

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS MORRINHOS
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ULISSES NUNES DE PAULA NETO

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE ETANOL E GASOLINA TIPO C ORIUNDOS DE
QUATRO DIFERENTES POSTOS DA CIDADE DE GOIATUBA-GOIÁS

MORRINHOS - GO

2024

ULISSES NUNES DE PAULA NETO

TRABALHO DE CURSO

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE ETANOL E GASOLINA TIPO C ORIUNDOS DE
QUATRO DIFERENTES POSTOS DA CIDADE DE GOIATUBA-GOIÁS

Trabalho de curso para a obtenção do título de Licenciado
em Química pelo Instituto Federal Goiano – Campus
Morrinhos, sob a orientação da professora Dr^a. Carla de
Moura Martins.

Coorientado pelo professor Dr. Deomar Plácido da Costa

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

NN469a Neto, Ulisses Nunes de Paula
 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE ETANOL E GASOLINA
 TIPO C ORIUNDOS DE QUATRO DIFERENTES POSTOS DA
 CIDADE DE GOIATUBA-GOIÁS / Ulisses Nunes de Paula
 Neto; orientadora Carla de Moura Martins; co-
 orientadora Deomar Plácido da Costa. -- Morrinhos,
 2024.
 37 p.

 TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
 Instituto Federal Goiano, Campus Morrinhos, 2024.

 1. Gasolina. 2. Etanol. 3. Adulteração. 4.
 Análises . 5. Físico-química. I. de Moura Martins,
 Carla, orient. II. Plácido da Costa, Deomar, co-
 orient. III. Título.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 Geral	11
2.2 Específicos	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Etanol Combustível	12
3.2 Gasolina	14
3.3 Adultrações em Combustíveis	16
3.4 Análise Multivariada	17
4 METODOLOGIA	19
4.1 Amostragem	19
4.2 Teor de etanol anidro em Gasolina	19
4.3 Teor Alcoólico do Etanol Combustível	21
4.4 Índice de Refração	22
4.5 Densidade	22
4.6 Viscosidade Relativa	23
4.7 pH	24
4.8 Análise Multivariada	24
4.9 Erro Absoluto e Relativo	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Teor de Etanol Anidro em Gasolina	26
5.2 Teor Alcoólico do Etanol Combustível	27
5.3 Índice de Refração	28
5.4 Densidade	30
5.5 Viscosidade Relativa	31
5.6 pH	33
5.7 Análise Multivariada	34
6 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	38

RESUMO

Realizou-se um estudo das análises dos combustíveis: Gasolina e Etanol combustível. A gasolina é um dos combustíveis mais utilizados no mundo, oriunda da destilação fracionada do petróleo, este adustível combustível foi durante muito tempo o mais utilizado até a crise do petróleo ocorrida na década de 70, mas que até hoje é um dos líderes do mercado. O Etanol Combustível surge como uma alternativa para a gasolina, sua matéria prima no Brasil é a cana-de-açúcar, que é processada em usinas de álcool e açúcar responsáveis por realizar a distribuição deste combustível para outros locais. Quando comparadas as vantagens entre esses dois combustíveis, o etanol possui maior apelo ambiental, enquanto a gasolina obtém um melhor desempenho devido a suas propriedades como a octanagem, mas em contrapartida é responsável por emitir gases extremamente danosos ao meio ambiente. Foram realizados dois testes principais e outros cinco no Instituto Federal Goiano - Campus Morrinhos, de amostras coletas de quatro postos de combustível diferentes nomeados de A, B, C e D. Assim, foi possível analisar quais amostras de etanol combustível e gasolina estavam em conformidade ou não com o padrão estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) pautando os procedimentos metodológicos em duas normas da ABNT, a NBR 13992 e NBR 5992. A NBR 13992 foi a referente ao procedimento do teste de teor de etanol anidro em gasolina e a NBR 5992 a de teor alcoólico em etanol combustível, caracterizando as duas análises principais. Enquanto as outras análises realizadas foram Índice de Refração, Densidade, Viscosidade Relativa, teste de pH e Análise Hierárquica do Espectro RGB que ajudaram nos resultados para que pudessem haver mais dados possíveis de comparação. Portanto, através dos testes experimentais realizados foi possível determinar para cada um dos combustíveis as possíveis conformidades ou não conformidades atribuídas a cada um deles, onde as amostras de etanol combustível não apresentaram indicativos de adulteração sendo testadas e aprovadas em todos os testes, mas em contrapartida das quatro amostras de gasolina três mostraram indicativos de possível adulteração, em que apenas uma dessas amostras atendeu a todos os requisitos da ANP preestabelecidos.

Palavras-chave: Gasolina. Etanol. Adulteração. Análises Físico-Químicas

ABSTRACT

A study of fuel analysis was carried out: Gasoline and Hydrated Ethanol Fuel. Gasoline is one of the most used fuels in the world, originating from the fractional distillation of petroleum. This adjustable fuel was for a long time the most used until the oil crisis that occurred in the 70s, but to this day it is one of the market leaders. Hydrated Fuel Ethanol appears as an alternative to gasoline, its raw material in Brazil is sugar cane, which is processed in alcohol and sugar plants responsible for distributing this fuel to other locations. When comparing the advantages between these two fuels, alcohol has greater environmental appeal, while gasoline has better performance due to its properties such as octane, but on the other hand it is responsible for emitting gases that are extremely harmful to the environment. Two main tests and another five were carried out at the Instituto Federal Goiano - Campus Morrinhos, using samples collected from four different gas stations named A, B, C and D. Thus, it was possible to analyze which samples of alcohol and gasoline were in compliance or not the standard established by the National Petroleum Agency (ANP), guiding the methodological procedures in two ABNT standards, such as NBR 13992 and 5992. Where NBR 13992 referred to the procedure for testing the anhydrous ethanol content in gasoline and 5992 to alcohol content in ethanol, characterizing the two main analyses. While other analyzes carried out were Refractive Index, Density, Relative Viscosity, pH test and Hierarchical Analysis of the RGB Spectrum that helped our results so that there could be more possible data for comparison. Therefore, through the experimental tests carried out, it was possible to determine for each of the fuels the possible conformities or non-modifications attributed to each of them, where the ethanol samples do not show signs of adulteration being tested and approved in all tests, but in contrast to the Four gasoline samples showed three indications of possible adulteration, where only one of these samples met all pre-established ANP requirements.

Keywords: Gasoline, Ethanol, Adulteration, Analyzes, Physical-chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Funcionamento do aplicativo Photometrix.....	9
Figura 2 - Produção de Etanol por país dada em milhões de Galões.....	13
Figura 3 - Aparelhagem para determinação do teor alcoólico.....	21
Figura 4 - Análise Hierárquica das amostras A,B,C e D.....	35
Figura 5 - PC1 <i>versus</i> PC2.....	35

LISTA DE IMAGENS

Imagem 1 - Estrutura do Etanol (C ₂ H ₅ OH).....	13
Imagem 2 - Análise do teor de etanol anidro na gasolina.....	20
Imagem 3 - Equipamento Índice de Refração.....	22
Imagem 4 - Picnômetro utilizado para a determinação da densidade.....	28
Imagem 5 - Equipamento Índice de Refração.....	27
Imagem 6 - Regulagem do equipamento Índice de Refração.....	29
Imagem 7 - Fitas de pH.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT.	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP.	Agência Nacional do Petróleo
cP.	Centipoise
EAC.	Etanol Anidro Combustível
GL°.	Gay-Lussac
IAD.	Índice Antidetonante
INPM°.	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
MON.	<i>Motor Octane Number</i>
NBR.	Norma Brasileira
PA.	Percentual de Etanol Anidro
PCA.	<i>Principal Compounds Analysis</i>
PEAD.	Polietileno de Alta Densidade
RGB.	<i>Red, Green and Blue</i>
RON.	<i>Research Octane Number</i>
TEAC.	Teor de Etanol Anidro Combustível

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis são empregados de diferentes maneiras no cotidiano, desde aplicações em máquinas industriais, até aos do foco deste trabalho, sendo estes os combustíveis voltados para automóveis. Dentro dessas classificações tem-se combustíveis de vários tipos, sendo as duas classes mais abrangentes os combustíveis vegetais e os fósseis, que são os mais utilizados no dia a dia.

Mas um grande problema relacionado aos combustíveis é justamente a adulteração que muitas vezes é realizada neles, mesmo com o controle de órgãos como a Agência Nacional de Petróleo (ANP) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que regulam e indicam os processos para determinação de adulterantes nestes combustíveis.

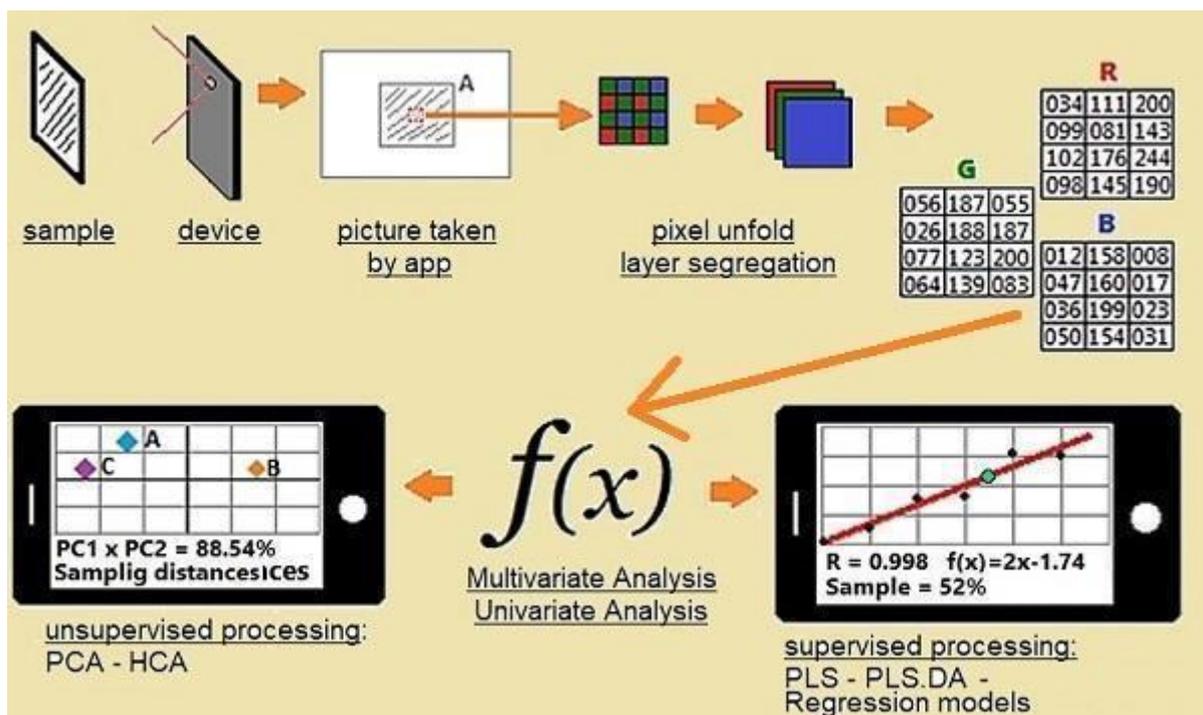
Neste trabalho serão analisados dois tipos distintos de combustíveis sendo um deles um combustível vegetal, etanol combustível, e o outro um combustível fóssil sendo esse a gasolina tipo C comum, sendo ela a mais comumente utilizada em postos de combustível. Todas essas amostras foram coletadas em quatro postos diferentes da cidade de Goiatuba-Goiás que foram chamados de postos A, B, C e D. Os dados obtidos foram comparados, analisados e discutidos de acordo com os padrões determinados pela ABNT e ANP, que se utiliza de métodos físico-químicos para determinação de teor alcoólico do etanol combustível e teor de etanol anidro em gasolina.

Além disso, outros métodos, além dos dois principais, foram realizados sendo esses as seguintes análises: Índice de Refração, Densidade, Viscosidade Relativa, teste de pH e Análise multivariada.

A análise multivariada foi pautada no uso do software Photometrix, seu funcionamento está esquematizado na Figura 1. Esse programa utiliza o método chamado de “análise multivariada” que é responsável por avaliar simultaneamente um conjunto de dados que possui uma grande quantidade de variáveis (Alencar, 2013).

Nesse caso a análise multivariada é aplicada juntamente ao PCA (*Principal Compounds Analysis*), com isso é possível que o PCA transforme uma grande quantidade de dados analisados em uma quantidade menor preservando o máximo de informações possíveis.

Figura 1: Funcionamento do aplicativo Photometrix.



Fonte: <https://www.photometrix.com.br>

O espaço de cores mais utilizado para esse tipo de trabalho é o RGB no qual é medida a intensidade da luz nas cores vermelho (R), verde (G) e azul (B) (León et al., 2006). Essa medida de intensidade é utilizada em outras aplicações, mas as principais sempre estão pautadas em propriedades ópticas.

O primeiro método físico-químico para a determinação do teor alcoólico do etanol combustível, segue a NBR 5992 de 2008 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008), que informa todo o procedimento que deverá ser realizado para a determinação deste teor, utilizando-se um densímetro e outras aparelhagens relacionadas a essa verificação, os resultados obtidos serão comparados com os da literatura para verificar se estão, ou não, dentro dos padrões exigidos pelos órgãos de regulamento.

O segundo método físico-químico é o de determinação do teor de etanol anidro presente na gasolina, essa medição segue a NBR 13992 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997) que indica a aparelhagem adequada para o método, além de também informar a equação para a medição do percentual de etanol anidro presente na gasolina de modo a verificar se esse percentual é aceitável, sendo esse estabelecido em até 27% de acordo com a ANP.

Os outros métodos serão discutidos individualmente durante a metodologia deste trabalho, cada um possui particularidades que podem levar à conclusão de possíveis adulterações nestes combustíveis.

Desse modo, os percentuais aceitáveis e também as medições podem ser realizadas seguindo uma padronização que se torna necessária para verificar se é necessária a intervenção da ANP para que sejam aplicadas as sanções jurídicas adequadas para a situação, o que pode acarretar em uma suspensão temporária das atividades do posto até o fechamento permanente do mesmo, como descrito por Casulo (2013) no seguinte trecho:

[...] para a ANP o indicativo da qualidade das amostras analisadas, e se elas estão dentro dos padrões estabelecidos (conformidade ou não conformidade). Caso esteja não conforme, cabe à ANP as medidas administrativas pertinentes. Multas, suspensão de bandeira, assim como, recorrer à justiça comum no caso de reincidências, solicitar o fechamento destes postos revendedores adulterantes. (Casulo, 2013, p.32)

Portanto, nota-se que a prática de adulteração de combustíveis é danosa tanto para os automóveis como para os motoristas já que afeta diretamente o meio ambiente, mas em contrapartida existem órgãos que regulamentam e que fiscalizam essas alterações, criando uma segurança maior através dos métodos científicos realizados para a determinação destas adulterações. É importante ressaltar que este trabalho tem o objetivo de apenas determinar e analisar de maneira imparcial cada um dos combustíveis coletados em postos levando em consideração a preservação da identidade de todos os sujeitos deste projeto.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Verificar as propriedades relacionadas ao etanol combustível e a gasolina do tipo C através de métodos físico-químicos de maneira a detectar possíveis adulterações em ambos.

2.2 Específicos

- 1- Coletar as amostras em quatro postos da região.
- 2- Determinar o teor de álcool no etanol combustível
- 3- Realizar as análises físico-químicas para determinar a quantidade de álcool na gasolina.
- 4- Comparar os resultados obtidos com a literatura e verificar se há adulteração nas amostras, de acordo com a legislação vigente.
- 5- Utilizar análises físico-químicas como Índice de Refração, Densidade, Viscosidade Relativa, teste de pH e Análise Hierárquica para apontamento de possíveis adulterações.
- 6- Realizar análise multivariada utilizando como matriz os dados de histograma de cores RGB.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

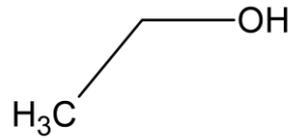
Os combustíveis são facilmente encontrados por todos os lugares do mundo, eles podem ser definidos como uma mistura de várias substâncias que deve realizar uma reação que emita energia térmica, através de uma reação exotérmica, que gere uma grande quantidade de energia (Passos *et al*, 2022). Os combustíveis também podem ser classificados em fósseis, como a gasolina tipo C e vegetais como o álcool etílico. O primeiro vem do fracionamento do petróleo enquanto o segundo é oriundo de vegetais, como a cana-de-açúcar.

3.1 Etanol Combustível

Os dois combustíveis analisados neste trabalho foram o etanol combustível e a gasolina tipo C (comum). O etanol combustível, também chamado de etanol hidratado combustível, tem em sua composição cerca de 95,1% a 96% de etanol (Imagem 1) e os 4% restante de água, sendo um composto polar devido a hidroxila e sua curta cadeia carbônica, a sua adulteração ocorre geralmente adicionando-se água e retirando o etanol, de maneira a diminuir a concentração do mesmo. O etanol combustível começou a ser bastante utilizado em automóveis nos anos 70 devido a uma crise de petróleo ocorrida na época. O governo brasileiro teve durante os anos de 1970-1980 um objetivo muito claro de trocar os carros movidos à gasolina para os movidos a álcool. Carvalho (2013) coloca isso em perspectiva com as seguintes constatações do porquê ocorreram essas mudanças:

A alta de preços dos combustíveis fósseis e da poluição por eles causada, o etanol tem sido considerado como alternativa para diminuir os impactos ambientais por eles causados. Por todas suas vantagens, o uso de álcool combustível apresenta papel importante, por todas as etapas em que é produzido até o consumo. Sendo representativo na geração de empregos, a exploração do solo e de recursos hídricos ocorre de forma harmoniosa, e a poluição do ar é menos prejudicial comparado ao combustível proveniente de fontes não renováveis (Carvalho *et al*, 2013, p.631)

Ou seja, além de um fator ambiental a utilização do etanol combustível foi influenciada devido à vantagem econômica que esse combustível proporciona em comparação com a gasolina, já que seu processo de produção tem um valor inferior a produção da gasolina, além disso a produção de etanol é consideravelmente maior que a de gasolina (Basso e Honorio, 2022).

Imagem 1: Estrutura do Etanol (C₂H₅OH)

Fonte: Autor.

O etanol combustível é extraído de um processo industrial envolvendo a cana-de-açúcar, sendo esse um dos tipos de matéria-prima para a sua produção no Brasil, outras fontes vegetais são o milho e a beterraba (Vidal *et al*, 2020). As usinas de álcool e açúcar são responsáveis pelo processo de extração, produção e distribuição de etanol combustível para todas as regiões do país. A Figura 2 mostra os principais países produtores de etanol combustível.

Figura 2: Produção de etanol por país dada em milhões de galões.**Annual World Fuel Ethanol Production (Mil. Gal.)**

Region	2019	2020	2021	2022	2023	% of World Production
United States	15,778	13,941	15,016	15,361	15,620	53%
Brazil	8,860	8,100	7,320	7,400	8,260	28%
European Union	1,380	1,330	1,410	1,460	1,440	5%
India	500	520	870	1,230	1,430	5%
China	1,020	940	900	920	950	3%
Canada	497	429	434	447	460	2%
Thailand	430	390	350	370	370	1%
Argentina	290	210	270	310	300	1%
Rest of World	645	620	680	722	760	3%
Total	29,400	26,480	27,250	28,220	29,590	

*Source: RFA analysis of public and private data sources

Fonte: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>

Observando a Figura 2, é possível notar que o Brasil é o segundo país que mais produziu etanol entre os anos de 2019 e 2023, dessa maneira pode-se pensar sobre como essa produção elevada também traz consigo problemas, como a adulteração.

Quando comparado a gasolina, etanol combustível tem como principais vantagens: tecnologia de produção acessível, queima mais limpa que a gasolina, fonte inesgotável e

geração de empregos no campo (Oliveira *et al*, 2013). O que é justificável pelo aumento do uso de etanol combustível nos últimos anos, o que também ajuda a gerar empregos para as pessoas que talvez não teriam oportunidade de trabalhar em uma refinaria, por exemplo.

Já as desvantagens que o etanol combustível traz são: autonomia menor que a gasolina, dificuldade para o automóvel funcionar em dias frios e grande gasto para produção, menor poder calorífico que a gasolina (Oliveira *et al*, 2013). Observando as desvantagens do etanol combustível, pode-se reparar que estas não implicam em impactos ambientais severos, mas estão relacionadas ao desempenho do veículo e a produção do etanol.

Comumente o etanol combustível é adulterado de duas maneiras, através da adição de água (já presente em pequenas quantidades) e através do metanol, sendo esse de uso proibido como combustível no Brasil e utilizado devido às características muito similares à do etanol, incluindo a solubilidade e estrutura (Carneiro, 2008).

Enquanto o teor de água em etanol combustível pode ser determinado utilizando a NBR 5992 de 2008, que estabelece como deve ser realizado o teste e também os parâmetros para que ele ocorra, o metanol ainda não possui métodos analíticos rápidos como o teste citado anteriormente. Um dos únicos testes possíveis é através de espectroscopia vibracional, porém ele se encaixou bem apenas na análise para bebidas, não sendo ainda utilizado para a análise de combustíveis (Carneiro, 2008).

3.2 Gasolina

São distribuídas no Brasil, cinco tipos de gasolina distintos: Tipo A, Tipo C comum, Tipo C aditivada, tipo C de alta octanagem e Gasolinas chamadas de especiais. Neste trabalho foram realizados testes envolvendo apenas a gasolina tipo C comum, o que leva a um foco maior para este tipo específico de combustível.

A gasolina tipo C comum é constituída principalmente de hidrocarbonetos, sendo um composto de caráter apolar devido a essas cadeias carbônicas, ele é derivado do processo de destilação fracionada do petróleo, se caracterizando como um combustível fóssil. A adulteração da gasolina ocorre geralmente com a utilização de solventes apolares industriais, como descrito por Lima e Hidalgo (2003):

Os solventes utilizados na adulteração são aqueles provenientes da indústria petroquímica e tem baixos valores de mercado e compra facilitada. Por serem solúveis na gasolina, não são detectados de imediato, ou seja, apenas visualmente. Alifáticos ou aromáticos, os solventes mais comuns são aguarrás mineral, solvente para borracha, refinado petroquímico, alquilbenzenos, hexano e xilenos mistos. (Lima; Hidalgo, 2003, p.89)

Além da gasolina, alguns outros combustíveis como o diesel e gás liquefeito de cozinha (GLP) são exemplos de compostos combustíveis obtidos da destilação fracionada do petróleo. A diferença fundamental entre esses combustíveis é basicamente a presença de enxofre e a quantidade de carbono nas cadeias. A gasolina possui cerca de 4 a 12 átomos de carbono misturados em sua composição e o ponto de fusão destes pode variar bastante (30° a 220 °C) (Takeshita *et al*, 2006). Assim, a gasolina depende dos processos pelo qual ela é submetida, da maneira como seu refino funciona até chegar ao consumidor final.

Em comparação com o as vantagens citadas do etanol combustível, a gasolina possui os seguintes benefícios: com o mesmo volume de etanol combustível, o automóvel roda mais; arranque do carro mais eficiente, inclusive quando tem maior octanagem; extraída em grandes proporções do petróleo e cultura de uso muito difundida no mundo (Oliveira *et al*, 2013). Já suas desvantagens estão relacionadas aos seguintes fatores: alto custo; poluição do ar; emissões de CO₂; fonte não renovável oriunda do petróleo e pode ser adulterada utilizando-se de solventes orgânicos como o álcool etílico (Takeshita *et al*, 2006).

Quando em comparativo com o etanol combustível, as desvantagens apresentadas pela gasolina possuem um caráter de maior impacto ambiental, mesmo que a gasolina consiga melhorar o desempenho do automóvel ela faz com que o meio ambiente sofra mais dano gerando algumas emissões como as de CO₂, que corroboram com o aumento do efeito estufa, além da liberação de enxofre que faz com que ocorra a chuva ácida.

A octanagem citada anteriormente nas vantagens é uma propriedade do combustível que representa sua capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição (Takeshita *et al*, 2006). Em suma é a capacidade que um combustível tem para resistir a determinadas condições sem que ele sofra detonação, um combustível com alta octanagem possui as seguintes vantagens descritas por Takeshita e colaboradores (2006):

Um combustível com elevada octanagem: Deve ser empregado em motores que operam com maiores razões de compressão. Isso favorece o rendimento térmico através do maior aproveitamento do calor liberado na combustão; Possibilita uma combustão não detonante, ou seja, a queima espontânea da mistura ar-combustível conhecida como “batida de pino”, evitando, assim, danos ao motor; Permite o aumento de torque, potência e economia devido ao crescimento do rendimento térmico. (Takeshita *et al*, 2006, p. 6)

Ou seja, um combustível com maior octanagem possui, em geral, um melhor desempenho nos automóveis, isso justifica o melhor desempenho da gasolina em relação a outros combustíveis como o etanol combustível.

A octanagem da gasolina pode ser determinada por três métodos distintos chamados de MON (*Motor Octane Number* - Número de Octano do motor), RON (*Research Octane Number*)

e IAD (Índice antidetonante). Respectivamente, o primeiro método trata a detonação em alta rotação, o segundo quando o motor está em baixa rotação e o último é a média aritmética entre os dois métodos anteriores. Para se determinar se uma gasolina possui uma boa octanagem quando comparada a outra deve-se levar em consideração a utilização do mesmo método, além de que a octanagem é apenas um dos fatores que influenciam a qualidade deste combustível, os outros são: volatilidade, estabilidade e corrosividade (Takeshita *et al*, 2006).

A volatilidade é a capacidade de uma substância passar do estado líquido para o gasoso facilmente, a estabilidade está pautada em quanto a substância consegue resistir a qualquer tipo de mudança e a corrosividade é a capacidade de uma substância corroer ou “desgastar” outra (Atkins, 2018).

Assim como para o etanol combustível, a gasolina também passa por tipos de adulteração, os principais meios de se adulterar o combustível são: a adição de álcool etílico anidro e solventes orgânicos em geral, como refinados petroquímicos e o diesel.

De acordo com Takeshita *et al* (2006), a adulteração da gasolina causa danos severos ao funcionamento do carro, já que a adição de um soluto em um solvente altera as propriedades físico-químicas deste:

A adição de solventes seja de um novo composto, seja pelo excesso de outro já presente naturalmente, provoca mudanças nas propriedades físico-químicas da gasolina; entre elas, a curva de destilação, a pressão de vapor, e a taxa de equilíbrio vapor-líquido estão diretamente relacionadas à composição e às características químicas da mistura. Estas propriedades têm uma grande influência no controle da ignição, no aquecimento e aceleração do motor e no consumo de combustível. (Takeshita *et al*, 2006, p. 9)

Portanto, a adulteração em gasolina é danosa a toda parte estrutural do veículo já que ele será mais exigido para seu funcionamento, fazendo com que as peças sejam danificadas mais rapidamente sem a percepção do dono do automóvel.

3.3 Adultrações em Combustíveis

No Brasil, assim como em todos os países, existe um órgão responsável por cuidar da regulamentação das quantidades, por exemplo, de etanol anidro na gasolina ou mesmo do teor alcoólico do etanol combustível que é a Agência Nacional de Petróleo (ANP). De acordo com Gomes (2019) a adulteração de combustíveis não é danosa apenas para os donos de automóveis, mas também pode acarretar em severas consequências para os postos de combustíveis, como descrito no trecho abaixo:

Não somente para os veículos e seus donos existem consequências, mas também para os postos revendedores de combustíveis, onde as penalidades estipuladas pelo órgão fiscalizador Agência Nacional de Petróleo (ANP) variam desde interdição de bicos e tanques até multas severas que se alteram de acordo com as normas de cada município. (Gomes et al., 2019, p.80)

A adulteração de combustíveis é uma prática que se configura como a adição ilícita de qualquer substância anormal à composição que deve ser padronizada nos combustíveis, diferindo-se dos padrões da ANP (Oliveira, 2018). Essa prática é comumente utilizada por postos de combustível no Brasil de maneira a prejudicar tanto os donos de automóveis como também o meio ambiente, já que a emissão de gases que são nocivos para os seres humanos e também para o meio ambiente.

Desta maneira, este trabalho irá consistir em análises, principalmente baseadas em investigação de adulterações nos combustíveis, através de observações pautadas na físico-química, usando as bases da química orgânica para explicação e determinação de certas características destes compostos.

3.4 Análise Multivariada

A Análise Multivariada consiste em técnicas que facilitam o entendimento e simplificação de uma grande quantidade de dados, existem algumas técnicas já conhecidas e consolidadas de Análise multivariada entre elas se tem: Análise de Componentes Principais e a Análise dos Fatores Comuns, a Análise de Agrupamentos, a Regressão Múltipla e a Correlação Múltipla, a Análise de Discriminante Múltipla, a Análise Multivariada de Variância e Covariância e a Correlação Canônica (Alencar, 2013).

Neste trabalho a técnica utilizada foi o PCA ou Análise de Componentes principais, com ela é possível fazer uma diminuição de vários dados para 2 ou 3 eixos, isso depende das informações que se tem e também do tipo de análise realizada. Abaixo utilizou-se apenas 2 eixos onde as informações possíveis do histograma RGB fornecido pelas amostras de gasolina serão distribuídas, esses eixos são chamados de PC1 e PC2, que quando no plano cartesiano representam os eixos Y e X respectivamente.

Esse tipo de análise multivariada é de extrema importância para vários tipos de trabalhos onde exista a necessidade de um encurtamento de um grande volume de dados, podendo reduzir bastante alguns tipos de informações que possam agir como interferentes dentro do sistema, de maneira a levar para uma análise mais clara e polida referente aos dados coletados(Alencar, 2013).

Portanto, nota-se que não existem apenas uma técnica de análise multivariada e que é importante utilizar a que é de maior interesse para o trabalho que está sendo realizado. Verifica-se que as técnicas de análise multivariada são poderosas para realizar uma diminuição de um grande conjunto de dados de maneira a preservar a parte principal do seu conteúdo, de modo que seja viável e seguro afirmar com determinada precisão a qualidade dos dados analisados (Alencar, 2013).

4 METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho seguiu os métodos para análise de combustíveis descritos e regulados pelo governo federal, através da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

As análises foram realizadas nos laboratórios de Físico-Química e de Orgânica, no bloco de Química, do Instituto Federal Goiano-campus Morrinhos.

Durante este trabalho foram realizadas as análises físico-químicas para determinação do teor de etanol anidro em gasolina e a do teor alcoólico do etanol combustível, além de outras análises como índice de refração, densidade, viscosidade relativa, pH e análise hierárquica do RGB. Todas essas análises foram feitas tanto para o álcool combustível, como para a gasolina, a diferença primordial está apenas na análise relacionada à determinação de teor de álcool para os dois combustíveis, onde para cada um se tem determinadas particularidades.

Os combustíveis foram analisados de quatro postos diferentes, que serão chamados de A, B, C e D.

4.1 Amostragem

As amostras foram coletadas de quatro postos distintos, chamados de A, B, C e D. Foram coletados 1 litro de cada combustível (Etanol e gasolina), em galões de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) próprios para combustíveis em geral. Os postos A e B, possuem o mesmo fornecedor de etanol combustível e gasolina. O posto C e D são abastecidos por fornecedores diferentes entre si e também diferentes de A e B. Lembrando que esses fornecedores podem não ter nenhuma relação com possíveis adulterações dentro dos postos de combustível, já que fornecem para vários locais distintos.

4.2 Teor de etanol anidro em Gasolina

A análise do teor de etanol anidro em gasolina foi realizada com base na NBR 13992, que é o método utilizado para a determinação do quanto de etanol anidro se tem presente na gasolina. Este método consiste na adição de uma solução de sal na gasolina, que após uma agitação, se tem a passagem de etanol anidro presente na gasolina para a solução salina, envolvendo um processo físico-químico de separação de misturas líquido-líquido.

Após isso foi necessário utilizar a equação descrita pela norma para determinação do teor de etanol anidro, definida como: TEAC (Teor de Etanol Anidro Combustível) :

$$[(A-50) \times 2] + 1 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo A o volume final da fase aquosa, 50 o volume inicial da gasolina.

A Imagem 2 mostra como foram montados os equipamentos obedecendo a NBR 13992, cada uma das provetas continha a amostra de gasolina (parte mais amarelada) e logo abaixo possui a parte que continha o etanol e o cloreto de sódio formando uma solução (parte mais clara). Ao lado está presente o balão com a solução de cloreto de Sódio 10% m/v, tendo sido adicionado 100 mL desta solução dentro das respectivas provetas.

Imagem 2: Análise do teor de etanol anidro na gasolina.



Fonte: Autor.

Para que o etanol anidro presente na gasolina se desloque para o sentido em que o cloreto de sódio já que o álcool relatado é um composto polar e solubiliza o NaCl devido a ambos terem a mesma polaridade, foi calculado o percentual de etanol anidro através da Equação 2

$$PA = [(A - 50) * 2] + 1 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que PA é o percentual de etanol anidro presente na amostra de gasolina, o 50 se refere ao volume que deve ser analisado ou seja 50 mL e A é o volume final aquosa. Lembrando que essa é a equação recomendada pela ABNT para o cálculo da adulteração.

4.3 Teor Alcoólico do Etanol Combustível

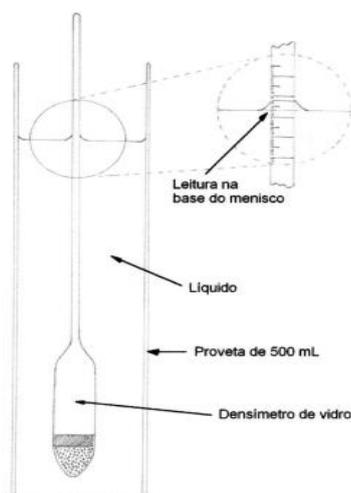
A determinação do teor alcoólico no etanol combustível segue a NBR 5992, o procedimento seguiu cinco passos para que fosse possível realizar a determinação do teor alcoólico.

O primeiro passo consistiu em lavar e secar os equipamentos que foram utilizados, sendo estes o termômetro, alcoômetro e a proveta, de modo a deixá-los livres de qualquer tipo de impurezas, como gordura. No segundo passo do procedimento a proveta foi colocada em uma superfície plana, sem vibração e que não sofresse com correntes de ar para não interferir na análise. O terceiro passo consistiu na imersão do termômetro de maneira que ele permaneceu fixo quando em contato com o etanol sem tocar nas paredes da proveta.

O quarto e penúltimo passo, consistiu na imersão do alcoômetro dentro do líquido de maneira que este flutuou sem que o mesmo tocasse as paredes da proveta. No quinto e último foi realizada a leitura do menisco do alcoômetro quando este atingiu uma posição de equilíbrio.

A Figura 3 mostra como foi realizado esse teste, para o alcoômetro a leitura foi realizada a partir do menisco do líquido e da graduação encontrada na parte mais grossa deste.

Figura 3: Aparelhagem para determinação do teor alcoólico.



Fonte: ABNT (2008)

4.4 Índice de Refração

O refratômetro é um equipamento que pode ser útil para detectar possíveis alterações em líquidos de acordo com suas propriedades ópticas, já que existe uma diferença quando um líquido está mais ou menos diluído a depender de sua coloração. Para medir o índice de refração dos combustíveis estudados, foi utilizado o equipamento chamado de Refratômetro, marca Abbe e modelo 2WAJ para observar as amostras de etanol combustível e de gasolina, todas as medidas foram realizadas a 26 °C (Imagem 3).

Imagem 3: Equipamento Índice de Refração



Fonte: Autor.

Para essa medição os combustíveis foram colocados dentro de um compartimento que contém uma lâmina e depois de realizar os ajustes necessários no próprio equipamento, encontrando o local correto para realizar a medição (Oliveira, 2018).

4.5 Densidade

A análise foi realizada seguindo utilizando-se da metodologia de Oliveira e colaboradores (2018). A densidade foi determinada através da utilização de um picnômetro que foi secado e depois pesado sem amostra.

Após a pesagem do picnômetro seco, o combustível foi inserido dentro dele e o picnômetro foi pesado novamente. A partir da equação 3 foi encontrada a massa do combustível.

$$m_{\text{solução}} = m_{\text{picnômetro+solução}} - m_{\text{picnômetro}} \quad (\text{Equação 3})$$

Com a massa e o volume do picnômetro, valor dado pelo próprio recipiente, a densidade da amostra foi obtida pela equação 4.

$$D_{\text{solução}} = \frac{m_{\text{solução}}}{V_{\text{solução}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Nesse caso, D representa a densidade, m representa a massa da solução (etanol combustível+ Água ou etanol anidro + Gasolina) e V o volume da solução. Abaixo na imagem 4, tem-se o picnômetro.

Imagem 4: Picnômetro utilizado para a determinação da densidade.



Fonte: qualividros.com

4.6 Viscosidade Relativa

Foi utilizada uma pipeta graduada de 1 mL para todos os testes subsequentes. Essa pipeta foi preenchida até o volume de 0,7 mL e o tempo, em segundos, foi cronometrado, estipulando-se o intervalo deste até o escoamento total do líquido. Todo esse procedimento realizado fez-se necessário para que fosse possível calcular essa viscosidade de acordo com a Equação 4

$$\frac{\mu_{\text{Líquido}}}{\mu_{\text{água}}} = \frac{\rho_{\text{Líquido}} t_{\text{Líquido}}}{\rho_{\text{água}} t_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Através da Equação 4 foi possível determinar o coeficiente de viscosidade de um determinado fluido. Esse teste foi feito em triplicata para cada combustível dos quatro postos. Os termos dela são pautados em seis termos no total, os dois do lado esquerdo da equação são denominados coeficientes de viscosidade sendo o do numerador o do líquido (etanol ou Gasolina) e o do denominador sendo este o referente a água que tem seu valor tabelado para a temperatura que o teste foi realizado (26 °C). Do lado direito da igualdade, tem-se quatro termos, onde a letra ρ significa a densidade para o líquido ou para a água (numerador líquido e denominador água) e a letra t é referente ao tempo que se demorou para o líquido escoar pela pipeta.

4.7 pH

Seguindo a metodologia de Oliveira e colaboradores (2018), a análise para as amostras de etanol combustível foi realizada no pHmetro da marca e modelo Luca-210.

Para a gasolina o teste foi realizado usando papel indicador de pH para estimativa do valor, pois o pHmetro não funcionou no momento das análises.

4.8 Análise Multivariada

O uso do aplicativo Photometrix empregou as técnicas de correlação linear simples e análise de componentes principais para análise exploratória multivariada. Os dados da imagem foram capturados pela câmera principal do dispositivo (celular) e convertido em histogramas, decomposição de imagens digitais, vermelho, verde e azul (RGB) e processado.

O software Photometrix (Helfer *et al*, 2013) que é responsável por processar a fotografia através de técnica de melhoramento desta, fazendo com que seja possível a realização da análise de PCA (*Principal Compounds Analysis*). O PCA é um tipo de análise que consegue interpretar múltiplas informações dentro de uma imagem.

O celular utilizado para retirar as fotografias foi da marca Samsung, modelo Galaxy A12 equipado com uma câmera principal quádrupla, composta por lentes de 48 MP, 5 MP, 2 MP e 2 MP.

Esta análise foi feita apenas para a gasolina, já que o etanol combustível é incolor enquanto a gasolina apresenta uma coloração alaranjada. A realização desta análise ocorreu seguindo o seguinte procedimento, colocou-se um fundo branco (folhas de papel A4) abaixo dos béqueres contendo as amostras de gasolina para cada um dos postos A, B, C e D. As amostras foram posicionadas entre duas lâmpadas de teto presentes no laboratório de modo a garantir a mesma incidência de luz sobre os objetos e a foto foi tirada pelo Photometrix, dando prosseguimento ao tratamento de dados que será comentado nos resultados e discussão.

O aplicativo photometrix tem uma utilização relativamente simples, existindo tutoriais que o próprio desenvolvedor fornece para o usuário, mas a maior dificuldade relacionada a esse aplicativo é saber o objetivo específico para a sua utilização, já que ele não trabalha apenas no sistema de cores RGB, fazendo com que o usuário possa ficar confuso sobre qual é o melhor sistema para sua pesquisa.

4.9 Erro Absoluto e Relativo

Para este trabalho foram calculados dois tipos de erro: o absoluto e o relativo. O erro absoluto se trata de uma simples subtração entre o seu valor de referência e o valor obtido experimentalmente (Skoog *et al*, 2009), como denotado pela equação 5:

(Equação 5)

$$\mathcal{E}_x = |\Delta x| = |x - \bar{x}|$$

Em que x é o valor de referência e \bar{x} é o valor obtido experimentalmente.

O erro relativo se trata do percentual que leva em consideração a razão entre o erro absoluto e o valor padrão (geralmente dado pela literatura), esse valor deve ser multiplicado por 100 ao final para se obter a porcentagem (Skoog *et al*, 2009) :

(Equação 6)

$$r_x = \frac{|\Delta x|}{|x|} = \frac{|x - \bar{x}|}{|x|}$$

Através dessas duas equações foi possível determinar os erros e comparar os resultados das medidas com os valores de referência, já que é assim fica mais fácil a visualização da precisão e exatidão das medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados para cada uma das análises físico-químicas foram calculados, tabelados e organizados na mesma sequência, respectivamente: determinação do teor de etanol anidro em gasolina, teor alcoólico do etanol combustível, índice de refração, densidade, viscosidade relativa, pH e análise hierárquica do RGB, os quais serão apresentados a seguir.

5.1 Teor de Etanol Anidro em Gasolina

Esse teste apesar de simples envolve conceitos avançados de físico-química como propriedades coligativas e efeitos de interações entre substâncias polares e apolares (Neto et al., 2013). As propriedades coligativas descrevem as situações que acontecem quando um soluto é adicionado em um solvente, propriedades como a pressão de vapor, ponto de fusão, de ebulição e a pressão osmótica do solvente (Atkins, 2018). A partir dessas alterações é possível identificar se um soluto foi adicionado a um solvente e suas implicações, isso pode se aplicar para o tópico de adulterações de combustíveis, já que são adicionados produtos em menor quantidade (solutos) nos combustíveis que agem como solventes.

A solubilidade dos compostos depende de algumas condições, entre elas do arranjo espacial dos átomos nas moléculas e do momento de dipolo, de acordo com essa distribuição é possível determinar se uma substância é polar ou apolar. A partir da informação da polaridade de uma substância consegue-se determinar se ela é solúvel em outra seguindo a regra de solubilidade que diz que uma substância polar irá solubilizar apenas substâncias polares e uma substância apolar só solubiliza substâncias apolares (Atkins, 2018). O etanol é um exemplo de substância polar, mas que possui uma parte apolar formada por uma curta cadeia carbônica, que devido a sua distribuição de cargas acaba por ter uma baixa polaridade quando analisada individualmente, essa condição ajuda na sua diluição em gasolina já que isso faz com que seja possível a miscibilidade entre as duas substâncias.

Para o teor de etanol anidro em gasolina, seguiu-se a metodologia prevista pela ABNT, que consta na NBR 13992, onde foi utilizado uma solução de NaCl para que fosse possível separar a fase polar (etanol) da apolar (gasolina), assim, através das medições e realização dos cálculos pela equação 1, obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 1):

Tabela 1: Resultados obtidos do teor de etanol anidro em gasolina

Amostras	Volume final da fase aquosa em triplicata (mL)	Média (mL) \pm desvio padrão	Teor de etanol anidro em Gasolina (%)
A	62,60, 64	62 \pm 2	25
B	64,62,68	65 \pm 3	30
C	66,64,62	64 \pm 2	29
D	64,68,60	64 \pm 4	29

Fonte: Autor.

De acordo com a ANP o teor de etanol anidro em gasolina deve ser no máximo de 25%, na Tabela 1 foi possível verificar que três dos quatro postos possuem uma porcentagem de etanol combustível entre 4 e 5,4% a mais do que o permitido. Essa porcentagem a mais indica uma possível adulteração realizada na gasolina, prática muito comum e recorrente dentro do mercado de postos de combustíveis.

Como descrito durante o referencial teórico, os postos de combustíveis que não seguirem os padrões de teor de etanol anidro em gasolina, podem sofrer sanções que vão de multas e advertências, até a interdição do local. Esse tipo de adulteração é séria e pode prejudicar tanto cliente como o meio ambiente, sendo uma via de mão dupla para danos quanto a esses dois entes.

Manter o teor alcoólico dentro dos padrões, faz com que os automóveis que utilizarem da gasolina destes postos não sofram danos quanto a sua estrutura do motor e também em geral, já que o desempenho do carro é afetado devido a adição de adulterantes na gasolina. Neste caso o meio de adulteração foi o etanol combustível, já que esse teste físico-químico se baseia na separação entre a gasolina e o EAC (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997).

5.2 Teor Alcoólico do Etanol Combustível

O teste do teor alcoólico em etanol combustível é dado basicamente por um teste que envolve o densímetro e depois é realizada a conversão da densidade para o volume e o teor é calculado. Como para este trabalho um alcoômetro foi utilizado, basta verificar a medição de acordo com a NBR 5992 e fazer a leitura do menisco.

Durante o procedimento para determinação do teor alcoólico do etanol combustível, tiveram-se algumas alterações quanto ao uso dos equipamentos, por exemplo a proveta utilizada foi de 250 ml, sendo este valor adaptado. Além disso, o equipamento usado foi um alcoômetro o que evita de realizar cálculos de conversão da densidade para o volume, o único procedimento necessário foi converter da unidade °GL (Gay-Lussac) para o °INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas) que é a medida utilizada comumente pelos órgãos reguladores brasileiros. Essas alterações não prejudicam as análises e não interferem nestas, todos os valores foram ajustados para que a qualidade do teste seja mantida.

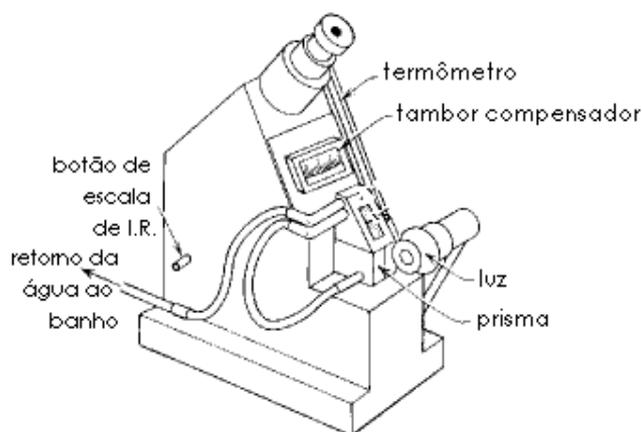
Coincidentemente, todos os álcoois a 26 °C relataram um teor alcoólico de 96% °GL, medida de v/v em porcentagem, que foi posteriormente convertida para a unidade de medida °INPM, medida dada em m/m. A porcentagem em °INPM foi de 95,06% para todas as amostras de etanol dos postos.

Com essas informações foi possível concluir que o etanol combustível de todos os postos está dentro da faixa estabelecida pela ANP entre 4 e 5% de alteração, sendo assim, não foram encontradas possíveis adulterações nos etanóis analisados.

5.3 Índice de Refração

A Imagem 5 mostra o diagrama das partes externas de um refratômetro. As principais partes que devem ser reguladas para o funcionamento do equipamento são a abertura onde tem o prisma e abertura da luz, já que através delas será possível regular o equipamento. Após a regulagem consegue-se ver um X como apresentado na Imagem 6.

Imagem 5: Equipamento Índice de Refração



Fonte: qmc.ufsc.br/organica/aula02/refracao.html

Imagem 6: Regulagem do equipamento Índice de Refração

Fonte: qmc.ufsc.br/organica/aula02/refracao.html

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados da análise de índice de refração para as amostras de etanol combustível e gasolina, respectivamente.

Tabela 2: Índice de refração do etanol.

Amostras	Índice de Refração	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
A	1,364± 0,001	0,003	0,220
B	1,361± 0,001	0	0
C	1,365± 0,001	0,004	0,294
D	1,359± 0,001	0,002	0,147

Fonte: Autor.

Tabela 3: Índice de refração gasolina.

Amostras	Índice de Refração	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
A	1,411± 0,001	0,011	0,786
B	1,396± 0,001	0,004	0,286
C	1,391± 0,001	0,009	0,643
D	1,393± 0,001	0,007	0,500

Fonte: Autor.

O índice de refração do etanol é de cerca de 1,3610 (Galvão *et al*, 2015), enquanto o de gasolina é de 1,4 (Galvão *et al*, 2015). Esses resultados são descritos na literatura, nenhuma das amostras de etanol combustível e de gasolina possuem um erro alto em relação ao informado da literatura, isso indica que os índices de refração estão em conformidade com a literatura e não indicam uma possível alteração.

Com esse dado do índice de refração, é possível observar se houve um aumento do valor ideal que indique uma possível adulteração (Oliveira, 2018). Então, através deste teste simples é possível prever desvios no comportamento óptico do combustível, fazendo com que seja mais um dos apontamentos possíveis para indicar adulterações. Além disso, dependendo do composto utilizado para adulterar, pode causar picos em análises mais específicas como por exemplo as cromatográficas ou de absorvância (Takeshita, 2008)

5.4 Densidade

Para a densidade do etanol combustível, o cálculo foi realizado utilizando o picnômetro e subtraindo as massas dele seco e depois deste com o etanol ou com a gasolina, com isso obtiveram-se os seguintes dados de densidades para o etanol e a gasolina, Tabelas 4 e 5 respectivamente.

Tabela 4: Densidade do Etanol Combustível.

Amostra	volume picnômetro seco (mL)	massa picnômetro (g)	massa picnômetro + solução (g)	massa da solução (g)	densidade da solução (g.cm ⁻³)	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
A	50	26,437	66,874	40,437	0,809 ± 0,005	0,007	0,830
B	50	26,437	66,866	40,429	0,808± 0,005	0,006	0,810
C	50	26,437	66,924	40,487	0,810± 0,005	0,008	0,955
D	50	26,437	66,691	40,254	0,805± 0,005	0,003	0,374

Fonte: Autor.

Tabela 5: Densidade Gasolina.

Amostra	volume picnômetro seco (mL)	massa picnômetro (g)	massa picnômetro + solução (g)	massa da solução (g)	densidade da solução (g.cm ⁻³)	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
A	50	26,437	63,643	37,206	0,744 ± 0,005	0,019	2,641
B	50	26,437	63,492	37,055	0,741 ± 0,005	0,016	2,225
C	50	26,437	63,549	37,112	0,742 ± 0,005	0,017	2,382
D	50	26,437	63,858	37,421	0,748 ± 0,005	0,023	3,234

Fonte: Autor

De acordo com a literatura, a densidade para o etanol a 25 °C é de 0,802 g.cm⁻³ (Fox *et al*, 2014), sendo este resultado bem próximo para todas as amostras analisadas. Já a da gasolina a 25°C é de 0,7249 g.cm⁻³ (Fox *et al*, 2014), analisando a Tabela 5 também é possível constatar valores bem próximos aos indicados na literatura.

Quando a densidade do combustível, sendo ele etanol combustível ou gasolina, sofre um aumento gradual isso significa que existe uma forte possibilidade de adulteração já que o solvente faz com que essa densidade aumente.

Portanto, se a densidade é mais alta que a faixa normal, isso é um indicativo forte da existência de algum solvente presente na gasolina ou no etanol combustível de maneira a promover a adulteração deste, analisando as tabelas acima foi possível verificar que tanto a gasolina quanto o etanol combustível se encontram dentro das faixas pré estabelecidas para os combustíveis.

5.5 Viscosidade Relativa

A viscosidade relativa de um fluido indica a sua resistência ao escoamento, sendo essa análise feita de acordo com as informações da metodologia envolvendo o tempo para o escoamento tanto do etanol combustível quanto da gasolina numa pipeta com 0,7 mL do seu volume (1 mL) preenchidos. Os dados da viscosidade para os fluidos estão na Tabela 6 para o etanol combustível e Tabela 7 para a gasolina.

Tabela 6: Viscosidade Relativa do etanol.

Amostras	Viscosidade Relativa Etanol (cP) \pm incerteza da pipeta
A	$0,72 \pm 0,05$
B	$0,86 \pm 0,05$
C	$0,72 \pm 0,05$
D	$0,72 \pm 0,05$

Nota: A sigla cP vem da unidade de medida centipoise, que equivale a 1 mPa.

Fonte: Autor.

Tabela 7: Viscosidade Relativa da gasolina.

Amostras	Viscosidade Relativa Gasolina (cP) \pm incerteza da pipeta
A	$0,55 \pm 0,05$
B	$0,55 \pm 0,05$
C	$0,58 \pm 0,05$
D	$0,59 \pm 0,05$

Fonte: Autor.

Quando procurados na literatura, os valores encontrados da viscosidade relativa para o etanol a 20° C é de 0,789 cP (centipoise) e para a gasolina 0,72 cP (Fox *et al*, 2014). Quando comparados com as Tabelas 6 e 7, os valores são bem diferentes do previsto pela literatura. Isso pode ter ocorrido devido a adaptação que se necessitou para o método utilizado, em que devido a não ser possível o acesso a um viscosímetro, devido a falta do equipamento, ocorreu um erro na realização da análise pelo método proposto pelo escoamento pela pipeta graduada.

De qualquer forma, mesmo com o erro, a viscosidade não foi uma análise que indicou uma possibilidade de adulteração, sendo assim, de pouco utilidade para o objetivo previsto, nesse caso.

5.6 pH

A análise do pH foi feita de duas maneiras diferentes, a do etanol foi feita através do pHmetro digital e a da gasolina foi feita a partir das fitas de pH. Os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: pH amostras de etanol combustível.

Amostras	pH
A	6.29
B	6.2
C	6.93
D	6.16

Fonte: Autor.

Para a Gasolina, todas as amostras tiveram a mesma faixa de pH encontrada, coincidindo com o pH 6. A literatura prevê um pH entre 6 e 8, sendo assim essa análise tida como um resultado normal para as substâncias.

A Imagem 7 mostra as fitas de pH para cada uma das amostras relatadas, sendo denotadas como amostras de 1 a 4, que representam respectivamente as letras de cada posto A, B, C e D. Ao lado, encontra-se a tabela fornecida pelo fabricante das fitas para efeitos de comparação quanto a coloração dos resultados obtidos e do padronizado.

Imagem 7: Fitas de pH.



Fonte: Autor.

De acordo com a literatura o pH do etanol combustível e da gasolina deve ser entre 6 e 8 (Takeshita *et al*, 2006). Analisando o pH das amostras de etanol combustível foi possível verificar que todas estão de acordo com o que é previsto pela ANP, assim como as de gasolina.

No trabalho de Oliveira e colaboradores (2018), foi possível observar que o pH pode não ser um indício tão forte de adulteração, já que para o caso da gasolina, por exemplo, mesmo os postos que foram identificados como não conformes perante aos parâmetros estabelecidos pela ANP, mantiveram o pH na mesma faixa dos postos que se encontravam em situação de conformidade com as regulamentações previstas anteriormente, logo é aceito para estas amostras terem o pH próximos, mesmo que o apontamento não seja tão efetivo quanto a análise do pH.

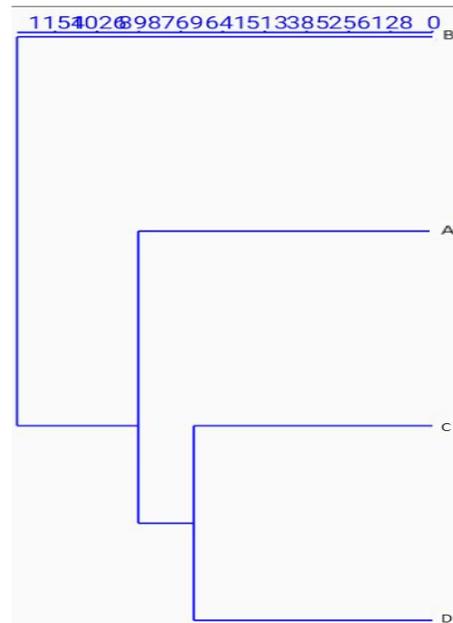
5.7 Análise Multivariada

Para a análise do histograma RGB, os resultados foram obtidos através dos dados apresentados pelo software Photometrix, os dados originais foram centrados na média e processados.

Na Figura 4 tem-se AHG feita usando agrupamento de ligação média (*Average linkage clusters*), mostra como os combustíveis se agrupam por similaridade e quanto próximo está de uma determinada amostra.

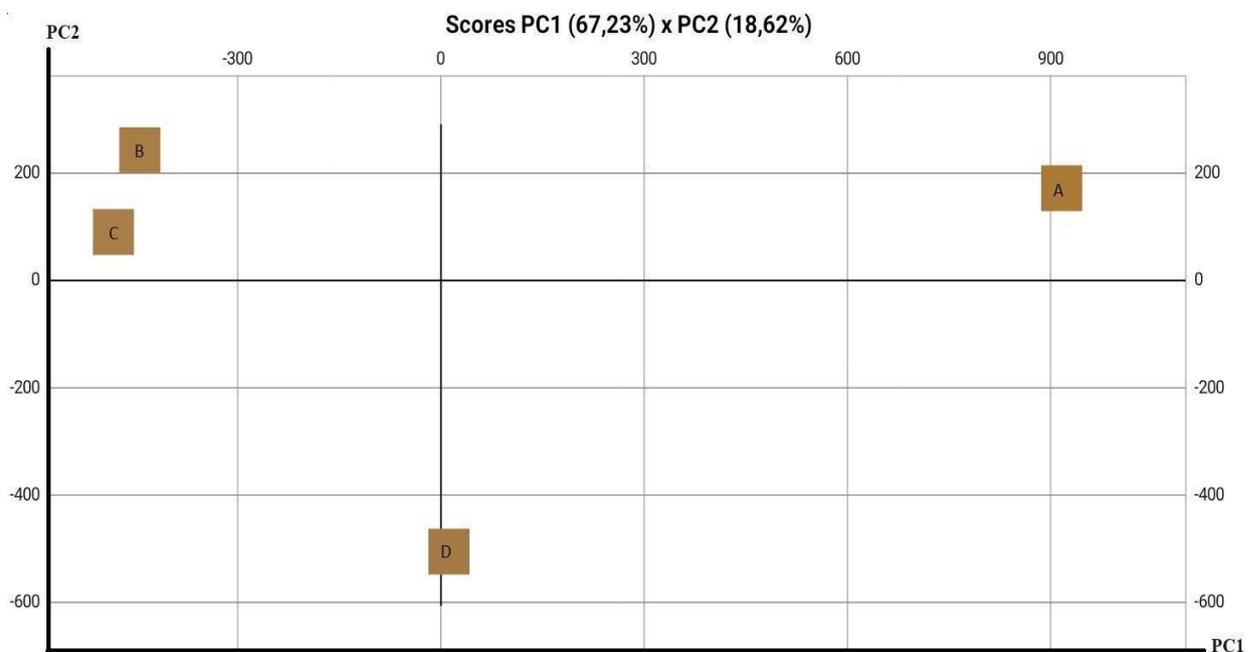
A análise apresentou variância nos dois principais eixos PC1 e PC2 de 85,85% de informações retidas. Na PC1 temos o agrupamento 1, que representa os combustíveis adulterados e o agrupamento 2, o combustível em conformidade. Na PC2 temos o combustível D agrupado no centro e abaixo da PCA, logo, pode-se sugerir que essa distribuidora possa colocar um outro tipo de corante na gasolina, devido a esse ligeiro distanciamento dos grupos B e C (Figura 5).

Figura 4: Análise Hierárquica das amostras A, B, C e D.



Fonte: Autor.

Figura 5: PC1 versus PC2



Fonte: Autor.

Quando se compara com os combustíveis com suposta adulteração de gasolina através de etanol combustível, tem-se que os postos B, C e D possuem um teor de etanol maior em

gasolina do que o permitido. Observando as informações obtidas do histograma RGB realizada pelo software Photometrix foi possível realizar algumas comparações.

Os postos A e B, recebem combustível da mesma distribuidora, enquanto os postos C e D, recebem de transportadoras distintas. Seguindo essa lógica o esperado é que os postos de mesma distribuidora apresentam características ópticas semelhantes, já que a gasolina vem de um fornecedor em comum, mas o observado experimentalmente foi que o posto A tem a quantidade de etanol anidro em gasolina correspondente com as normas da ANP, enquanto o posto B possui o maior teor de etanol anidro dentre os quatro postos.

Além disso, quando observado a análise de PC1 *versus* PC2, nota-se que A e B não estão agrupados, como também se era esperado, estão distantes no gráfico. Um dos tipos de práticas para prevenção da adulteração é a adição de determinados corantes em combustíveis como a gasolina, onde quando tentam realizar algum tipo de adulteração esse corante sofre alterações de cor devido a diluição (Rodembusch *et al*, 2017). Sendo assim, é provável que essa alteração de cor foi captada pelo software durante a análise de PCA, inferindo uma possível adulteração nos combustíveis, como os mostrados na Tabela 1.

Os postos C e D também estavam com o teor de etanol anidro acima do permitido pela ANP, enquanto a amostra C se encontra agrupada com a amostra B (maior teor de etanol anidro entre as quatro amostras) a D destoa de todas elas, ficando no intermédio entre as amostras presentes na esquerda do gráfico e as presentes na direita do gráfico. Isso é mais um indício da adulteração, já que observando a análise de TEAC na gasolina é possível reparar que está acima do permitido pela ANP.

6 CONCLUSÃO

Portanto, este trabalho teve como foco principal análises físico-químicas envolvendo os combustíveis gasolina e etanol combustível. Durante o trabalho foram realizadas as análises de Índice de Refração, Densidade, Viscosidade Relativa, teste de pH e Análise Hierárquica multivariada. Além disso, os principais testes realizados com esses combustíveis foram o de teor de etanol anidro em gasolina e o teor de álcool em etanol combustível.

Através das análises foi possível observar os objetivos que foram alcançados, dentre eles os objetivos de coleta das amostras e informações sobre os fornecedores que o autor coletou dos postos em galões de polietileno de alta densidade. Os outros objetivos se trataram das análises propriamente ditas, onde cada uma delas foi comparada e discutida com a literatura objetivando demonstrar a presença de adulteração ou não destes combustíveis, verificando a conformidade destes com a lei.

Após as análises realizadas com o etanol combustível, notou-se que as amostras estavam dentro dos padrões de conformidade estabelecidos pela ANP, nenhuma delas teve algum desvio ou apontamento de adulteração.

Entretanto, dentre as análises de gasolina, dois testes apontaram possibilidade de adulteração, sendo estes o teste de teor de etanol anidro combustível em gasolina e a análise multivariada. Esses dois testes apontaram não conformidades em três das quatro amostras analisadas de postos variados, inferindo que existe algum tipo de adulteração nestes.

O trabalho sugere que o uso do Photometrix, usando um celular com câmera e um béquer pode levantar indícios de adulteração, assim foi possível verificar como as cores se comportavam em cada uma das amostras de gasolina e tratar os dados através da análise multivariada.

É importante ressaltar que este trabalho não teve objetivo de atingir ou ferir qualquer tipo de empreendimento, se trata apenas de uma análise dos combustíveis procurando possíveis adulterações que causam sérios danos aos automóveis, desde a sua estrutura interna até a externa, sendo assim o interesse nessas determinações e análises.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, B. J. D.; BARROSO, L. C.; ABREU, J. F. D. Análise multivariada de dados no tratamento da informação espacial uma abordagem com a análise de agrupamentos. **Sistemas, cibernética e informática**. Belo Horizonte, v. 10, n. 2, pg. 6-12, 2013. Disponível em: <<https://www.iiiisci.org/Journal/pdv/risci/pdfs/CA215JK13.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2024.
- ARAÚJO, H. G. C. **Estudo experimental sobre a qualidade da gasolina comercializada no Estado da Paraíba com o uso da norma ABNT 13992: 2008 e do planejamento fatorial**. 2013. Dissertação - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/2829/3/HELDER%20GIUSEPPE%20CASULO%20DE%20ARAÚJO%20-%20DISSERTAÇÃO%20PPGEM%202013.pdf>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13992**: Gasolina Automotiva- Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Rio de Janeiro. Brasil. 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **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, 2008.
- ATKINS, P. W.; DE Paula, J. R. **Físico-Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 1048 p. p. 150-158.
- CARNEIRO, H. S. P. **Determinação de adulteração de etanol combustível com metanol através de análise multivariada no FT-MIR e FT-NIR**. 2008. Dissertação - Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.realp.unb.br/jspui/handle/10482/2149>.
- CARVALHO, L.; BUENO, R.; CARVALHO, M.; FAVORETO, A.; GODOY, A. **CANA-DE-AÇÚCAR E ÁLCOOL COMBUSTÍVEL: HISTÓRICO, SUSTENTABILIDADE E SEGURANÇA ENERGÉTICA**. in: Centro Científico Conhecer. Goiania, 2013. Disponível em: <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2013a/agrarias/cana-de-acucar.pdf>
- FOX, R.W.; PRITCHARD, P.J; MCDONALD, A.T., **Introdução à Mecânica dos Fluidos**, 8ª Edição, LTC, 2014. ... Mecânica dos fluidos. São Paulo, SP: Pearson, 2008
- GALVÃO, A.; ROBAZZA, W.; SILVA, I.; ALMEIDA, C. M. Estudo do índice de refração de soluções líquidas binárias formadas por álcool e água em diferentes temperaturas. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37, n. 3, pg. 641-650, dez. 2015.
- GOMES, J. G.; OLIVEIRA, M. V. A.; DIAS, M. J.; RODRIGUES, R. F. N.; OLIVEIRA, L. F. S.; MENEZES, V. S.; FARIA, E. C. M. Estudo de Análise de Combustíveis Seguindo o Padrão Exigido pela Agência Nacional do Petróleo. **Revista Processos Químicos**, [S. l.], v. 13, n. 25, p. 79–86, 2019. DOI: 10.19142/rpq.v13i25.484.
- HELPER, G. A. PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 328–335, fev. 2017.

LEÓN, K.; M. D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in L* a* b* units from RGB digital images. **Food research international**, v.39, n.10, p.1084-1091, 2006.

NETO, R. L.; TEXEIRA, L. S. G.; SANTANA, T. S.; CARVALHO, N. S. **Avaliação da exatidão e interferências na determinação do teor de etanol anidro combustível na gasolina.** [S. l.], 2013.

OLIVEIRA, A. K. C.; DA COSTA, J. M. S.; CASTRO, L. F. A. GASOLINA X ETANOL: INFLUÊNCIA NOS MOTORES DOS AUTOMÓVEIS FLEX. **RUnPetro**. v. 2, n. 2, p. 59-66, 2014.

OLIVEIRA, D.; FRESNO, D. E. L.; TOSHIYUKI, E.; NAKAMURA, O.; SALVATORI, M. C. Comparação econômica e ambiental dos combustíveis gasolina e álcool. **Revista Ciência do Ambiente On-line**, [S. l.], v. 5, p. 1-5, 2009.

OLIVEIRA, L. G. R. **Adulteração em combustíveis automotivos: uma revisão sistemática.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1120700020921110%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.reuma.2018.06.001%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.arth.2018.03.044%0Ahttps://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1063458420300078?token=C039B8B13922A2079230DC9AF11A333E295FCD8>.

PASSOS, G. N.; CARVALHO, G. D. O. Tipos de combustíveis. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação- REASES**, São Paulo, v.8, n.6 , pg. 1439 - 1454, 2018.

PEREIRA, D.; HONÓRIO, T. **Análise e Predição da Produção de Etanol Hidratado da Região Sudeste e Predição do Valor do Ativo CBio.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rosana, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/aba083ad-1058-419b-8a18-5264c45e9d0a/content>. Acesso em: 16 mar. 2024.

RODEMBUSCH, F. S.; DUARTE, R. D. C. **Sensor óptico para a detecção de adulteração de gasolina, processo de produção de soluções contendo um sensor óptico, método de detecção de adulteração de gasolina automotiva comum e uso de um corante orgânico derivado de heptametenocianinas.** S.l, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica.** 8 São Paulo: Cengage Learning , 2009, p. 999.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos.** 2006. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2006.

VIDAL, F. **Produção e mercado de etanol.** S.l, julho 2020. o. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1196/1/2020_CDS_121.pdf. Acesso em: 12 abr. 2024.

WEAST, R. C. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 98th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.