

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MAR

GUSTAVO COSTA FORATO

**DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NO ETANOL
COMBUSTÍVEL**

SANTOS-SP

2021

Gustavo Costa Forato

**DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NO ETANOL
COMBUSTÍVEL**

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências do Mar, Universidade Federal de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel interdisciplinar em ciências e tecnologia do mar.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio L. Barbosa



SANTOS

2021

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F692d Forato, Gustavo.
DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NO
ETANOL COMBUSTÍVEL. / Gustavo Forato; Orientador
Lúcio Barbosa; Coorientador . -- Santos, 2021.
26 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciências e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2021.

1. Biocombustível. 2. Adulterantes. 3. Energia
sustentável.. I. Barbosa, Lúcio, Orient. II. Título.

CDD 551.46

Gostaria de agradecer a Deus por essa realização.
Dedico o trabalho aos meus familiares, colegas e professores.
Agradeço a orientação do professor Lúcio e ao LabPetro pela infraestrutura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Etanol hidratado entre 2010 e 2019.....	09
Figura 2 - Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Glicério 2” entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%).....	15
Figura 3 - Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Alvorada” entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%).....	15
Figura 4 - Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Canal 6” entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%).....	16
Figura 5 - Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Glicério 02/10” entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%).....	17
Figura 6 - Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Posto 02- São Carlos” entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%).....	17
Figura 7 - Curva experimental de sobreposição dos combustíveis das figuras 2,3,4,5 e 6 entre a massa específica (g/cm ³) e a água (%)......	18
Figura 8 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol alvorada”.....	19
Figura 9 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Canal 06”.....	19
Figura 10 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Glicério 2”.....	20
Figura 11 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Glicério 02/10”.....	20

Figura 12 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol posto 02 – São Carlos”	21
Figura 13 - Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Shell Select”	21
Figura 14 - Correlação e sobreposição entre o pH e a água (%) para os combustíveis das figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amostras coletadas e não conformes de etanol hidratado, entre 2010 e 2019.....10

.

Tabela 2 - Tipos de não conformidade no etanol hidratado, entre 2010 e 2019.....10

Tabela 3 - Tabela exibindo os valores obtidos para massa específica e massa teórica.....13

DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERANTES NO ETANOL COMBUSTÍVEL.

Resumo

Com produção na escala de bilhões de litros por ano no país, vem sendo cada vez maior o crescimento do etanol, a ponto de ultrapassar as vendas de gasolina A no Brasil. O preço mais acessível ao consumidor também é outro ponto importante para essa relação. Assim, as fraudes e adulteração são um problema constante na vida do consumidor brasileiro, sendo lesado com combustível de má qualidade, adulterados com componentes que podem prejudicar os motores de seus veículos, como a adulteração com água, fazendo o combustível não sofrer alteração visual, porém alterando o desempenho dos motores. Neste trabalho, o pH e a massa específica de amostras coletadas de etanol foram determinados em laboratório, por meio de soluções preparadas com porcentagens de água e etanol. Os resultados do trabalho mostraram que a partir de uma adulteração com 5% de água, todas as amostras de combustível etanol se enquadraram como não-conformes em relação a massa específica. As adulterações não implicam na não-conformidade de pH, em todos os níveis de adulteração o pH das amostras se enquadraram dentro dos limites da Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis.

Palavras-chave: Biocombustível, adulterantes, energia sustentável.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2. Objetivo.....	12
3. Materiais e Métodos.....	12
4. Resultados e discussões.....	15
5. Conclusão.....	24
6. Referências Bibliográficas.....	25

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por energia sustentável no mundo, o biocombustível Etanol é um dos mais procurados por consumidores (BUENO, 2011). O Brasil possui uma posição de destaque entre os países com maior produção no mundo, sendo o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab, 2020).

A produção do etanol combustível é relacionada com essa colheita, de modo que o etanol é produzido, principalmente, com a fermentação do caldo da cana-de-açúcar extraído. Porém pode ser produzido através de milho, batata e beterraba (Conab, 2020). Assim, tem-se duas classificações para o etanol produzido: Anidro e Hidratado.

O Etanol anidro combustível (EAC) é composto por principalmente, um teor alcoólico mínimo de 99,3% em relação a massa. Apresenta um teor de etanol de no mínimo 98,0% em relação ao volume e seu teor de água máximo de 0,7%. Sua massa específica em 20°C é de 791,5 kg/m³. O teor máximo de metanol é de 0,5% por volume segundo a Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP, 2015).

O etanol hidratado (EHC) possui teor alcoólico entre 92,5% e 94,6% em massa. Apresenta teor de etanol mínimo de 94,5%, em relação ao volume. Teor de água máximo de 7,5% em relação ao volume. Massa específica a 20°C de 805,2 a 811,2 kg/m³, teor máximo de metanol de 0,5% por volume e pH de 6,0 a 8,0 (ANP, 2015).

O etanol hidratado pode ser classificado como etanol hidratado *premium* (EHCP) quando o composto apresenta uma massa específica a 20°C entre 799,7 a 802,8 kg/m³. Teor alcoólico de 95,5 a 96,5% em relação a massa. Teor de etanol mínimo de 96,3% em relação ao volume. Teor de água máxima de 4,5 % em relação a massa e pH de 6,0 a 8,0 (ANP, 2015).

Assim, o Etanol anidro combustível é utilizado como mistura com a gasolina A (gasolina sem etanol), para a formação da gasolina C (gasolina com etanol), vendida nos postos em todo o território nacional.

O Etanol hidratado combustível é usado diretamente em motores de combustão interna de ignição por centelha (ANP, 2016).

Segundo dados de 2019, a produção total de etanol no país foi de mais de 35,3 milhões de m³ (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Deste total, 10,4 milhões de m³ se deve ao etanol anidro, enquanto a produção de etanol hidratado foi de 24,9 milhões de m³ (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2020.

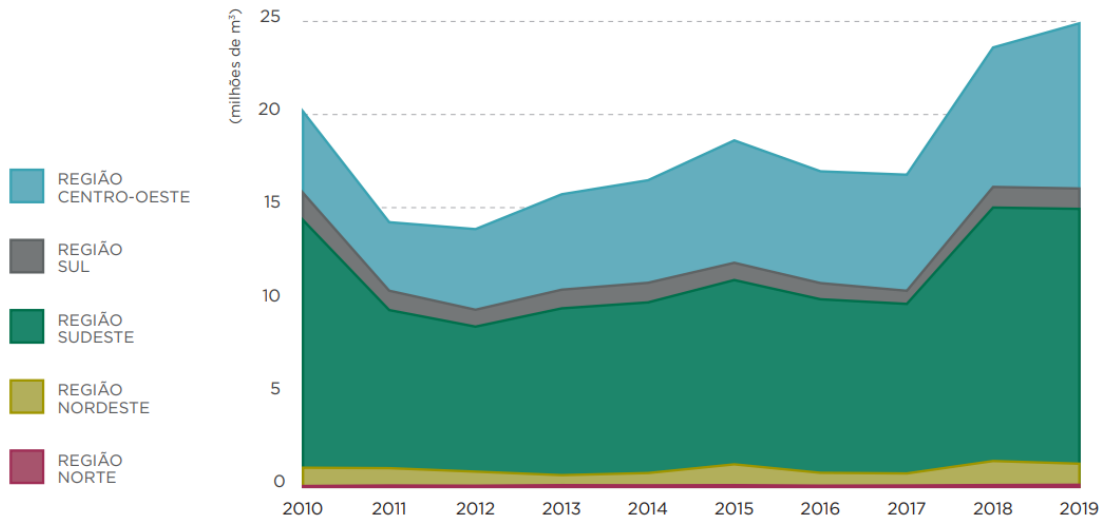


Figura 1: Produção de Etanol hidratado entre 2010 e 2019.

O estado de São Paulo é responsável por grande parte dessa produção, representando 47,2% da produção total do país. Assim, a região sudeste produz 58%, Centro-Oeste 15,9%, Nordeste 5,4%, Sul 2,4% e Norte 17,4%, de todo o etanol produzido no ano de 2019 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

As vendas e distribuições de etanol hidratado são concentrados 53,1% em três empresas: Raízen (19,4%), BR Distribuidora (16,6%) e Ipiranga (17,1%). Assim, a venda total de etanol (32,8 milhões de m³) no país foi superior a da gasolina A (27,9 milhões de m³) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

A exportação é outro ponto de grande importância na economia do país, atingindo 1,9 milhão de m³, em 2019 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Porém, ainda hoje existem diversos casos de adulteração na composição do combustível etanol. A grande quantidade de infrações tornou-se um problema social e econômico, pois além dos danos aos motores, também implica na redução da receita tributária (FIGUEIREDO, 2012). O etanol hidratado e a gasolina são os principais alvos dessas infrações (ANP, 2019).

O metanol é utilizado como adulterante devido à composição química ser similar ao Etanol, proximidade de densidade (0.7937 g/L em etanol e 0.7965 g/L em metanol) (ANP, 2015) e baixo preço (CARNEIRO, 2008). A água também é adicionada como forma de adulterar o combustível, uma vez que apresenta preço baixo e não provoca variação de cor (VELLO, 2017).

As mudanças nas propriedades do combustível acarretam problemas aos motores dos veículos (VELLO, 2017), dentre as principais causas estão a redução de sua potência, a diminuição da vida útil do motor (DE QUEIROZ, 2016) e falhas na partida (RODRIGUES; PERES; BECARI, 2013).

Tabela 1: Amostras coletadas e não conformes de etanol hidratado, entre 2010 e 2019.

Combustível	Tipos de amostra	AMOSTRAS COLETADAS E AMOSTRAS NÃO CONFORMES									
		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Etanol Hidratado	Amostras Coletadas	44.486	48.645	42.843	46.204	44.433	24.070	13.996	27.049	27.419	24.077
	Amostras não conformes	966	1.199	902	746	705	355	291	499	566	415

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2020.

Tabela 2: Tipos de não conformidade no etanol hidratado, entre 2010 e 2019.

Combustível	Tipo de não conformidade	AMOSTRAS COLETADAS E AMOSTRAS NÃO CONFORMES									
		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Etanol Hidratado	Massa específica/ Teor alcoólico	1.026	1.048	362	400	436	223	160	267	293	229
	Condutividade	90	198	246	212	154	61	55	158	168	136
	pH	52	89	57	84	88	34	16	89	123	73
	Outros	382	514	338	141	104	66	98	42	46	23

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2020.

A quantidade de água fora dos limites estabelecidos no combustível etanol é capaz de afetar o desempenho e danar o motor de automóveis (DE QUEIROZ, 2016), ocasionando a “batida de pino” (RODRIGUES; PERES; BECARI, 2013).

A eficácia dos DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) também pode ser prejudicada por uma quantidade de água elevada na composição do etanol. Da mesma forma, essa adulteração em motores de combustão interna (IC) pode submeter a maioria de seus elementos à deterioração (KUMAR, 2015).

Diferentes métodos são utilizados para as medições da adulteração no combustível Etanol, como os métodos de Karl-Fischer, estudos eletroquímicos, métodos ultrassônicos, Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) e técnicas com o uso de infravermelho (KUMAR, 2015). Porém, a grande maioria exige um grande investimento financeiro.

A determinação de água por titulação Karl Fischer é imprescindível para uma análise de água no etanol combustível. Pois, em minutos, a água contida no biocombustível é determinada com enorme precisão (BRUTTEL, 2003), podendo assim verificar rapidamente se a amostra coletada está dentro dos limites impostos pela legislação.

2. OBJETIVO

Avaliar como a adulteração com água altera os parâmetros de qualidade do combustível etanol hidratado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foram estudados os valores obtidos na literatura segundo a ANP, para que posteriormente fossem analisadas as amostras a fim de uma projeção quanto ao comportamento do combustível etanol com a adulteração.

Para a realização dos procedimentos de estudo, foram coletadas amostras de combustível etanol hidratado em diferentes postos, nas cidades de Santos- SP e São Carlos- SP, com o intuito de determinar características físicas e químicas, como a massa específica e os valores de pH. Os combustíveis foram nomeados como: “Etanol Alvorada”, “Etanol Canal 6”, “Etanol Glicério 2”, “Etanol Glicério 02/10”, “Etanol Posto 02- São Carlos”.

Em laboratório fez-se a adulteração dos combustíveis coletados com água. As amostras foram adulteradas adicionando o adulterante ao combustível em um balão volumétrico de 50 ml até atingir os seguintes percentuais na mistura: 0% (somente etanol), 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 35%; 40%; 50%; 60%; 70%; 80%; 90%; 100% (somente água).

Para o preparo das misturas acima foi utilizado um balão volumétrico de 50 ml. Para a adição dos percentuais de água de cada amostra utilizou-se uma pipeta graduada de vidro de 10 ml. Com isso, coletou-se determinada quantidade de água destilada com a pipeta e, em seguida, essa quantia foi despejada no balão volumétrico. O restante do volume do balão foi preenchido com o etanol coletado, através do auxílio de uma pipeta.

Por exemplo, na mistura com 5% de água foram adicionados 2.5 ml de água no balão volumétrico de 50 ml. E, em seguida, preenchido com 47.5 ml de etanol.

Posterior a solução pronta, têm-se a utilização de uma balança semi-analítica a fim de medir a massa, sendo necessário tarar a balança com o balão volumétrico vazio antes do procedimento. Conforme feito a medição da massa da solução, foi calculado o valor de massa específica experimental através da relação entre massa/volume.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Também calculou-se os valores teóricos de massa específica esperados para cada mistura, por meio da seguinte equação:

$$\rho_{\text{teórico}} = \rho_{\text{etanol teórico}} \cdot f_{\text{etanol}} + \rho_{\text{água teórico}} \cdot f_{\text{água}} \quad (2)$$

Assim, para a massa específica (ρ) do etanol teórico foi utilizado 0.8052 g/cm^3 e 1 g/cm^3 para água; “ f_{etanol} ” e “ $f_{\text{água}}$ ” são, respectivamente, a fração de etanol e água na mistura.

Conforme os valores obtidos na equação 2, é possível também calcular a massa teórica da mistura, substituindo o valor encontrado de $\rho_{\text{teórico}}$ na equação 1. Assim, basta a simples multiplicação de $\rho_{\text{teórico}}$ e volume, resultando na massa teórica.

Por exemplo, em uma mistura de etanol combustível com 5% de água e 95% de etanol, têm-se:

$$\rho_{\text{teórico}} = 0,8052 \cdot 0,95 + 1 \cdot 0,05$$

$$\rho_{\text{teórico}} = 0,81494 \text{ g/cm}^3$$

Substituindo na equação (1):

$$m_{\text{teórica}} = 0,81494 \cdot 50$$

$$m_{\text{teórica}} = 40.747 \text{ g}$$

Na tabela 1 exibem-se os valores obtidos por meio da equação 2, para massa específica teórica e massa teórica em cada mistura, com as determinadas porcentagens de água no etanol hidratado.

Tabela 3: Tabela exibindo os valores obtidos para massa específica e massa teórica.

Porcentagem de água no etanol hidratado (%)	de etanol teórico	Massa específica teórica (g/cm ³)	Massa teórica (grama)
0%		0.8052	40.26
5%		0.81494	40.747
10%		0.82468	41.234
15%		0.83442	41.721
20%		0.84416	42.208
25%		0.8539	42.695
30%		0.86364	43.182
35%		0.87338	43.669
40%		0.88312	44.156
50%		0.9026	45.13
60%		0.92208	46.104
70%		0.94156	47.078
80%		0.96104	48.052
90%		0.98052	49.026
100%		1	50

Conforme o estudo, também foi medido o valor de pH e seus valores teóricos.

Para a realização do procedimento foram produzidas soluções com combustível etanol coletado e água para as porcentagens anteriores. Sendo utilizados os mesmos métodos, as soluções prontas foram depositadas em um frasco reagente âmbar de vidro e permaneceram durante 2 dias. Após o tempo de espera, a solução foi medida no pHmetro.

O pH teórico foi calculado a partir do valor do pH de cada amostra de etanol coletado (“Etanol Alvorada”, “Etanol Canal 6”, “Etanol Glicério 2”, “Etanol Glicério 02/10”, “Etanol Posto 02- São Carlos”, “Etanol Shell Select”). As amostras foram medidas na sua forma original, sendo esses dados utilizados nos cálculos de adulterações teóricas.

Foi utilizada a seguinte expressão para determinação do pH esperado com adulteração.

$$pH_{\text{mistura}} = f_{\text{etanol}} \cdot pH_{\text{etanol}} + f_{\text{água}} \cdot pH_{\text{água}} \quad (3)$$

O pH da mistura (“ pH_{mistura} ”) é determinado pela fração do etanol utilizado (“ f_{etanol} ”), multiplicado ao pH do Etanol coletado inicialmente (“ pH_{etanol} ”), então somado à fração de água utilizada, em decimais (“ $f_{\text{água}}$ ”), multiplicado ao pH da água ($pH_{\text{água}}$), que foi adotado como 7, segundo a literatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com os resultados obtidos de massa específica experimental para amostra de etanol coletado, foram comparados com a sua projeção teórica esperada, a fim de analisar as possíveis semelhanças conforme a adulteração da porcentagem de água. Os valores foram sobrepostos, a fim de facilitar sua visualização.

As figuras 2,3,4,5 e 6 mostram os gráficos para as amostras do combustível, denominados “Etanol Glicério 2”, “Etanol Alvorada”, “Etanol Canal 6”, “Etanol Glicério 02/10” e “Etanol Posto 02- São Carlos”. Em todas as curvas observam-se semelhanças no comportamento da massa específica comparado a curva teórica esperada, em alguns pontos têm-se diferenças no comportamento.

Observa-se que na amostra “Etanol Glicério 2”, o valor de massa específica do etanol coletado é inicialmente 0.8009 g/cm^3 , abaixo do limite legal do etanol hidratado. Está entre 0.7997 a 0.8028 g/cm^3 , dentro do limite denominado para o etanol hidratado combustível *premium*. Conforme a porcentagem de água é adicionada, nota-se o aumento da massa específica da mistura, devido ao valor de massa específica da água ser maior em relação ao de etanol. A medida que o valor inicial de massa específica da amostra é menor, a inclinação da curva conforme a adulteração de água será maior. Com um valor inicial de massa específica maior, a inclinação da curva será menor.

Na figura 2, inicialmente a amostra apresenta massa específica menor em relação a teórica, porém segue semelhante os valores conforme as porcentagens de água, indicando grande semelhança nas retas. No ponto entre 50% e 60% há uma crescente considerável, mostrando uma variação positiva.

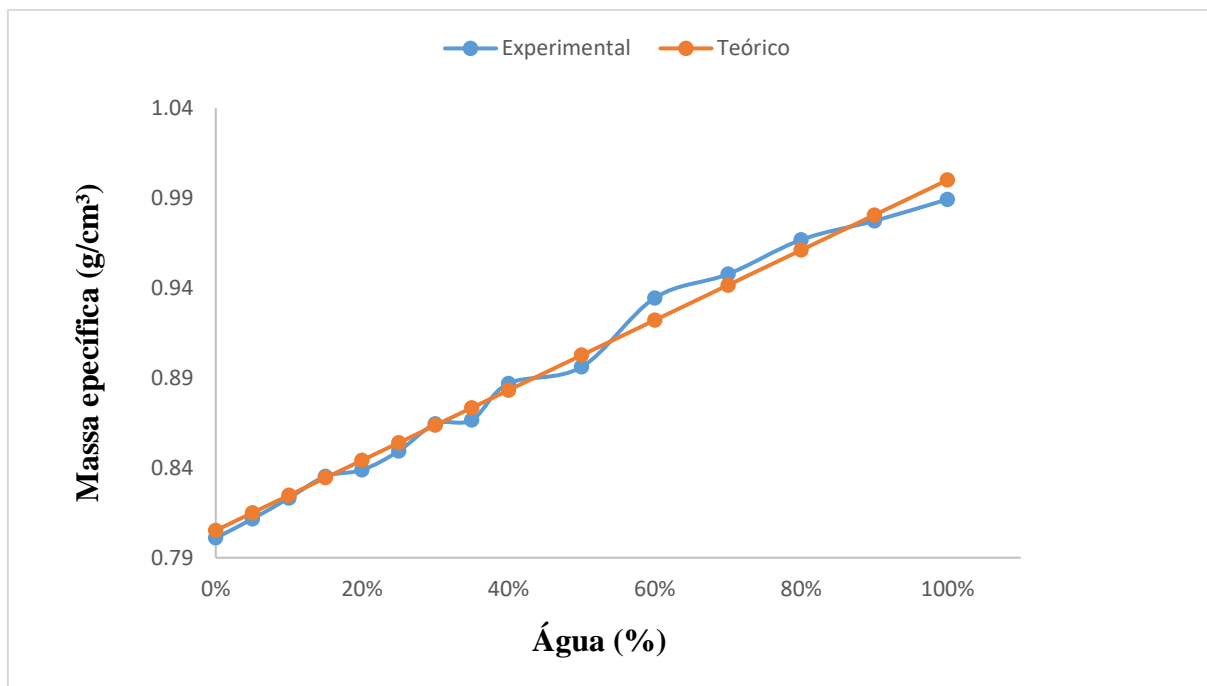


Figura 2: Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Glicério 2” entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

Os resultados para o “Etanol Alvorada”, mostram que o valor de massa específica da amostra inicialmente foi de 0.80446 g/cm^3 , muito próximo do limite para o etanol hidratado, porém abaixo. Tal resultado leva a conclusão de que a amostra está em desconformidade com a especificação ANP. Na figura 3, os valores iniciais da curva experimental e teórica mostram-se próximos e, entre 30% a 70% há um leve aumento em relação a massa específica.

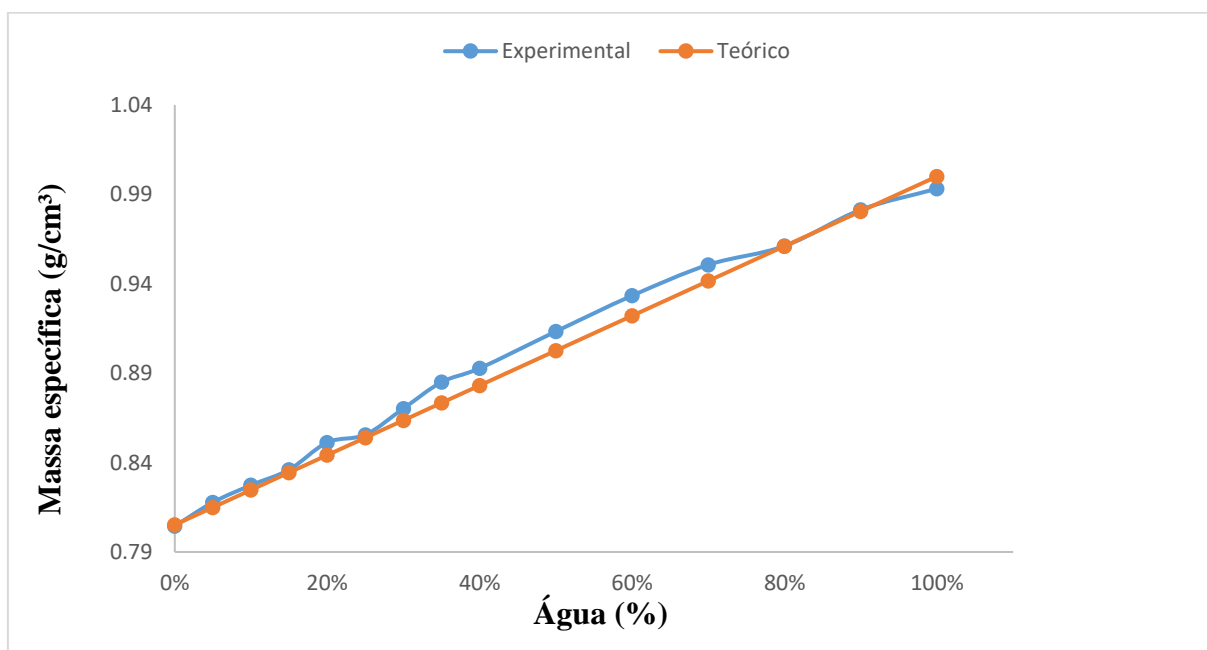


Figura 3: Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Alvorada” entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

No “Etanol Canal 6”, o valor apresentado de massa específica inicial de 0.80605 g/cm^3 permite afirmar que o combustível está dentro das exigências da ANP para etanol hidratado. Na figura 4, a reta experimental tem início próximo ao teórico e, em cerca de 10% a 70% mostra um comportamento de massa específica acima do esperado, novamente.

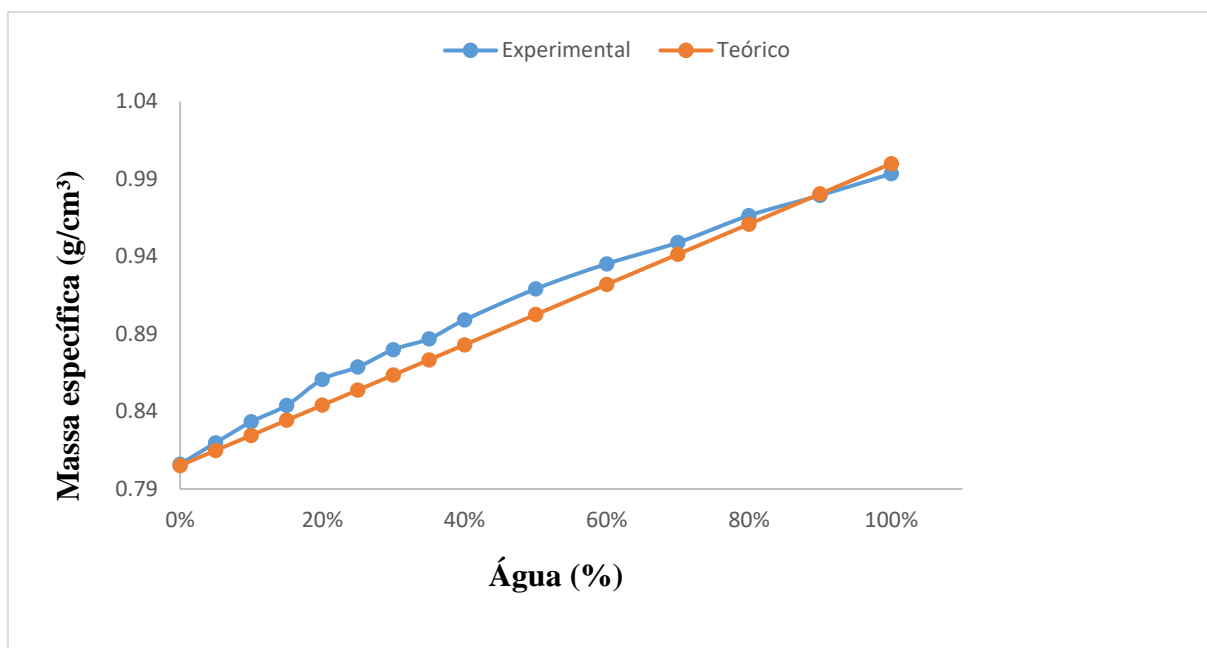


Figura 4: Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Canal 6” entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

Na amostra “Etanol Glicério 02/10”, o valor de massa específica inicial foi de 0.80026 g/cm^3 , fora da especificação da ANP para etanol hidratado. A amostra se enquadra para etanol hidratado *premium*. Na figura 5, a amostra mostra semelhança esperada e, entre 60% a 80% também exhibe certo aumento no comparativo de massa específica desejado.

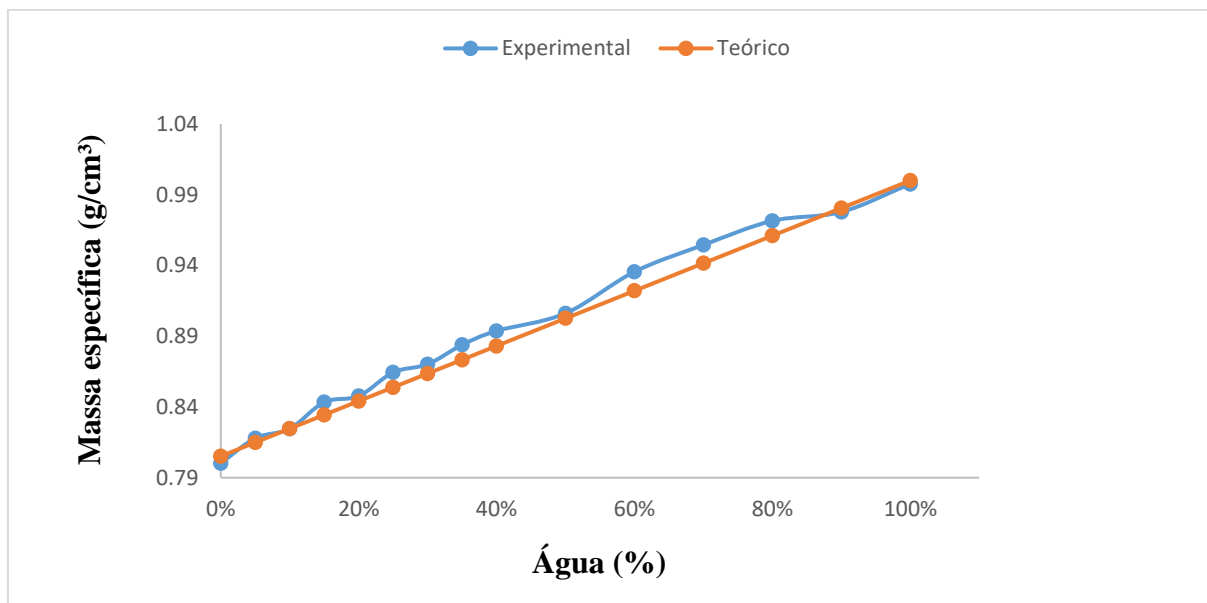


Figura 5 Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Glicério 02/10” entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

A amostra “Etanol Posto 02- São Carlos” também se encontrou abaixo dos limites para etanol hidratado. A massa específica de 0.800802 g/cm^3 é classificada como etanol hidratado *premium*. Na figura 6, novamente o etanol inicia-se próximo a 0.8 e apresenta leve aumento em suas características entre 30% a 60%.

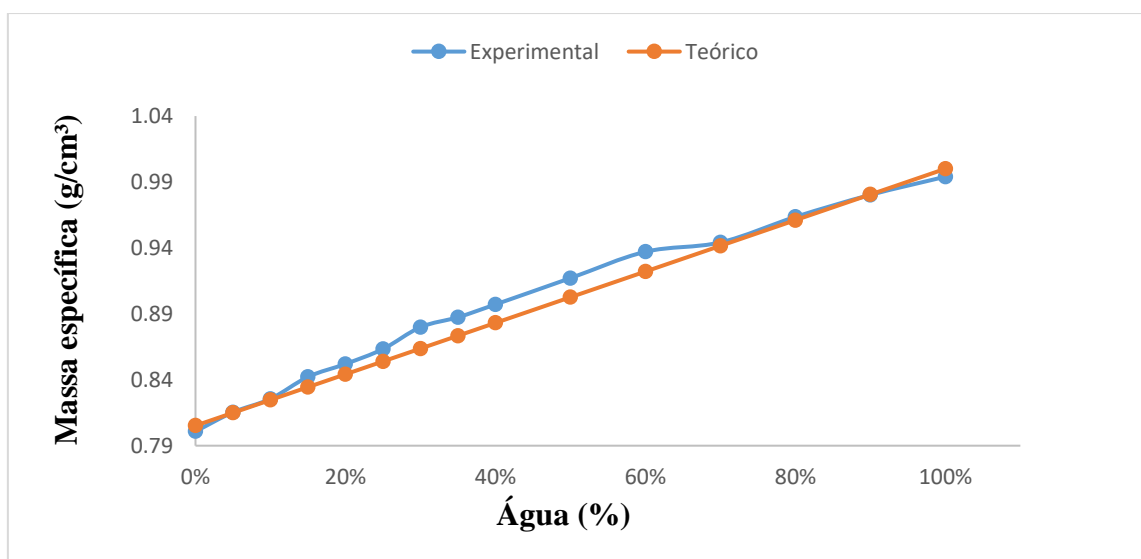


Figura 6: Curva experimental e teórica do combustível “Etanol Posto 02- São Carlos” entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

Comparando as curvas obtidas com os diferentes etanóis, observa-se na figura 6 um padrão, em que as 5 amostras iniciam-se próximas a 0.8 g/cm^3 e, conforme a adulteração com água, as amostras tenderam a reagir com um aumento significativo de massa específica, principalmente nos pontos 40% e 60% a 80%, em que, nesses pontos, todas as amostras mostraram valores acima do esperado teoricamente. Em todos os casos, os valores foram crescentes e apresentaram semelhanças.

As curvas da amostra “Etanol Posto 02- São Carlos” e “Etanol Canal 6” se sobrepõem no gráfico da figura 7, pois ambas têm um leve crescimento de massa específica durante a adulteração. Com o “Etanol Glicério 02/10” também há sobreposição em determinados pontos, devido ao mesmo aumento.

Portanto, é possível constatar que, a partir de 5% de água adicionada no combustível todas as amostras se encontram em desconformidade, ultrapassando o limite máximo de massa específica do etanol hidratado, que é de 0.8112 g/cm^3 . Essa desconformidade na massa específica é subsequente para todas as adulterações entre 5% e 100% de água.

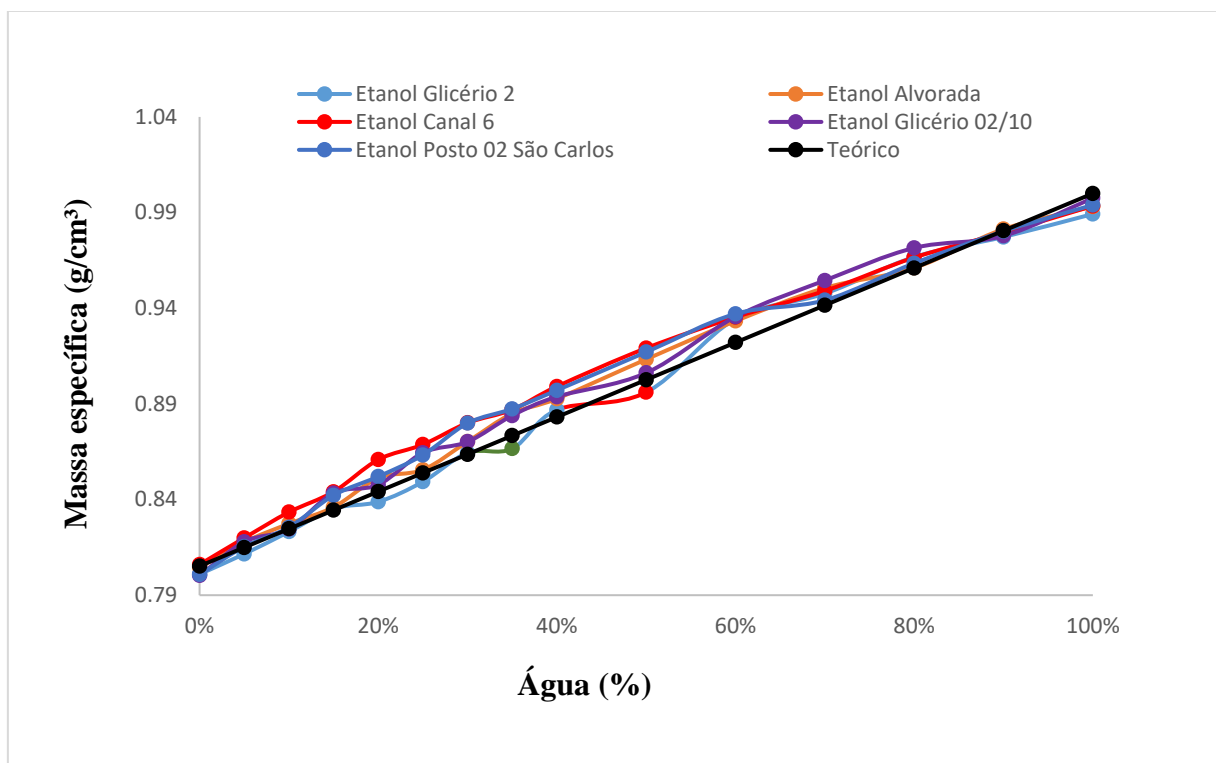


Figura 7: Curva experimental de sobreposição dos combustíveis das figuras 2,3,4,5 e 6 entre a massa específica (g/cm^3) e a água (%).

Os gráficos seguintes mostram as medições de pH para cada Etanol, junto ao seu valor teórico esperado. Os valores iniciais (0%) foram medidos de forma experimental para cada combustível, sendo possível prever suas adulterações futuras.

Nas figuras 8, 10, 11 e 13 são observadas retas crescentes, pois apresentaram pH's mais ácidos. Conforme a adulteração com água é feita, as retas tendem ao pH neutro 7.

Nas figuras 9 e 12, os pH's medidos nas amostras coletadas mostram-se maiores, com pH's base. Com a adição de água nas misturas, têm-se a diminuição do pH.

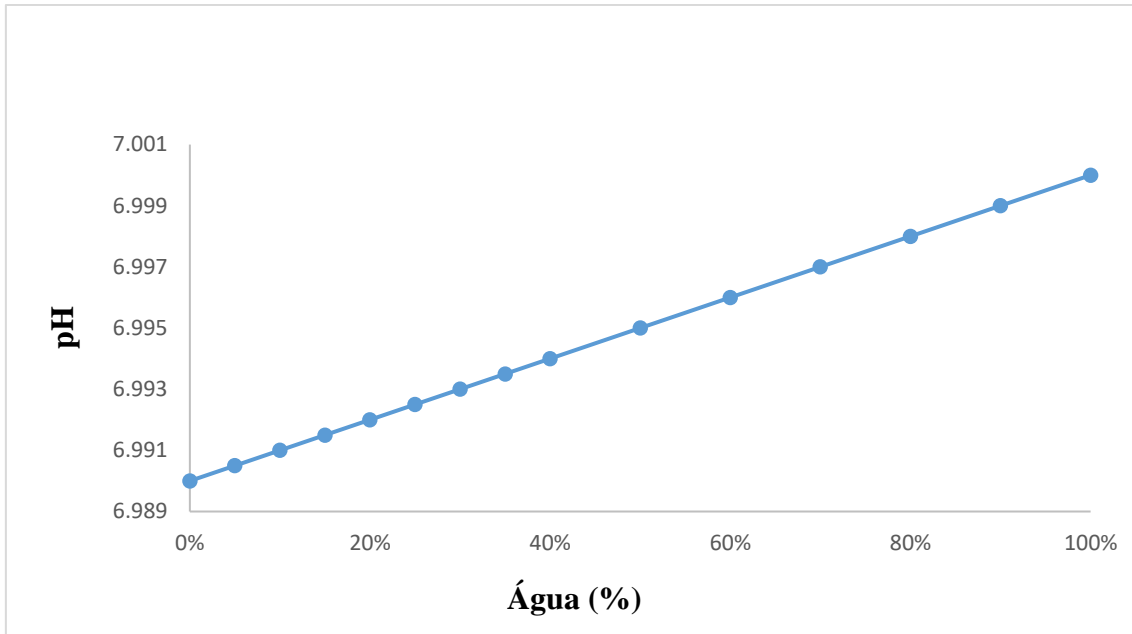


Figura 8: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol alvorada”.

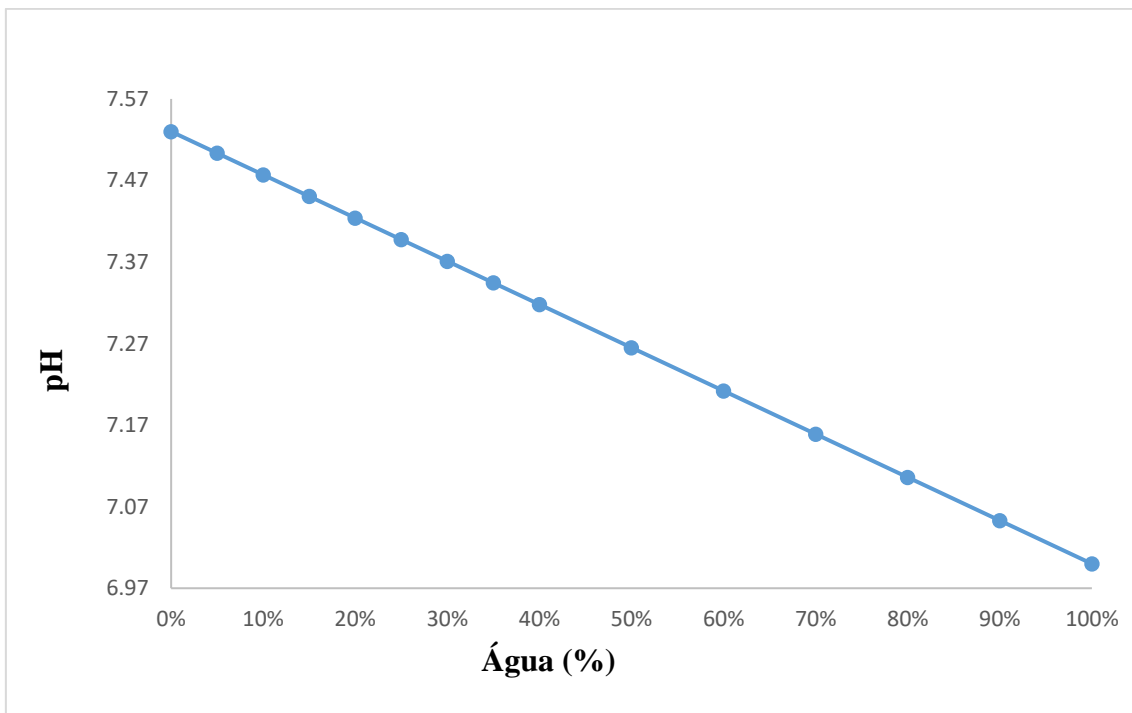


Figura 9: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Canal 06”.

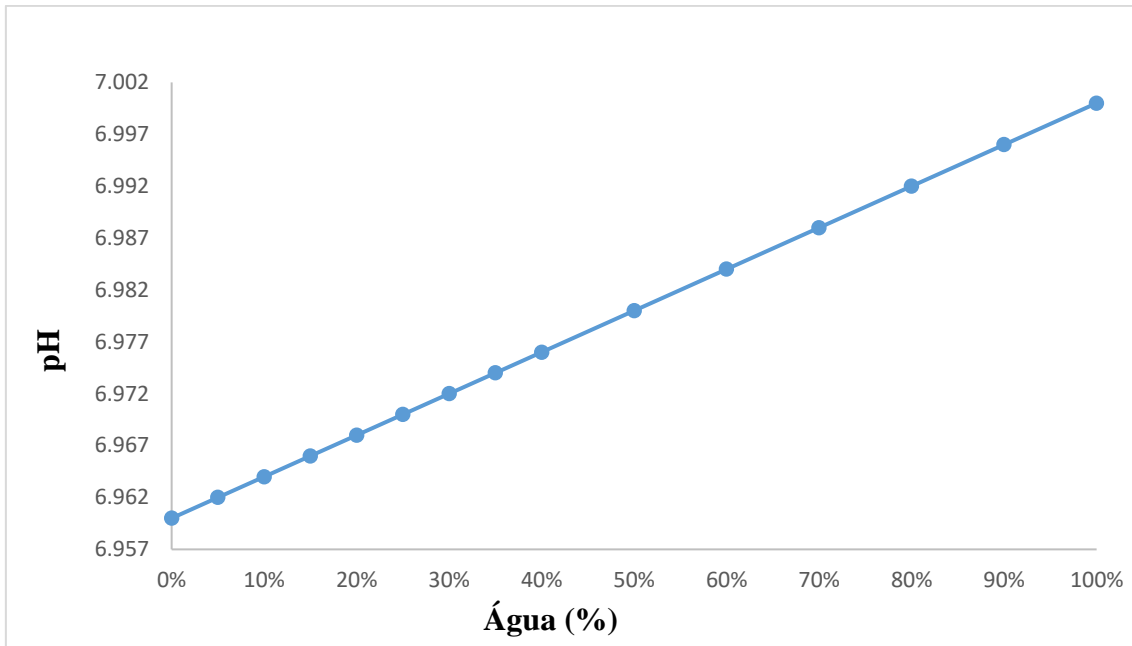


Figura 10: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível "Etanol Glicério 2".

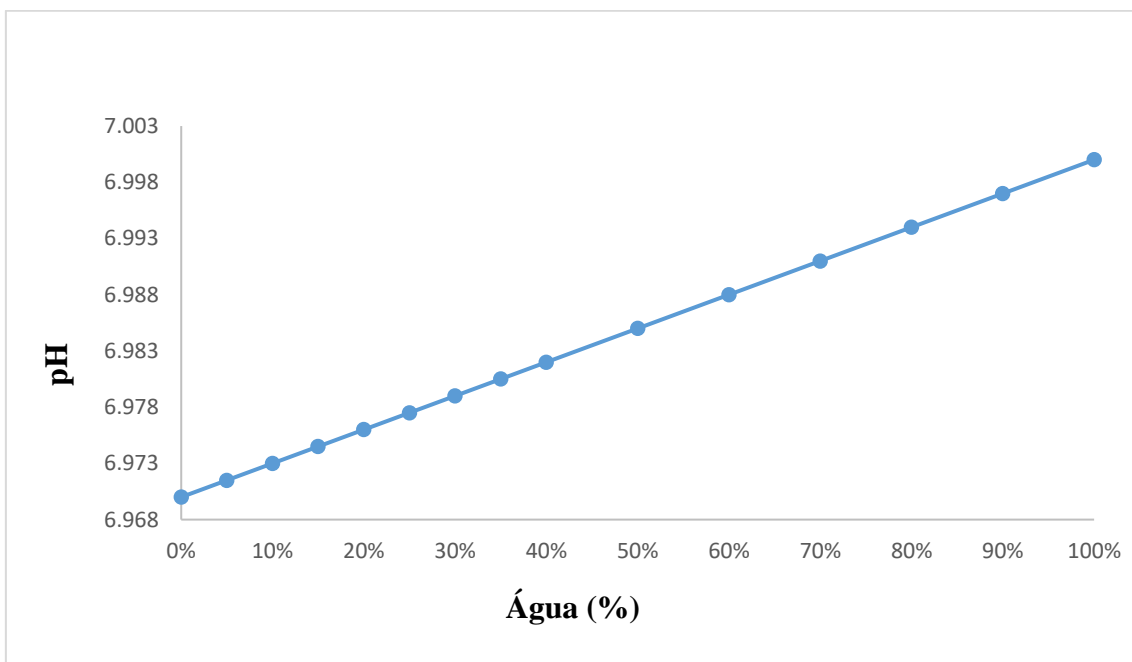


Figura 11: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível "Etanol Glicério 02/10".

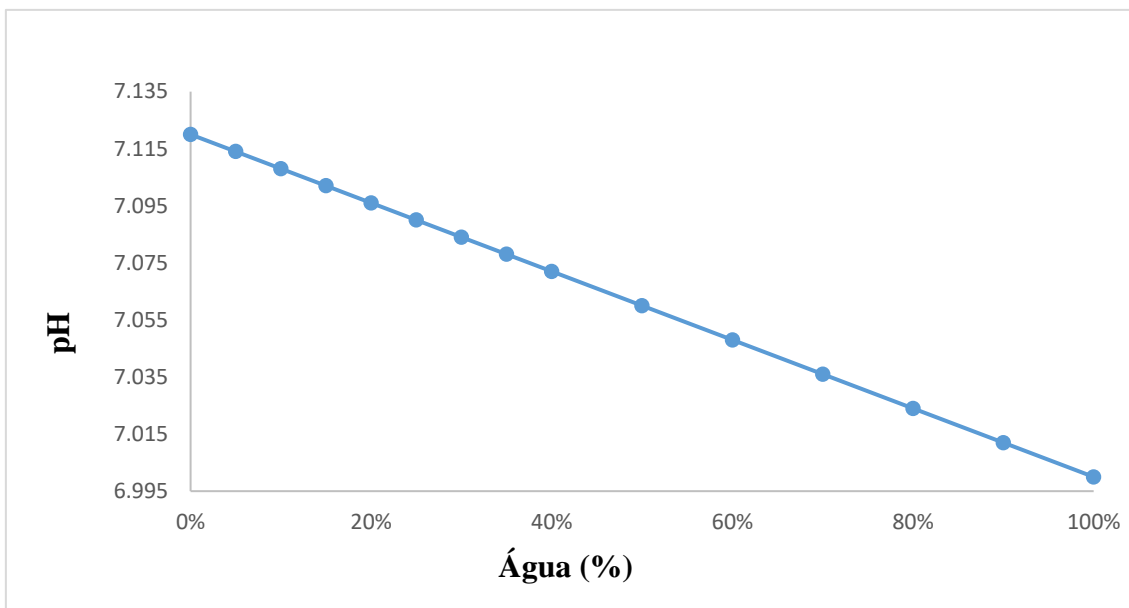


Figura 12: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol posto 02 – São Carlos”.

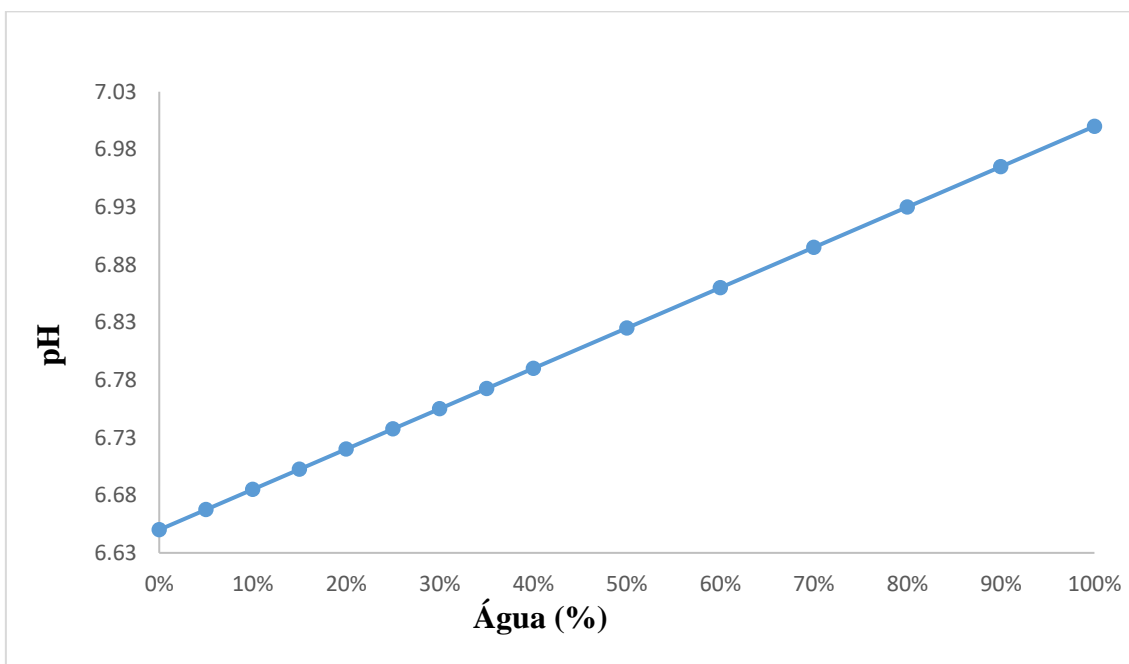


Figura 13: Relação entre o pH e a água (%) para o combustível “Etanol Shell Select”.

Na figura 14, notam-se que os pH's de todas as amostras estão dentro dos limites entre 6 e 8.

Portanto, de acordo com os estudos, todos os percentuais de água adulterados no combustível estão dentro da conformidade da legislação. Um combustível adulterado com qualquer porcentagem de água apresentará um pH dentro das normas da ANP, entre 6 e 8. Todas as amostras adulteradas se enquadram neste limite.

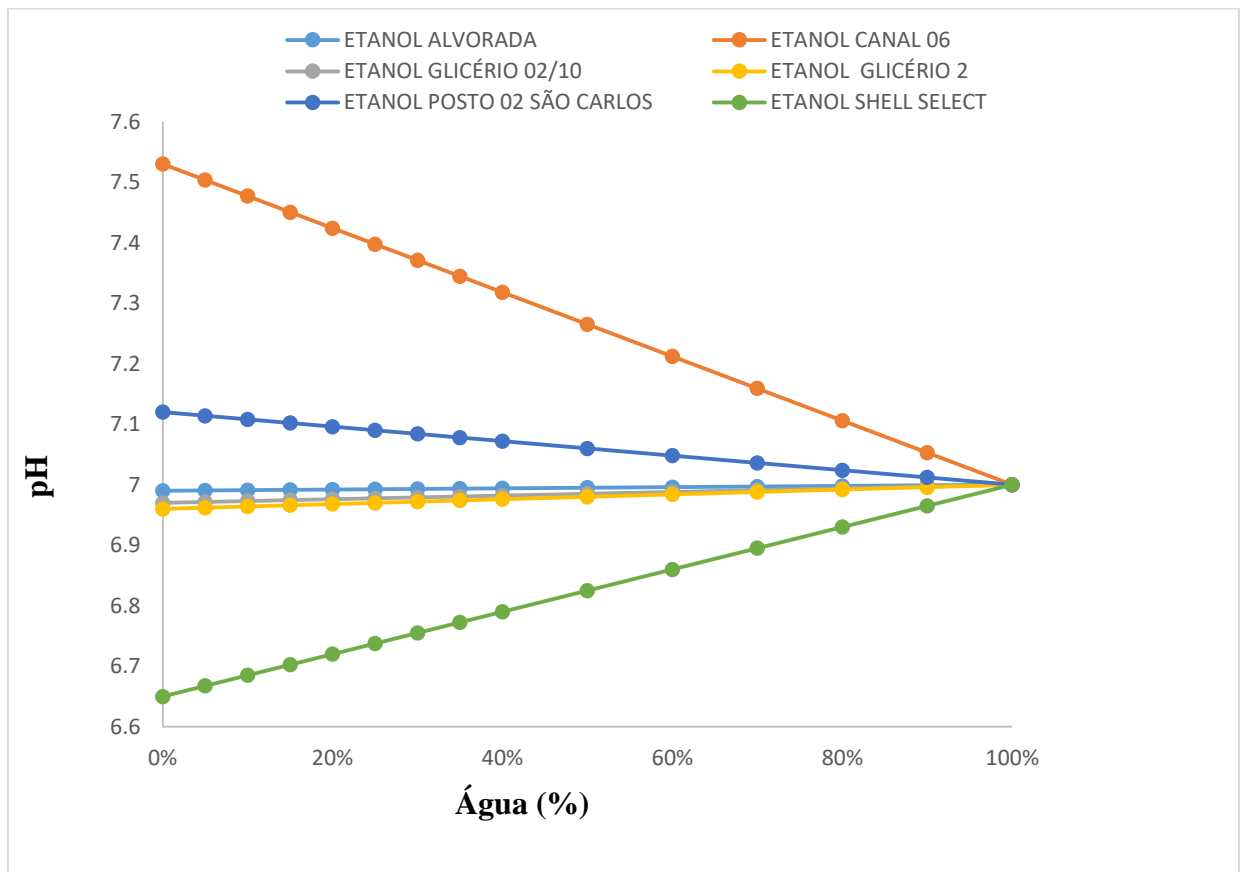


Figura 14: Correlação e sobreposição entre o pH e a água (%) para os combustíveis das figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

5. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho foi possível compreender como a adição do adulterante água provoca alterações na massa específica e pH do combustível etanol. Inicialmente, sem adulteração na amostra, apenas o combustível “Etanol Alvorada” se mostrou em desconformidade, ultrapassando os limites estabelecidos de massa específica.

A partir de 5% de adulteração com água, todas as misturas produzidas excederam os valores exigidos na legislação para massa específica, demonstrando um possível padrão.

A adulteração do combustível com água não alterou o pH para valores abaixo ou acima da faixa (pH=6-8) estabelecida pela ANP. Com isso, mesmo com altos índices de água no combustível, todas as amostras se enquadraram dentro dos limites estabelecidos para pH.

Conclui-se a partir dos resultados que a não-conformidade da massa específica no combustível adulterado ocorre a partir de 5% de água. Os métodos e procedimentos usados são simples e de baixo custo. Estudos complementares, usando equipamentos específicos como densímetros e fotômetros seriam apropriados para obter resultados mais precisos e confiáveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis- ANP. **ANP fez mais de 18 mil ações de fiscalização em 2018.** 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5078-anp-fez-mais-de-18-mil-aco-es-defiscalizacao-em-2018>>. Acesso em: 24/11/2019.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis- ANP. **Etanol.** 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 23/11/2019.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis- ANP. **Resolução ANP Nº 19, 2015.** Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-19-2015-2020-09-02-versao-compilada?origin=instituicao>>. Acesso em: 20/01/2020.

BRUTTEL, Peter; SCHLINK, Regina. Water determination by Karl Fischer titration. **Metrohm monograph**, v. 8, n. 5003, p. 2003-09, 2003.

BUENO, Lígia; PAIXÃO, Thiago RLC. A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water. **Talanta**, v. 87, p. 210-215, 2011.

CARNEIRO, Helena SP et al. Determination of ethanol fuel adulteration by methanol using partial least-squares models based on Fourier transform techniques. **Energy & fuels**, v. 22, n. 4, p. 2767-2770, 2008.

Companhia Nacional de Abastecimento- Conab. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** Brasília. 2020.

DE QUEIROZ, Dalton P. et al. The use of an e-tongue for discriminating ethanol/water mixtures and determination of their water content. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 566-570, 2016.

FIGUEIREDO, Monique K.-K. et al. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 209-212, 2012.

KUMAR, Keshav; MISHRA, Ashok Kumar. Application of partial least square (PLS) analysis on fluorescence data of 8-anilino-naphthalene-1-sulfonic acid, a polarity dye, for monitoring water adulteration in ethanol fuel. **Journal of fluorescence**, v. 25, n. 4, p. 1055-1061, 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2020.** Rio de Janeiro, 2020.

RODRIGUES, Daniel BR; PERES, Henrique EM; BECARI, Wesley. Ethanol fuel analysis by time-domain reflectometry. In: **2013 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC)**. IEEE, 2013. p. 1-3.

VELLO, Tatiana P. et al. A simple capacitive method to evaluate ethanol fuel samples. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-7, 2017.