



ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL NA REGIÃO DA SUBPREFEITURA DA PENHA DA CIDADE DE SÃO PAULO¹

Daniel de Araujo Doretto², Maria Márcia Pereira Sartori³ & Waldemar Gastoni Venturini Filho⁴

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi analisar físico-quimicamente o etanol hidratado combustível comercializado na zona leste do município de São Paulo. Foram coletadas doze amostras de etanol, de quatro bandeiras diferentes, três postos por bandeira. Foram realizadas análises de aspecto, cor, pH, condutividade elétrica máxima, massa específica, teor alcoólico, teor de hidrocarbonetos máximo e teor de sódio máximo. Os resultados das análises foram comparados com as normas, atualmente vigentes, do Regulamento Técnico n. 3/2011 da ANP. Das doze amostras analisadas, três apresentaram valores de pH acima do limite máximo. Uma amostra apresentou valores de condutividade elétrica, teor de sódio e teor alcoólico acima do limite máximo e massa específica abaixo do limite mínimo, constatou-se que essa amostra teve seu pH corrigido (elevado) com hidróxido de sódio e também, que era produto da adulteração conhecida popularmente como *álcool molhado*.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol combustível, Adulteração, Qualidade.

PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF HYDRATED ETHANOL IN A DETERMINED REGION OF SAO PAULO CITY

ABSTRACT: The objective of this work was to analyze physical-chemically the hydrated ethanol fuel commercialized in the east zone of Sao Paulo city. Twelve samples of ethanol were collected from four different flags, three gas stations per flag. The following analyzes were performed: aspect, color, pH, maximum electrical conductivity, specific mass, alcohol content, maximum hydrocarbon content, and maximum sodium content. The analysis results were compared with the norms, nowadays in vigour, of ANP's Technic Regulation n. 3/2011. Of the twelve samples analyzed, three presented pH values above the maximum limit. One presented electrical conductivity values, sodium content, and alcohol content above the maximum limit and specific mass below the minimum limit. It was evidenced that this sample had its pH fixed (raised) with sodium hydroxide and also that it was an adulteration product known popularly as *wetted alcohol*.

KEYWORDS: Ethanol fuel, Adulteration, Quality.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (9,6 milhões de hectares) e o segundo maior produtor de etanol (28,3 bilhões de litros), segundo a UNICA (2016), ficando atrás apenas dos Estados Unidos (54,1 bilhões de litros), cuja a matéria prima é o milho (RFA, 2016).

Enquanto a cana-de-açúcar produz 7,5 mil litros de etanol por hectare, o milho produz 3 mil litros na mesma área. O balanço energético do etanol de cana é aproximadamente sete vezes maior que o obtido pelo de milho; o etanol de cana também reduz em 90 % a emissão dos gases poluentes responsáveis pelo efeito estufa, como o metano e o óxido nitroso (NOVACANA, 2016).

¹ Trabalho de Conclusão de Curso Técnico em Química, ETEC de Tiquatira – São Paulo/SP – Brasil, do 1º autor intitulado.

² Aluno de graduação em Engenharia Agrônoma, FCA/UNESP – Botucatu/SP – Brasil, Rua Dr. José Barbosa de Barros, nº 1780, CEP: 18.610-307, Técnico em Química. E-mail: araujodoretto@gmail.com

³ Pesquisadora do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal, FCA/UNESP – Botucatu/SP - Brasil. Rua Dr. José Barbosa de Barros, nº1780, CEP: 18.610-307. E-mail: mmptsartori@fca.unesp.br

⁴ Orientador e Docente do Departamento de Horticultura, FCA/UNESP – Botucatu/SP - Brasil. Rua Dr. José Barbosa de Barros, nº1780, CEP: 18.610-307. E-mail: venturini@fca.unesp.br

Durante a produção do etanol parte do gás carbônico lançado na atmosfera é absorvido pela própria planta ao realizar a fotossíntese, reduzindo em mais de 70% a emissão deste gás quando comparado à gasolina (NOVACANA, 2016).

Tais fatores tornam o etanol um carburante viável sob o ponto de vista ecológico e o caracterizam como um biocombustível que é, por definição legal, um derivado de biomassa renovável e pode substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão interna ou em outro tipo de geração de energia (BRASIL, 2016).

O etanol combustível pode ser hidratado (96 % v/v) ou anidro (99,6 % v/v). O primeiro é comercializado como combustível enquanto o segundo é adicionado à gasolina tipo A, na proporção de 25 %, para formação da gasolina tipo C. Em 2015, o Brasil produziu 16,3 bilhões de litros de etanol hidratado - consumiu 14,8 bilhões e exportou 1,5 bilhão - e 12,0 bilhões de litros de etanol anidro (UNICA, 2016).

A ANP, órgão regulador, de autarquia federal, tem como finalidade regular, contratar e fiscalizar as atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e a dos biocombustíveis no país (BRASIL, 2016).

Portanto, para coibir fraudes, tais como a adição de água ao etanol anidro para ser vendido como hidratado - mistura conhecida como “álcool molhado” - a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu, por meio da Resolução n. 19/2015, a obrigatoriedade de adição de corante de cor laranja (Solvent Red 19 ou 164 e/ou Solvent Yellow 174 ou 175) ao etanol anidro (ANP, 2016).

O Regulamento Técnico da ANP n. 3/2011 estabelece as características físico-químicas para o etanol combustível e referencia os ensaios de avaliação de consumo (BRASIL, 2011), conforme a tabela a seguir:

Tabela 1 - Características físico-químicas estabelecidas para o etanol hidratado.

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	LII ¹
Cor	-	Incolor
pH	-	6,0 a 8,0
Condutividade elétrica máxima	µS/m	350,0
Massa específica	kg/m ³	807,6 a 811,0
Teor alcoólico	% m/m	92,5 a 93,8
Teor de hidrocarbonetos máximo	% v/v	3,0
Teor de sódio máximo	mg/kg	2,0

Nota¹: LII significa “Límpido e Isento de Impurezas.”

O objetivo deste trabalho foi executar as análises normatizadas para o etanol hidratado combustível, pelos ensaios-padrão estabelecidos no Regulamento Técnico n. 3/2011, para as seguintes determinações: aspecto, coloração, pH, condutividade elétrica máxima, teor alcoólico, massa específica, teor de hidrocarbonetos e teor de sódio máximo, visando aferir a qualidade do combustível coletado na zona leste na cidade de São Paulo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Planejamento experimental

Foram coletadas amostras de etanol hidratado de 4 bandeiras diferentes (tratamentos), 3 postos por bandeira (repetições), totalizando 12 parcelas experimentais. As bandeiras líderes - que, por definição legal, são vinculadas a um distribuidor de combustível e exibem sua marca comercial - foram nomeadas A, B, C e a bandeira branca - independente e que opta por não exibir a marca comercial do distribuidor do combustível comercializado (BRASIL, 2016) - foi nomeada como D.

As amostras de 1000 mL foram coletadas em galões regulamentados pelo INMETRO, identificadas e armazenadas em ambiente limpo, seco e ao abrigo do sol até a conclusão de todas as análises e aprovação do trabalho.

2.2 Análises Físico-Químicas

Todas as análises físico-químicas foram executadas no segundo semestre de 2014 no Laboratório de Química da ETEC de Tiquatira, São Paulo (capital), seguindo as normatizações vigentes no Regulamento Técnico n. 3, conforme a ANP (2011).

A análise de *aspecto* foi realizada pelo método visual, sendo que o padrão estabelecido é LII (líquido isento de impurezas). A análise de *cor* também foi realizada pelo método visual e o padrão estabelecido é incolor.

A análise de *pH*, normatizada pela NBR 10891, foi executada em potenciômetro digital da marca Gehaka, modelo PG1800 (ABNT, 2013) e o padrão estabelecido é de 6,0 a 8,0.

A análise de *condutividade elétrica máxima*, normatizada pela NBR 10547, foi executada em condutivímetro digital da marca Gehaka, modelo CG1800 (ABNT, 2013) e o padrão estabelecido é de até 350 µS/m.

As análises de *massa específica* e *teor alcoólico*, normatizadas pela NBR 5992, foram realizadas pelo método densímetro de vidro (ABNT, 1980) e os padrões estabelecidos são de 807,6 a 811,0 kg/m³ e 92,5 a 93,8 % m/m, respectivamente.

A análise de *teor de hidrocarbonetos máximo*, normatizada pela NBR 13993, foi realizada pelo método

volumétrico (ABNT, 2013) e o padrão estabelecido é de até 3,0 % v/v.

A análise de *teor de sódio máximo*, normatizada pela NBR 10422 foi executada em fotômetro de chama digital da marca Analyser, modelo 910 (ABNT, 1988) e o padrão estabelecido é de até 2,0 mg/kg.

2.3 Análise Estatística

Os resultados das análises físico-químicas foram submetidos a análise de variância ($P < 0,05$) e

as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

Os resultados das análises físico-químicas da amostra C₁ apresentaram-se muito distantes do esperado, foram considerados pontos fora da curva e, portanto, desconsiderados para a análise estatística.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cor e o aspecto do álcool hidratado combustível são analisados de forma qualitativa, com base no atributo sensorial da visão. Todas as amostras analisadas foram consideradas em conformidade com as normas legais (ANP, 2011). Pelo fato dessas análises serem qualitativas, elas não tomaram parte da análise estatística realizada para os atributos quantitativos do combustível.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2, todos os tratamentos (bandeiras de postos) são estatisticamente iguais, para todos os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de álcool hidratado combustível, exceto para o pH.

Nos resultados da análise de pH, notou-se que todas as médias apresentaram valores acima de 7,0, isto é, na faixa alcalina da escala de pH. Segundo análise estatística, somente os tratamentos (bandeiras) A e D são diferentes. Todas as amostras (repetições) estavam em conformidade com o padrão legal, exceto A₃, B₂, B₃, que apresentaram valores acima do limite máximo (8,26, 8,07 e 8,01, respectivamente), conforme especificações fixadas pela ANP.

Nos resultados da análise de condutividade elétrica máxima, todas as bandeiras são estatisticamente iguais. O tratamento T.C₁ está acima do padrão legal (727,0 $\mu\text{S/m}$), mais que duas vezes acima do limite máximo, enquanto todas as outras amostras, pertencentes ou não a essa bandeira, encontraram-se dentro da norma da ANP.

Nos resultados da análise de teor de sódio máximo, todas as bandeiras são estatisticamente iguais e todas as amostras encontraram-se dentro do padrão, no entanto, a amostra C₁ apresentou valor acima do limite máximo (3,0 mg/kg).

É provável que a elevada concentração de sódio esteja relacionada com os altos valores de condutividade elétrica desta amostra, resultado da correção da acidez do etanol com soda cáustica na destilaria. Mas, mesmo assim, seu pH se enquadrou dentro dos limites legais.

Nos resultados das análises de massa específica e teor alcoólico todas as bandeiras são estatisticamente iguais, porém a amostra C₁ encontra-se fora do padrão, pois apresentou massa específica abaixo do valor mínimo (804,5 kg/m³), e teor alcoólico acima do valor máximo (94,9 % m/m), exigidos pela legislação brasileira (ANP, 2011).

Com base nos valores acima citados, acredita-se que a amostra C₁ seja produto da adulteração conhecida popularmente como *álcool molhado*, que pode ser produzido através da diluição de etanol anidro combustível em água, com o objetivo de “convertê-lo” em etanol hidratado.

De acordo com a legislação brasileira, adulterar um combustível é adicionar intencionalmente qualquer produto que modifique suas características originais, inviabilizando a garantia do produtor (PETROBRAS, 2016).

Apesar da obrigatoriedade da adição de corante laranja ao etanol anidro ainda nas destilarias, um distribuidor (posto) que tenha acesso, por meios ilegais, a este álcool sem o corante, pode vendê-lo adulterado como hidratado. Tal adulteração visa obter lucro de forma fraudulenta, uma vez que os impostos sobre o etanol anidro são menores do que sobre o hidratado. Quem adultera é responsável por trazer prejuízo ao consumidor final, pois gera acúmulo de resíduos em bicos injetores, válvulas, velas de ignição, câmara de combustão; perda de potência e aumento de consumo (NOVACANA, 2016).

Nos resultados da análise de teor de hidrocarbonetos máximo, todas as bandeiras são estatisticamente iguais e todas as amostras encontravam-se em conformidade com as normas legais.

Portanto, exceção feita as amostras C₁, A₃, B₂, B₃; todos os demais estavam de acordo com as exigências da ANP. Evidenciando que o etanol hidratado combustível, comercializado pelos postos bandeirados, não necessariamente tem qualidade superior aos dos postos bandeira branca.

Tabela 2 - Análises físico-químicas de etanol hidratado combustível.

	Aspecto	Cor	pH	CE máx. ² ($\mu\text{S/m}$)	ME 20°C ³ (kg/m^3)	TA máx. ⁴ (% m/m)	TH máx. ⁵ (% v/v)	TNa máx. ⁶ (mg/kg)
T ¹ .A ₁	LII	Incolor	7,85	178,0	808,8	93,4	3,0	2,0
T.A ₂	LII	Incolor	7,97	147,0	808,8	93,4	2,0	0,0
T.A ₃	LII	Incolor	8,26	135,0	808,8	93,4	3,0	0,0
Média T.A	LII	Incolor	8,02 a	153,33 a	808,8 a	93,4 a	2,66 a	0,66 a
T.B ₁	LII	Incolor	7,80	172,0	808,8	93,4	3,0	1,0
T.B ₂	LII	Incolor	8,07	184,0	808,8	93,4	3,0	0,0
T.B ₃	LII	Incolor	8,01	184,0	808,8	93,4	2,0	1,0
Média T.B	LII	Incolor	7,96 ab	180,0 a	808,8 a	93,4 a	2,66 a	0,66 a
T.C ₁	LII	Incolor	7,66	727,0	804,5	94,9	3,0	3,0
T.C ₂	LII	Incolor	8,00	184,0	808,8	93,4	3,0	2,0
T.C ₃	LII	Incolor	7,62	178,0	808,8	93,4	3,0	0,0
Média T.C	LII	Incolor	7,76 ab	363,0 a	806,3 a	93,9 a	3,0 a	1,66 a
T.D ₁	LII	Incolor	7,37	271,0	808,8	93,4	3,0	1,0
T.D ₂	LII	Incolor	7,58	209,0	808,8	93,4	3,0	1,0
T.D ₃	LII	Incolor	7,68	166,0	808,8	93,4	3,0	1,0
Média T.D	LII	Incolor	7,54 b	215,33 a	808,8 a	93,4 a	3,0 a	1,0 a

Notas:¹“Tratamento”;²Condutividade elétrica máxima;³Massa específica a 20°C;⁴Teor alcoólico máximo;⁵Teor de hidrocarbonetos máximo;⁶Teor de sódio máximo;**4 CONCLUSÃO**

As conclusões deste trabalho são válidas para o contexto em que foi realizado e não devem ser generalizadas.

Verificou-se o quão particular pode ser o comércio de etanol combustível na cidade de São Paulo e que a confiança do consumidor não pode ser depositada em logomarca ou bandeira, mas sim no distribuidor (posto), uma vez que as adulterações são pontuais. Por meio da análise estatística realizada, verificou-se que não existe diferenciação entre as bandeiras e nada pôde-se afirmar quanto às variações dentro de uma bandeira.

Postos sem bandeira (branca) não necessariamente comercializam combustível de qualidade inferior aos bandeirados, haja vista o fato de que a adulteração encontrada foi proveniente de um posto bandeirado de marca conhecida.

5 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 5992**: álcool etílico e suas misturas com água: determinação da massa específica e do teor alcoólico: método do densímetro de vidro. Rio de Janeiro, 1980.

ABNT. **NBR 10422**: álcool etílico: determinação do teor de sódio: método da fotometria de chama. Rio de Janeiro: ABNT, 1988.

ABNT. **NBR 10547**: álcool etílico: determinação da condutividade elétrica: método instrumental. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ABNT. **NBR 10891**: álcool etílico hidratado: determinação do pH: método instrumental potenciométrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ABNT. **NBR 13993**: álcool etílico: determinação do teor de hidrocarbonetos: método volumétrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **O que é ANP**. Disponível em: <www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=2436>. Acesso em: 20 jan. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Glossário:** bandeira branca. Cidade, ano de publicação. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/glossario#gloss-B>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Regulamento Técnico ANP nº 3, de 19 de janeiro de 2011. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 10 fev. 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 36 de 6 de dezembro de 2005. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 7 dez. 2005. Disponível em: <Resolução ANP nº 36 de 6 de dezembro de 2005>. Acesso em: 20 jan. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 19, de 15 de abril de 2015. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 17 abr. 2015. Disponível em: <http://www.lex.com.br/legis_26687827_RESOLUCAO_N_19_DE_15_DE_ABRIL_DE_2015.aspx> Acesso em: 19 dez. 2016

NOVACANA. **Curiosidades sobre o etanol**. Curitiba, 2016. Disponível em: <<http://www.novacana.com/etanol/curiosidades/>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

NOVACANA. **Tipos de etanol combustível**. Curitiba, 2016. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel/>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

PETROBRAS. **Adulteração de Combustível**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://www.br.com.br/pc/home/!ut/p/z1/hY9Nb4MwDIb_CheOIU3Vrx0pmroiqlZr1UEUuUzFgmSKAQm7dfPdFxFzfbHe-JHzGATkIDT1qiKvjKaacyFWtx1mu-i4iNLj63KDcYyr6-YSzXGN8PEMEDzGiYoR0mcAG8zdITIUIcZ5r5nSnwbyb9tCbo3zg-NfL432srvz0Dpz77xhgrg1xqt-CBW1plaa2Fk8fp2yfo9G4B-tgu9eT21YpEs4DzuSC-uHmO23t9NDMhklQ3wzjQzxNkoGMjhL16vStPxIjjh2wVWqsqsZBtvkP1m8fdnPqPgF6XfsQw!!/p0/IZ7_G0LG1O41JOE580AA06V8T124J5=CZ6_G0LG1O41JOE580AA06V8T12070=MECTX!QCPlib_portalconteudoQCPhomeQCPprodutosQCAeQCAservicosQCPparaQCAseuQCAveiculoQCPdeQCAolhoQCAnoQCAcombustivel==/#Z7_G0LG1O41JOE580AA06V8T124J5>. Acesso em: 20 jan. 2016.

RFA. **World Fuel Ethanol Production**. Washington (DC) 2017. Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

UNICA. **Área colhida de cana-de-açúcar, 2015/2015**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area->

[ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1613&produto;=Área+colhida&anoIni=2015&anoFim=2015&estado=RS,SC,PR,SP,RJ,MG,ES,MS,MT,GO,DF,BA,SE,AL,PE,PB,RN,CE,PI,MA,TO,PA,AP,RO,AM,AC,RR](http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1613&produto;=Área+colhida&anoIni=2015&anoFim=2015&estado=RS,SC,PR,SP,RJ,MG,ES,MS,MT,GO,DF,BA,SE,AL,PE,PB,RN,CE,PI,MA,TO,PA,AP,RO,AM,AC,RR)>. Acesso em: 20 jan. 2016.

UNICA. **Detalhamento das exportações mensais de etanol pelo Brasil**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=74>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

UNICA. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2014/2015**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1617&safra=2014/2015&estado=RS,SC,PR,SP,RJ,MG,ES,MS,MT,GO,DF,BA,SE,AL,PE,PB,RN,CE,PI,MA,TO,PA,AP,RO,AM,AC,RR>>. Acesso em: 20 jan. 2016.