

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
ENGENHARIA MECÂNICA

GABRIELLE RIBEIRO DA SILVA ROCHA MERLIM

**MÉTODOS ANALÍTICOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE
DE ETANOL COMBUSTÍVEL EM POSTOS DE JUIZ DE
FORA MG**

JUIZ DE FORA
2017

GABRIELLE RIBEIRO DA SILVA ROCHA MERLIM

**MÉTODOS ANALÍTICOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE
DE ETANOL COMBUSTÍVEL EM POSTOS DE JUIZ DE
FORA MG**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Faculdade de Engenharia da
Universidade Federal de Juiz de Fora, como
requisito parcial para obtenção do título de
Engenheira Mecânica.

JUIZ DE FORA

2017

[Ficha catalográfica]

GABRIELLE RIBEIRO DA SILVA ROCHA MERLIM

**MÉTODOS ANALÍTICOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE
DE ETANOL COMBUSTÍVEL EM POSTOS DE JUIZ DE
FORA MG**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia da
Universidade Federal de Juiz de Fora.

Aprovada em 29 de junho de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Professor Doutor Carlos Renato Pagotto
Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora

Professor Doutor Raphael Fortes Marcomini
Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora

Professor Doutor Virgílio de Carvalho dos Anjos
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter possibilitado força e dedicação frente a inúmeras barreiras e dificuldades que enfrentei ao longo da minha formação acadêmica.

Ao Professor Doutor Carlos Renato Pagotto pelo exemplo de profissional, pela confiança, paciência e ensinamentos de fundamental importância à minha formação e à realização deste trabalho.

Ao meu orientador de iniciação científica, no Laboratório de Espectroscopia dos Materiais (LEM), Professor Doutor Virgílio de Carvalho dos Anjos, pela ajuda e ensinamentos fundamentais para o desenvolvimento do experimento contido neste trabalho.

À minha mãe Dilena, sempre preocupada e dedicada a me apoiar e ajudar em todas as minhas decisões, mãe amorosa, correta e disposta a fazer tudo pelos filhos.

Ao meu pai Élio, que é um exemplo de homem a ser seguido, honesto, honrado e dedicado à família, sempre disposto a nos aconselhar e repassar calma e tranquilidade diante das dificuldades que enfrentei.

Aos meus irmãos, Guilherme e Hélio Júnior, pela união e ajuda em todos os momentos que precisei. Às amigas Jéssica, Tatiane, Tamara, Ariane, Juliana, pelo aprendizado que tivemos juntas, pela amizade e apoio em todos os momentos.

Ao meu marido Orlando, pelo seu amor e companheirismo, paciência e dedicação comigo. Sempre estive ao meu lado em toda minha formação profissional e amadurecimento pessoal.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo de caso sobre a adulteração do etanol combustível por adição de água em postos de combustíveis do município de Juiz de Fora, Minas Gerais, por meio da avaliação comparativa de propriedades físicas entre as amostras coletadas e uma amostra padrão, contendo 95% de etanol anidro e 5% de água destilada, criada em laboratório. As propriedades físicas são: elevação capilar, índice de refração, viscosidade cinemática e espectroscopia na região do infravermelho próximo e ultravioleta visível. Através do teste F da análise de variância, verificamos que somente o teste de elevação capilar não foi significativo, ao nível de 5% estabelecido, para diferenciar as amostras e separá-las em grupos de similaridade. O teste de índice de refração, apesar de ser significativo, também não apresentou resultados satisfatórios, os demais foram eficazes, mas devido a viabilidade de aplicação para fiscalização de etanol combustível adulterado, a viscosidade cinemática foi considerada a melhor propriedade para essa aplicação, revelando o posto identificado como P02 como melhor etanol comercializado entre os postos analisados de Juiz de Fora.

Palavras-chave: Etanol. Adulteração de combustíveis. Combustíveis renováveis.

ABSTRACT

The objective of this work was to carry out a case study on the adulteration of fuel ethanol by addition of water at gas stations in the city of Juiz de Fora, Minas Gerais, through the comparative evaluation of physical properties between the samples collected and a standard sample, containing 95% anhydrous ethanol and 5% distilled water, created in the laboratory. The physical properties are: capillary elevation, refractive index, kinematic viscosity and spectroscopy in the near infrared and visible ultraviolet region. Through the F test of the analysis of variance, we verified that only the capillary elevation test was not significant, at the 5% level established, to differentiate the samples and separate them into groups of similarity. The refractive index test, although significant, also did not present satisfactory results, the others were effective, but due to the feasibility of applying for adulterated fuel ethanol, kinematic viscosity was considered the best property for this application, revealing the Identified as P02 as the best ethanol marketed among the analyzed stations of Juiz de Fora.

Keywords: Ethanol. Fuel adulteration. Renewable fuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plantação de cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).....	23
Figura 2: Etapas do processamento da cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).	26
Figura 3: Moagem da cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).....	26
Figura 4: Evolução dos preços médios ao consumidor do bioetanol hidratado e da gasolina comum, e da relação entre esses preços no Brasil (AQUINO et al., 2014).31	
Figura 5: Condutivímetro (DIAS et al., 2006).....	34
Figura 6: Proveta de teste do teor alcoólico (DIAS et al., 2006).....	35
Figura 7: Representação esquemática de elevação capilar	411
Figura 8: Representação esquemática índice de refração	422
Figura 9: Refratômetro Abbe de Bancada- Q767B.....	53
Figura 10: Gráfico da análise de variância e teste de médias para a elevação capilar	566
Figura 11: Gráfico da análise de variância e teste de médias para índice de refração	5858
Figura 12: Gráfico da análise de variância e teste de médias para a viscosidade cinemática	61
Figura 13: Espectro de transmitância para UV/VIS	64
Figura 14: Análise do primeiro e do segundo componente principal para UV/VIS	64
Figura 15: Análise do segundo e do terceiro componente principal para UV/VIS	65
Figura 16: Análise do primeiro e do terceiro componente principal para UV/VIS	65
Figura 17: Gráficos das informações retidas pelos componentes principais do UV/VIS	66
Figura 18: Dendograma da análise de componentes principais para UV/VIS	66
Figura 19: Espectro de absorbância para NIR	68
Figura 20: Análise do primeiro e do segundo componente principal para NIR.....	69
Figura 21: Análise do segundo e do terceiro componente principal para NIR.....	69
Figura 22: Análise do primeiro e do terceiro componente principal para NIR	700
Figura 23: Gráficos das informações retidas pelos componentes principais para NIR	700

Figura 24: Dendograma da análise de componentes principais para NIR711

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos combustíveis	27
Tabela 2: Propriedades físicas do etanol	28
Tabela 3: Índice de refração para diferentes materiais	433
Tabela 4: Constantes para teste de Fisher.....	477
Tabela 5: Constantes para teste de Duncan	49
Tabela 6: Grupos de Duncan de elevação capilar.....	577
Tabela 7: Grupos de Duncan para índice de refração.....	59
Tabela 8: Grupos de Duncan de viscosidade cinemática.....	62

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. JUSTIFICATIVA.....	14
3. OBJETIVOS.....	15
4. O ETANOL COMBUSTÍVEL.....	16
4.1 CONTEXTO HISTÓRICO DO ETANOL COMBUSTÍVEL.....	16
4.2 O ETANOL NO BRASIL.....	17
4.3 PRODUÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL	22
4.3.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ETANOL A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	24
4.4 PROPRIEDADES DO ETANOL	27
4.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ETANOL COMBUSTÍVEL	29
5. ADULTERAÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL POR ADIÇÃO DE ÁGUA.....	32
5.1 FISCALIZAÇÃO DA ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO	35
5.2 CORROSÃO DOS COMPONENTES DO VEÍCULO DEVIDO À PRESENÇA ELEVADA DE ÁGUA NO ETANOL COMBUSTÍVEL.....	36
6. EMBASAMENTO TEÓRICO.....	40
6.1 ELEVAÇÃO CAPILAR	40
6.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	41
6.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	43
6.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.....	44
6.5 ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	45
6.6 TESTE DE FISHER.....	46
6.7 TESTE DE DUNCAN	48
6.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	49

7. METODOLOGIA	51
7.1 AMOSTRAS.....	51
7.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	53
7.3 TRATAMENTO DE DADOS E MEDIDAS.....	55
8. RESULTADOS.....	56
8.1 ELEVAÇÃO CAPILAR	56
8.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO	58
8.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	61
8.4 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV/VIS)	63
8.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	68
9. CONCLUSÕES	73
10. REFERÊNCIAS.....	76
11. TERMO DE AUTENTICIDADE	769

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da indústria automotiva, o etanol é utilizado como combustível para motores à combustão. Entretanto, com o surgimento dos combustíveis fósseis no século XX, o etanol passou a ser deixado de lado, já que implicava em uma alternativa mais cara e escassa.

Até os dias atuais, a participação dos biocombustíveis – classe em que se enquadra o etanol – na matriz energética mundial é de aproximadamente 1%, apesar de haverem constantes investimentos no setor.

Em contrapartida, a expectativa de esgotamento das fontes energéticas fósseis, como o petróleo, impulsiona as políticas energéticas voltadas às novas fontes renováveis.

O Brasil representa um mercado em ascensão para os combustíveis de origem renovável, sobretudo o etanol. Tido como referência mundial no assunto, o Brasil possui as condições ideais para a produção do etanol, obtido no país através do plantio da cana-de-açúcar.

Além das várias aplicações no dia-a-dia do consumidor brasileiro, que utiliza o etanol como solvente industrial, antisséptico, conservante, componente de bebidas, desinfetantes domésticos, entre várias outras aplicações, o Brasil é um dos países onde há a maior utilização do etanol como combustível, e está entre os maiores produtores e exportadores de álcool do mundo.

Isso se deve ao fato de o país ter tradição e conhecimento na produção de biocombustíveis, visando uma substituição gradativa do petróleo. Este cenário tem contribuído para o desenvolvimento econômico e social do país.

A importância dos combustíveis minerais na matriz energética brasileira é evidente, sobretudo quando observa-se os dados relativos aos volumes de produção e valores movimentados na comercialização destes produtos.

Alguns dados do governo brasileiro indicam que este setor movimenta aproximadamente R\$ 70 bilhões por ano, gerando uma receita de impostos de aproximadamente R\$ 35 bilhões, já que a arrecadação de ICMS sobre combustíveis é uma das principais fontes de recursos da secretaria da fazenda.

Entretanto, há registros de que em meados de 2002, três Procuradores da República do Estado de São Paulo atentaram para a adulteração dos combustíveis comercializados no Brasil, que já atingia índices alarmantes àquela época.

Surgia, dessa maneira, um grupo de combate a esse tipo de prática, pertencente ao Ministério Público Federal do Estado de São Paulo, em vigor até os dias atuais.

Nessa ocasião, percebeu-se que o etanol comercializado em alguns postos de combustível possuía uma adição irregular de água, numa tentativa de gerar um aumento do volume do combustível original.

Foram tomadas medidas corretivas, a partir daí, sobretudo com a criação da Resolução ANP nº 36, em 2005. Esta resolução estabelece as especificações do produto a ser comercializado, além de exigir que uma amostra testemunha de cada abastecimento do reservatório seja guardada pelo prazo mínimo de dois meses, em embalagem apropriada juntamente com o certificado de qualidade deste produto.

2. JUSTIFICATIVA

O uso de combustíveis de qualquer origem em motores à combustão implica no seu contato com os diversos materiais metálicos que compõem os sistemas veiculares.

No caso do etanol combustível adulterado por adição irregular de água, essa interação pode ocasionar a corrosão metálica destes componentes, podendo resultar em falhas ou fraturas em suas estruturas, danificando todo o sistema.

Os estudos de corrosão devido ao etanol nos sistemas mecânicos existem desde a década de 1980.

No entanto, com o avanço da engenharia vem o anseio em maximizar a vida útil dos componentes motores veiculares, assim, aumenta a preocupação com impacto causado pela adulteração do etanol por adição de água, tornando-se necessárias novas pesquisas no sentido de mensurar através de outros métodos, além dos já existentes, a adulteração dos combustíveis.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo de caso sobre a adulteração do etanol combustível por adição de água, por meio da comparação entre amostras dos postos de combustíveis de Juiz de Fora e uma amostra padrão feita em laboratório.

Para que seja possível atingir este objetivo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Apresentar um histórico sobre o etanol e sua utilização no Brasil;
- b) Explicar como ocorre a produção do etanol combustível a partir da cana-de-açúcar;
- c) Verificar, na literatura, as propriedades físicas e químicas do etanol combustível;
- d) Apresentar as principais vantagens e desvantagens do etanol combustível, encontradas na literatura;
- e) Realizar uma abordagem teórica a respeito da adulteração do etanol combustível por adição de água, apresentando as técnicas de fiscalização utilizadas pela ANP;
- f) Discorrer sobre o impacto da maior presença de água na composição dos combustíveis adulterados, na corrosão dos componentes metálicos dos motores à combustão.
- g) Apresentar uma fundamentação teórica sobre as propriedades físicas a serem analisadas nas amostras, além de explicar como funcionam os métodos estatísticos utilizados para tratamento dos resultados.
- h) Coletar amostras de 10 (dez) postos de combustíveis do município de Juiz de Fora (MG) e submetê-las a testes físicos em laboratório, para posterior verificação de suas similaridades.

4. O ETANOL COMBUSTÍVEL

Segundo Bressan Filho (2008), até recentemente, o álcool etílico para uso como combustível em automóveis era exclusividade dos brasileiros. Com algumas exceções, a maior parte dos motoristas do restante do mundo nem mesmo tinha alguma informação sobre este produto.

Moraes e Bacchi (2014) afirmam que, antes mesmo do Brasil, a França foi pioneira em pesquisas que analisaram o uso do etanol em motores à combustão, assim como a Inglaterra, Alemanha, Holanda e África do Sul.

De acordo com Marcolin (2008), em 1914, Henry Ford fez testes com etanol combustível em um de seus veículos, e em 1925 fez uma previsão de que o álcool seria “o combustível do futuro”. Como cita Carvalho (2013) em seu estudo, a aplicação do álcool é tão antiga quanto o próprio carro. A autora lembra que em 1894, na Alemanha, alguns pesquisadores tentaram empregar o álcool combustível em automóveis de diferentes marcas.

É inegável o fato de que o Brasil tenha se tornado a referência internacional nas discussões sobre este tema, não só pela tradição na produção, distribuição e uso do álcool combustível, como também por possuir excelentes condições para um aumento rápido da produção deste produto (BRESSAN FILHO, 2008).

4.1 CONTEXTO HISTÓRICO DO ETANOL COMBUSTÍVEL

Com o advento da Primeira Guerra Mundial (no período de 1914 a 1918), houve a substituição da gasolina pelo álcool, na França, como reação a uma crise de gasolina. Em 1925, a Inglaterra iniciou trabalho de pesquisa sobre álcool destinado a energia a partir da batata inglesa, porém não obteve êxito devido à importância alimentar da batata (MENEZES, 1980).

Apenas durante o período da Segunda Guerra Mundial (de 1939 a 1945), o álcool voltou à tona, sendo usado pelos alemães e japoneses em substituição ao petróleo que havia se tornado escasso. Nesta ocasião, a Alemanha, a Áustria e a Itália usaram como matéria-prima a batata (ROTSTEIN, 1985).

Contudo, outros países, como o Brasil, usaram a cana-de-açúcar como matéria-prima. França, Polônia, Inglaterra, Hungria e Suécia utilizavam álcool proveniente das mais diversas matérias-primas, como beterraba e alcachofra de Jerusalém (ROTSTEIN, 1985).

O avanço em tecnologia da extração do petróleo possibilitou a descoberta de novos poços, o que provocou a diminuição do custo, refletindo na inviabilidade de pesquisas relacionadas ao álcool, por inviabilidade econômica (ROTSTEIN, 1985), cenário que permaneceu por décadas. Entretanto, segundo Bressan Filho (2008), a partir de 2003, com a ocorrência de alguns fatos de caráter mundial, como a invasão do Iraque pelos EUA, suscitou-se a questão estratégica da dependência do petróleo.

Com o início da escalada de preços do petróleo, que multiplicou por cinco seus preços nos anos 2000, o álcool etílico combustível (etanol) que era uma exclusividade brasileira, passou a ser assunto de discussão de um enorme contingente de países em todo o mundo (BRESSAN FILHO, 2008).

4.2 O ETANOL NO BRASIL

Moraes e Bacchi (2014) ressaltam que alguns destes acontecimentos relacionados à conjuntura internacional, como a crise de 1929 e a Segunda Guerra Mundial, impulsionaram a produção interna do etanol no Brasil com caráter emergencial e temporário.

Segundo Menezes (1980), desde o início do século XX emprega-se etanol no Brasil, quando as primeiras tentativas com o álcool combustível foram realizadas pela Sociedade Nacional de Agricultura (SNA).

A primeira campanha para divulgação do álcool combustível no Brasil foi promovida pela Sociedade Nacional da Agricultura, em outubro de 1903, quando foi realizada a Exposição Internacional de Aparelhos de Álcool e, paralelamente, o Congresso Internacional de Álcool, no intuito de apresentar novas propostas para ampliar o uso do produto na matriz energética, destacando sua utilização no ramo automotivo (DUNHAM et al., 2011).

Outros autores apontam que os biocombustíveis tiveram início a partir de testes realizados com álcool combustível entre os anos de 1905 e 1925.

Segundo relatos de Carvalho (2013), o governo pernambucano decretou, no ano 1919, que todos os veículos oficiais fossem abastecidos com álcool combustível, esta medida tornara-se importante para o setor.

Moraes e Bacchi (2014) descrevem que em 1922, o presidente Epitácio Pessoa (1920-1922) criticou a dependência brasileira da gasolina importada, propondo sua substituição pelo álcool, na expectativa de que a indústria canavieira sofresse os efeitos positivos dessa iniciativa.

Também em 1922 foi realizado o 3º Congresso Nacional da Agricultura, que trouxe como propostas: a formação da “Liga Nacional de Defesa e Propaganda do Álcool-Motor”; o reconhecimento do álcool-motor como sendo produto de “utilidade pública” e de “interesse nacional”; além da criação, no Ministério da Agricultura, de uma seção dedicada a resolver as questões técnicas da industrialização do álcool-motor (DUNHAM et al., 2011).

Após o desenvolvimento de medidas com intuito de aumentar a produção de carros movidos a álcool, em 1923 foram realizadas corridas com automóveis que utilizavam como combustível o álcool puro (CARVALHO, 2013).

Nesta mesma década foi fundada uma associação para o álcool motor, fabricado em escala reduzida chamado “azulina” mistura de álcool e éter. No mesmo período, colocou-se no mercado outro combustível a base de álcool, no estado de Alagoas, o chamado USGA-Usina Serra Grande de Alagoas (CARVALHO, 2013).

Segundo Mello1942, a Unidade Industrial Serra Grande Alagoas lançou, em 1927, o primeiro combustível nacional (álcool-motor), sendo essa uma ação pioneira – até então, as usinas só produziam açúcar.

Moraes e Bacchi (2014) explicam que a crise de 1929 teve influência positiva na formação do mercado interno de álcool combustível, pois afetou o mercado externo, principal destino do açúcar brasileiro. Segundo os autores, houve quedas expressivas dos preços no mercado internacional, e no mercado interno a demanda foi reduzida.

Dessa forma, em 1931, Getúlio Vargas, por meio do Decreto 19.717/31, definiu compulsoriamente o uso da mistura de 5% de álcool anidro na gasolina importada e, no mesmo ano, foi criada a Comissão de Estudos sobre Álcool-Motor (DUNHAM et al., 2011).

Em 1933, o Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA), que tinha entre os objetivos o estímulo à produção e consumo de álcool, passou a operar (MORAES E BACCHI, 2014).

Posteriormente, na década de 1970, Moraes e Bacchi (2014) afirmam que os choques do petróleo incentivaram, em âmbito mundial, a busca por fontes alternativas de energia, e o Brasil, utilizando a estrutura canavieira utilizada principalmente na produção de açúcar, lança o Programa Nacional do Alcool (Proálcool).

Carvalho (2013) explica que, durante muitos anos, o álcool era encarado apenas como simples regulador do mercado de açúcar, ou seja, quando o preço internacional do açúcar diminuía estimulava-se a produção de álcool e assim o setor canavieiro tocava seus negócios.

Por isso, segundo Carvalho (2013), a resposta brasileira a essa oscilação do mercado veio com a criação, em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593, do Programa Nacional do Alcool (Proálcool), com o objetivo de estimular a produção do álcool, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos.

Segundo Carvalho (2013), o Proálcool era necessário para que houvesse a retomada no desenvolvimento do país, ao passo que o consumo aumentaria para alcançar as expectativas de crescimento, no entanto o preço do barril de petróleo estava em ascendente crescimento.

Na época, o Brasil importava cerca de 80% do petróleo consumido, entre os anos 1973 a 1975 quando ocorreu a aumento de preço o país enfrentou uma elevação na importação de US\$ 600 milhões para US\$ 2 bilhões (CARVALHO, 2013).

O programa trouxe ganhos econômicos ao reduzir a importação de petróleo, mas sua implementação e os efeitos no campo foram alvo de críticas (MORAES e BACCHI 2014).

Em 1975 o presidente Geisel, encontrou veículos a motor funcionando a álcool puro e motores diesel funcionando com combustível misturado a álcool nos limites de 20%. Assim tudo estava pronto para o desenvolvimento dos projetos do Proálcool, quando o decreto que o criou foi posto no papel (BRANDÃO, 1984).

Para Carvalho (2013), este decreto foi a primeira tentativa do governo brasileiro no que diz respeito ao desenvolvimento de fontes alternativas de energia líquida, como medida de contenção de importações do petróleo.

Carvalho (2013) relata que o governo federal e as fábricas de automóveis assinaram um protocolo, onde esse documento possibilitou o surgimento e sustentação da indústria de carros a álcool.

Seriam fabricadas, em 1981, 250 mil unidades, e outras 300 mil unidades seriam fabricadas em 1982, totalizando 900 mil veículos a álcool. Neste período, o Proálcool recebia 228 propostas para montagem de destilaria (BRANDÃO, 1984).

Segundo Carvalho (2013), a primeira fase do Proálcool foi marcada pela difícil relação entre o governo e as multinacionais do segmento automotivo, instaladas no país, e pela resistência do setor do petróleo.

Na primeira fase do programa, a ênfase foi à produção de etanol anidro para ser misturado à gasolina. Na segunda fase, a ênfase passou a ser o etanol hidratado, usado puro em motores adaptados para o combustível (LEME, 2004).

Segundo o estudo de Carvalho (2013), o Proálcool desenvolvido pelo governo brasileiro apresentou grandes vantagens na história do país, como desenvolvimento tecnológico, além de proporcionar uma nova alternativa de abastecimento de combustível, que conseqüentemente gerou o aumento do desempenho da economia e do nível de emprego, contribuindo de forma parcial na diminuição do agravamento ambiental (OMOTTO, 1998).

Entretanto, para Bressan Filho (2008), a frota brasileira de veículos movidos a álcool etílico, cujo auge de vendas ocorreu nos anos 80 tendo sido comercializado em total próximo a 5,6 milhões de unidades, rapidamente estava envelhecida e com uma elevada taxa de sucateamento.

Em termos numéricos, para que seja possível mensurar os resultados do ProÁlcool, entre os anos de 1983 e 1988, mais de 90% dos automóveis vendidos no país eram movidos a etanol, segundo Carvalho (2013).

Segundo Omotto (1998), a diminuição do carro a Álcool ocorreu basicamente devido o carro popular lançado na década de 1990 apresentar taxas tributárias reduzidas, com isso o álcool hidratado perdeu espaço, mantendo-se apenas a determinação legal para a adição de álcool anidro à gasolina.

Os baixos preços do petróleo e seus derivados comprometiam a competitividade de qualquer produto similar à gasolina (BRESSAN FILHO, 2008).

Em 1985, a política energética de incentivo ao álcool começou a mudar, devido principalmente a alterações no preço do petróleo, da política de subsídio no

preço do álcool e de breves abalos na distribuição que assegurava o fornecimento do combustível (OMOTTO, 1998).

Além disso, o persistente e crescente recuo no consumo de etanol ameaçava a existência de uma notável rede de distribuição, montada no período de auge do veículo a álcool, com aproximadamente 25 mil pontos de venda espalhados pelo país. A ameaça sobre o álcool pairava também sobre este patrimônio nacional (BRESSAN FILHO, 2008).

Porém, Carvalho (2013) considera que, apesar das flutuações conjunturais, o etanol manteve-se como importante componente na matriz energética brasileira, uma vez que passou a ser misturado à gasolina em percentuais de até 25%.

Mais recentemente, como apontam Moraes e Bacchi (2014), um novo e grande impulso ao etanol no Brasil ocorre em 2003, com o lançamento dos carros “*flex-fuel*”.

Bressan Filho (2008) explica que tais veículos com a tecnologia “*flex-fuel*” podem utilizar a gasolina, álcool hidratado, ou qualquer mistura de ambos como combustível.

Para o autor, esse novo tipo de veículo surgiu como uma alternativa ao veículo movido com 100,0% de álcool etílico hidratado e ajudou a superar a dúvida sobre o futuro do etanol como combustível automotor que, em 2001 tinha sua sobrevivência ameaçada (BRESSAN FILHO, 2008).

Essa nova fase resultou no aumento da produção de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, na importância do setor sucroenergético na economia nacional, e a região Centro-Oeste, ignorada inicialmente, passa a ser o centro da nova expansão da atividade canavieira. Mas a expansão impulsionada pela tecnologia “*flex*” foi interrompida em 2008, consequência da crise financeira internacional (MORAES E BACCHI, 2014).

Para Carvalho (2013), a produção de etanol no Brasil é mais rentável quando comparado com os outros países produtores, em decorrência principalmente devido ao método que é obtido. A sua matéria prima, a cana de açúcar, torna o álcool uma fonte de energia economicamente viável.

4.3 PRODUÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL

Segundo Carvalho (2013), o Brasil destaca-se na produção de etanol, devido detenção de tecnologias e políticas mais avançadas do mundo, em decorrência da pioneira utilização do etanol obtido a partir da cana-de-açúcar como combustível.

Segundo Moraes e Bacchi (2014), a cana-de-açúcar (Figura 1) foi introduzida no Brasil em 1532 pelos portugueses, tornando-se fundamental para a formação econômica e a inserção do país no mercado internacional via exportações de açúcar.

Figura 1: Plantação de cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).



Os autores ressaltam que, depois de quase cinco séculos de ciclos de expansão e desaceleração, a importância histórica do setor reflete-se nos dias atuais, já que o país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar.

Conceitualmente, o termo álcool refere-se ao álcool etílico de fórmula C_2H_5OH , conhecido também por etanol, metilcarbinol ou álcool de cana ou grãos (ARIAS et al., 1999).

Trata-se de um líquido incolor, transparente, volátil, de cheiro etéreo, sabor picante e miscível na água e em diferentes líquido orgânicos. É comercializado em duas formas, hidratada (95 a 96%) e anidra (> 99% de volume) (ARIAS et al., 1999).

A obtenção ocorre através via fermentativas de vegetais ricos em açúcar. No Brasil, a principal matéria prima para a extração do álcool é a cana-de-açúcar, nos Estados Unidos utiliza-se o milho para obtenção do etanol, porém outros vegetais podem ser utilizados, como beterraba, mandioca, arroz, frutas e celulose extraída da madeira, principalmente dos eucaliptos (ARIAS et al., 1999).

Para Carvalho (2013), a conversão de material lignocelulósico ou biomassa em açucares fermentados para a produção de etanol vem sendo discutida como fonte

alternativa promissora para aumentar a produção necessária para atender a demanda mundial.

O etanol da cana, obtido através da fermentação alcoólica da sacarose, assim como o obtido a partir do amido de milho é denominado de etanol de primeira geração (CARVALHO, 2013).

A obtenção de etanol celulósico a partir dos polissacarídeos da parede celular vegetal é denominada de etanol de segunda geração (BUCKERIDGE et al., 2010).

Já tem se falado em etanol de terceira geração quarta geração, em que a planta utilizada seria geneticamente modificada (BUCKERIDGE et al., 2010).

Contudo, Júnior (2012) destaca que o etanol também pode ser obtido industrialmente como um subproduto da destilação do petróleo. O etileno é um subproduto do petróleo que, em condições de hidratação, pode dar origem ao etanol.

Segundo Júnior (2012), existem basicamente três processos para a fabricação do etanol: a fermentação de carboidratos, a hidratação do etileno e a redução do acetaldeído (normalmente preparado pela hidratação do acetileno).

Mas de acordo com o autor, a fermentação etanólica (fermentação de carboidratos) é o processo mais utilizado no Brasil, nos Estados Unidos e, de modo geral, nos demais países (JÚNIOR, 2012).

4.3.1 Processo de obtenção do etanol a partir da cana-de-açúcar

O Brasil é um país com dimensões continentais, com diversidade de clima e solos, e a cana-de-açúcar é produzida em 20 estados da federação, durante todo o ano (JÚNIOR, 2012).

Segundo Júnior (2012), a safra de cana das regiões Norte e Nordeste do país se inicia quando a safra da região Centro-Sul está próxima do fim. Isso propicia que a produção de etanol ocorra durante o ano inteiro no país.

De acordo com Rodrigues (2010), isso se dá pelo fato de o Brasil situar-se predominantemente na faixa tropical e subtropical do planeta, recebendo intensa radiação solar ao longo do ano, que é a base para a produção de agroenergia.

Júnior (2012) explica o processo de fabricação do álcool através da Figura 2. Segundo o autor, a moagem da cana (Figura 3) produz um caldo chamado garapa e o bagaço (parte sólida), rica em celulose.

Na sequência, a mistura garapa-resíduo é filtrada. Feita a separação, o bagaço é utilizado para cogeração de energia (JÚNIOR, 2012).

Rodrigues (2010) explica que em usinas de açúcar e etanol, é comum o uso do bagaço como fonte energética para alimentar caldeiras, resultando na geração simultânea de energia térmica e mecânica a partir do vapor, processo denominado cogeração.

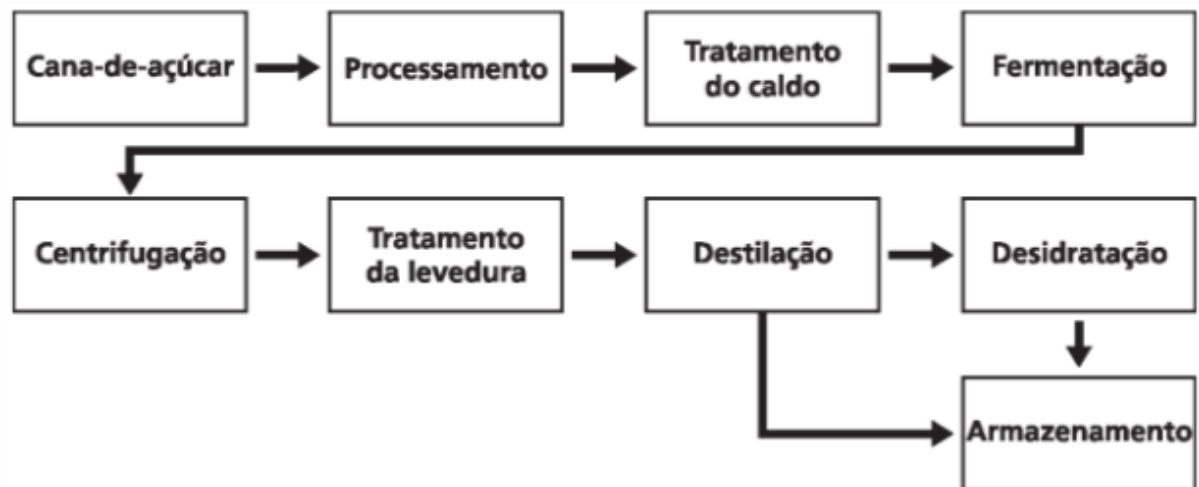
Segundo o autor, a energia térmica gerada é utilizada no processo de fabricação do açúcar e do etanol, enquanto a energia mecânica é destinada à moagem da cana ou ao acionamento de turbinas para produção de eletricidade limpa e renovável (bioeletricidade), por meio de um gerador, seja para uso na própria usina, seja para venda do excedente para as concessionárias de energia elétrica (RODRIGUES, 2010).

De volta à sequência do processo de obtenção do etanol, a garapa é aquecida para eliminar a água, formando um líquido viscoso rico em açúcar, chamado melaço, do qual se pode obter tanto o açúcar como o álcool (JÚNIOR, 2012).

O álcool, então, é obtido através da fermentação. Ao se acrescentar água e um pouco de ácido ao melaço, tem-se o produto chamado fermentado (JÚNIOR, 2012).

Os microrganismos agem reduzindo as enzimas que aceleram a transformação do açúcar, atuando como catalizadores da reação que transforma o açúcar em álcool. Esse processo tem duração de 50 horas, e o álcool obtido equivale a 13% do volume do mosto de fabricação. Ao final da fermentação, inicia-se a destilação para separar o álcool (JÚNIOR, 2012).

Figura 2: Etapas do processamento da cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).



Segundo Júnior (2012), após a destilação obtém-se o álcool hidratado, produzido dentro das normas do CNP-IAA, isto é, com grau alcoólico entre 92,6° e 93,8° INPM, para ser utilizado como combustível. Este álcool é armazenado em reservatórios de grande capacidade, aguardando para ser distribuído por todo país.

Figura 3: Moagem da cana-de-açúcar (JÚNIOR, 2012).



Gasolina	~110	350	720-780	44	14,6	0,0685	82-89
Etanol	46,07	840	785	26,9	9,00	0,111	89

Fonte: HEYWOOD, 1988.

Para os autores, sob condições ordinárias, é um líquido incolor e claro, volátil, inflamável, possuindo um odor agradável e característico (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

Suas propriedades físicas e químicas dependem primeiramente do grupo hidroxila, o qual imputa polaridade à molécula, além de promover interações intermoleculares via ligações de hidrogênio (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

Essas duas características ocasionam as diferenças observadas entre os álcoois de baixo peso molecular (incluindo o metanol e o etanol) e os respectivos hidrocarbonetos (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

Em seu relato, os autores citam a existência de estudos de espectroscopia no infravermelho que mostram que, no estado líquido, as ligações de hidrogênio são formadas pela atração do hidrogênio da hidroxila de uma molécula pelo oxigênio da hidroxila da outra molécula. Tal efeito de associação faz com que o etanol no estado líquido se comporte como um dímero (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

A este respeito, os autores apresentam as propriedades físicas do etanol, descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas do etanol

Propriedade	Valor
Ponto de congelamento (°C)	-114,1
Ponto de ebulição (°C)	78,3
Temperatura crítica (°C)	243,1
Pressão crítica (kPa)	6383,5
Calor de fusão (J/g)	104,6
Calor de vaporização no ponto de ebulição (J/g)	839,3
Calor de combustão a 25°C (J/g)	29676,7

Limite de inflamabilidade no ar:	
Inferior (Vol. %)	4,3
Superior (Vol. %)	19,0
Temperatura de autoignição (°C)	793
Ponto de fulgor (vaso fechado) (°C)	14
Calor específico do líquido a 20°C (J/g.°C)	2,42
Solubilidade em água	Miscível
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,789
Viscosidade do líquido a 20°C (cP)	1,17
Constante dielétrica a 20°C	25,7

Fonte: PEREIRA e ANDRADE, 1998.

4.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ETANOL COMBUSTÍVEL

Aquino et al. (2014) descrevem o etanol como a melhor alternativa para os derivados do petróleo. Os autores destacam algumas vantagens da utilização deste combustível, em relação aos derivados do petróleo, como a baixa toxidez e a elevada biodegradabilidade, e o alto teor de oxigênio, que constitui cerca de 35% em massa do etanol.

Ainda de acordo com os autores, as características do etanol possibilitam uma combustão mais limpa e melhor desempenho dos motores, o que contribui para redução das emissões poluentes (AQUINO et al., 2014).

Apesar de o processo de produção do etanol consumir uma quantidade significativa de energia térmica, mecânica e elétrica, essas demandas cada vez mais estão sendo supridas a partir de um sistema combinado de produção de calor e potência (sistema de cogeração) instalado na própria usina (AQUINO et al., 2014), citado anteriormente.

Ainda do ponto de vista ambiental, Aquino et al (2014) informam que o processo de produção do etanol também exige uma grande quantidade de água, de terra e de agroquímicos, entre outros.

Entretanto, os autores destacam que já são priorizados cultivos que minimizam esses requerimentos e que prezam pela viabilidade econômica. Por meio dele são gerados ainda coprodutos e subprodutos, de valor alimentício, industrial ou energético, como o açúcar, o melaço, a aguardente, o bagaço, a levedura, a torta de filtro e a vinhaça (AQUINO et al., 2014).

Essa última, segundo os autores, é utilizada nos sistemas de fertirrigação, permitindo ampliar a produtividade agrícola e a reduzir o emprego de fertilizantes, pois consiste num composto rico em nutrientes necessários ao crescimento vegetal, como o potássio (K_2O), e possibilitando atenuar os impactos sobre o meio ambiente, visto que esse resíduo do processamento da cana era lançado diretamente nos rios, afetando o ecossistema e também reduziu os riscos de salinização e contaminação dos lençóis freáticos, ao ser usado como fertilizante orgânico em substituição aos químicos (AQUINO et al., 2014).

Essas inovações conferem certa flexibilidade na produção de bioenergia, já que agrega fontes de valor econômico a disponibilidade de biocombustíveis (AQUINO et al., 2014).

Segundo a Comunicação Brasileira para a Convenção-Quadro das Nações Unidas para Mudança do Clima (BNDES; CGEE; FAO; CEPAL) a utilização da energia da cana reduziu em 13% as emissões de carbono de todo o setor energético.

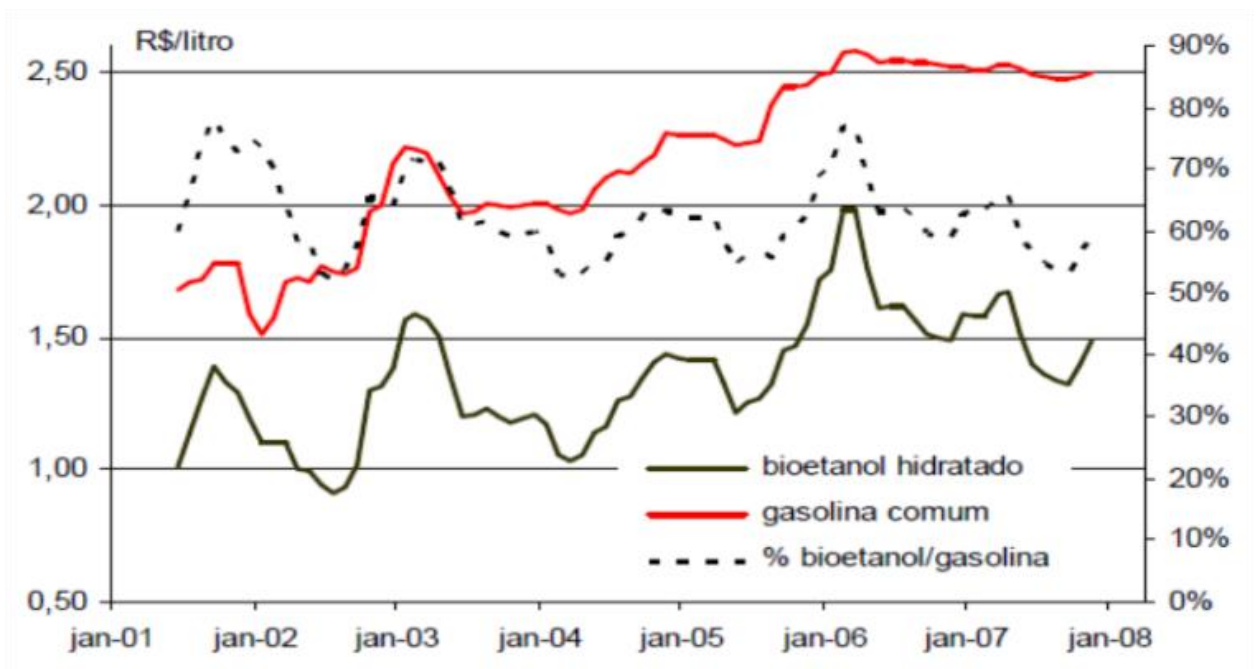
Nas condições atuais, para cada 100 milhões de toneladas de cana-de-açúcar destinadas a fins energéticos, é evitada a emissão de 12,6 milhões de toneladas de CO_2 (AQUINO et al., 2014).

Por outro lado, o uso do etanol como combustível gera emissões de aldeídos, que são compostos tóxicos, ainda maiores que a gasolina e o diesel. No entanto, o aldeído gerado pelo etanol, é acetaldeído, que é menos tóxico do que os aldeídos gerados pela gasolina e pelo diesel. Além do mais, essas emissões podem ser facilmente evitadas por meio de catalisadores presentes nos veículos, que no Brasil já são obrigatórios desde 1992 (AQUINO et al., 2014).

Aquino et al. (2014) descrevem ainda a vantagem econômica do etanol em relação aos combustíveis fósseis (Figura 4).

Segundo os autores, os valores de mercado para o etanol são significativamente inferiores, se comparados com os valores dos combustíveis fósseis (AQUINO et al., 2014).

Figura 4: Evolução dos preços médios ao consumidor do bioetanol hidratado e da gasolina comum, e da relação entre esses preços no Brasil (AQUINO et al., 2014).



Como informa o estudo de Aquino et al. (2014), existem pesquisadores que afirmam que, se houver continuidade ao processo de incremento da produtividade agrícola e industrial, é razoável esperar que os custos de produção do etanol de cana-de-açúcar permaneçam estáveis ou sejam reduzidos, enquanto os combustíveis fósseis apresentam cenário de manutenção de preços elevados.

5. ADULTERAÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL POR ADIÇÃO DE ÁGUA

Segundo Dias et al. (2006), com o recente surgimento dos carros bicomcombustíveis, que podem ser abastecidos com álcool, gasolina ou qualquer mistura desses combustíveis, o consumo de álcool aumentou, tornando-se atraente a sua adulteração.

Como esclarece a resolução da ANP nº 36, de 06 de dezembro de 2005, no Brasil são produzidos dois tipos de álcool combustível:

- “I – Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) – produzido no País ou importado sob autorização, conforme especificação constante do Regulamento Técnico, destinado aos Distribuidores para mistura com gasolina A para formulação da gasolina C e,
- II – Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) – produzido no País ou importado sob autorização, conforme especificação constante no Regulamento Técnico, para utilização como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha.”

Basicamente, como explicam Dias et al. (2006), o álcool anidro não pode ser usado diretamente como combustível nos veículos, sendo produzido para ser adicionado à gasolina “A” para dar origem à gasolina “C”; enquanto o álcool hidratado é utilizado diretamente nos veículos movidos a álcool ou bicomcombustíveis.

Como mostram Dias et al. (2006) em seu estudo, uma das principais fraudes envolvendo esse combustível é a venda de álcool anidro com a adição irregular de água (o chamado “álcool molhado”), como se fosse álcool hidratado; razão pela qual, a partir de dezembro de 2005, a mencionada Resolução ANP nº 36 determinou que ao álcool anidro os produtores devem adicionar um corante devidamente licenciado, dando a esse combustível uma cor laranja – explicitado mais adiante.

Para Dias et al. (2006), esta fraude é empregada pelo adulterador com o objetivo de obter lucro maior, por meio da sonegação de tributos, notadamente o ICMS,

uma vez que a fiscalização sobre a comercialização do álcool anidro é mais vulnerável que a existente em face do álcool hidratado.

Dias et al. (2006) ressaltam que o fato do álcool anidro ter sua tributação diferida, além da diferença entre as alíquotas do ICMS incidentes sobre o álcool hidratado, é a principal causa das fraudes praticadas nesse combustível, e têm como principal objetivo reduzir ou suprimir o pagamento de tributos.

Os autores explicam que o álcool anidro não sofre tributação direta (quando adquirido para ser adicionado à gasolina), e somente recebe incidência de tributos após ser adicionado à gasolina A, dando origem à gasolina C (DIAS et al., 2006).

Já o álcool hidratado é tributado normalmente, tanto no âmbito federal (PIS e COFINS, não havendo cobrança de CIDE) quanto no âmbito estadual, variando a alíquota do ICMS de acordo com o Estado da Federação (DIAS et al., 2006).

Segundo os autores, uma frequente adulteração no álcool hidratado é a adição indevida de água (normalmente, o combustível já possui entre 6,2 e 7,4 % de água em sua composição) visando ao aumento do volume, fraude que poderá ser constatada pelo uso do condutivímetro (DIAS et al., 2006).

O condutivímetro é um equipamento que verifica a condutividade elétrica do álcool (Figura 5). Dias et al. (2006) explicam que, como a água existente no álcool hidratado regular é destilada, esse combustível possui uma condutividade elétrica baixa.

De acordo com a Resolução ANP n.º 36, essa condutividade não pode exceder 500 $\mu\text{S}/\text{m}$ (microsimens por metro).

No caso do álcool adulterado, como a água adicionada normalmente é a obtida na rede de abastecimento, ou seja, não destilada, o combustível passa a apresentar alta condutividade elétrica, podendo chegar a mais de 2.000 $\mu\text{S}/\text{m}$ (DIAS et al., 2006).

Figura 5: Condutivímetro (DIAS et al., 2006).



Além disso, também é possível detectar a adição de água no álcool hidratado por meio do teste de teor alcoólico, popularmente conhecido como “teste da proveta” (DIAS et al., 2006).

Neste teste, uma amostra de álcool hidratado é colocada em uma proveta, onde é mergulhado um densímetro que mede o teor alcoólico da solução (Figura 6). Segundo Dias et al. (2006), este valor deverá estar entre 92,6° e 93,8° INPM, ou seja, a porcentagem em massa de etanol.

Figura 6: Proveta de teste do teor alcoólico (DIAS et al., 2006).



5.1 FISCALIZAÇÃO DA ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

Segundo a ANP – Agência Nacional do Petróleo (2017), a fiscalização dos combustíveis líquidos é, junto com o monitoramento da qualidade, uma ferramenta essencial para a defesa dos direitos dos consumidores.

Neste sentido, a ANP elabora mapas de não-conformidade gerados pelos programas de monitoramento, que ajudam a orientar o planejamento de ações de fiscalização da ANP e também fornecem informação aos Ministérios Públicos, PROCONs, Polícias e Secretarias de Fazenda que têm convênios de cooperação com a ANP (ANP, 2017).

A ANP afirma que, além de testar a conformidade dos combustíveis, no ato da fiscalização dos combustíveis comercializados em postos revendedores, os fiscais designados pela ANP verificam uma série de exigências referentes a documentação, segurança e a proteção ao meio ambiente (ANP, 2017).

Da mesma forma, a ANP possui ações preventivas para evitar fraudes que lesam os consumidores. Segundo um informativo da empresa, veiculado na internet, foi criado o Programa de Marcação Compulsória de Produtos, que determina a marcação química de derivados de petróleo líquidos com o objetivo de permitir a identificação de solventes usados para adulterar gasolina (ANP, 2017).

Outra ação preventiva, segundo o órgão regulador, é a adição obrigatória de corante de cor laranja ao etanol anidro (que é adicionado à gasolina), a fim de evitar a adulteração do etanol hidratado (ANP, 2017).

Este recurso é eficaz, já que o etanol hidratado vendido nos postos deve ser incolor (não pode apresentar coloração laranja) (ANP, 2017).

Segundo dados disponibilizados pelo órgão, em 2010 foram realizadas 27.878 ações de fiscalização em postos de combustível.

5.2 CORROSÃO DOS COMPONENTES DO VEÍCULO DEVIDO À PRESENÇA ELEVADA DE ÁGUA NO ETANOL COMBUSTÍVEL

Segundo Assis (2012), em meados dos anos 1980, quando mais de 90% dos veículos comercializados no Brasil passaram a ser movidos a álcool, a indústria automobilística teve que adaptar os materiais metálicos empregados nos componentes do sistema de alimentação destes veículos.

Ambrozin et al. (2009) destaca que, na ocasião do início da utilização do etanol como combustível, vários estudos de compatibilidade de materiais se fizeram necessários.

Nestes estudos, foi verificado que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de determinados aditivos (AMBROZIN et al., 2009).

De acordo com Ambrozin et al. (2009), os resultados destes estudos indicaram o pH como um fator determinante de corrosão, e os íons cloreto, sulfato, acetato e a água como as principais impurezas associadas ao processo corrosivo.

Segundo Assis (2012), os componentes dos motores, naquela época, haviam sido originalmente desenvolvidos para carros à gasolina, e por isso começaram a

apresentar vários problemas de corrosão com a substituição pelo novo combustível (ASSIS, 2012).

Entretanto, este fato agravou-se ainda mais em meados de 2003, quando surgiu a revolução dos carros com motores *flex-fuel*.

A partir de estudos de Ambrozin et al. (2009), verificou-se a necessidade de substituição de vários materiais metálicos, ou do seu recobrimento.

Assim, a solução da indústria automobilística para evitar a corrosão, segundo Assis (2012), foi empregar revestimentos como no caso do carburador niquelado e do tanque estanhado, a fim de minimizar estes problemas.

De acordo com Ambrozin et al. (2009), com a substituição e/ou recobrimento de mais de 300 componentes de veículos leves, os problemas de corrosão foram diminuídos.

No entanto, o aço carbono continuava sendo o material de amplo emprego no sistema de transporte e armazenamento do álcool combustível (ASSIS, 2012).

Portanto, segundo o autor, os estudos realizados devem levar em consideração a exclusividade de mecanismos de dissolução anódica de metais e redução catódica para este sistema (COSTA, 2012).

Costa (2012) recomenda ainda que outros parâmetros também sejam levados em consideração, como o fenômeno de adsorção química dos componentes formados na superfície metálica, degradação das moléculas de solventes e parâmetros físicos químicos tais como, constante dielétrica, viscosidade e acidez.

Os primeiros estudos utilizando-se técnicas eletroquímicas confirmaram a influência de impurezas presentes no álcool sobre sua corrosividade (AMBROZIN et al., 2009).

Guastaldi et al. (1983) avaliaram a taxa de corrosão do aço AISI 1005 em etanol (contendo 4% de água) contaminadas com 1-10 ppm Cl⁻ ou Cu²⁺, e observaram que a perda de massa apresentava um aumento com o aumento do teor de cloro, sendo que nos ensaios em frascos abertos, a taxa de corrosão foi quatro vezes maior do que em frascos fechados, devido à maior aeração e hidratação do álcool.

Outras pesquisas relataram que a água tem um fator determinante na taxa de corrosão, sobretudo quando o solvente possui boa característica de solvatação, como é o caso do álcool quando exposto em atmosfera úmida por mais de trinta dias (ANNA, 1995).

Trasatti et al. (2004) avaliaram o efeito do conteúdo de água sobre a corrosão de uma liga Al-Si em soluções etanólicas, utilizando ensaios de perda de massa e técnicas de polarização.

Os resultados indicaram que com até 2% de água, a corrosão é desprezível; com 10%, a taxa de corrosão aumenta; e, com 20% de água, a taxa de corrosão diminui, devido à passivação do material, pois a corrosão criada na superfície do material funciona como uma camada de proteção (TRASSATI et al., 2004).

No entanto, mais recentemente, Monteiro e Kuri (2009) determinaram que a presença de cloro e água no álcool etílico aumenta significativamente o processo corrosivo em aço carbono, que também está associado com alta condutividade, baixo pH e alta massa específica desse combustível.

Para Kriaa et al. (2009), a influência de impurezas presentes no etanol pode ser exemplificada através de seu estudo realizado com aço de baixo carbono imerso no meio alcoólico hidratado com 2,5% de água, contendo cloro e flúor nas concentrações de 1,3 e 0,60 mg/mL respectivamente.

O estudo de Kriaa et al. (2009) mostrou pontos de corrosão no metal na presença de oxigênio, sugerindo a formação de óxido de ferro.

Gui e Sridhar (2010) utilizaram microeletrodos para estudar o efeito da água e cloreto sobre a corrosão do aço carbono em etanol combustível.

Neste estudo, os autores explicam que o objetivo do uso de microeletrodos foi reduzir o potencial de queda ôhmica e tornar possível a realização de ensaios eletroquímicos, na ausência de eletrólitos de suporte (GUI; SRIDHAR, 2010).

Costa (2012) considera a água como um componente importante quando se analisa a corrosividade do álcool etílico combustível. A sua presença é devida a formação de mistura azeotrópica com etanol a aproximadamente 95,6° GL (porcentagem em volume na mistura).

Portanto, de acordo com Costa (2012), a formação de azeótropo determina as classes de álcool conhecidas como anidro ou absoluto, correspondendo a um concentrado de no mínimo 99% v/v e hidratado com 96% v/v, respectivamente.

Neste sentido, Monteiro et al. (2009) avaliaram o efeito da adição de água na corrosividade do álcool etílico.

No estudo, as amostras de referência utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir álcool etílico anidro combustível e teores variados de água. A água

adicionada na amostra foi coletada diretamente da rede de fornecimento urbano (MONTEIRO et al., 2009).

As amostras preparadas foram submetidas as análises para determinação dos valores de massa específica e teor alcoólico, pH e condutividade elétrica, de acordo com as normas ABNT NBR 5992, ABNT NBR 10891, e ABNT NBR 10547, respectivamente (MONTEIRO et al., 2009).

Os ensaios de corrosão foram realizados através da imersão de placas de aço carbono 1010 galvanizado (5,4 x 2,60 x 0,083 cm) no álcool, por um período de 30 dias em temperatura ambiente (MONTEIRO et al., 2009).

Neste estudo, os ensaios foram realizados com três diferentes tipos de amostras álcool preparado, onde variavam os valores de pH, condutividade elétrica, massa específica e teor alcoólico (MONTEIRO et al., 2009).

Após o período de imersão, uma avaliação microscópica comparativa indicou que o conjunto de placas que esteve em contato com o álcool preparado com maior pH (6,75), condutividade elétrica (174,1 $\mu\text{S}/\text{m}$), massa específica 810,1 (kg/m^3) e menor teor alcoólico 92,87% em massa de solução, apresentavam maiores evidências de corrosão superficial (MONTEIRO et al., 2009).

Os resultados obtidos por Monteiro et al. (2009) indicam que o processo de corrosão foi mais evidenciado quando as placas metálicas foram submetidas ao armazenamento na amostra com maior valor de condutividade elétrica, pH e massa específica.

Além disso, os autores relataram que existe uma tendência das curvas em relação aos valores obtidos nos ensaios à medida que são adicionadas quantidades crescentes de água na amostra de referência (MONTEIRO et al., 2009).

Em um estudo sobre a corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado, Costa (2012) avaliou que o aço inox AISI 304 apresentou boa resistência ao meio corrosivo constituído de álcool combustível, no entanto, mostrou-se susceptível com redução da sua durabilidade característica, quando analisado sobre os efeitos da fadiga.

6. EMBASAMENTO TEÓRICO

Neste capítulo encontra-se as definições das propriedades físicas analisadas nas amostras, sendo elas: elevação capilar, índice de refração, viscosidade cinemática, e espectroscopia óptica na região do visível e do infravermelho próximo.

Para tratamento dos resultados foram utilizados conceitos e métodos estatísticos como análise de variância, método de Fisher, teste de Duncan e análise de componentes principais.

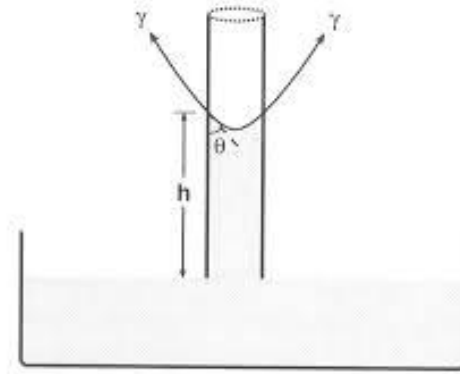
6.1 ELEVAÇÃO CAPILAR

Segundo Cengel (2007), é chamada de elevação capilar o fenômeno de ascensão de um líquido em um tubo de diâmetro limitado, enquanto que este permanece em repouso, com uma parte submersa em um recipiente contendo o líquido em questão.

Esta elevação se deve às forças de adesão que as moléculas realizam com a parede interna do capilar, e às forças de coesão que umas exercem sobre as outras. Na parte mais alta da elevação, verifica-se a formação de uma superfície curvada, também chamada de menisco, pode apresentar a forma de um pico ou de um vale, isso depende das propriedades do fluido experimental. O nível do menisco encontra-se defasado em relação à superfície do fluido em repouso no recipiente, portanto, a medida desta defasagem representa a elevação capilar da substância analisada (CENGEL, 2007).

A Figura 7 é uma representação esquemática do experimento de elevação capilar, em que a defasagem de altura do menisco corresponde a altura “h”.

Figura 7: Representação esquemática de elevação capilar



A altura de elevação capilar “ h ” também pode ser obtida através da Equação (1), em que “ T ” representa a tensão superficial, “ θ ” o ângulo de contato, “ r ” o raio do capilar, “ ρ ” a densidade do fluido e “ g ” a aceleração da gravidade local.

$$h = \frac{2T \cos \theta}{r \rho g} \quad (1)$$

6.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

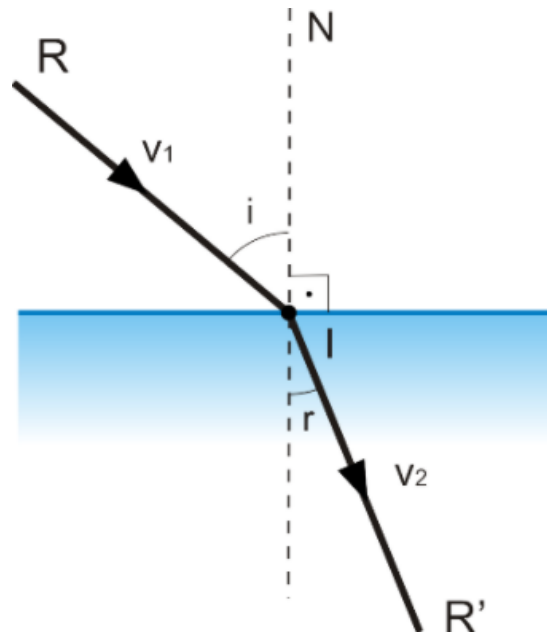
De acordo com Aguiar (2009), a passagem da luz de um meio para outro acompanhada de variação em sua velocidade de propagação, é chamado de refração da luz.

O índice de refração absoluto (n) pode ser obtido experimentalmente através da razão entre a velocidade da luz no vácuo ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) e a velocidade da luz em um certo meio (v), vide equação (2).

Quando a luz atravessa um meio diferente ao anterior em que viajava, o vetor velocidade se altera em módulo, direção e sentido, devido a diferenças de estruturação atômica das duas substâncias, ou de suas densidades ópticas (BRILLOUIN, 1960).

$$n = \frac{c}{v} \quad (2)$$

Figura 8: Representação esquemática índice de refração



O índice de refração relativo corresponde à relação entre os índices de refração absolutos de cada um dos meios em que a luz atravessa. De modo que:

$$n_{1,2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

Substituindo a equação (2) em (3), temos:

$$n_{1,2} = \frac{\frac{c}{v_1}}{\frac{c}{v_2}} = \frac{v_2}{v_1} \quad (4)$$

Assim, podemos concluir que:

$$n_{1,2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (5)$$

Na tabela 3 a seguir, temos os índices de refração absolutos para alguns materiais. Podemos perceber que o etanol, objeto deste estudo, apresenta índice de refração absoluto $n_{etanol} = 1,362$. A variação do índice de refração fornecido pela literatura e àqueles encontrados experimentalmente se deve a temperatura local, que influencia diretamente na velocidade da luz, pois a densidade de um meio se altera com variações de temperatura e pressão.

Tabela 3: Índice de refração para diferentes materiais (AGUIAR, 2009)

Material	n
Ar seco	≈ 1 (1,000292)
Gás carbônico	≈ 1 (1,00045)
Gelo	1,310
Água	1,333
Etanol	1,362
Tetracloroeto de carbono	1,466
Glicerina	1,470
Monoclorobenzeno	1,527
Vidros	de 1,4 a 1,7
Diamante	2,417
Sulfeto de antimônio	2,7

6.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Segundo Victor L. Streeter, a viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, representa o atrito entre uma camada de fluido em relação à outra, este deslizamento gera uma tensão de cisalhamento entre suas moléculas, correspondente a razão entre às forças intermoleculares e a área de

contato entre elas. A viscosidade é diretamente proporcional ao tempo de escoamento, quanto mais viscoso for o fluido, maior será o tempo gasto para o deslocamento.

A temperatura influencia na viscosidade, pois com o aumento da temperatura temos um conseqüente aumento da energia cinética média das moléculas, então, o intervalo de tempo em que umas deslizam sobre as outras diminui e as forças intermoleculares tornam-se menos efetivas (VICTOR L. STREETER). Assim, podemos concluir que o aumento da temperatura diminui a viscosidade do fluido.

A viscosidade cinemática é representada pela letra grega “ λ ” e pode ser calculada pela Equação (6). Onde “ μ ” representa a viscosidade dinâmica ou absoluta dada em termos de unidade de impulso (força vezes tempo) por unidade de distância ao quadrado, e “ ρ ” a densidade do fluido. A unidade de viscosidade cinemática é expressa por m^2/s no sistema internacional, ou pela unidade mais usual centiStokes (cSt) que corresponde a mm^2/s (VICTOR L. STREETER).

$$\lambda = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

6.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

A espectroscopia óptica é o estudo da interação da matéria com a radiação eletromagnética, sendo o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas um dos seus principais objetivos. Na região do ultravioleta ou visível ocorre as transições eletrônicas, na região do infravermelho verifica-se excitações vibracionais e rotacionais, e na região de micro-ondas excitações rotacionais (SILVERSTEIN et al., 2005).

A radiação eletromagnética é representada por um campo elétrico e um campo magnético, que se propagam em fase, oscilando senoidalmente, perpendiculares entre si e à direção de propagação, mas somente o campo elétrico é responsável pela maioria dos fenômenos de interesse, como a absorção, transmissão, refração e reflexão (SILVERSTEIN et al., 2005).

A região do infravermelho (IR) compreende a radiação em número de onda no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} ou em comprimento de onda de 780 a 10⁶ nm (SILVERSTEIN et al., 2005). O número de onda (cm^{-1}) é uma grandeza física

inversamente proporcional ao comprimento de onda e pode ser definido como o número de comprimentos de onda por unidade de distância.

A radiação IR tem energia suficiente para excitar os estados rotacionais e vibracionais. Portanto, devido à essa característica, as moléculas estão sujeitas ao desenvolvimento de efeitos específicos de cada átomo, como absorção, refração, reflexão e espalhamento, permitindo a identificação de compostos (SKOOG et al., 2005).

A região do Infravermelho Próximo (NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que corresponde à faixa de comprimento de onda de 780 a 2.500 nm. É a mais utilizada na determinação de análise quantitativa de água, já que sua molécula absorve mais fortemente energia radiante nesta região (HOLLER et al., 2009).

No estado fundamental, os elétrons podem absorver energia radiante, passando para um estado energético superior ou excitado. Este fenômeno corresponde à excitação eletrônica, para que se produza a radiação deve pertencer à região UV do espectro eletromagnético (HOLLER et al., 2009).

Na espectroscopia da região do ultravioleta-visível (UV/VIS) os comprimentos da radiação eletromagnética variam entre 200 a 780 nm. Os elétrons podem sofrer transições eletrônicas por meio de absorção de energia quando estimulada com esse tipo radiação (HOLLER et al., 2009).

6.5 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Segundo Runger (2002), a variância é uma medida da dispersão estatística entre os valores analisados, indica o quanto variam em relação ao valor esperado, ou seja, em relação à média aritmética do conjunto.

A partir de médias estatisticamente diferentes resultantes de análise de variância de um experimento, podemos separar as médias que diferem entre si em grupos de similaridade. Existe testes que comparam médias duas a duas, como por exemplo o teste de Fisher (F), se o valor absoluto da diferença entre duas médias for maior ou igual a uma diferença mínima significativa, podemos dizer que as médias são estatisticamente diferentes ao nível de significância estabelecido pelo método utilizado (RUNGER, 2002).

Para calcular a variância consideramos que x_1, x_2, \dots, x_N são as N medidas de um experimento, e que x é a média aritmética desses elementos. Assim, temos:

$$\text{Variância} = \frac{(x_1-x)^2 + (x_2-x)^2 + (x_3-x)^2 + \dots + (x_N-x)^2}{N-1} \quad (7)$$

6.6 TESTE DE FISHER

De acordo com Triola (2005), o método de Fisher (F), para comparar todos pares de médias, controla a taxa de erro ao nível de significância " α " para cada comparação dois a dois. Para tamanhos de amostras iguais, o teste de Fisher considera duas médias significativamente diferentes, se o valor absoluto de suas diferenças amostrais, dado pela Equação (9), ultrapassar o valor " F " obtido pela equação (8).

$$F = t_{\left(\frac{\alpha}{2}, N-k\right)} \sqrt{2 \frac{QME}{n}} \quad (8)$$

Em que " α " pode ser 20%, 10%, 5% ou 2% (vide Tabela 4), t é uma constante para o teste F tabelada, assim como " α ", " N " é o número total de medidas, " k " é o número de tratamentos, " n " o número de repetições e " QME " o quadrado médio do resíduo ou variância do experimento. Ainda na Tabela 4, podemos observar o grau de liberdade (GL), que corresponde ao número total de medidas menos o número de tratamentos.

O valor absoluto das diferenças amostrais é dado por:

$$|y_i - y| \quad (9)$$

Em que " y " é a média aritmética das repetições de cada tratamento, e " y_i " é cada elemento de medida do tratamento em questão, com o índice i variando de 1 a " n ".

Tabela 4: Constantes para teste de Fisher (TRIOLA, 2005)

GL ($N - k$)	$\frac{\alpha}{2}$			
	0,1	0,05	0,025	0,01
1	3,078	6,314	12,706	31,821
2	1,886	2,92	4,303	6,965
3	1,638	2,353	3,182	4,541
4	1,533	2,132	2,776	3,747
5	1,576	2,015	2,571	3,365
6	1,44	1,943	2,447	3,143
7	1,415	1,895	2,365	2,998
8	1,397	1,86	2,306	2,896
9	1,383	1,833	2,262	2,821
10	1,372	1,812	2,228	2,764
11	1,363	1,796	2,201	2,718
12	1,356	1,782	2,179	2,681
13	1,35	1,771	2,16	2,65
14	1,345	1,761	2,145	2,624
15	1,341	1,753	2,131	2,602
16	1,337	1,745	2,12	2,583
17	1,333	1,74	2,11	2,567
18	1,33	1,734	2,101	2,552
19	1,328	1,729	2,093	2,539
20	1,325	1,725	2,086	2,528
21	1,323	1,721	2,08	2,518
22	1,321	1,717	2,074	2,508

23	1,319	1,714	2,069	2,5
24	1,318	1,711	2,064	2,492
25	1,316	1,708	2,06	2,485
26	1,315	1,706	2,056	2,479
27	1,314	1,703	2,052	2,473
28	1,313	1,701	2,048	2,467
29	1,311	1,699	2,045	2,462
30	1,31	1,697	2,042	2,457
40	1,303	1,684	2,021	2,423
60	1,296	1,671	2	2,39
120	1,289	1,658	1,98	2,358

6.7 TESTE DE DUNCAN

Para aplicar o teste de Duncan é preciso primeiro ordenar as médias em ordem crescente. Calcula-se então a diferença mínima significativa (d.m.s.) para comparar a maior média com a menor. No conjunto ordenado das médias, a comparação entre a maior e a menor média corresponde a um intervalo que abrange todas as k médias. Se a diferença entre a maior e a menor média é significativa, calcula-se outra d.m.s., agora para comparar médias em um intervalo abrangendo $k - 1$ médias, e assim por diante (TRIOLA,2005).

$$d. m. s = v \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (10)$$

Pela Equação (10) calcula-se a diferença mínima significativa, onde “ v ” é dado pela Tabela 5 ao nível de significância estabelecido, e para o número de médias abrangidas pelo intervalo delimitado pelas médias em comparação, “ QMR ” é o quadrado médio do resíduo da análise de variância e “ r ” é o número de repetições.

Tabela 5: Constantes para teste de Duncan (TRIOLA, 2005)

<i>v</i> (GL erro)	α	Número de médias abrangidas no contraste								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,05	3,64	3,75	3,80	3,81	3,81	3,81	3,81	3,81	3,81
	0,01	5,70	5,89	5,99	6,04	6,06	6,07	6,07	6,07	6,07
6	0,05	3,46	3,59	3,65	3,68	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69
	0,01	5,24	5,44	5,55	5,61	5,66	5,68	5,69	5,70	5,70
7	0,05	3,34	3,48	3,55	3,59	3,61	3,62	3,62	3,62	3,62
	0,01	4,95	5,14	5,26	5,33	5,38	5,42	5,44	5,45	5,46
8	0,05	3,26	3,40	3,48	3,52	3,55	3,57	3,58	3,58	3,58
	0,01	4,75	4,94	5,06	5,13	5,19	5,23	5,26	5,28	5,29
9	0,05	3,20	3,34	3,42	3,47	3,50	3,52	3,54	3,54	3,54
	0,01	4,60	4,79	4,90	4,99	5,04	5,08	5,12	5,14	5,16
10	0,05	3,15	3,29	3,38	3,43	3,46	3,49	3,50	3,51	3,52
	0,01	4,48	4,67	4,79	4,87	4,93	4,97	5,01	5,03	5,06
11	0,05	3,11	3,26	3,34	3,39	3,43	3,46	3,48	3,49	3,50
	0,01	4,39	4,58	4,69	4,78	4,84	4,89	4,92	4,95	4,97
12	0,05	3,08	3,22	3,31	3,37	3,41	3,44	3,46	3,47	3,48
	0,01	4,32	4,50	4,62	4,70	4,76	4,81	4,85	4,88	4,90
13	0,05	3,05	3,20	3,28	3,35	3,39	3,42	3,44	3,46	3,47
	0,01	4,26	4,44	4,56	4,64	4,70	4,75	4,79	4,82	4,85
14	0,05	3,03	3,18	3,27	3,33	3,37	3,40	3,43	3,44	3,46
	0,01	4,21	4,39	4,51	4,59	4,65	4,70	4,74	4,77	4,80
15	0,05	3,01	3,16	3,25	3,31	3,35	3,39	3,41	3,43	3,44
	0,01	4,17	4,35	4,46	4,55	4,61	4,66	4,70	4,73	4,76
16	0,05	2,99	3,14	3,23	3,30	3,34	3,38	3,40	3,42	3,44
	0,01	4,13	4,31	4,43	4,51	4,57	4,62	4,66	4,70	4,72
17	0,05	2,98	3,13	3,22	3,28	3,33	3,37	3,39	3,41	3,43
	0,01	4,10	4,28	4,39	4,47	4,54	4,59	4,63	4,66	4,69
18	0,05	2,97	3,12	3,21	3,27	3,32	3,36	3,38	3,40	3,42
	0,01	4,07	4,25	4,36	4,45	4,51	4,56	4,60	4,64	4,66
19	0,05	2,96	3,11	3,20	3,26	3,31	3,35	3,38	3,40	3,42
	0,01	4,05	4,22	4,33	4,42	4,48	4,53	4,58	4,61	4,64
20	0,05	2,95	3,10	3,19	3,26	3,30	3,34	3,37	3,39	3,41
	0,01	4,02	4,20	4,31	4,40	4,46	4,51	4,55	4,59	4,62
25	0,05	2,91	3,06	3,15	3,22	3,27	3,31	3,34	3,37	3,39
	0,01	3,94	4,11	4,22	4,31	4,37	4,42	4,47	4,50	4,53
30	0,05	2,89	3,03	3,13	3,20	3,25	3,29	3,32	3,35	3,37
	0,01	3,89	4,06	4,17	4,25	4,31	4,37	4,41	4,44	4,48
50	0,05	2,84	2,99	3,08	3,15	3,21	3,25	3,29	3,32	3,34
	0,01	3,79	3,95	4,06	4,14	4,20	4,25	4,29	4,33	4,37
60	0,05	2,83	2,98	3,07	3,14	3,20	3,24	3,28	3,31	3,33
	0,01	3,76	3,92	4,03	4,11	4,17	4,23	4,27	4,31	4,34
100	0,05	2,81	2,95	3,05	3,12	3,18	3,22	3,26	3,29	3,32
	0,01	3,71	3,87	3,98	4,06	4,12	4,17	4,22	4,25	4,29

6.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais é um método estatístico que consiste em transformar um conjunto de variáveis em outro, denominado componentes principais. Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter o máximo de informação dos dados iniciais (EVANS, LAWRENCE C, 2012).

A análise de componentes principais tem como objetivo reduzir a massa de dados, com menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada em eixos ortogonais não correlacionados em um gráfico. Esta técnica pode ser utilizada para geração de agrupamento de indivíduos de acordo com sua variância, ou seja, de acordo com seu comportamento dentro da população com base na variação das características que definem o indivíduo (EVANS, LAWRENCE C, 2012).

O primeiro componente principal obtido através deste método, aglomera a maior porcentagem de informações do conjunto original. O segundo componente principal contém as informações não foram retidas pelo primeiro componente principal, assim, o segundo complementa o primeiro, e o somatório destes dois componentes resulta em quase 100% das informações iniciais. A partir do terceiro componente principal, poucas informações são processadas, então já não faz diferença na representação gráfica da massa de dados (EVANS, LAWRENCE C, 2012).

7. METODOLOGIA

A trajetória desenvolvida pela presente pesquisa baseou-se na revisão teórica do assunto, através da consulta bibliográfica a livros e trabalhos científicos (artigos, trabalhos de conclusão de curso e dissertações), além da coleta de amostras e diversos procedimentos práticos para comparar as características físicas entre elas.

Quanto à natureza, o presente estudo caracteriza-se por ser uma pesquisa do tipo aplicada, por ter por objetivo gerar conhecimentos para aplicação prática do assunto abordado, valendo-se para tal do método indutivo como forma de viabilizar a tomada de decisões acerca do alcance da investigação, das regras de explicação dos fatos e da validade de suas generalizações.

Trata-se de estudo experimental que, para sua consecução, teve por método a leitura exploratória e seletiva do material de pesquisa, bem como sua revisão integrativa, contribuindo para o processo de síntese e análise dos resultados, de forma a consubstanciar um corpo de literatura atualizado e compreensível.

A seleção das fontes de pesquisa foi baseada em publicações de autores de reconhecida importância em artigos veiculados em periódicos indexados.

O delineamento de pesquisa contemplou as fases de levantamento e seleção da bibliografia; coleta de amostras, execução de testes para coleta de dados, crítica dos dados, leitura analítica e fichamento das fontes, argumentação e discussão dos resultados.

7.1 AMOSTRAS

Amostras de 100 ml de álcool etílico hidratado de dez postos de combustíveis no município de Juiz de Fora foram coletadas e identificadas por P01, P02, P03, P04, P05, P06, P07, P08, P09 e P10. A identificação "PRef" representa a amostra de referência que foi produzida em laboratório, a mesma é caracterizada por apresentar 95% em volume de álcool etílico anidro (PA), portanto, 5% corresponde à porcentagem de água destilada. Essa mistura segue as especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP) através do Regulamento técnico ANP nº3/2011, anexo da

resolução ANP N°7 de 9 de fevereiro de 2011, em que a quantidade de água no etanol combustível deve pertencer à faixa de 0 a 5% em volume.

O experimento foi realizado no Laboratório de Espectroscopia dos Materiais (LEM) localizado no departamento de física da Universidade Federal de Juiz de Fora. Contando com a ajuda e apoio dos integrantes do LEM.

O teor de água de todas as amostras adquiridas nos postos de combustíveis e da amostra PRef, foram analisadas por cinco testes físicos, sendo eles: elevação capilar, índice de refração, viscosidade cinemática, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS), e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

A amostra PRef apresenta papel importante no tratamento dos resultados, pois os testes foram realizados com o objetivo de comparar as amostras coletadas com a amostra de referência feita em laboratório. Assim, podemos dizer quais serão os produtos comercializados que mais se aproximam da amostra ideal, de acordo com diferentes propriedades físicas analisadas.

É importante frisar que não fizemos repetições reais dos testes em amostras de um único posto, o ideal seria coletar amostras em diferentes dias de abastecimento do reservatório para realizar repetições do experimento, o que não foi feito devido à dificuldade na coleta de amostras e ao tempo limitado para execução do experimento. O que realmente fizemos, foi coletar uma única amostra de cada posto e realizar replicatas, ou seja, três alíquotas de cada amostra foram submetidas às análises no laboratório.

Portanto, a variabilidade existente em cada teste físico seria decorrente da variabilidade entre replicatas do experimento na mesma amostra. Assim, não devemos fazer nenhuma afirmação além daquela considerada como "suspeita", ou seja, não podemos dizer que um posto está fraudando o seu etanol com base apenas na análise de uma única amostra.

Como foi dito antes, houve uma grande dificuldade na coleta de amostras, isso porque é proibido a venda de combustível em recipientes não aprovados pela lei. Por esse motivo, a amostra P07 foi adulterada no ato da compra, o frentista transferiu o combustível para o regador utilizado na lavagem de vidros, e posteriormente abasteceu o recipiente esterilizado. A amostra não foi descartada, pois percebemos que seria uma oportunidade de testar a eficácia do experimento, e observar se os testes físicos iriam diferenciar a amostra P07 das outras amostras preservadas.

O experimento apresenta objetivos de cunho comparativo, ou seja, utilizamos de métodos estatísticos para comparar as amostras e separa-las em grupos que apresentam características similares, de modo que queremos identificar as amostras que mais se assemelham à amostra padrão confeccionada em laboratório. É importante ressaltar que a identidade dos postos e o nome das distribuidoras foram preservados.

7.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Para identificar a elevação capilar das amostras utilizamos capilares de vidro de 1,0 mm de diâmetro interno e 75 mm de comprimento, previamente limpos, e béquers de 100 mL para armazenamento do etanol. 25 mL de etanol de cada amostra foram colocadas nos béquers e o fluido permaneceu em repouso por aproximadamente 5 minutos. A altura do menisco foi medida com o auxílio de uma régua milimetrada.

No teste de índice de refração usamos o Refratômetro Abbe de Bancada-Q767B. Este equipamento nos retorna o valor do índice de refração absoluto de cada amostra do fluido que é armazenado no recipiente de vidro presente na Figura 10.

Figura 9 - Refratômetro Abbe de Bancada- Q767B



No teste de viscosidade cinemática utilizamos o Viscosímetro de Kanon-Fenske, o procedimento corresponde a medir o tempo de escoamento, dado pelo cronômetro

adaptado ao viscosímetro, o mesmo mede a duração do escoamento do fluido entre duas marcações de um recipiente de vidro, a viscosidade cinemática é calculada em função deste tempo através da Equação (11).

$$\lambda = k(t - e) \quad (11)$$

λ - viscosidade cinemática

k - constante do viscosímetro

t - tempo de escoamento

e - fator de correção

Para espectroscopia óptica na região do ultravioleta visível utilizamos o espectrômetro Shimadzu Corp, modelo UV-2550. Composto por um detector de diodo de silício, lâmpadas de radiação Deutério (D2 - 190nm – 350nm) e Halogênio (WI - 350nm - 1100nm), sua faixa de operação é de 190 nm a 1100 nm e com resolução espectral de 0,1nm.

Já para a espectroscopia do infravermelho próximo utilizamos o espectrômetro Brucker, modelo MPA FT-NIR. Composto por uma esfera Integradora com detector de PbS (780nm-2780nm) e um detector InGaAs (650nm - 1725nm), sua faixa de operação é de 780 nm (12800 cm^{-1}) a 2780 nm (3600 cm^{-1}), com resolução de 2 cm^{-1} .

O software UV Probe adaptado aos equipamentos nos retorna um espectro de absorção da amostra de etanol, onde os picos do espectro equivalem à intensidade de radiação absorvida pela matéria em cada comprimento de onda na faixa do infravermelho (NIR). Já para faixa do ultravioleta visível, o software nos retorna o espectro de transmitância, onde os picos do espectro equivalem à intensidade de radiação transmitida pela matéria em cada comprimento de onda. Assim, poderemos obter os espectros de todas as amostras para compara-los através do método de análise de componentes principais (PCA), a fim de obter as semelhanças entre as amostras em especial com a amostra padrão para verificar o objetivo do trabalho.

Para tratamento e análise dos dados e medidas coletadas utilizamos o software Statistical Analysis System (SAS), que traduzindo para o português significa Sistema de Análise Estatística. Segundo as empresas SAS, criadora do programa, o SAS é um sistema integrado de aplicações para a análise de dados, que consiste em

recuperação de dados, gerenciamento de arquivos, análise estatística, acesso a banco de dados, geração de gráficos e geração de relatórios.

7.3 TRATAMENTO DE DADOS E MEDIDAS

O nível de significância para os testes estatísticos (F e Duncan) utilizados foi de 5%. Na plotagem gráfica encontra-se no canto direito o valor F e logo abaixo o “p-valor”.

Chamado de nível descritivo ou probabilidade de significância, o p-valor é a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual àquela observada em outra amostra, ou seja, é menor nível de significância para que as amostras sejam consideradas diferentes. Portanto, um p-valor menor que 5% significa que é improvável que as amostras sejam iguais.

Se a análise resultar em um p-valor maior que o nível de significância (5%) o teste não será significativo, e as médias serão consideradas iguais. Caso seja menor que 5%, temos o contrário, o teste será significativo e as médias serão diferentes, possibilitando assim, a aplicação do teste de Duncan. O teste F foi utilizado no tratamento dos dados obtidos pelas análises físicas de elevação capilar, índice de refração e viscosidade cinemática.

Os testes físicos de espectroscopia do ultravioleta visível e do infravermelho próximo, resulta em uma grande massa de dados, as coordenadas que representam as curvas do espectro formado, que são fornecidos pelo software UV Probe associado ao equipamento. Devido à essa grande quantidade de informações, o método estatístico mais adequado para tratamento dos dados é a análise de componentes principais.

8. RESULTADOS

8.1 ELEVAÇÃO CAPILAR

Figura 10: Gráfico da análise de variância e teste de médias para a elevação capilar

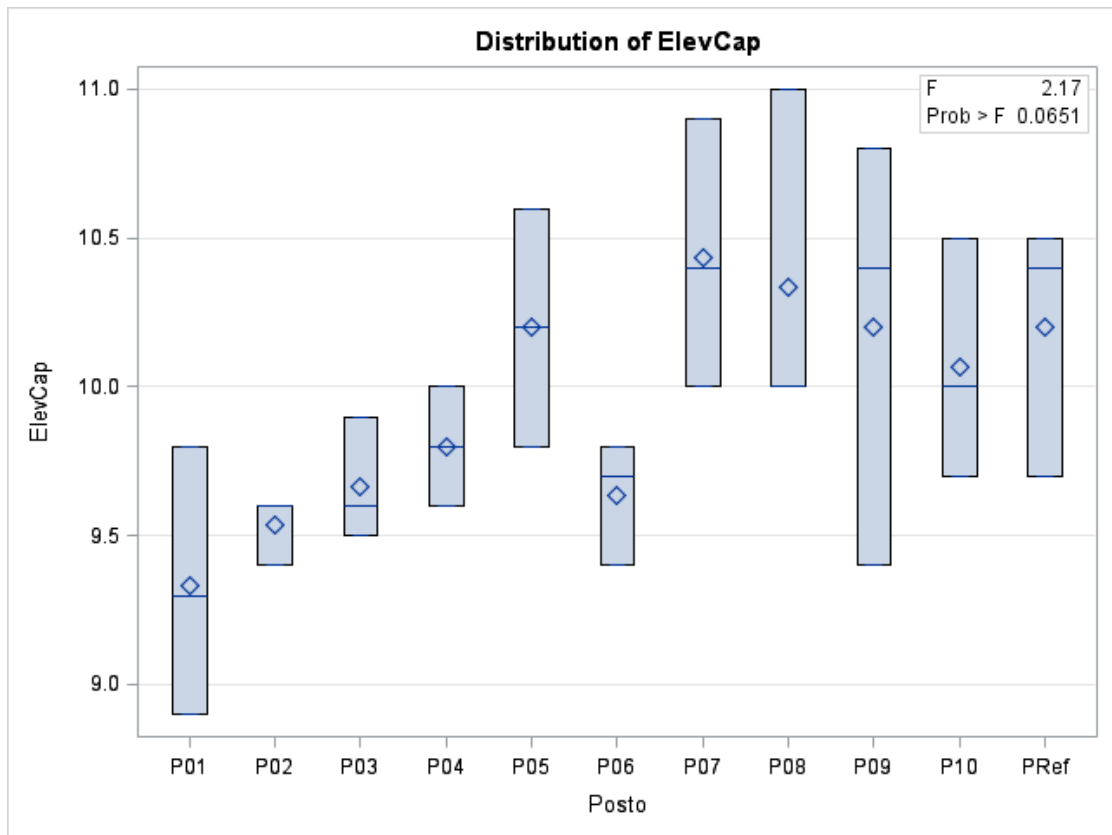


Tabela 6: Grupos de Duncan de elevação capilar

Duncan Grouping			Mean	N	Posto
	A		10.4333	3	P07
	A				
B	A		10.3333	3	P08
B	A				
B	A		10.2000	3	P09
B	A				
B	A		10.2000	3	PRef
B	A				
B	A		10.2000	2	P05
B	A				
B	A	C	10.0667	3	P10
B	A	C			
B	A	C	9.8000	3	P04
B	A	C			
B	A	C	9.6667	3	P03
B	A	C			
B	A	C	9.6333	3	P06
B		C			
B		C	9.5333	3	P02
		C			
		C	9.3333	3	P01

No canto superior direito da Figura 10 encontra-se o valor resultante para F, neste caso igual a 2,17. Ao calcular o valor absoluto das diferenças amostrais dado pela Equação (9), o programa retorna resultados menores que F, então não há diferenças significativas entre os postos de combustíveis com relação à elevação capilar do etanol, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F da análise de variância. Assim, as médias de elevação capilar são consideradas iguais.

Além de comparar o valor de F com o valor absoluto das diferenças amostrais, o software nos retorna o p-valor encontrado para os dados analisados, que neste caso

está localizado abaixo do valor de F no gráfico, e corresponde a 0,0651 ou 6,51%, ou seja, essas médias só seriam diferentes ao nível de 6,51%.

O teste de Duncan deve ser desprezado, visto que o modelo é não significativo. É visível a ineficácia do teste de Duncan, vide Tabela 6, neste caso já que todas as amostras são divididas em apenas três grupos (A, B e C) de similaridade, apresentando vários elementos comuns aos grupos.

8.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Figura 11: Gráfico da análise de variância e teste de médias para índice de refração

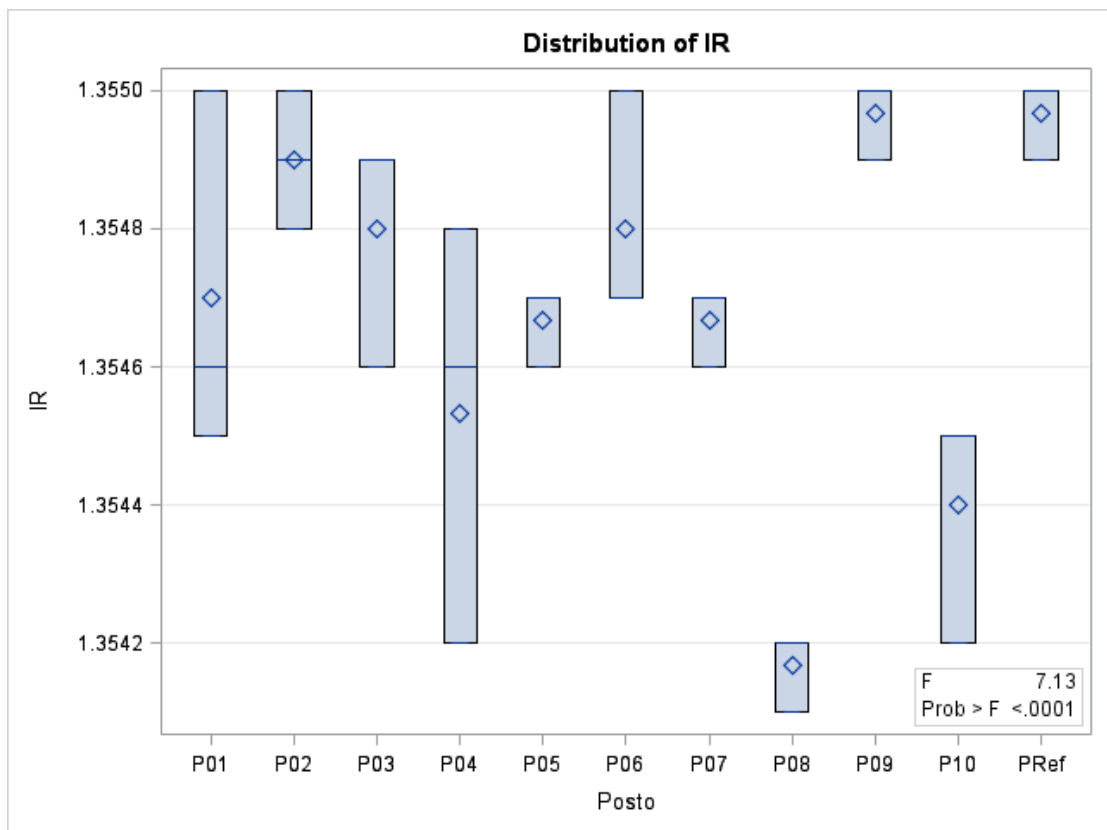


Tabela 7: Grupos de Duncan para índice de refração

Duncan Grouping			Mean	N	Posto
	A		1.3549667	3	P09
	A				
	A		1.3549667	3	PRef
	A				
	A		1.3549000	3	P02
	A				
B	A		1.3548000	3	P06
B	A				
B	A		1.3548000	3	P03
B	A				
B	A		1.3547000	3	P01
B	A				
B	A	C	1.3546667	3	P05
B	A	C			
B	A	C	1.3546667	3	P07
B		C			
B		C	1.3545333	3	P04
		C			
	D	C	1.3544000	3	P10
	D				
	D		1.3541667	3	P08

A partir dos resultados percebemos que há diferenças significativas entre os postos de combustíveis, com relação ao índice de refração do etanol ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F da análise de variância. Então, o valor F encontrado de 7,13 (Figura 11) é menor que os valores absolutos das diferenças amostrais dado pela Equação (9). Além disso, o p-valor é de 0,0001 ou 0,01%, a partir deste nível nota-se diferenças significativas. Portanto, é possível separar as amostras em grupos através do teste de Duncan.

As amostras que ficaram no mesmo grupo apresentam similaridades desconhecidas, visto que suas médias foram consideradas iguais, possivelmente

estas amostras são provenientes do mesmo fornecedor de combustível, ou de postos que possuem as mesmas práticas no manuseio e armazenagem do produto.

Com base no índice de refração do etanol, observa-se, pelo teste de Duncan (Tabela 7), que quatro grupos são formados, visto que não há diferenças significativas entre as médias de índice de refração do etanol apresentadas por postos do mesmo grupo. São eles:

- P01, P02, P03, P05, P06, P07, P09 e PRef formam o grupo A.
- P06, P03, P01, P05, P07 e P04 formam o grupo B.
- P05, P07, P04 e P10 formam o grupo C.
- P08 e P10 formam o grupo D.

Também podemos observar que as maiores médias de índice de refração são atribuídas aos postos P09, PRef, P02 e P06, e as menores médias de índice de refração são atribuídas aos postos P08, P10 e P04.

A amostra PRef está contida no grupo A, assim, sabemos que todas as amostras que compõe este grupo representam postos cujo índice de refração absoluto do etanol é muito próximo da amostra ideal feita em laboratório, segundo o teste são consideradas iguais. Então, P01, P02, P03, P05, P06, P07, P09 são os melhores postos que comercializam etanol de acordo com o índice de refração.

Portanto, o índice de refração, embora seja uma medida bastante simples, pode servir como possível instrumento para detectar diferença entre o etanol comercializado em diferentes postos de combustível.

8.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Figura 12: Gráfico da análise de variância e teste de médias para a viscosidade cinemática

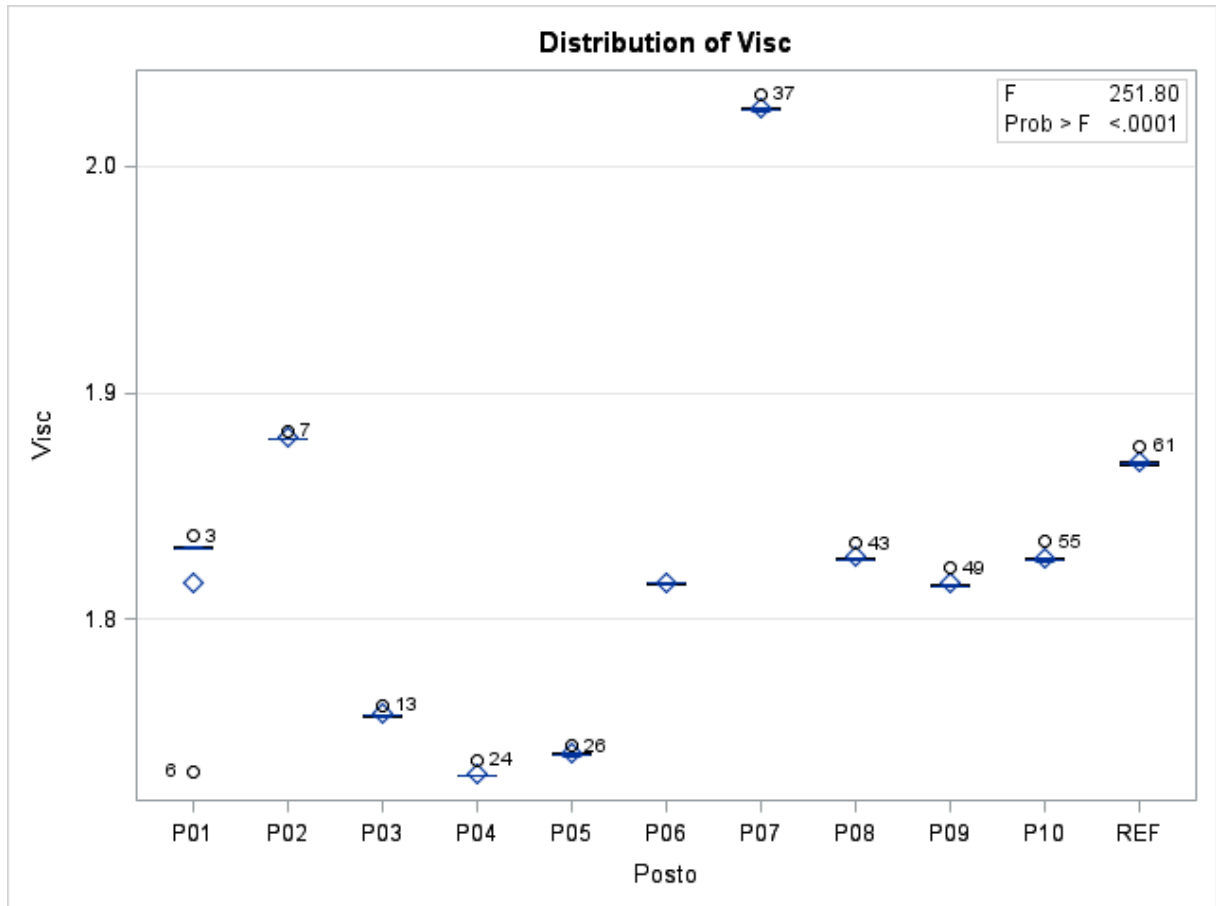


Tabela 8: Grupos de Duncan de viscosidade cinemática

Duncan Grouping	Mean	N	Posto
A	2.026191	6	P07
B	1.880124	6	P02
B			
B	1.869824	6	REF
C	1.827636	6	P08
C			
C	1.827308	6	P10
C			
C	1.815912	6	P09
C			
C	1.815747	6	P01
C			
C	1.815638	6	P06
D	1.758000	6	P03
E	1.740687	6	P05
E			
E	1.731920	6	P04

Concluimos a partir dos resultados que há diferenças significativas entre os postos de combustível, com relação à viscosidade cinemática do etanol, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F da análise de variância. Então, o valor F encontrado de 251,80 é menor que os valores absolutos das diferenças amostrais. Além disso, temos que o p-valor é de 0,0001 ou 0,01%, a partir deste nível nota-se diferenças significativas entre as médias. Portanto, é possível separar as amostras em grupos através do teste de Duncan.

Com base nos valores de viscosidade cinemática do etanol, observa-se, a partir do teste de Duncan (Tabela 8), o seguinte:

- P07 forma um único grupo, representado pela letra A.
- P02 e PRef formam o grupo B.
- P01, P06, P08, P09 e P10 formam o grupo C.
- P03 forma um grupo, representado pela letra D.
- P04 e P05 formam o grupo E.

Os elementos que formam um grupo, segundo o teste de Duncan, não apresentam diferenças significativas entre suas médias de viscosidade cinemática.

Podemos perceber que o grupo E contém as amostras com os menores valores de viscosidade cinemática.

O posto P02 forma um grupo juntamente com a amostra PRef, podemos concluir que em relação a viscosidade cinemática o posto P02 é o melhor dentre os demais, visto que é o que mais se assemelha à amostra ideal feita em laboratório.

O posto P7 forma um único grupo e se diferencia de todos os demais, apresentando o maior valor de viscosidade. Esta diferenciação já era esperada, pois sabemos que a amostra P07 foi adulterada no ato da coleta.

A viscosidade cinemática, embora seja uma medida bastante simples, pode servir como um importante instrumento para detectar diferença entre etanol comercializado nos postos de combustível.

A inspeção visual da Figura 12 mostra que, diferentemente das medidas de índice de refração e elevação capilar, as medidas de viscosidade cinemática são feitas com alta precisão, visto que há pouquíssima variabilidade entre as diferentes leituras (replicatas) feitas pelo viscosímetro. Assim, podemos dizer que a confiabilidade e eficácia do teste de viscosidade cinemática é maior do que os testes de elevação capilar e de índice de refração.

8.4 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV/VIS)

Na Figura 13, temos o espectro de transmitância do ultravioleta visível, ou seja, contém a porcentagem da luz incidente que é transmitida pela amostra, em cada comprimento de onda.

Figura 13: Espectro de transmitância para UV/VIS

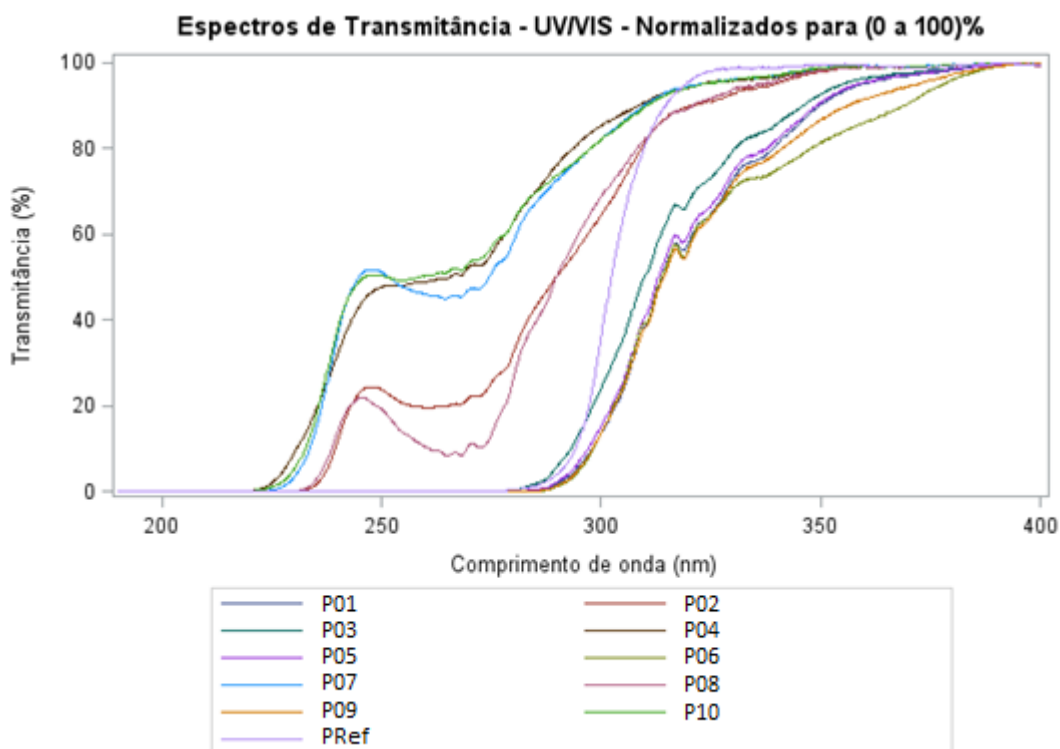


Figura 14: Análise do primeiro e do segundo componente principal para UV/VIS

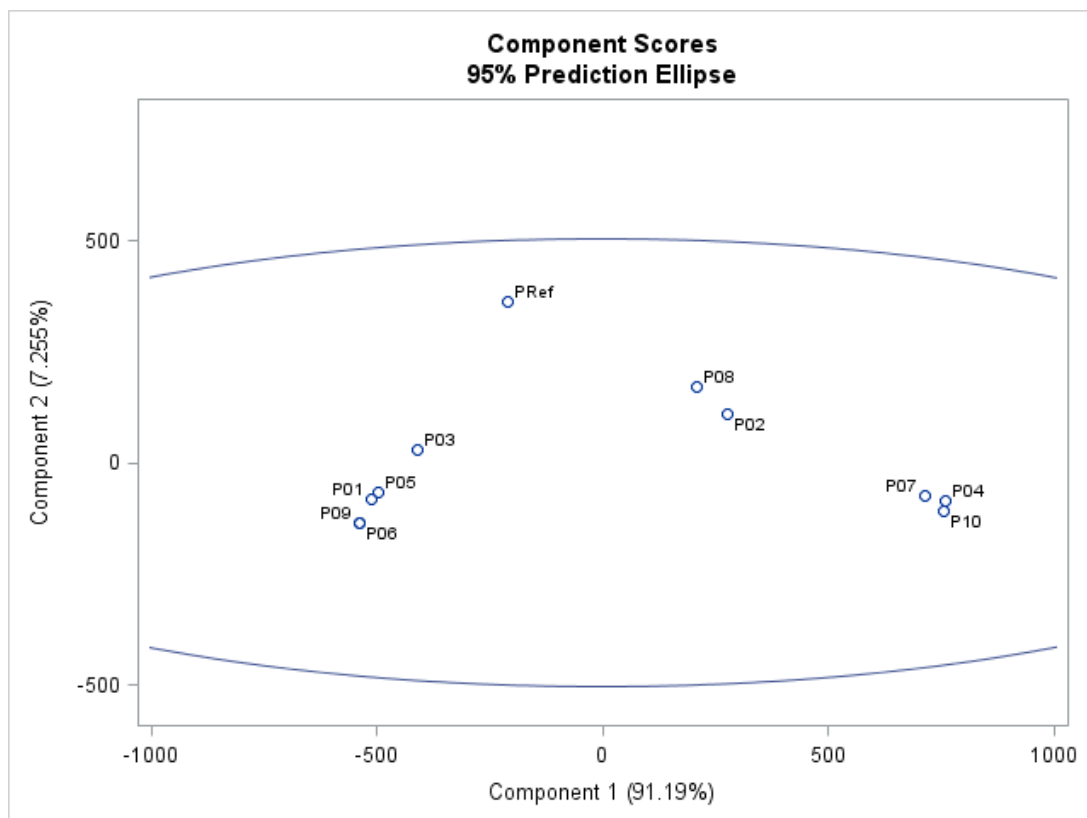


Figura 15: Análise do segundo e do terceiro componente principal para UV/VIS

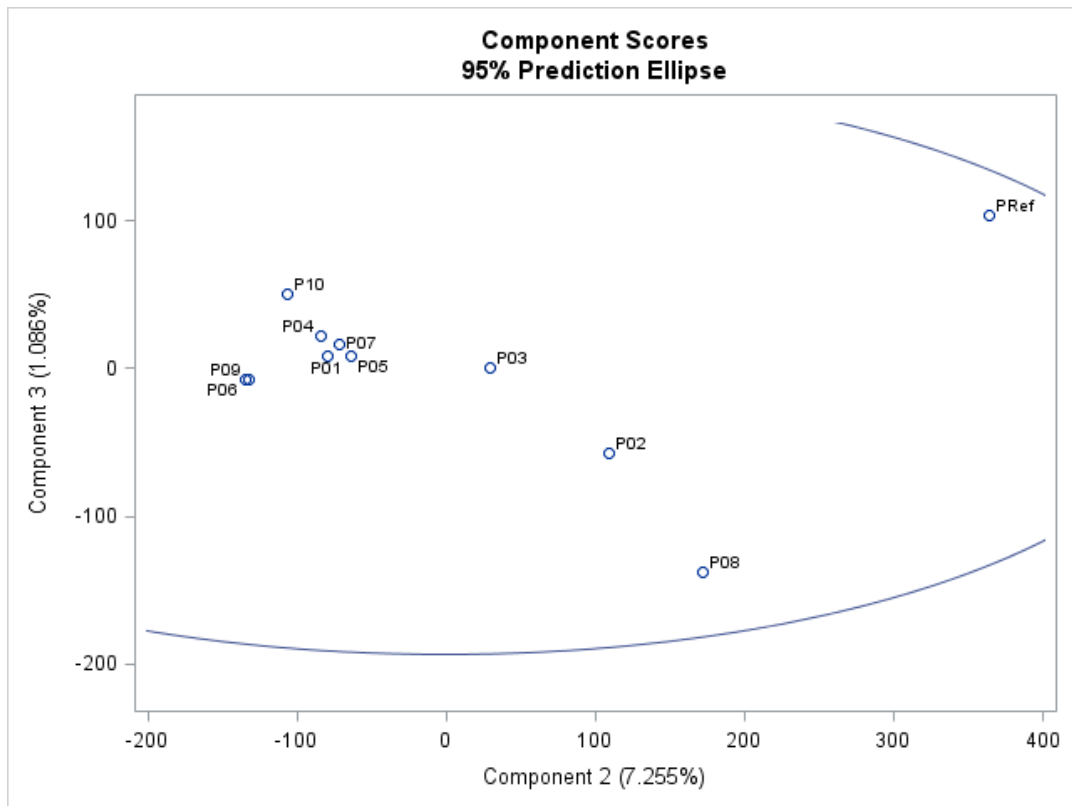


Figura 16: Análise do primeiro e do terceiro componente principal para UV/VIS

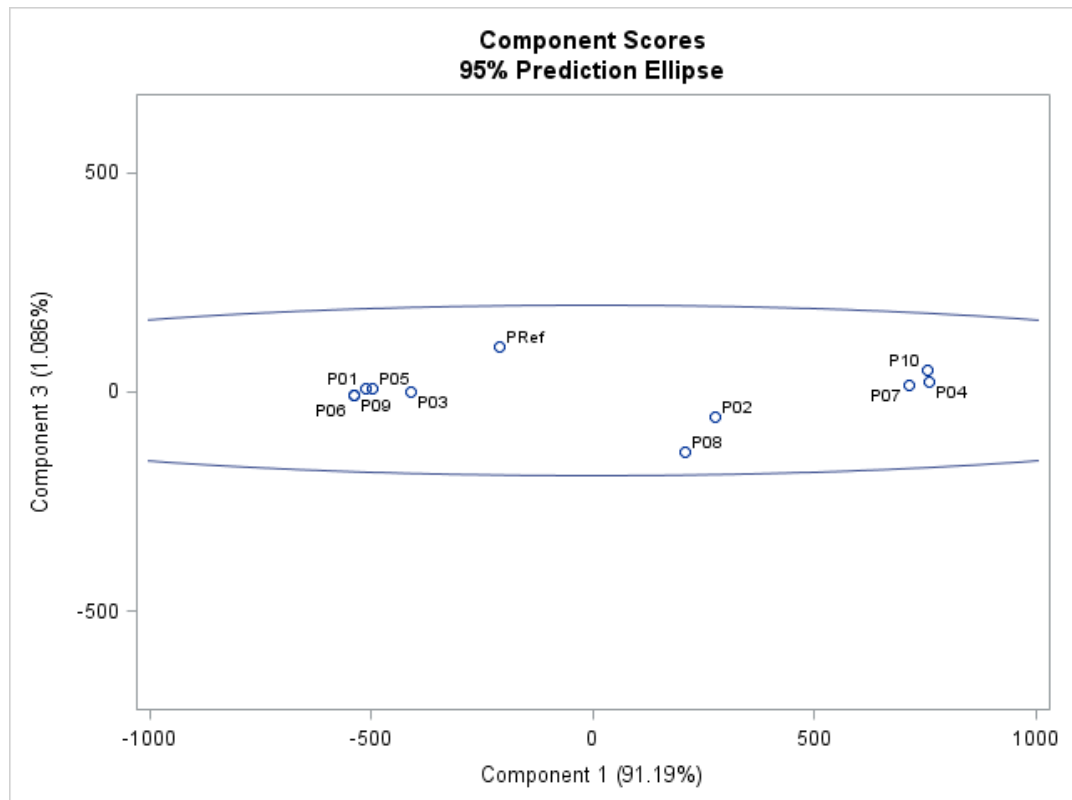
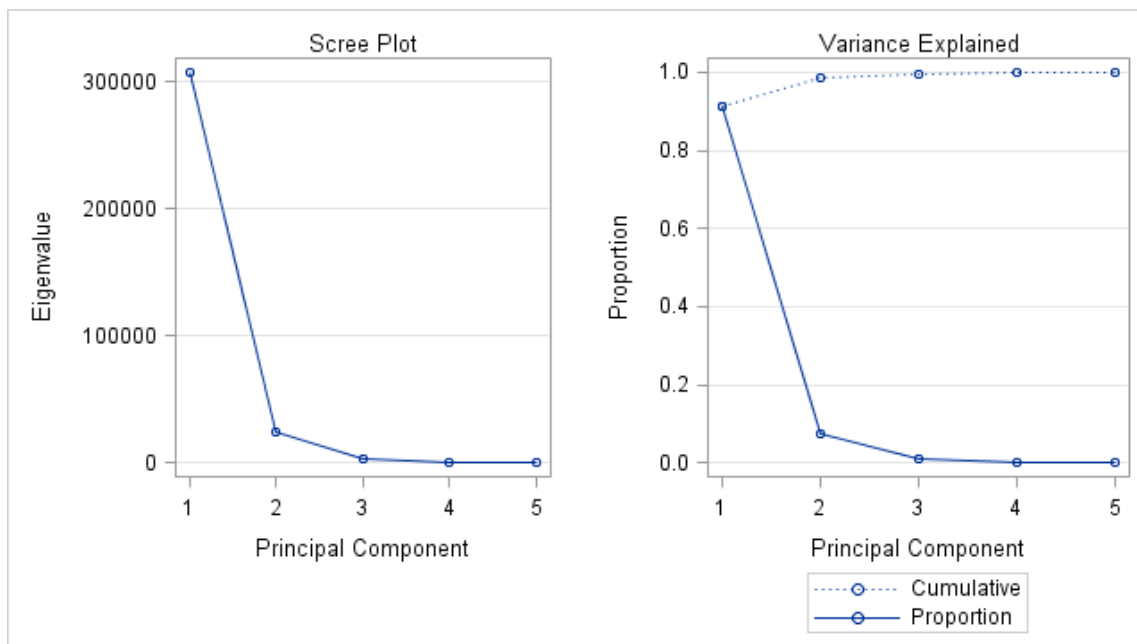
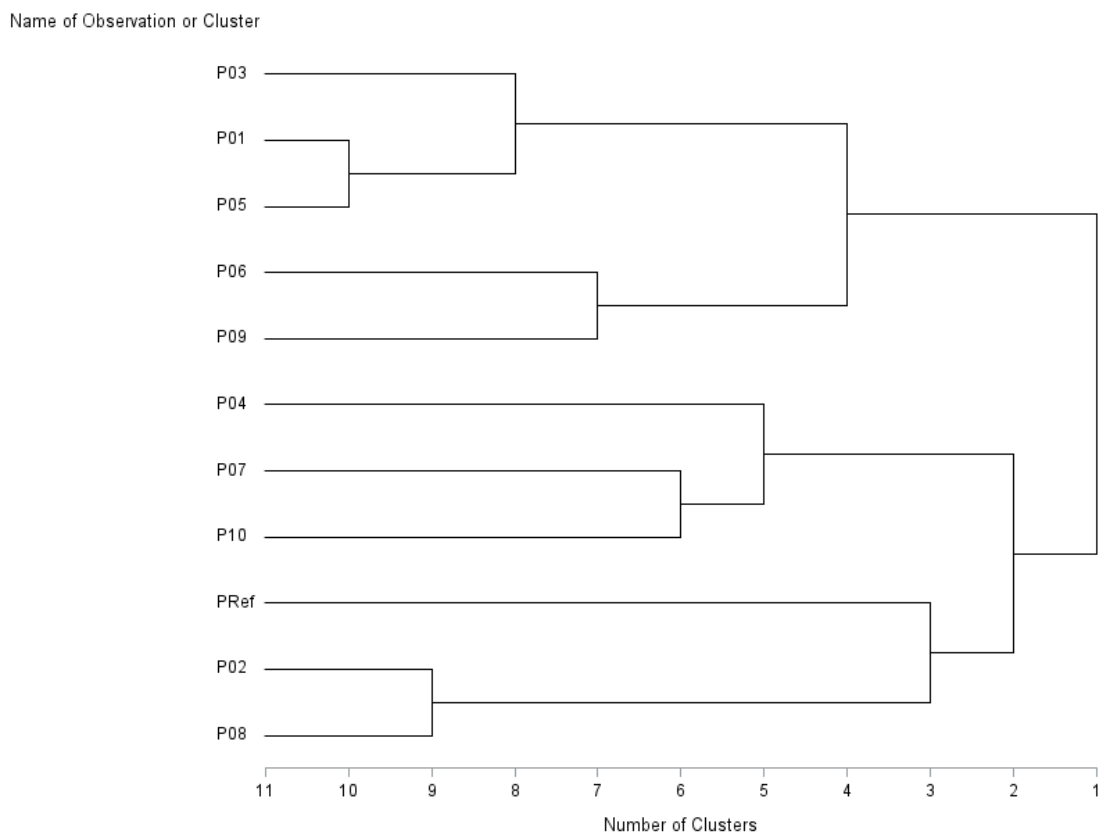


Figura 17: Gráficos das informações retidas pelos componentes principais do UV/VIS



Na Figura 18, temos um dendrograma plotado a partir do teste de componentes principais para valores de transmitância no ultravioleta visível (UV/VIS).

Figura 18: Dendrograma da análise de componentes principais para UV/VIS



Podemos perceber um decaimento brusco da porcentagem de informações retidas a partir do primeiro componente principal, vide Figura 17. No gráfico do segundo e terceiro componente principal, Figura 15, só conseguimos 8,341% das informações, já o gráfico do primeiro e terceiro, Figura 16, temos 92,276% das informações. Estes valores são menores do que o gráfico ideal composto pelos dois primeiros componentes principais.

A partir da Figura 14, observamos que com apenas 2 componentes principais podemos ter uma representação de 98,445% dos dados originalmente presentes nos espectros. O primeiro componente principal fornece 91,19% das informações e o segundo apenas 7,255%. Isto é uma boa representatividade dos dados. Assim, para conclusão dos resultados, utilizaremos apenas dois componentes principais.

Observando o eixo horizontal da direita para esquerda no dendograma (Figura 18), podemos perceber que as amostras podem ser separadas pelo número de grupos convenientes, assim, traçando uma linha vertical no número de grupos escolhidos, esta linha cruza as linhas horizontais, observando à esquerda deste cruzamento verificamos a formação de agrupamentos. Por exemplo, se escolhermos dois grupos, as amostras P03, P01, P05, P06, e P09 formariam um único grupo, e as amostras P04, P07, P10, P02, P08 e PRef formariam o outro grupo.

Nas Figuras 15 e 19 podemos observar a clara formação de quatro grupos com similaridade de transmitância na região do UV-VIS:

- Grupo 1: P01, P03, P05, P06 e P09
- Grupo 2: PRef
- Grupo 3: P02 e P08
- Grupo 4: P04, P07 e P10

Nenhuma amostra apresenta similaridades com a amostra de referência ao nível de quatro grupos, portanto, para enquadrar a amostra PRef com outros elementos é preciso dividir o dendograma em três grupos, são eles:

- Grupo 1: P03, P01, P05, P06 e P09
- Grupo 2: P04, P07 e P10
- Grupo 3: PRef, P02 e P08

O Grupo 3 contém a amostra de referência e os postos P02 e P08, então concluímos que estes dois postos comercializam o melhor etanol, pois apresentam composição aproximadamente igual de acordo com as características de transmitância na região do ultravioleta visível.

8.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Na Figura 19, temos o espectro de absorbância do infravermelho próximo, ou seja, contém a porcentagem da luz incidente que é absorvida pela amostra, em diferentes comprimentos de onda.

Figura 19: Espectro de absorbância para NIR

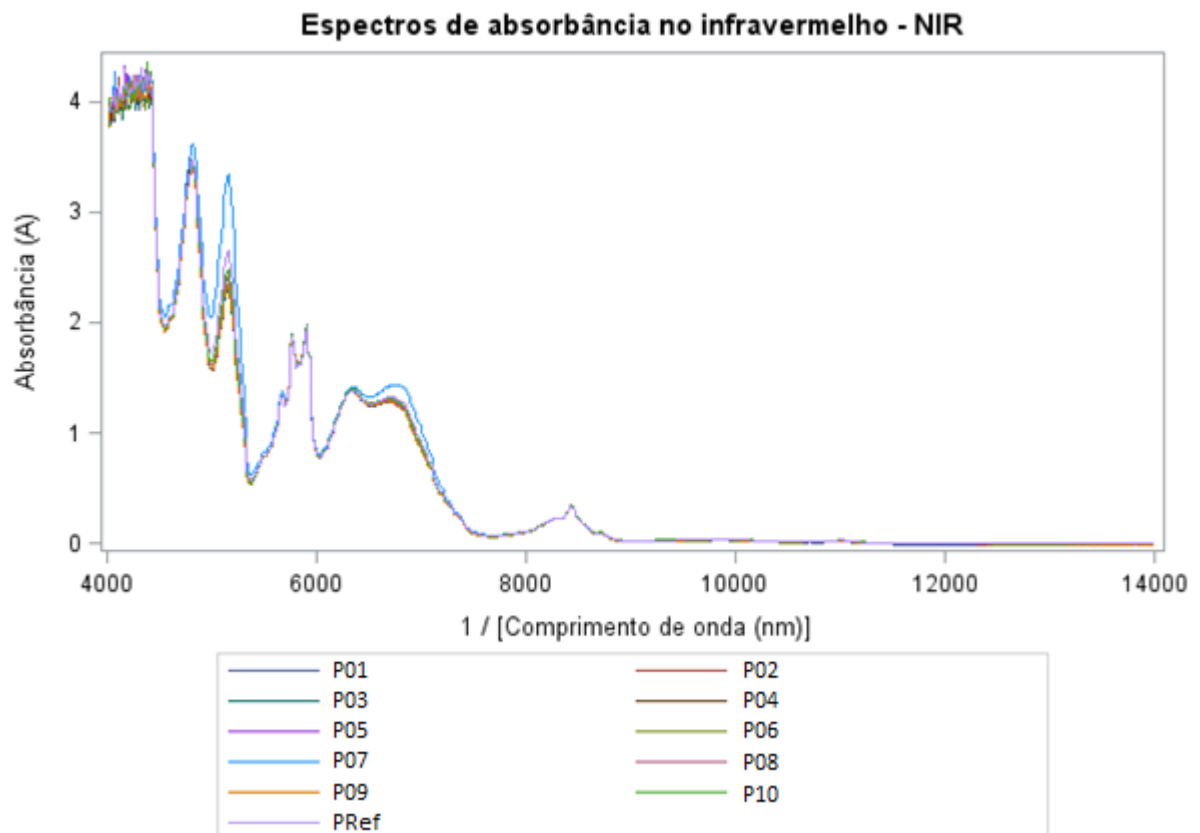


Figura 20: Análise do primeiro e do segundo componente principal para NIR

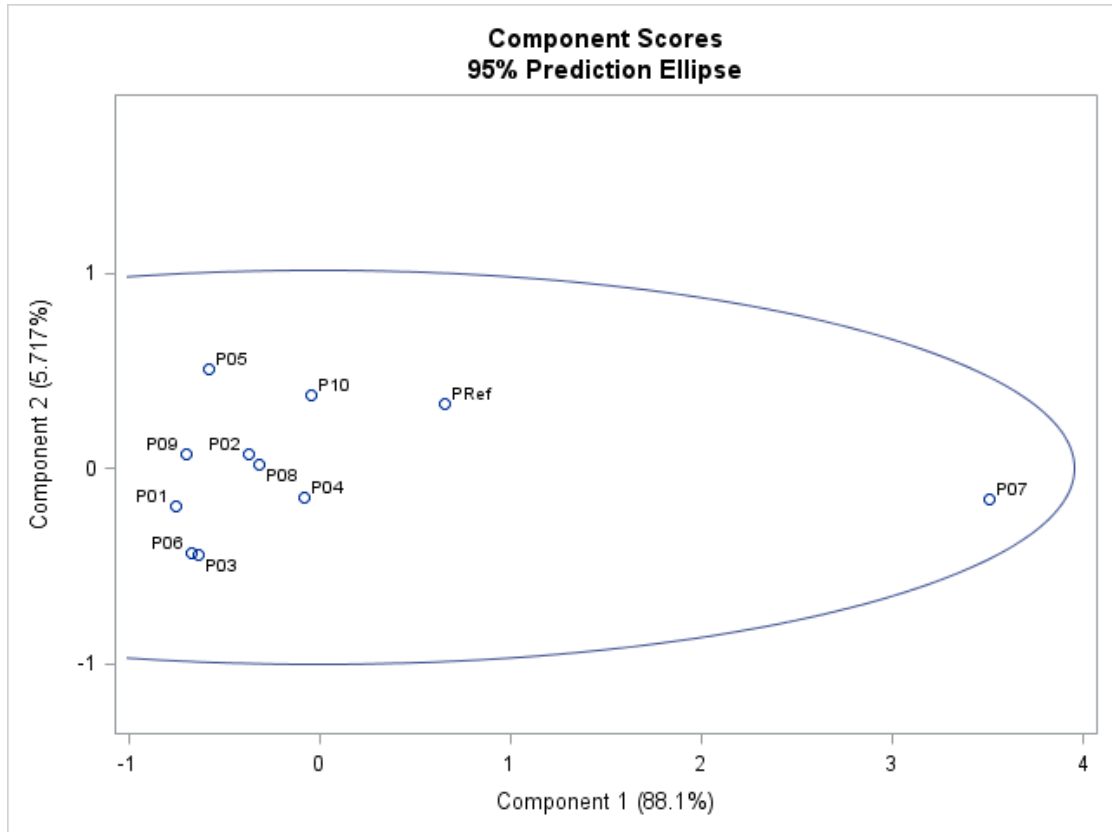


Figura 21: Análise do segundo e do terceiro componente principal para NIR

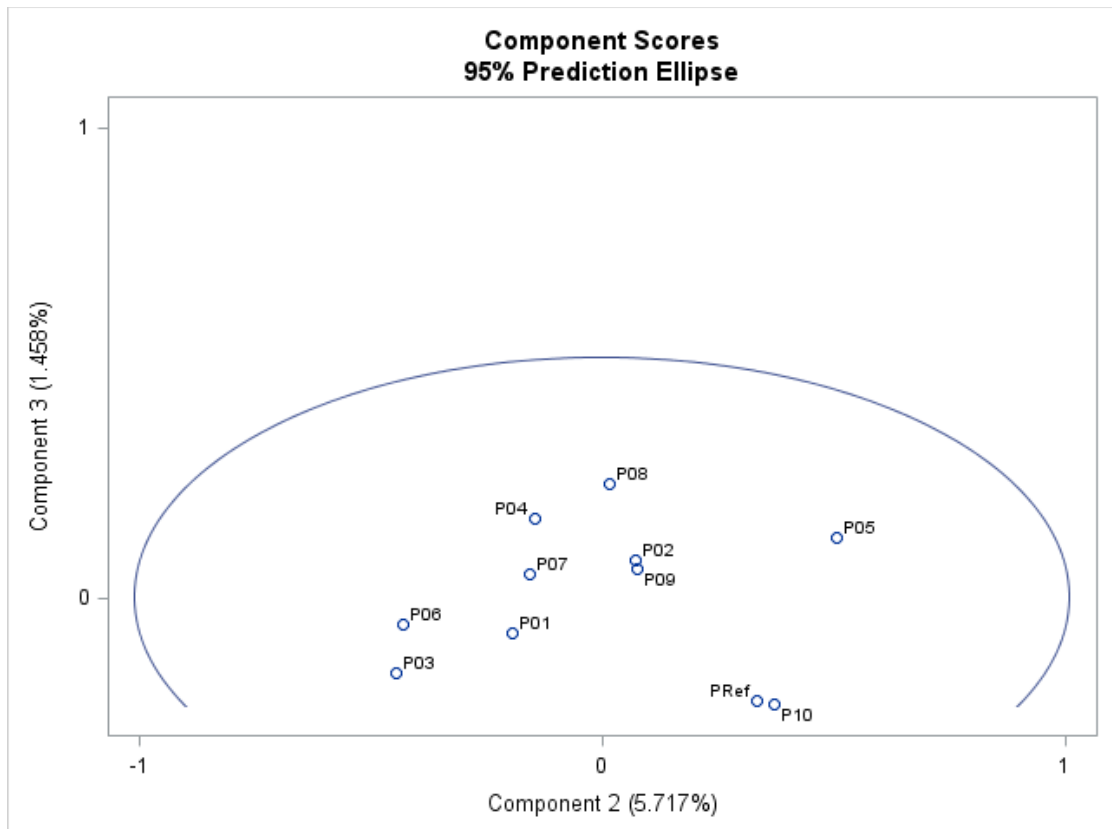


Figura 22: Análise do primeiro e do terceiro componente principal para NIR

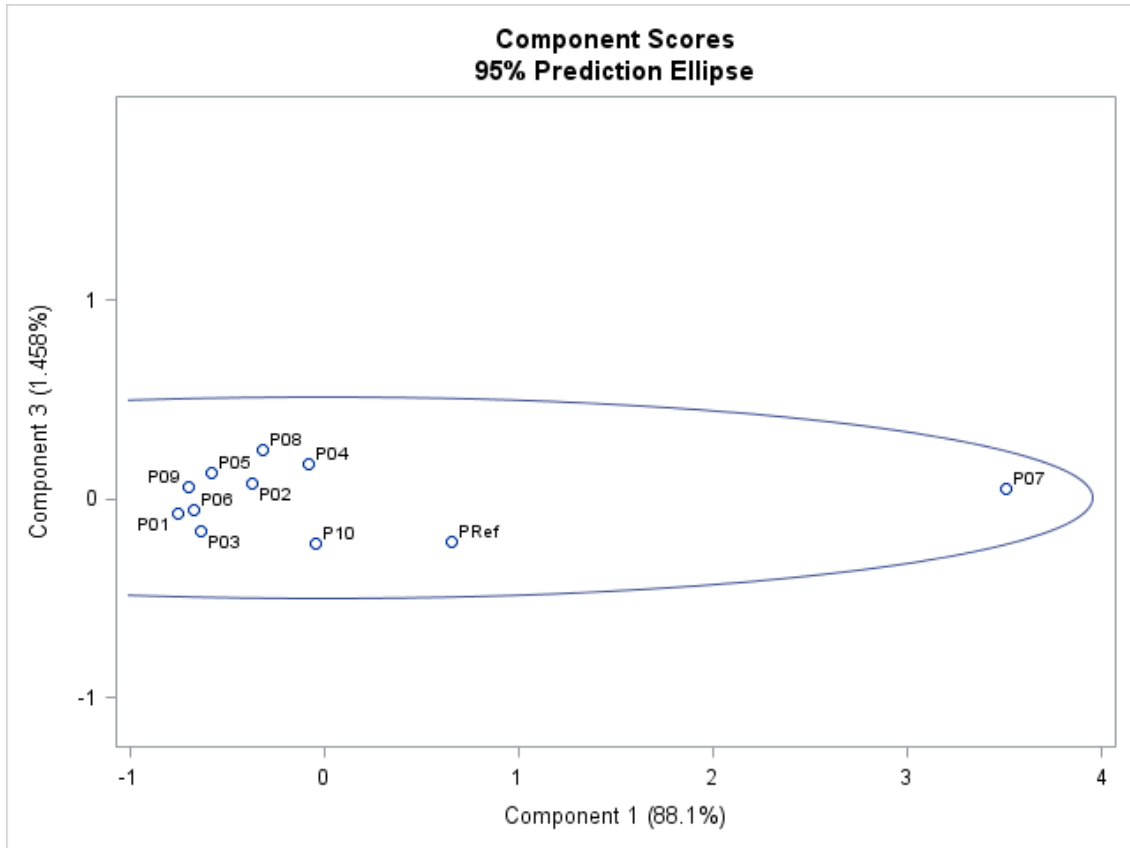
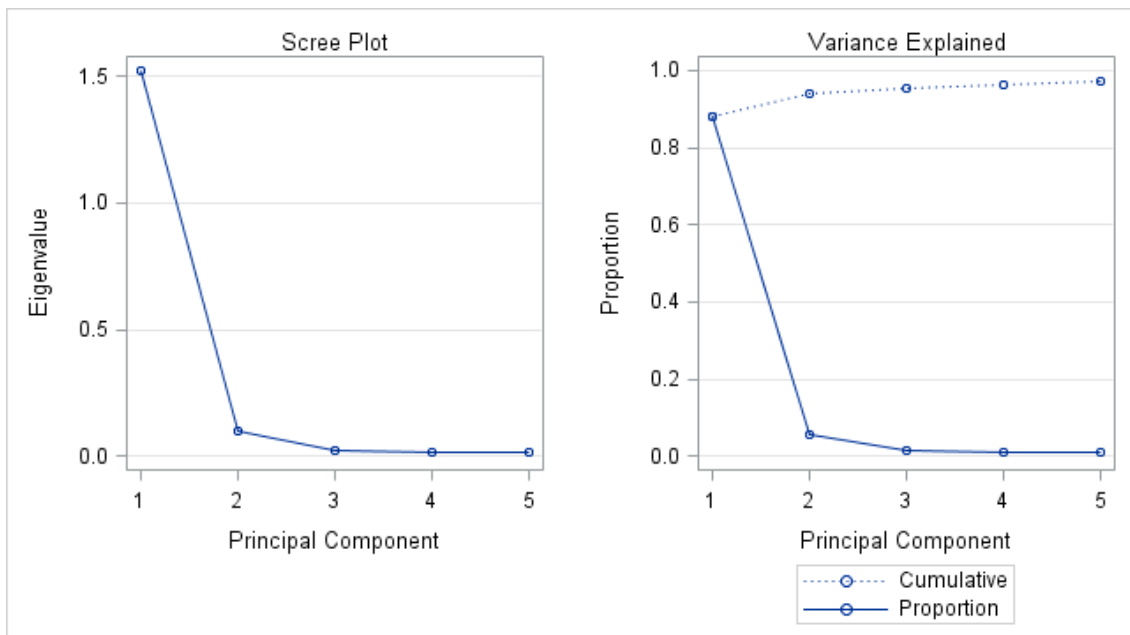
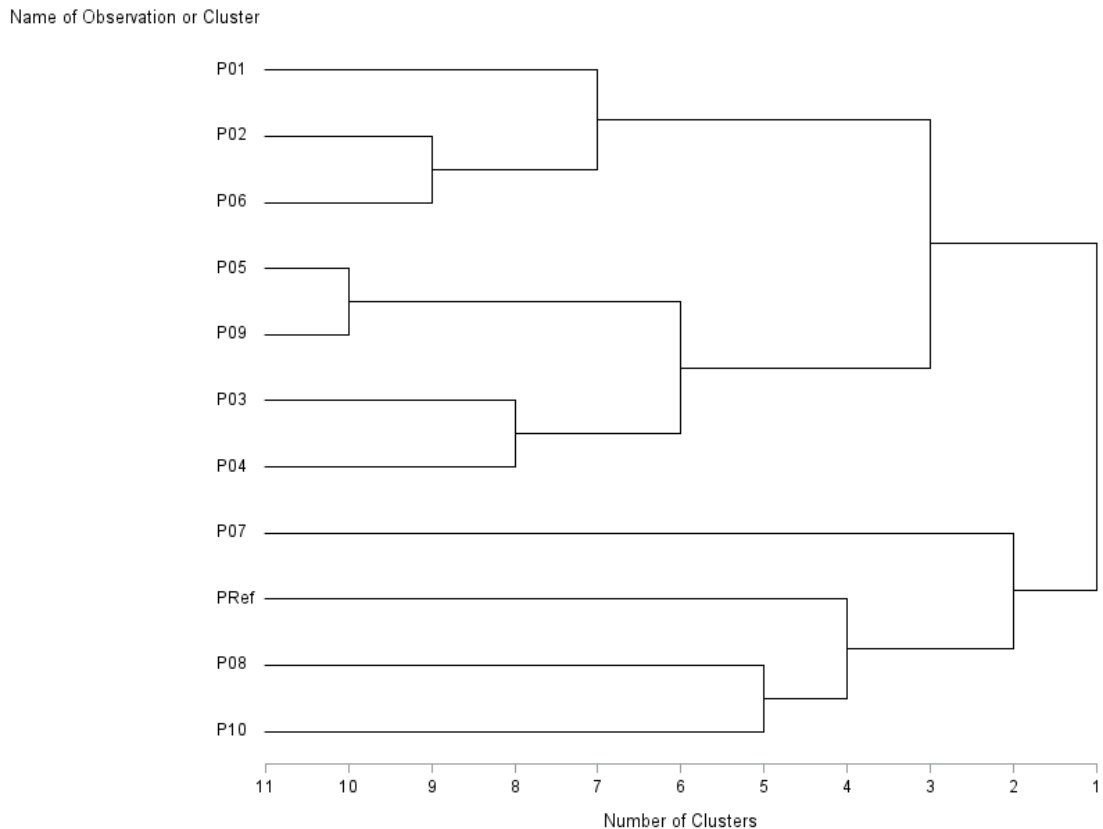


Figura 23: Gráficos das informações retidas pelos componentes principais para NIR



Na Figura 24, temos um dendograma plotado a partir do teste de componentes principais para valores de absorvância no infravermelho próximo.

Figura 24: Dendograma da análise de componentes principais para NIR



Novamente podemos perceber um decaimento brusco da porcentagem de informações retidas a partir do primeiro componente principal, vide Figura 24. No gráfico do segundo e terceiro (Figura 21) componente principal só conseguimos 7,175% das informações, e no gráfico do primeiro e terceiro (Figura 22) temos 89,558% das informações, valores menores do que o gráfico ideal composto pelos dois primeiros componentes principais.

A partir da Figura 20 observamos que com apenas 2 componentes principais podemos ter uma representação de 93,817% dos dados originalmente presentes nos espectros, em que para o primeiro componente principal temos 88,1% das informações e para o segundo temos 5,7817%. Isto é uma boa representatividade dos dados. Assim, para conclusão dos resultados, utilizaremos apenas dois componentes principais.

Nas Figuras 20 e 24 podemos observar a clara formação de dois grupos com similaridade de transmitância na região do ultravioleta visível:

- Grupo 1: P07
- Grupo 2: Todos os demais postos

No que diz respeito ao espectro de vibração no infravermelho, o etanol do posto P07 é muito diferente de todos os demais.

Podemos, entretanto, subdividir os postos em mais grupos. Se os dividirmos em 3 (três) grupos, então, teremos a seguinte formação:

- Grupo 1: PRef, P08 e P10
- Grupo 2: P07
- Grupo 3: P01, P02, P03, P04, P05, P06 e P09

O Grupo 1 contém a amostra de referência e os postos P08 e P10, então concluímos que estes dois postos comercializam o melhor etanol, pois apresentam composições aproximadamente iguais de acordo com as características de absorbância na região do infravermelho próximo.

Com três grupos, o etanol do posto P07 ainda continua sendo diferente do etanol de todos os demais postos, e como mostrado pelo dendrograma da Figura 24, mesmo que os postos fossem subdivididos em mais grupos, o posto P07 ainda seria diferente de todos os demais. Quando comparado à amostra de "etanol padrão", é o que apresenta menor similaridade entre as amostras de todos os postos analisados.

9. CONCLUSÕES

Concluimos que o teste de elevação capilar não é eficiente, pois não é possível diferenciar as amostras ao nível de 5% de probabilidade em relação ao teste F da análise de variância. Além disso, as medidas apresentam baixa precisão, visto que a faixa entre o menor e maior valor é elevado, gerando alto desvio padrão em relação ao valor médio.

O teste de índice de refração foi considerado significativo ao nível de 5% de probabilidade em relação ao teste F da análise de variância, apesar desta significância, percebemos que assim como na elevação capilar, a precisão das medidas é baixa. De acordo com o teste de Duncan, o grupo que contém a amostra PRef é formado pelos elementos que mais se aproximam da amostra ideal, sendo eles, P01, P02, P03, P05, P06, P07 e P09.

Para os testes de elevação capilar e índice de refração a medida é coletada pela observação humana, portanto, erros devido a aproximações, ângulo de visão, estimativas e distração são esperados.

O teste de viscosidade cinemática não depende da observação humana, a coleta de dados é automática, portanto, percebemos um aumento na precisão das medidas. O teste foi considerado significativo ao nível de 5% de probabilidade em relação ao teste F da análise de variância, portanto, pelo teste de Duncan grupos de similaridade foram formados separando a amostra P07 em um único grupo, e a amostra P02 juntamente com PRef formaram outro grupo.

Os resultados do teste de viscosidade cinemática foram satisfatórios, pois além de confirmar a adulteração da amostra P07, gerando credibilidade ao teste, separou em mais grupos com menos elementos, assim, um único posto é considerado igual a amostra de referência. Podemos afirmar que, em relação a viscosidade cinemática, o posto P02 comercializa o melhor combustível de Juiz de Fora.

Para espectroscopia do ultravioleta visível utilizamos a análise estatística de componentes principais, devido à enorme quantidade de dados gerados para formação do espectro. Para representar as informações iniciais utilizamos o primeiro e o segundo componente principal, resultando em uma representação de 98,445% das informações originais. Assim, podemos observar no gráfico e no dendograma

criado que a amostra PRef forma um único grupo, mas, para enquadrá-la juntamente com outras amostras foi preciso dividir em 3 grupos, então, PRef, P02 e P08 foram considerados iguais.

É importante notar que a amostra P02 pertence ao grupo cujos elementos apresentam índice de refração considerado igual a amostra PRef, sua viscosidade cinemática também se assemelha a amostra padrão, e segundo a análise de espectroscopia do ultravioleta visível, esta amostra apresenta as mesmas informações de espectro correspondente a amostra de referência. Assim, caminhamos para desconfiança que o posto representado pela amostra P02 comercializa o melhor etanol combustível de Juiz de Fora no que diz respeito ao índice de refração, à viscosidade cinemática e à espectroscopia no ultravioleta visível.

Por fim, quanto ao teste de espectroscopia do infravermelho próximo, para um 93,817% de informações preservadas na representação gráfica, percebemos que a amostra P07 encontra-se isolada das demais, como já era esperado. A fim de encontrar as amostras semelhantes a PRef, a divisão dos elementos por 3, resultou no agrupamento de P08, P10 e PRef.

Observando o grupo ideal para índice de refração, percebemos que não há presença das amostras P08 e P10, quanto à viscosidade cinemática somente o posto P02 se igualava a PRef, e finalmente em relação a espectroscopia do ultravioleta visível somente P08 se enquadra no melhor grupo. Portanto, entre P02 e P08 fica claro a preferência pela amostra P02, já que suas características são consideradas iguais a PRef na maioria dos testes.

Entre os testes físicos, devemos escolher um método eficaz e de baixo custo em relação ao equipamento utilizado, a qualificação da mão-de-obra, além da viabilidade de realização do teste no próprio posto. Apesar da confiabilidade que a espectroscopia óptica proporciona, os custos são elevados. Então, devemos optar pelo teste de viscosidade cinemática, pois sua eficácia foi comprovada ao diferenciar a amostra adulterada P07 das demais, e assemelhar apenas a amostra P02 com a amostra PRef confeccionada no laboratório.

Podemos concluir que o posto representado pela amostra P02, possivelmente possui o melhor etanol entre os postos estudados de Juiz de Fora.

Há diferentes possíveis explicações para o fato de as amostras terem formado grupos iguais, entre elas, o grupo formado representa postos com o mesmo

fornecedor de combustível, ou possuem as mesmas práticas no manuseio e armazenagem do etanol, entre outras.

Dentro de um mesmo grupo, os postos são considerados iguais para determinado teste, então, o consumidor pode optar por aquele que tenha melhor preço, melhor localização, melhor atendimento, etc. Fica a critério de cada um escolher.

10. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, Bicomcombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>, Acesso em 12 abr. 2017.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. **Corrosão Metálica Associada Ao Uso De Combustíveis Minerais E Biocombustíveis**. São Carlos: UFSCAR, 2009.

ANNA, de P.L. **The effects of water and chloride ions the electrochemical behaviour of iron and 304l stainless steel in alcohols**. Corrosion Science .V 25, p 43-53, 1985.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Cartilha sobre Fiscalização**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/site/extras/defesaConsumidor/fiscalizacao.asp>>. Acesso em 16. Abr 2017.

AQUINO, A. F.; BIDÔ, E. S.; GALVÃO, M. L. M.; OLIVEIRA, V. N. **O etanol da cana de açúcar: possibilidades energéticas da região de Ceará-Mirim-RN**. HOLOS, Ano 30, Vol. 01. 2014.

ARIAS, M. S.; REVILLA, J. L. G.; CARRECEDO, G. B.; GARLOBO, C. M. S. **Álcool**. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INSTITUIÇÕES DE PESQUISA TECNOLÓGICA-ABIPTI. **Manual dos derivados da cana-de-açúcar**: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço, derivados do melaço, outros derivados, resíduos, energia Brasília. Brasília-DF Cap. 4.1 p 229-243. 1999.

ASSIS, C. M. **Avaliação da Corrosividade do Etanol Combustível Utilizando Arranjo de Microeletrodos**. Campinas, 2012.

BRANDÃO, A. **A cana-de-açúcar, o álcool e o açúcar na história e no desenvolvimento social do Brasil: Séc. 16-20**. Brasília, Ed. Horizonte INL, 269p. 1984.

BRESSAN FILHO, A. **O Etanol como um novo combustível universal**. CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. 2008.

BRILLOUIN, L., **Wave Propagation and Group Velocity** (Academic Press, N.Y., 1960).

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. **As rotas para o etanol celulósico no Brasil**. In: CORTEZ, L. A. B. Bioetanol de cana-de-açúcar: P & D para produtividade e sustentabilidade. São Paulo: Blucher, 2010.

CARVALHO, L. C. **Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética**. Goiânia, 2013.

C. E. AGUIAR, "Óptica e geometria dinâmica", Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 31, art. 3302, (2009).

CHAVES, R. T. **Estudo do uso de misturas de etanol hidratado e gasolinas automotivas em um motor ASTM-CFR**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2013.

COSTA, R. S. **Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível**. Campinas: UNICAMP, 2012.

DIAS, J. A.; MACHADO, P. A.; MACHADO, E. H.; DIANA, R. A. D. **Entendendo a adulteração de combustíveis**. Grupo de combate à adulteração de combustíveis do Ministério Público Federal no Estado de São Paulo. 2006.

DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J. V.; FLECK, D. L. **A estruturação do sistema produção e inovação sucroalcooleiro como base para o Proálcool**. Revista Brasileira de Inovação, Campinas, v. 10, n. 1, p. 35-72, jan./jun. 2011.

EVANS, Lawrence C. **An introduction to stochastic differential equations**, 2012.

GUASTALDI, A. C.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; **Ecl. Quím.** 1983.

GUI, F., SRIDHAR, N. **Conducting eletrochemical measurements in fuel-grade ethanol using microelectrodes**. Corrosion - Corrosion science section, v.66, n.4, p.045005-1-8, 2010.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**, McGraw-Hill, Estados Unidos da América. 1988.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed, Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

JÚNIOR, J. B. C. **Tecnologia e fabricação do álcool**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

KRIAA, A et.al. Corrosion of iron in highly acidic hydro-organic solutions, **Corrosion Science**, vol. 51, p. 668-676, 2009.

LEME, R. M. **Álcool combustível derivado da cana-de-açúcar e o desenvolvimento sustentável**. Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural. 2004.

MARCOLIN, N. **Era quase aguardente**. FAPESP, 2008.

MENEZES, T. J. B. de. **Etanol, o combustível do Brasil**. São Paulo, agrônômica Ceres, 233 p. 1980.

MONTEIRO, M.R., BOTACCHIO, M.R., COPETE, E., KURI, S. **Efeito da adição de água na corrosividade de álcool etílico**. In: Anais da 29a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.

MORAES, M. L.; BACCHI, M. R. P. **Etanol: do início às fases atuais de produção.** Revista de Política Agrícola. Ano XXIII – N.4. 2014.

PEDRO COELHO, **Apontamentos de Mecânica dos Fluidos** – Pedro Coelho, Santos, São Paulo, 2011.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera.** Salvador: UFBA, 1998.

RODRIGUES, L. D. **A Cana-De-Açúcar Como Matéria-Prima Para A Produção De Biocombustíveis: Impactos Ambientais E O Zoneamento Agroecológico Como Ferramenta Para Mitigação.** Juiz de Fora: UFJF, 2010.

ROTSTEIN, J. **Conspiração contra o álcool.** Rio de Janeiro. Editora José Olympio. 1985.

RUNGER, George C.; MONTGOMERY, Douglas C. **Applied Statistics and Probability for Engineers.** 3rd ed. Mídia em CD: 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; Bassler, G. Clayton; Morrill, Terence C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Tradução: Ricardo Bicca de Alancastro, Ph.D. 5a ed. Ed. Guanabara & Koogan. RJ. Brasil.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry. In _ Chapter 22 **Molecular absorption spectroscopy.** 6 ed. Saunders College Publishing. 1992. 1026 p. p. 561 – 603.

TRASATTI, S. P.; SIVIERI, E.; MAZZA, F. Em Trends in **Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century**; Brillas, E.; Cabot, P., eds.; Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, 2004.

TRIOLA, Mario F. **Introdução à estatística.** 10° edição. Tradução: Vera Regina Lima de Farias. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VICTOR L. STREETER, **Mecânica dos Fluidos**, Editora McGraw-Hill do Brasil, Recife, Pernambuco, 1978.

Y.A. Cengel, J.M. Cimbala, **Mecânica dos Fluidos: Fundamentos e Aplicações** (McGraw-Hill, São Paulo, 2007), 1a ed.

11. TERMO DE AUTENTICIDADE



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ENGENHARIA

Termo de Declaração de Autenticidade de Autoria

Declaro, sob as penas da lei e para os devidos fins, junto à Universidade Federal de Juiz de Fora, que meu Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica é original, de minha única e exclusiva autoria. E não se trata de cópia integral ou parcial de textos e trabalhos de autoria de outrem, seja em formato de papel, eletrônico, digital, áudio-visual ou qualquer outro meio.

Declaro ainda ter total conhecimento e compreensão do que é considerado plágio, não apenas a cópia integral do trabalho, mas também de parte dele, inclusive de artigos e/ou parágrafos, sem citação do autor ou de sua fonte.

Declaro, por fim, ter total conhecimento e compreensão das punições decorrentes da prática de plágio, através das sanções civis previstas na lei do direito autoral¹ e criminais previstas no Código Penal², além das cominações administrativas e acadêmicas que poderão resultar em reprovação no Trabalho de Conclusão de Curso.

Juiz de Fora, ____ de _____ de 20____.

NOME LEGÍVEL DO ALUNO (A)

Matrícula

ASSINATURA

CPF

¹ LEI N° 9.610, DE 19 DE FEVEREIRO DE 1998. Altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências.

² Art. 184. Violar direitos de autor e os que lhe são conexos: Pena - detenção, de 3 (três) meses a 1 (um) ano, ou multa.