massa e temperatura. Observando a Lei da composição constante, ela nos diz que um composto sempre conta com os mesmos elementos



nas mesmas proporções, outra lei importante é a de Dalton lei das proporções múltiplas, onde dois elementos distintos podem formar mais de um composto, onde ele formulou, que as massas de um elemento que se combinam com uma massa fixa de um segundo elemento, o fazem segundo uma razão de números inteiros.

Para podermos entender como se comporta os íons metálicos, temos que observar a sua definição.

Segundo (ATKINS E JONES) “Os Metais são compostos inorgânicos, com uma grande quantidade de cátions mantidos por atração de seus elétrons”.

Um condutor metálico, é uma substância em estado sólido com uma condutividade elétrica que diminui com o aumento da temperatura; um semicondutor, é uma substância com condutividade elétrica que aumenta com o aumento da temperatura (SHRIVER E ATKINS e COLABORADORES).

Segundo (SHRIVER E ATKINS e COLABORADORES) a condutividade elétrica tem papel importante nos estudos de corrosão, pois alguns óxidos de metais são semicondutores, está relacionado aos elétrons ligantes do oxigênio, onde esses elétrons que deveriam estar nos orbitais do  $O^{2-}$  gerando no óxido uma banda de condução, que vai interagir com os orbitais do metal e essa condutividade é gerada.

O ganho de elétrons é chamado de redução e sua perda é denominada oxidação; o processo conjunto é chamado de reação de oxirredução. A espécie que fornece elétrons é o agente redutor e a espécie que remove elétrons é o agente oxidante. A transferência de elétrons é frequentemente acompanhada pela transferência de átomos e algumas vezes é difícil acompanhar de onde vem ou para onde vão os elétrons. Deste modo, é mais seguro, e mais simples, analisar as reações de oxirredução de acordo com um conjunto de regras formais expressas em termos dos números de oxidação e não pensar em termos de uma transferência real de elétrons. Assim a oxidação corresponde a um aumento do número de oxidação de um elemento e a redução corresponde a um decréscimo. Uma reação de oxidação é uma reação química na qual há mudança do número de oxidação de no mínimo um dos elementos envolvidos (SHRIVER E ATKINS e COLABORADORES).

A energia de Gibbs diz, que a atomização e a ionização de um metal e a entalpia de hidratação dos seus íons, todos contribuem para o valor do potencial padrão, onde teremos fatores que contribuem para a geração do potencial padrão  $E^\circ$ , todo metal tem seu potencial eletronegativo e gera uma escala de metais que vai aumentando esse potencial ou reduzindo, então temos a explicação, onde um potencial padrão negativo vai ter um par de elétrons em espécie reduzida sendo um grande agente redutor para íons  $H^+$  em solução (SHRIVER E

ATKINS e COLABORADORES). Temos então os potenciais de alguns íons metálicos encontrados no etanol combustível que é: Cloro,  $E^\circ = +1,36V$  e; Ferro,  $E^\circ = +0,77$ .

Os metais têm sido usados como materiais por mais de 10 mil anos. Eles são comumente usados como ligas, uma mistura de metais formada na fusão e, no caso dos aços, contem também carbono. O aço é uma liga ferrosa, significando que ele se baseia no ferro e com frequência inclui outros metais do grupo d que conferem resistência e evitam a corrosão. As ligas não ferrosas baseiam-se em outros metais, como é o caso do latão e do bronze, que são a base do cobre. (ATKINS E JONES).

Segundo (ATKINS E JONES) os metais conduzem eletricidade, porque os elétrons podem responder a uma diferença de potencial aplicada e movem-se além dos cátions estacionários.

Segundo RUSSELL, num sólido iônico os cátions e ânions, ocupam os pontos do espaço reticular. Como a ligação iônica é forte é difícil distorcer o retículo, os sólidos iônicos são duros, porém quebradiços, característica conhecida como clivagem.

Os elétrons livres num metal são responsáveis por suas características de condutividades elétrica e térmica. Quando elétrons são adicionados numa extremidade de um pedaço de metal, outros elétrons são simultaneamente retirados de outra extremidade. Esta passagem de elétrons é denominada condução metálica. Por outro lado, quando calor é adicionado a uma extremidade de um pedaço de metal, o resultado é um aumento na energia cinética média, tanto dos íons, que vibram mais intensamente, como dos elétrons, que conseqüentemente se movem mais rapidamente através do metal (RUSSEL).

Como os elementos químicos tendem sempre à estabilidade eletrônica, procurando ser sempre semelhante aos dos gases nobres, as transformações acontecem porque ambos os reagentes passam a ter essas características, devido a essa transferência de elétrons da camada mais externa, assim transferências dos elétrons de valência são a razão da atração eletrostática da ligação iônica (Vollhardt).

#### 4.3. PESQUISA EXPLORATÓRIA DOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE CONFORMIDADE

##### 4.3.1. CONFORMIDADE DE CLORETO E SULFATO EM EHC

Utiliza-se a NBR 10894 – Esta norma descreve o método de determinação da concentração em etanol combustível, por injeção direta em cromatógrafo de íons com detector de condutividade. Esta norma se aplica ao etanol anidro e hidratado de todos os tipos, com presença de até 3% v/v de hidrocarbonetos.

Nesse quesito, também são utilizados os métodos:

- a) ASTM D7328 - Standard Test Method for Determination of Existent and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection e;
- b) ASTM D7319 Standard Test Method for Determination of Existent and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography, ambos baseados também na cromatografia iônica.

A ABNT NBR 10894 foi elaborada pelo organismo de normalização setorial de petróleo (ABNT/NOS-34), pela comissão de estudo de etanol de combustível (CE-34:007.01). O projeto circulou em consulta nacional conforme edital n °06, de 06.06.2012.

Resumidamente a norma é um método analítico que consiste em injeção direta de amostra de etanol anidro e/ou hidratado, em um cromatógrafo de íons com detecção direta por condutividade, em condições operacionais estabelecida pelo fabricante. Nesse método temos que considerar as interferências de retenção de outras substâncias semelhantes aos íons sulfato e cloreto.

#### 4.3.2. CONFORMIDADE DE COBRE E FERRO EM EHC

São executadas através da NBR 11331 - Método da espectrofotometria de absorção atômica, calculada pela absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons dos metais.

Determinação da concentração de ferro e cobre - método da espectrofotometria de absorção atômica. Esta Norma especifica o método da espectrofotometria de absorção atômica, para determinação da concentração de ferro e cobre em álcool etílico.

#### 4.3.3. CONFORMIDADE DE SÓDIO EM EHC

A determinação da concentração de sódio é normatizada pela NBR 10422 – método da fotometria de chama. nesse cálculo, submete-se a amostra à chama, conhecendo o teor de sódio pela análise da radiação emitida

Esta norma especifica o método da fotometria de chama para determinação da concentração de sódio em etanol combustível.

#### 4.4. PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS -PMQC.

Os resultados obtidos com análises de conformidade dos componentes do EHC são divulgados no boletim mensal de análises realizadas pela ANP, com base no Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis -PMQC.

Tabela 2 Instituições integrantes do PMQC:

| PMQC<br>Instituições, por UF, e respectivos quantitativos<br>anuais de amostras |               |          |                            |                                 |                                      |
|---|---------------|----------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Instituição   | UF monitorada | Contrato | Data de início do contrato | Nº de postos revendedores na UF | Número de amostras previstas por ano |
| Universidade Federal de Pernambuco - UFPE/FADE                                  | AL            | 1.028/16 | 14/10/2016                 | 563                             | 2.232                                |
|   | SE            |          |                            | 294                             | 1.152                                |
|   | PE            |          |                            | 1.450                           | 7.164                                |
| Universidade Federal do Pará - UFPA   | AP            | 1.018/16 | 11/07/2016                 | 125                             | 576                                  |
|   | PA            |          |                            | 1.113                           | 4.608                                |
| Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação - IBTR                           | BA            | 1.026/16 | 01/08/2016                 | 2.780                           | 6.480                                |
| Universidade Federal do Ceará - UFC/ASTEF                                       | CE            | 1.027/16 | 01/08/2016                 | 1.543                           | 6.660                                |
| Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) – ANP                         | DF            | -        | -                          | 315                             | 708                                  |
|   | TO            |          |                            | 420                             | 264                                  |
| Universidade Federal de Goiás - UFG/Funape                                      | GO            | 1.030/13 | 23/07/2016                 | 1.657                           | 10.530                               |
| Universidade Federal do Maranhão - UFMA   | MA            | 1.029/16 | 26/09/2016                 | 1.387                           | 3.060                                |
| Serviço Nacional da Indústria - SENAI/CETEC                                     | MG            | 1.038/16 | 05/09/2016                 | 4.501                           | 14.436                               |
| Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN/FUNPEC                       | PB            | 1.022/16 | 01/08/2016                 | 767                             | 2.628                                |
|   | RN            |          |                            | 579                             | 3.168                                |
| Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/FUJB                              | RJ            | 1.039/16 | 17/10/2016                 | 2.115                           | 8.928                                |
|   | ES            |          |                            | 672                             | 3.348                                |
| Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - IPT-SP                       | SP            | 1.020/13 | 09/11/2015                 | 9.082                           | 8.100                                |
| Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP                  | SP            | 1.069/16 | 12/12/2016                 | 9.082                           | 8.564                                |
|   | MS            | 1.069/16 | 12/12/2016                 | 968                             | 2.160                                |
| Universidade Regional de Blumenau - FURB  | SC            | 1.071/16 | 01/04/2017                 | 2.047                           | 7.560                                |
|   | PR            | 1.071/16 | 01/04/2017                 | 2.820                           | 7.812                                |
| Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS                               | RS            | 1.040/16 | 01/10/2017                 | 3.155                           | 8.424                                |

|              |  |  |  |        |         |
|--------------|--|--|--|--------|---------|
| <b>TOTAL</b> |  |  |  | 29.271 | 118.562 |
|--------------|--|--|--|--------|---------|

Fonte: SBQ/ANP e SIMP/ANP.

Essas instituições são responsáveis pela coleta, transporte e análises físico-químicas de amostra de etanol, para verificar se atendem as especificações estabelecidas em Resoluções da ANP.

O Boletim apresenta a síntese dos dados do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis – PMQC, obtidos pela coleta e análise da amostra de etanol, retratando o percentual de conformidade observado, no mês de setembro de 2018.

O Índice de Conformidade (%IC) ressaltado nas análises é definido como a relação percentual, no período considerado, entre o número total de amostras conformes e o número total de amostras coletadas, medida que pode ser tomada por combustível, período e bloco de monitoramento.

Tabela 3 - Conformidade do etanol analisado dos estados que são atualmente monitorados pela ANP. Referência setembro de 2018.

|             |             |
|-------------|-------------|
| AL – 100,0% | PB – 100,0% |
| BA – 98,1%  | PE – 94,7%  |
| CE – 94,9%  | PR – 86,7%  |
| DF – 98,0%  | RJ – 97,9%  |
| ES – 87,9%  | RN – 100,0% |
| GO – 99,7%  | RS – 97,6%  |
| MA – 87,5%  | SC – 99,0%  |
| MG – 99,3%  | SE – 100,0% |
| MS – 100,0% | SP – 99,0%  |
| PA – 100,0% |             |

Fonte: SBQ/ANP – Mês referência: setembro de 2018.

As licitações para o PMQC são realizadas na modalidade concorrência, do tipo técnica e preço, nos termos da Lei 8.666/93. A participação é, portanto, a mais ampla possível, franqueada a qualquer instituição de ensino e pesquisa que atenda aos critérios constantes do

editais. O instrumento convocatório é publicado na imprensa oficial e na página da ANP na internet.

Não é necessário que o laboratório seja previamente cadastrado na ANP. No entanto, todos os requisitos de qualificação devem estar atendidos no momento da habilitação, que, durante a sessão de licitação, ocorre antes da apresentação da proposta comercial e tem caráter eliminatório.

Tabela 4- Dados de análises de conformidade do EHC em 19 estados e distrito federal.

| UF    | num_etanol_coletados | num_etanol_conforme | num_etanol não conforme |
|-------|----------------------|---------------------|-------------------------|
| AL    | 42                   | 42                  | 0                       |
| BA    | 104                  | 102                 | 2                       |
| CE    | 98                   | 93                  | 5                       |
| DF    | 51                   | 50                  | 1                       |
| ES    | 33                   | 29                  | 4                       |
| GO    | 319                  | 318                 | 1                       |
| MA    | 16                   | 14                  | 2                       |
| MG    | 285                  | 283                 | 2                       |
| MS    | 47                   | 47                  | 0                       |
| PA    | 34                   | 34                  | 0                       |
| PB    | 40                   | 40                  | 0                       |
| PE    | 132                  | 125                 | 7                       |
| PR    | 166                  | 144                 | 22                      |
| RJ    | 190                  | 186                 | 4                       |
| RN    | 51                   | 51                  | 0                       |
| RS    | 84                   | 82                  | 2                       |
| SC    | 103                  | 102                 | 1                       |
| SE    | 13                   | 13                  | 0                       |
| SP    | 500                  | 495                 | 5                       |
| TOTAL | 2308                 | 2250                | 58                      |

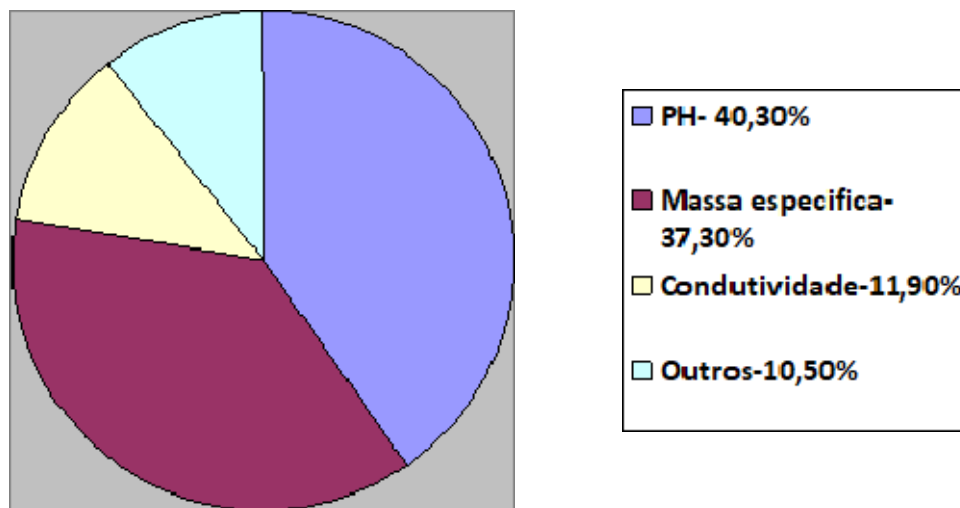
Fonte: SBQ/ANP – Mês referência: setembro de 2018.

Quando por meio das análises, é constatada alguma divergência entre os valores observados e os especificados para determinado parâmetro físico-químico monitorado, tal divergência é considerada uma não conformidade. As principais características analisadas para cada combustível são destacadas a seguir:

Das amostras analisadas de etanol nos estados que são fiscalizadas no mês de setembro, 58 não alcançaram a conformidade. Os principais ensaios que acusaram não conformidades foram os de pH, Massa Específica a 20°C e Condutividade Elétrica correspondendo a 40.3%, 37.3% e 11,9% do total de não conformidades, respectivamente. Na categoria "Outros", foram agrupadas não conformidades de Aspecto, Material não Volátil,

Cor e Teor de Hidrocarbonetos (Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis- ANP-PMQC-15/10/2010):

Figura 5 – Parâmetros de não conformidade.



Fonte: SBQ/ANP – Mês referência: setembro de 2018.

Na Paraíba, 31 amostras foram analisadas e com 31 conformidade 100,0% em julho de 2018, conforme a seguir:

- I. 54 amostras com 53 conformidade 98,1% em agosto de 2018;
- II. 40 amostras com 40 conformidade 100% em setembro de 2018;

A reprovação no mês de agosto foi devido ao pH e sua condutividade. A sistemática de funcionamento do PMQC é estruturada em torno das seguintes etapas principais:

- Coleta diária, pelas instituições contratadas, de amostras de combustíveis em postos revendedores sorteados aleatoriamente;
- Análise das amostras em laboratório, frente às especificações definidas nas Resoluções da ANP, e sob os métodos estabelecidos no contrato;
- Encaminhamento dos resultados das análises à ANP, por meio da utilização de um sistema LIMS3 (Laboratory Information Management System), para a avaliação e consolidação dos dados gerais da qualidade dos combustíveis no País;
- Ampla divulgação dos resultados consolidados, por meio do presente Boletim de Monitoramento e comunicação das não conformidades ao setor de fiscalização da Agência.

O universo de postos revendedores de cada estado é dividido em regiões com um número semelhante de postos. Os postos revendedores são selecionados com base em sorteios aleatórios, procedimento que visa assegurar a precisão e confiabilidade da estimativa de conformidade obtida.

#### 4.5. O PAPEL DO CENTRO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – CPT – DA ANP

- Executar atividades de acompanhamento das especificações técnicas de produtos;
- Gerenciar e executar o Programa de Monitoramento de Lubrificantes – PML4 em todo o território nacional;
- Receber e analisar amostras oriundas de ações fiscais realizadas em todo o país;
- Analisar petróleos;
- Registrar produtos (Lubrificantes e aditivos);
- Realizar pesquisas.



## 5. CONCLUSÃO

Por conclusão, tem-se que o etanol hidratado combustível, quando em conformidade com a norma ANP 19/2015, não é tecnicamente considerado corrosivo.

A partir dos resultados da pesquisa exploratória realizada, todo EHC que se encontra reprovado nas suas análises de conformidade, tem suas características físico-químicas alteradas, devido à presença de contaminantes orgânicos e, principalmente, contaminantes inorgânicos.

Os estudos mostram que as não-conformidades que caracterizam corrosividade estão associadas à presença de íons metálicos, que mudam seu potencial oxi-redutivo quando em contato com superfícies metálicas e sob condições de explosão fechada. A presença de metais, em teores críticos, altera a condutividade elétrica facilitando as trocas eletrônicas entre redutores e oxidantes.

A ANP tem um papel muito importante no controle das não-conformidades, pois é através de sua atuação que se tem a segurança de adquirir etanol combustível com qualidade e dentro de especificações não corrosivas ao motor dos veículos.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar junto a Universidade Federal da Paraíba e com o Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional as condições necessárias para concorrer a uma licitação de fiscalização do etanol no estado da Paraíba.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MASTERTON, William L., 1927- *Princípios de química*/ William L. Masterton, Emil J. Slowinski, Conrad L. Stanitiski; traduzido por Jossyl de Souza Peixoto. Reimpressão- Rio de Janeiro: LTC, 2009 698p.

ATKINS, Peter - *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente* / Peter Atkins, Loretta Jones; tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. - 5° ed. - Porto Alegre: Bookman, 2012. Pág. 205-206.

RUSSEL, John Blair, 1929- *Química geral* / tradução e revisão técnica Marcia Guekezian. Et.al 2°ed- São Paulo: Pearson Markron Books, 1994 volume 1. Reimpresso em 2008. Pg 438

VOLLHARDT, K. Peter C. - *Química orgânica: estrutura e função* / K. Peter C. Vollhardt e Neil E. Schore; tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Et. al. - 4° ed. - Porto Alegre: Bookman, 2004. Pg 37 - 261 - 265

SKOOG, Douglas A., - *Fundamentos de química analítica* / Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch; tradução Marco Grassi; revisão técnica Celio Pasquini. 8° ed. - São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SHRIVER E ATKINS e COLABORADORES, *Química inorgânica*, PG124-129-163-165-166- 167- 168, edBookman 4° edição.

BRUNA R. A. Gaspar (TM)1\*, Daniella C. Baptista (TM)1, Heitor B. P. Ferreira (PQ)1. *Determinação de íons sulfato em álcool combustível hidratado por turbidimetria* 1 IFRJ, Instituto Federal do Rio de Janeiro, Campus Nilópolis, Rio de Janeiro, Brasil. [\\*brunargaspar@gmail.com](mailto:brunargaspar@gmail.com) disponível em <http://www.eventoexpress.com.br/cd-36rasbq/resumos/T0688-1.pdf> 25/09/2018

COSTA, Rytney Santos. *Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível*.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, Campinas, 2012. Disponível em [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/265275/1/Costa\\_RytneySantos\\_D.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/265275/1/Costa_RytneySantos_D.pdf) 26/09/2018.

FEROLD, Michael, e colaboradores, *Gestão e Controle de Qualidade da Produção de Bioetanol*, revista Monografias Ambientais - REMOA v.14, n.3, mai-ago. 2014, p.3377-3387 Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria e-ISSN 2236 1308 - DOI:10.5902/2236130813419, 2014. Disponível em <https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/download/13419/pdf>

GUIDADE, A. *Corrosão de vários materiais metálicos em álcool etílico hidratado combustível e sua inibição a 25°*. Dissertação. (Dissertação em engenharia da energia, metalúrgica e materiais) - PPGEEMM pg 2. 1984.

ZEIDLER, A. Beraldh Fernanda. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS- INSTITUTO DE BIOLOGIA. *Engenharia Metabólica de leveduras*

*industriais(Saccharomyces cerevisiae) para Produção de Glicerol.* Campinas 2010. Disponível em [file:///C:/Users/rafae/Downloads/Zeidler\\_AneFernandaBeraldi\\_M.pdf](file:///C:/Users/rafae/Downloads/Zeidler_AneFernandaBeraldi_M.pdf)

ODDONE Décio e colaboradores, SUPERINTENDÊNCIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E QUALIDADE DE PRODUTOS – SBQ, 15/10/2018 | Publicação mensal – Circulação interna e externa, Ano 16 – Setembro de 2018; *Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis*, ANP. Disponível em [http://www.anp.gov.br/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ\\_COMBUSTIVEIS\\_092018.pdf](http://www.anp.gov.br/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_092018.pdf)

SILVA, Edson Luiz, *Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de metais traço em água e em álcool combustível por fi-faas, com spe usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1-imidazolil) propil.* Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química Analítica na Universidade Federal de Santa Catarina. 2004. Disponível em 21/09/2018 <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86823/204060.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

SQP- SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE DE PRODUTOS *.Boletim Mensal Monitoramento da Qualidade dos combustíveis Automotivos Brasileiros.* Agosto 2018. <https://slideplayer.com.br/slide/1223299/>

PEREIRA, F. C.; \* LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O. *Uma Breve Revisão sobre alguns Aspectos do Álcool Combustível Veicular e a Análise Quantitativa de Espécies Químicas Presentes nesta Matriz Energética.* Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (5), 1702-1720. Data de publicação na Web: 9 de outubro de 2016 <http://rvq.s bq.org.br> disponível em <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v8n5a25.pdf> 27/09/2018.

CONTROLE DE QUALIDADE: *especificações do etanol.* © 2013 - 2018 - novaCana.com <https://www.novacana.com/etanol/control-qualidade/> 15/09/2018.

ANP- Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. *Biocombustíveis.*2018. <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol> 18/09/2018

FAPESP. *Proálcool: uma das maiores realizações do Brasil baseadas em ciência e tecnologia.* Dezembro de 2016. <http://agencia.fapesp.br/proalcool-uma-das-maiores-realizacoes-do-brasil-baseadas-em-ciencia-e-tecnologia/24432/> 19/09/2018

ANP- *Manual de biocombustíveis.* 2018 [http://www.anp.gov.br/images/biocombustiveis/Etanol/Manual\\_do\\_usuario\\_para\\_emissao\\_do\\_Certificado\\_da\\_Qualidade.pdf](http://www.anp.gov.br/images/biocombustiveis/Etanol/Manual_do_usuario_para_emissao_do_Certificado_da_Qualidade.pdf) 21/09/2018

FOGAÇA Jennifer Rocha Vargas. *Eteno.* 2018 Rede Omnia <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/eteno>

SILVA. André Luís Silva. *Obtenção do Etanol por Fermentação Alcoólica.* 2018 <https://www.infoescola.com/reacoes-quimicas/obtencao-do-etanol-por-fermentacao-alcoolica/> 25/09/2018

BARROS. Talita Delgrossi. *Alcoolquímica*. EMBRAPA  
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn102wx5eo0sawqe333t7wt4.html> 23/09/2018

GOVERNO DO BRASIL.  
<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo> 16/09/2018

NOVA CANA. *Processos de fabricação do etanol*, NOVA CANA. 2018  
<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao>  
29/09/2018

ANP. *Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis*. Outubro de 2018, 14h26  
<http://www.anp.gov.br/qualidade-produtos/158-programas-de-monitoramento/1864-pmqc>  
15/10/2018

NBR 10894, *Teor de cloreto quanto o de sulfato*. 2015.  
<https://www.gedweb.com.br/visualizador-previewer/Viewer.asp?token={94484FF0-E040-456F-A62B-F1863AED92B8}&sid=45309484&cgc=24.098.477/0006-24&email=rafaellaurentinofs@gmail.com&ns=4452>. 30/09/2018

NBR 11331. *As medidas em relação ao cobre e ao ferro*. 2015  
<https://www.gedweb.com.br/visualizador-lite/Viewer.asp?ns=4615&data=20070827&token={94484FF0-E040-456F-A62B-F1863AED92B8}&i=True&pdf=True&s=True&u=True&lim=0&sid=45309484&cnpj=24.098.477/0006-24&email=&tracking=rafaellaurentinofs@gmail.com> 02/10/2018

NBR 10422. *determinação da concentração de sódio*. 2015  
<https://www.gedweb.com.br/visualizador-previewer/Viewer.asp?token={BFBF675D-2B50-496E-9D2B-B2FD8E1D05EE}&sid=399203589&cgc=24.098.477/0006-24&email=rafaellaurentinofs@gmail.com&ns=4197> 04/10/2018