

## **Influência do carvão ativado para adsorção e remoção de impurezas no etanol combustível armazenado em tanques estacionários de aço carbono A36**

**Influence of activated carbon for adsorption and removal of impurities in fuel ethanol stored in stationary A36 carbon steel tanks**

**Influencia del carbón activado para la adsorción y eliminación de impurezas en el etanol combustible almacenado en tanques estacionarios de acero al carbono A36**

Recebido: 13/02/2025 | Revisado: 23/02/2025 | Aceitado: 24/02/2025 | Publicado: 26/02/2025

**Rafael Viana Alonso**

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-9895-3405>  
Instituto Federal de Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [rafaelzlonso22@gmail.com](mailto:rafaelzlonso22@gmail.com)

**Vanessa Lima dos Santos Teixeira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0483-3977>  
Secretaria de Educação do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [vanessalimadyda@gmail.com](mailto:vanessalimadyda@gmail.com)

**Grasielli Correa de Oliveira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2467-677X>  
Instituto Federal de Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [grasiellimt@gmail.com](mailto:grasiellimt@gmail.com)

**Rozilaine Aparecida Pelegrine Gomes de Faria**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3439-6109>  
Instituto Federal de Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [rozilaine.faria@ifmt.edu.br](mailto:rozilaine.faria@ifmt.edu.br)

**Josias do Espírito Santo Coringa**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9489-8234>  
Instituto Federal de Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [josias.coringa@ifmt.edu.br](mailto:josias.coringa@ifmt.edu.br)

**Deiver Alessandro Teixeira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2938-5648>  
Instituto Federal de Mato Grosso, Brasil  
E-mail: [deiver.teixeira@ifmt.edu.br](mailto:deiver.teixeira@ifmt.edu.br)

### **Resumo**

O armazenamento da produção sucoenergética é importante fator na logística da distribuição dos biocombustíveis, desde a estocagem dos produtos na agroindústria até a venda ao consumidor final, onde devem ser observados os possíveis impactos ambientais, bem como da qualidade do produto a ser disponibilizado pelos postos de combustíveis. Os resíduos oriundos desses processos podem ser resultados de processos corrosivos que acabam acumulando ao longo do tempo dentro dos tanques desses combustíveis, alterando a qualidade do biocombustível. Outro fator considerado é o valor econômico, isto é, o impacto financeiro pela contaminação do biocombustível e a diminuição da massa efetiva dos tanques. Diante disso, a avaliação dos processos de remoção de impurezas, que contribuem para a oxidação dos tanques de armazenamento de álcool etílico hidratado combustível, e a separação de resíduos acumulados somam não apenas para a detecção e controle das alterações provocadas nas especificações físico-químicas do combustível, como também, são de grande importância no tocante aos impactos ambientais e econômicos. A presente pesquisa objetiva verificar os desvios da conformidade normatizada experimentada pelo etanol hidratado enquanto armazenado e a fim de reduzir a quantidade de material a ser descartado, após separação dos contaminantes promotores de alterações da qualidade do produto desviando-o das especificações e aplicações legais. Utilizando materiais como carvão ativado, que possuem baixo custo e facilidade de emprego, espera-se obter a redução do volume de produto a ser descartado e garantir a qualidade do álcool etílico recuperado, ajustando-o para que o mesmo atenda as especificações da legislação vigente, estando apto a ser comercializado.

**Palavras-chave:** Etanol; Adsorção; Corrosão; Carvão Ativado; Impedância Eletroquímica.

### **Abstract**

The storage of sugar-energy production is an important factor in the logistics of biofuel distribution, from the storage of products in the agroindustry to sale to the final consumer, where possible environmental impacts must be observed, as well as the quality of the product to be made available by gas stations. Waste from these processes can be the result

of corrosive processes that end up accumulating over time inside these fuel tanks, altering the quality of the biofuel. Another factor considered is the economic value, that is, the financial impact due to biofuel contamination and the reduction in the effective mass of the tanks. In view of this, the evaluation of impurity removal processes, which contribute to the oxidation of fuel hydrated ethyl alcohol storage tanks, and the separation of accumulated waste not only contribute to the detection and control of changes caused in the physical-chemical specifications of the fuel, but are also of great importance in terms of environmental and economic impacts. The present research aims to verify the deviations from the standardized conformity experienced by hydrated ethanol while stored and in order to reduce the amount of material to be discarded, after separating the contaminants that promote changes in the quality of the product, deviating from legal specifications and applications. Using materials such as activated carbon, which are low cost and easy to use, it is expected to reduce the volume of product to be discarded and guarantee the quality of the recovered ethyl alcohol, adjusting it so that it meets the specifications of current legislation and is ready to be sold.

**Keywords:** Ethanol; Adsorption; Corrosion; Activated Carbon; Electrochemical Impedance.

### Resumen

El almacenamiento de la producción sucroenergética es un factor importante en la logística de distribución de biocombustibles, desde el almacenamiento de los productos en la agroindustria hasta la venta al consumidor final, donde se deben observar los posibles impactos ambientales, así como la calidad del producto que será puesto a disposición en las gasolineras. Los residuos de estos procesos pueden ser resultado de procesos corrosivos que acaban acumulándose con el tiempo en el interior de estos depósitos de combustible, alterando la calidad del biocombustible. Otro factor considerado es el valor económico, es decir, el impacto financiero por la contaminación del biocombustible y la reducción de la masa efectiva de los tanques. Ante esto, la evaluación de los procesos de remoción de impurezas, que contribuyen a la oxidación de los combustibles en los tanques de almacenamiento de alcohol etílico hidratado, y la separación de residuos acumulados no sólo contribuyen a la detección y control de los cambios causados en las especificaciones físico-químicas del combustible, sino que también son de gran importancia en términos de impactos ambientales y económicos. La presente investigación tiene como objetivo verificar las desviaciones de la conformidad estandarizada que experimenta el etanol hidratado durante su almacenamiento y con el fin de reducir la cantidad de material a desechar, luego de separar los contaminantes que promueven cambios en la calidad del producto, desviándose de las especificaciones y aplicaciones legales. Utilizando materiales como el carbón activado, de bajo coste y fácil utilización, se espera reducir el volumen de producto a desechar y garantizar la calidad del alcohol etílico recuperado, ajustándolo para que cumpla con las especificaciones de la legislación vigente y esté listo para su comercialización.

**Palabras clave:** Etanol; Adsorción; Corrosión; Carbón Activado; Impedancia Electroquímica.

## 1. Introdução

O uso do etanol hidratado como combustível vem crescendo nos últimos anos e isso pode ser atribuído entre outras, a utilização de fontes de energias que atendam ao apelo da sustentabilidade, ao aumento da frota de veículos automotores (automóveis) e ao aumento de produtores agrícolas. Assim, processos logísticos e de armazenamento precisam de contante vigilância e cuidados técnicos para que impurezas, em especial as advindas de tanques de armazenamentos, não sejam um limitador na qualidade do produto a ser comercializado (Ambrozin, et al. 2009; Prado, 2022).

O etanol é produzido, basicamente, mediante a fermentação de açúcares já presentes nos produtos de origem vegetal como cana-de-açúcar e beterraba, ou através da hidrólise de compostos polissacarídeos, que precede a fermentação, como os amiláceos (milho e mandioca) e até mesmo lignocelulósicos (madeira e bagaço de cana). Outra forma de obtenção do etanol é através da síntese de hidrocarbonetos insaturados como eteno e etino, e de gases de petróleo, sendo economicamente viável em países onde há abundância destes combustíveis (Ambrozin, et al. 2010).

Como combustível de veículos automotores o etanol pode ser empregado de duas formas: a hidratada (92,5 a 95,4% m/m, chamado de etanol hidratado combustível (EHC), sendo utilizado diretamente como biocombustível nos veículos, e a outra forma sendo misturado na gasolina na proporção de 73% de gasolina e 27% de álcool (teor mínimo de 99,3 %m/m), denominado etanol anidro combustível (EAC), com o objetivo do aumento da octanagem na gasolina e redução da emissão de poluentes atmosféricos na queima do combustível, tais como compostos nitrogenados e dióxido de enxofre (Nascimento, et al. 2014).

As especificações físico-químicas que o etanol combustível anidro e hidratado devem atender para a comercialização são estabelecidos por meio das resoluções ANP 19/2015 e 828/2020. Nessas resoluções estão especificadas quais técnicas devem ser utilizadas para a garantia da qualidade do etanol (Ambrozin, et al. 2009).

Dentre os contaminantes possíveis de serem encontrados no etanol, está o ferro em lugar de destaque. A determinação desta espécie em etanol deve ser realizada utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica, conforme a NBR11331 (ABNT, 2007). O limite permitido pela resolução é de 5 mg/kg. O controle desta espécie está no fato de que a presença deste íon pode catalisar a polimerização de hidrocarbonetos presentes em misturas etanol-gasolina, formando assim um polímero cuja sedimentação compromete o funcionamento do motor a combustão interna.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos de pesquisa aplicada a um processo de adsorção que foi adicionado carvão ativado ao etanol combustível armazenado em tanques. Os resultados obtidos, pré e pós tratamento dos parâmetros físico-químicos de qualidade desse combustível, foram correlacionados para que pudesse ser avaliado a capacidade desse carvão ativado como adsorvente de impurezas em etanol combustível que se encontrava fora das especificações exigidas. Ainda nesse sentido, foram realizadas outras formas de análise, tais como a espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliação do comportamento elétrico dessas amostras de etanol combustível.

## 2. Metodologia

Realizou-se uma pesquisa experimental, laboratorial, de natureza quantitativa (Pereira et al., 2018) fazendo uso de estatística descritiva simples com valores de média e desvio padrão (Shitsuka et al., 2014).

O estudo foi realizado com amostras de álcool etílico hidratado combustível, coletadas de tanques de armazenamentos seguindo os parâmetros de amostragem estabelecidos da NBR14883 de 08/2021 – Petróleo, derivados e petróleo e biocombustíveis – amostragem manual, utilizando saca amostras tipo garrafa, com volume de 1 litro. Os ensaios atenderam o estabelecido pela RANP 828 de 1 de setembro de 2020, para critérios de conformidade do agente distribuidor, como aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, condutividade e pH (Maia, 2015).

Foram coletados dois tipos de amostras: a) Amostras de etanol hidratado com resíduo de tanque de armazenamento que estavam acondicionadas em contêineres de 1000 litros. Neste caso foi realizada a agitação do líquido dentro do container para homogeneização e as amostras foram coletadas em quintuplicatas; b) Amostras de etanol hidratado aptas a comercialização, foram coletadas em 5 dias consecutivos em quintuplicatas.

Nos ensaios de adsorção foram empregados carvão ativado granulado, em diferentes quantidades de massas: 8, 16, 24, 32 e 40 gramas de carvão ativado por litro de etanol hidratado, a adsorção foi realizada com agitação mecânica em 350 rpm durante 10 minutos e a separação do etanol hidratado ocorreu por papel filtro em funil de vidro.

As caracterizações do ferro iônico presente nas soluções de etanol hidratado foram avaliadas por ICP-OES. A cor das amostras tratadas foi avaliada por espectrofotometria, com curva de calibração realizada por diluição entre a amostra suja e o etanol comercializável. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliação comparativa da resistência a transferência de carga das amostras comercializáveis, sujas e tratadas (Jafari, et al. 2011).

### 2.1 Massa específica e teor alcoólico

As análises das massas específicas foram realizadas conforme a NBR5992 (ABNT, 2016) utilizando tabelas alcoolométricas fornecido pela referida norma. O termômetro, o densímetro de vidro e a proveta de 1 litro foram lavadas e secadas a temperatura ambiente, isentos de gordura. As provetas foram colocadas sobre uma superfície plana, sem vibração e

livre de corrente de ar. Foram adicionados 1 litro de amostra de etanol hidratado e com o termômetro, após a estabilização, anotado a temperatura da amostra.

## **2.2 Determinação da condutividade elétrica**

As medidas de condutividade elétrica, conforme NBR10547 (ABNT, 2016), utilizou-se o condutivímetro modelo 650MA, marca Analyzer, acoplado à célula de condutividade de platina com constante  $k=0,1$  e resolução de  $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Lavou-se a célula de condutividade com a amostra de etanol hidratado, transferiu-se amostra de etanol para um recipiente de vidro, com quantidade suficiente para cobrir as placas de medição da célula de condutividade e o sensor de temperatura, agitou-se levemente a amostra para uniformização da temperatura, após 2 minutos realizou-se a leitura do equipamento (Santos, et al. 2010).

## **2.3 Determinação da cor e aspecto**

As análises de cor e aspecto foram realizadas visualmente e classificadas conforme observado. Sendo Límpida e isenta de impurezas e turva com impurezas (Prado, 2010).

## **2.4 Determinação do pH – método potenciométrico**

As análises de pH foram realizadas conforme NBR10891 (ABNT, 2017). O experimento foi efetivado com medidor de pH modelo 350M, da marca Analyzer, com resolução de  $0,01$ , contendo eletrodo combinado de vidro de pH com sistema de referência prata/cloreto de prata com junção anular fixa, sensor de temperatura com resolução de  $0,1^\circ\text{C}$ , e solução eletrolítica de cloreto de lítio  $3 \text{ mols}/\text{L}$  comercial. Transferiu-se um volume suficiente de amostra para cobrir a junção do eletrodo em um recipiente de vidro. Aguardou-se a estabilização da temperatura em  $25^\circ\text{C}$ . Imergiu-se o eletrodo, após 2 minutos realizou-se a leitura de pH.

## **2.5 Preparação de solução etanólica com padrão de ferro para análise em espectroscopia de impedância eletroquímica**

Foi preparado solução etanólica com padrão de ferro de  $15 \text{ ppm}$  de íons ferro. O reagente utilizado foi padrão de ferro  $1006 \pm 4 \mu\text{g}/\text{mL}$  de ferro em  $2\%$  (v/v) de  $\text{HNO}_3$  da marca Inorganic Ventures. O etanol utilizado foi o etanol hidratado combustível em conformidade com as especificações da ANP.

## **2.6 Preparação de solução etanólica com carvão ativado**

Foram preparadas soluções etanólica com carvão ativado, contendo  $16 \text{ g}/\text{L}$ . O carvão ativado utilizado foi o granulado  $8 \times 30$ ,  $16 \text{ mesh}$ , com tamanho variando de  $1,3$  a  $1,6 \text{ mm}$  (Salata, et al. 2013). O etanol utilizado foi o hidratado combustível em conformidade com as especificações da ANP.

## **2.7 Purificação do etanol hidratado**

Os ensaios de purificação do etanol foram realizados com etanol hidratado proveniente da higienização de um dos tanques de combustível de uma distribuidora de combustível da cidade de Várzea Grande – MT (Figura 1a). Após o procedimento de limpeza do tanque de aço carbono, o combustível estava armazenados em containers reservatórios de  $1000$  litros de polietileno de alta densidade (Figura 1b).

**Figura 1** - (a) Tanque estacionário de armazenamento de etanol hidratado construído em aço carbono A36; (b) Tanque reservatório de 1000 litros com etanol hidratado proveniente da higienização do tanque estacionário.

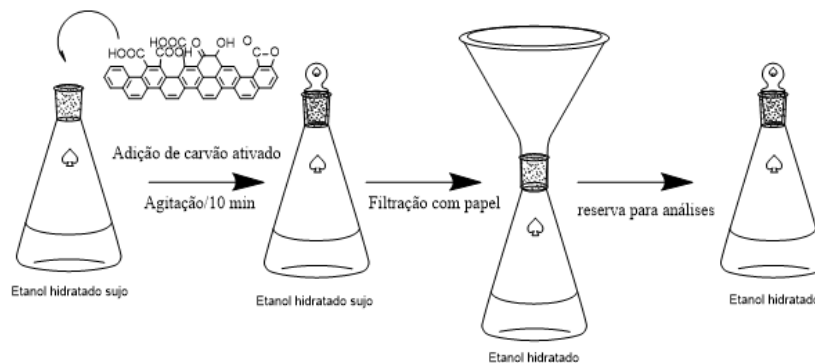


Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Método 1 – Etapa única de filtração (Adição de carvão ativado e filtração).

As amostras foram separadas em frações de 1 litro e em quintuplicatas. Foram submetidas a agitação mecânica por 10 minutos em erlenmeyer de 1 litro, com a adição das seguintes quantidades de carvão ativado granulado: sem adição, 8g, 16g, 24g, 32g e 40g de carvão ativado granulado. Após a agitação mecânica foi realizada a filtração da amostra com papel filtro qualitativo da marca Unifil, com 24 cm de diâmetro com gramatura de 80g/m<sup>2</sup>, e separado em frasco de polietileno de 1 litro. A Figura 2 apresenta o esquema geral do procedimento.

**Figura 21** - Representação da metodologia de purificação do etanol hidratado método 1.



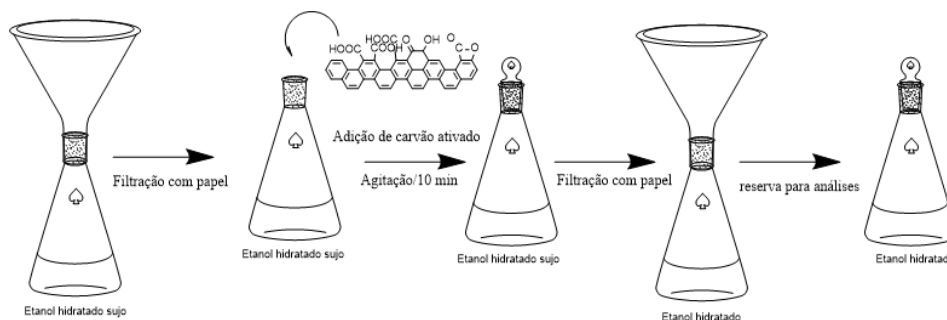
Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Método 2 – Duas etapas de filtração (filtração do etanol sujo, adição de carvão ativado e filtração).

A fim de avaliar a influência de uma etapa adicional de filtração e o reflexo deste procedimento na condutividade das amostras foi realizado a purificação do etanol conforme a descrição: As amostras foram separadas em frações de 1 litro e em quintuplicatas, papel filtro qualitativo da marca Unifil, com 24 cm de diâmetro com gramatura de 80g/m<sup>2</sup>, e separado em frasco erlenmeyer de 1 litro.

Após a filtração em papel filtro, inicialmente as amostras foram submetidas a agitação mecânica por 10 minutos em erlenmeyer de 1 litro, com a adição das seguintes quantidades de carvão ativado granulado: sem adição, 8g, 16g, 24g, 32g e 40g de carvão ativado granulado. A Figura 3 apresenta o esquema geral do procedimento.

**Figura 2** - Representação da metodologia de purificação do etanol hidratado método 2.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

## 2.8 Absorbância

Foi feita a varredura de comprimentos de ondas no visível, na região espectral de 320 nm a 900 nm para determinação do comprimento de onda de absorbância máxima para o etanol “sujo”. Com o resultado do espectro foi realizado a curva de calibração em porcentagem de etanol “sujo”, o qual foi considerado 100% e a diluição sucessivas de 20% foi realizado com etanol hidratado combustível, obtendo-se 5 pontos, com os seguintes percentuais: amostra com 80% de etanol sujo; amostra com 60% de etanol sujo; amostra com 40% de etanol sujo, amostra com 20% de etanol sujo. O etanol hidratado foi utilizado como branco. A curva de calibração foi determinada por regressão linear:  $y = ax + b$  (Pessoa, et al. 2017).

As medidas de absorbância foram realizadas no espectrofotômetro no comprimento de onda de 400 nm no equipamento Spectrum SP-1105.

## 2.9 Espectrometria de impedância eletroquímica

Os resultados que tratam das medidas de espectrometria de impedância eletroquímica em amostras de etanol, com eletrodo de condutividade de platina. Todas as medidas foram realizadas após a determinação de potencial de circuito aberto do sistema por um período de 360 segundos. O espectro foi obtido na faixa de frequência de 10,0 kHz a 10,0 mHz com dez pontos por décadas e amplitude de 10 mV (Alves, et al, 1998; Carvalho, 2006; Teixeira, 2014; Souza, et al. 1987)

O eletrodo de condutividade de platina da marca Sorbiline Technologie, possui constante celular  $k = 1$ , alcance de 0,01 a 10 mS/cm e temperatura de trabalho de 0 a 80°C.

O potenciostato/galvanostato utilizado foi da marca METROHM, modelo PGSTAT101, com programa de controle NOVA, módulo FRA32M.

As análises foram realizadas em gaiola de Faraday, para isolar a amostras de possíveis ruídos e melhorar a razão sinal/ruído, uma vez que a gaiola de Faraday impede a interferência de campos elétricos externos, principalmente do campo elétrico gerado pelos cabos de alimentação de energia elétrica nas frequências de 50 a 60 Hz (Orazem, 2008; Wu et al. 2008)

## 2.10 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

Nas determinações realizadas utilizando o ICP OES (Colzato, 2020), foram utilizadas as condições apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Condições de análise do ICP OES.

| Parâmetro                       | Valor                    |
|---------------------------------|--------------------------|
| Potência RF                     | 1500 W                   |
| Fluxo de Argônio do plasma      | 15,0 L min <sup>-1</sup> |
| Fluxo de Argônio do plasma      | 1,2 L min <sup>-1</sup>  |
| Fluxo de Argônio de nebulização | 0,42 L min <sup>-1</sup> |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

As soluções de calibração foram preparadas utilizando padrões de calibração de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, assim foi possível o preparado da curva de calibração para Fe. A calibração realizada foi do tipo externa, e o modelo estatístico adotado na regressão linear pelo método dos mínimos quadrados foi do tipo  $y = ax$ . Para o elemento Ferro temos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,969, com o Limite de Detecção em 2,3 ppm e o Limite de Quantificação em 7,5 ppm.

### 2.11 Viabilidade econômica do procedimento

Com base nas premissas adotadas no procedimento de purificação procedeu-se o desenvolvimento do estudo de viabilidade econômica (Casarotto Filho, 2010), variando-se as condições operacionais de forma a obter a sensibilidade do procedimento.

As condições de análise de viabilidade econômica foram elaboradas com enfoque nos indicadores de valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e Payback, visando demonstrar a viabilidade do procedimento.

Segundo Cassarotto Filho (2010) a definição de VPL é a soma algébrica de fluxos de caixa descontados para o instante presente, a uma taxa de juros  $i$ . A taxa interna de retorno é um índice que indica a rentabilidade de um investimento por uma unidade de tempo, representando a taxa de juros composta que irá retornar o VPL de um investimento com valor zero. E o Payback, que é um indicador que determina o prazo de recuperação de um investimento.

Os dados foram apresentados utilizando o preço médio dos equipamentos e insumos comercializados na cidade de Várzea Grande – MT no período do estudo.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Conformidade do etanol hidratado

O etanol com a presença das impurezas não atende às especificações das resoluções da ANP, pois os resultados de condutividade, aspecto, cor, massa específica e teor alcoólico não atendem o especificado nas resoluções. Após os testes realizados, percebemos a efetividade de remoção das impurezas e da cor do produto permanecendo incolor conforme a especificação.

Os resultados de condutividade para o método 1 – etapa única (adição de carvão ativado e filtração) estão apresentados na Tabela 2 e nota-se que a amostra de etanol puro possui uma condutividade muito baixa, menor de 100  $\mu\text{S}/\text{m}$ , valores próximos ao do etanol puro é o quantitativo que se esperaria para as amostras purificadas com carvão ativado (Salata, et al. 2013).

No entanto isso não ocorreu, isto é, as condutividades das amostras provenientes da higienização dos tanques de combustíveis com a adição de carvão ativado na purificação do etanol, não atenderam a regulamentação da ANP, com a condutividade entre 1500 e 2000  $\mu\text{S}/\text{m}$ , tal situação pode ser devido a presença de íons metálicos associados a presença da água, ou também pela presença do carvão e de elementos a estes associados (FUCHS, W. 1942; Wei, Q. 2018).

Para termos comparativo da influência da presença de água e o comportamento do etanol hidratado, realizado a condutividade do etanol hidratado comercial e do etanol anidro, e ambos com 24 g/L de carvão ativado, a fim de verificar a possível interferência que o carvão nas amostras de etanol seguindo a metodologia do método 1, pois não havia resíduo a ser removido por filtração nessas amostras.

Foi observado que o carvão ativado, por menor que seja, altera os valores de condutividade. Onde, inicialmente, tem-se 84  $\mu\text{S/m}$  e 61  $\mu\text{S/m}$  de condutividade para o etanol hidratado e etanol anidro, respectivamente, e após a adição do carvão esses valores subiram para 139  $\mu\text{S/m}$  e 95  $\mu\text{S/m}$ , respectivamente, indicando, portanto, que o carvão provoca um ligeiro aumento na condutividade da solução alcoólica, que é um pouco mais expressiva no etanol comercial que é hidratado.

**Tabela 2** - Resultados dos ensaios de condutividade elétrica para os métodos de purificação.

|                 | Amostras   | Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ ) | Desvio padrão |
|-----------------|--|-----------------------------------|---------------|
|                 | Etanol comercial                                   | 84                                | 2,08          |
|                 | Etanol anidro                                      | 61                                | 1,52          |
|                 | Etanol comercial com 24 g/L de carvão              | 139                               | 5,03          |
|                 | Etanol anidro 24 g/L de carvão                     | 95                                | 2,51          |
| <i>Método 1</i> | Etanol sujo  | 1782                              | 15,94         |
|                 | Etanol sujo com adição 8 g/L de carvão e filtrado  | 1707                              | 15,94         |
|                 | Etanol sujo com adição 16 g/L de carvão e filtrado | 1824                              | 12,73         |
|                 | Etanol sujo com adição 24 g/L de carvão e filtrado | 1868                              | 5,43          |
|                 | Etanol sujo com adição 32 g/L de carvão e filtrado | 1858                              | 11,37         |
|                 | Etanol sujo com adição 40 g/L de carvão e filtrado | 1906                              | 12,89         |
| <i>Método 2</i> | Etanol sujo  | 2020                              | 5,93          |
|                 | Etanol sujo e filtrado                             | 1989                              | 8,54          |
|                 | Etanol filtrado com adição de 8 g/L de carvão      | 1742                              | 8,48          |
|                 | Etanol filtrado com adição de 16 g/L de carvão     | 1802                              | 3,53          |
|                 | Etanol filtrado com adição de 24 g/L de carvão     | 1908                              | 6,8           |
|                 | Etanol filtrado com adição de 32 g/L de carvão     | 1861                              | 9,07          |
|                 | Etanol filtrado com adição de 40 g/L de carvão     | 1911                              | 9,16          |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os resultados de condutividade para método 2 que consiste em duas etapas de filtração, isto é, filtração, adição de carvão ativado e filtração, estão apresentados na Tabela 2. Assim como nos resultados de condutividade para o método 1, as amostras não apresentaram redução significativa, não atendendo às especificações para esta característica pois apresentam condutividade entre 1600 e 2100  $\mu\text{S/m}$ .

Nas amostras tratadas com carvão, também é possível observar uma discreta variação na condutividade, especialmente em baixas quantidades do carvão (8g/L e 16 g/L), quando comparadas ao etanol com impurezas. Esta redução pode ser associada a redução de impurezas, tais como a dos íons ferro.

O aumento da concentração de carvão ativado nas amostras ocasionou um aumento na condutividade elétrica da solução quando comparado a concentrações menores de carvão nas amostras, assim nas amostras com concentrações de 24 g/L, 32 g/L e 40 g/L, houveram um incremento entre 119 a 169  $\mu\text{S/m}$ , que pode ser associado ao carvão ativado, que apresenta características de condutor, devido a diferentes grupos funcionais na estrutura cristalina do carvão ativado (Fuchs, 1942. Snoeyink, 1962)

Os resultados de condutividade foram próximos quando comparadas às amostras com a mesma quantidade de carvão ativado adicionadas, isto é, etanol filtrado com adição de 8 g/L de carvão do método 1, com etanol sujo com adição 8 g/L de



carvão e filtrado do método 2, desta forma, optou-se por continuar os demais ensaios somente para as amostras proveniente do método 1, pois essas possuem uma etapa a menos, e seria mais prática a reprodução deste método para grandes quantidades de produtos, o que ocasionaria redução nos custos.

Os resultados dos ensaios das massas específicas a 20°C e teor alcoólico a 20°C estão apresentados na Tabelas 3 e 4, respectivamente.

**Tabela 3** - Resultados dos ensaios de massa específica.

| <i>Amostra</i>  | <i>Massa específica a 20°C (kg/m<sup>3</sup>) média</i> | <i>Desvio padrão</i> |
|---|---|----------------------|
| <i>Etanol comercial</i>                               | 810,53  | 0,2516               |
| <i>Etanol com impurezas</i>                           | 815,9   | 0,3786               |
| <i>Etanol com após filtração sem adição de carvão</i> | 815,8   | 0,7810               |
| <i>Etanol com 8 g/L de carvão</i>                     | 815,36  | 0,8083               |
| <i>Etanol com 16 g/L de carvão</i>                    | 815,8   | 0,0577               |
| <i>Etanol com 24 g/L de carvão</i>                    | 815,8   | 0,8083               |
| <i>Etanol com 32 g/L de carvão</i>                    | 816,6   | 1,154                |
| <i>Etanol com 40 g/L de carvão</i>                    | 816,2   | 0,8083               |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Nota-se que a massas específicas das amostras provenientes da higienização dos tanques de combustíveis não atendem a regulamentação da ANP, durante o período de observação do experimento, com isso as amostras são consideradas fora de especificação, e precisariam passar por processos de diluição para ser consideradas aptas a comercialização. Porém não há uma redução significativa do teor alcoólico do etanol se comparado ao início do processo de purificação.

Uma possibilidade para as amostras se encontrarem com teor alcoólico abaixo da especificado, é o tempo que ficaram armazenadas, ocorrendo perdas por evaporação do etanol, e como está em meio hidratado a massa específica sobe com a evaporação do etanol, e no processo de cálculo de teor alcoólico a massa é relevante, reduzindo assim o resultado. A Tabela 4 demonstra pelos valores obtidos que não houve perdas consideráveis dos tores alcoólicos com a adição do carvão ativado.

**Tabela 4** - Resultados dos ensaios de teor alcoólico do etanol hidratado.

| <i>Amostra</i>  | <i>Teor alcoólico a 20°C (%m/m) média</i> | <i>Desvio padrão</i> |
|---|---|----------------------|
| <i>Etanol comercial</i>                               | 92,7                                      | 0,1                  |
| <i>Etanol com impurezas</i>                           | 90,7                                      | 0,1154               |
| <i>Etanol com após filtração sem adição de carvão</i> | 90,4                                      | 0,0288               |
| <i>Etanol com 8 g/L de carvão</i>                     | 90,9                                      | 0,2886               |
| <i>Etanol com 16 g/L de carvão</i>                    | 90,4                                      | 0,0288               |
| <i>Etanol com 24 g/L de carvão</i>                    | 90,7                                      | 0,2886               |
| <i>Etanol com 32 g/L de carvão</i>                    | 90,4                                      | 0,4618               |
| <i>Etanol com 40 g/L de carvão</i>                    | 90,6                                      | 0,3055               |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os resultados de pH, cor e aspecto estão apresentados na Tabela 5. Observa-se pouca variação no pH das soluções, assim, quantitativamente estaria dentro das especificações regulamentares. Quanto ao aspecto e cor há mudança no etanol com

impurezas e no etanol após filtração sem adição de carvão, demonstrando, portanto, que a adição do carvão foi significativa para a remoção de compostos e/ou elemento químicos presentes na solução etanólica, que anteriormente estava “suja”.

**Tabela 5** - Resultados dos ensaios de pH, cor e aspecto.

| <i>Amostra</i>  | <i>pH</i> | <i>Desvio padrão</i> | <i>Aspecto</i> | <i>cor</i> |
|---|-----------|----------------------|----------------|------------|
| <i>Etanol comercial</i>                                     | 6,99      | 0,11                 | LII            | Incolor    |
| <i>Etanol com impurezas</i>                                 | 6,82      | 0,020                | TCI            | Marrom     |
| <i>Etanol comercial após filtração sem adição de carvão</i> | 6,73      | 0,031                | TCI            | Amarela    |
| <i>Etanol com 8 g/L de carvão</i>                           | 6,83      | 0,036                | LII            | Incolor    |
| <i>Etanol com 16 g/L de carvão</i>                          | 6,91      | 0,021                | LII            | Incolor    |
| <i>Etanol com 24 g/L de carvão</i>                          | 6,87      | 0,02                 | LII            | Incolor    |
| <i>Etanol com 32 g/L de carvão</i>                          | 6,97      | 0,015                | LII            | Incolor    |
| <i>Etanol com 40 g/L de carvão</i>                          | 6,79      | 0,072                | LII            | Incolor    |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A Figura 4 demonstra o etanol hidratado com a presença das impurezas antes do processo de purificação, observa-se a cor marrom e que o mesmo se encontra turvo. A cor marrom das amostras deve-se a presença das impurezas metálicas presentes no etanol, tais como ferro. A amostra que foi apenas filtrada não atende ao regulamentado para aspecto e cor, o filtro não é capaz de remover por completo a presença da impureza.

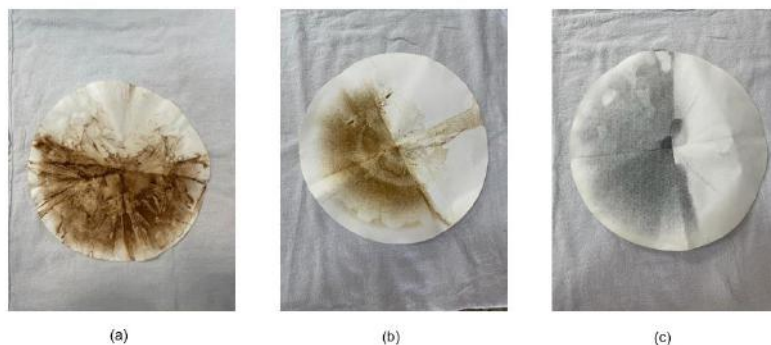
**Figura 4** - Etanol Hidratado com impurezas.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Após o processo de filtragem é possível observar o resíduo acumulado em todos os filtros, independentemente da quantidade de carvão ativado utilizado, conforme demonstrado na Figura 5(a) temos o papel filtro com a etapa de filtração após a interação da amostra com o carvão ativado, na Figura 5(b) o papel filtro com resíduo do etanol antes da etapa de contato com o carvão ativado e na Figura 5(c) temos o resíduo após o processo de interação com o carvão ativado.

**Figura 5** - Resíduo acumulado no papel filtro (a) método 1, (b) método 2 - filtração inicial. e (c) método 2 - filtração final.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os resultados da análise de ferro por ICP/OES listados na Tabela 6 sugerem a presença de ferro que se apresenta em dois estados de oxidação, isto é, na forma reduzida como  $Fe^{2+}$  e/ou oxidada de  $Fe^{3+}$ . Nesses estados de oxidação, a depender do pH da solução, pode estar presente o íon  $Fe^{2+}$  dissolvido, como complexos inorgânicos, complexos orgânicos, solução coloidal e suspensão (Sharma, 2001). Conforme observado na concentração de ferro da amostra com impurezas, o processo de filtração sem o uso de carvão ativado reduz a concentração de ferro na amostra de etanol, mas conforme observado na Figura 6 – b, a cor do produto continua fora de especificação. Existe também a possibilidade da presença de íons ferrosos, que podem contribuir com a coloração da amostra, se relacionarmos a concentração obtida com os resultados de ICP e as análises visuais, existe coerência nos resultados, onde a solução etanólica com os íons ferrosos apresentam uma leve coloração.

**Tabela 6** - Resultados dos ensaios de concentração de ferro por ICP/OES.

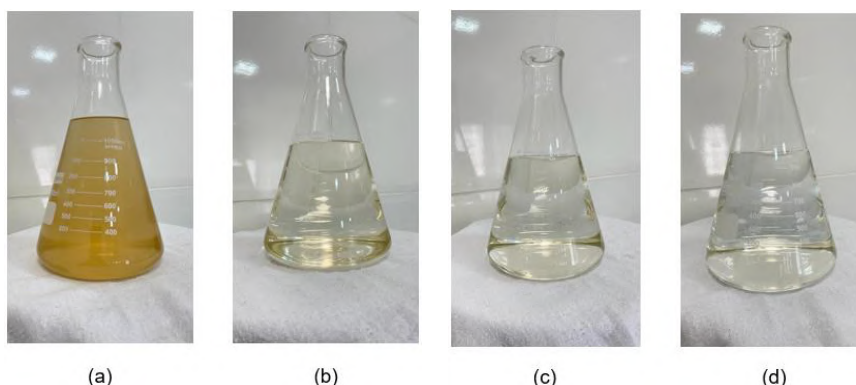
| <i>Amostra</i>  | <i>Concentração de íon Fe (ppm)</i> | <i>Desvio padrão</i> |
|---|-------------------------------------|----------------------|
| <i>Etanol comercial</i>                                   | 3,322                               | 1,232                |
| <i>Etanol com impurezas</i>                               | 195,589                             | 13,142               |
| <i>Etanol com após filtração sem<br/>adição de carvão</i> | 48,645                              | 6,565                |
| <i>Etanol com 8 g/L de carvão</i>                         | 19,663                              | 8,631                |
| <i>Etanol com 16 g/L de carvão</i>                        | 25,901                              | 6,558                |
| <i>Etanol com 24 g/L de carvão</i>                        | 18,187                              | 8,446                |
| <i>Etanol com 32 g/L de carvão</i>                        | 28,131                              | 3,729                |
| <i>Etanol com 40 g/L de carvão</i>                        | 30,977                              | 6,877                |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A comparação das amostras que foram tratadas com carvão ativado, além da remoção pela filtração, temos a remoção por adsorção dos íons de ferro. Assim a análise visual é coerente com o resultado apresentado por ICP.

Na Figura 6 é possível comparar a diferença na coloração das amostras antes do tratamento, o que pode ser chamado de etanol “sujo” (Figura 6a); após a filtração com papel filtro, sem a adição do carvão ativada (Figura 6b); amostras tratadas com carvão ativado e então filtrado em papel filtro (Figura 6c); e, o etanol “puro” comercializável (Figura 6d). demonstrando a possível presença dos íons de ferro.

**Figura 6** - Amostras de etanol analisadas: a) Etanol sujo; b) etanol após filtração sem adição de carvão; c) etanol após filtração com adição de carvão ativado; d) etanol comercial dentro das especificações.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

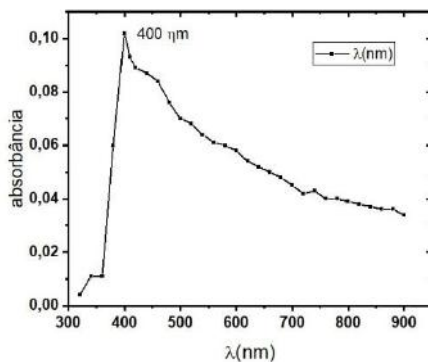
As diferenças visuais são notórias quando comparadas com a amostra de etanol “sujo” com as outras amostras, assim é perceptível que a contaminação existe e que o etanol “sujo” não está apto para o processo de comercialização. O etanol filtrado em papel filtro apresenta uma redução considerável na coloração da amostra, o que a grosso modo já seria muito bom, no entanto relacionando com os dados da Tabela 6, não seria muito interessante pois ainda há quantidades significativas de íons de ferro. As amostras filtradas após a adição de carvão ativado apresentam um melhoramento na transparência da solução etanólica quando comparado com a amostra apenas filtrada, isso pode ser devido a diminuição da concentração dos íons ferro ocasionado pelo processo de adsorção destas impurezas ao carbono ativado, em termos quantitativos para confirmação dessas diferenças visuais, medidas colorimétricas foram realizadas e apresentadas neste trabalho. A amostra de etanol comercial apto para a comercialização é o padrão a ser alcançado.

### 3.2 Espectrofotometria

O espectro de absorção para os comprimentos de onda de 320 nm a 900 nm foram obtidos para solução de etanol “sujo”, com o branco sendo utilizado o etanol “puro” comercializável.

A Figura 7 mostra o espectro que indica os comprimentos de onda absorvidos e a intensidade da absorção em cada comprimento de onda para a amostras de etanol “sujo. Através destes dados podemos determinar o comprimento de onda de maior absorção para o etanol em análise. Para estas amostras foi determinado o comprimento de onda de 400 nm.

**Figura 7** - Espectro para determinação do comprimento de onda absorvidos pela amostra de etanol “sujo”.

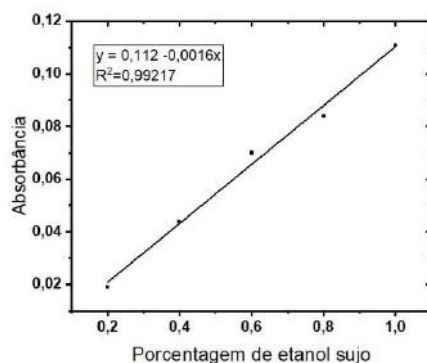


Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Para se realizar uma medida fotométrica com uma faixa de espectro na qual a energia radiante seja absorvida ao máximo a fim de se obter o mais alto grau de sensibilidade. Deve-se utilizar uma solução amarela, que absorve o azul com maior intensidade, pois o amarelo é a cor complementar a faixa espectral obtida no espectro (Basques, 2016).

Na Figura 8 foi representada a curva de calibração obtida através da diluição do etanol “sujo” que foi considerado como 100%, diluído com etanol “puro” nas proporções de 80%, 60%, 40% e 20%. Obtendo-se 5 pontos para a elaboração da regressão linear.

**Figura 8** - Curva de calibração e regressão linear para o etanol sujo em 400 nm.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Através da curva de calibração foram realizadas as medições das amostras de etanol tratadas anteriormente. A Tabela 7 apresenta os resultados das absorbâncias e seus valores em percentual como comparação com as cores da amostra etanol “sujo”.

**Tabela 7** - Absorbância vs. porcentagem etanol sujo.

| Amostra   | Absorbância | Porcentagem etanol “sujo” |
|---|-------------|---------------------------|
| <i>Etanol comercial após filtração sem adição de carvão</i> | 0,016       | 16%                       |
| <i>Etanol com 8 g/L de carvão</i>                           | 0,003       | 3%                        |
| <i>Etanol com 16 g/L de carvão</i>                          | 0,008       | 8%                        |
| <i>Etanol com 24 g/L de carvão</i>                          | 0,012       | 12%                       |
| <i>Etanol com 32 g/L de carvão</i>                          | 0,010       | 10%                       |
| <i>Etanol com 40 g/L de carvão</i>                          | 0,010       | 10%                       |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Podemos relacionar os resultados da Tabela 7 com a Figura 6 e avaliar a redução na coloração das amostras após o tratamento com carvão ativado. Assim como na análise visual é possível perceber a redução na coloração das amostras.

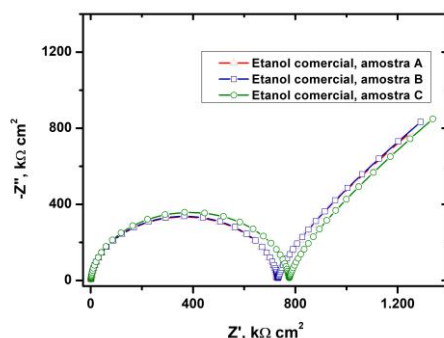
### 3.3 Espectrometria de impedância eletroquímica

Os diagramas de impedância eletroquímica para o eletrodo de platina foram obtidos para as soluções de etanol com e sem o tratamento com carvão ativado, foi ainda adicionado em álcool puro hidratado quantidades de carvão e também ferro iônico para que pudesse obter medidas de impedância eletroquímica (Maia, et al. 2015; Jafari, et al. 2011; Santos, et al. 2010).

Os gráficos de EIS foram ajustados pela teoria dos circuitos equivalentes inseridos na plataforma do programa NOVA 2.1 (Metrohm, 2022).

A Figura 9 mostra o arco capacitivo obtido para três amostras de etanol puro, isto é, sem a presença de contaminantes em níveis elevados e aptas a serem comercializadas.

**Figura 9** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostra de etanol dentro das especificações e apto a comercialização.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

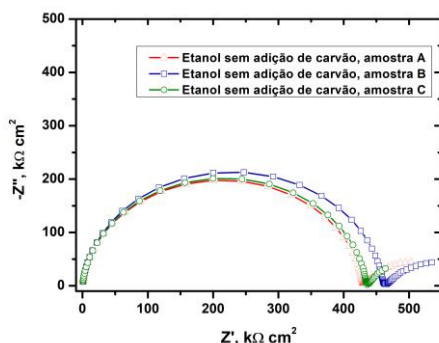
Os ajustes lineares dessas curvas capacitivas foram possíveis para o circuito descrito na Figura 18 (I), com um  $X^2$  na ordem de  $10^{-3}$ . O ajuste permite encontrar uma resistência a transferência de carga média de 746 k $\Omega$ , esse valor pode ser tomado como valor referência para as medidas de resistência a transferência de cargas das amostras contaminadas (sujas) com outros elementos ou compostos químicos, visto que a resistência à transferência de carga é uma informação importante, pois pode ser associada à capacidade da solução em resistir a passagem de corrente elétrica.

Nesse sentido, quanto maior o valor da resistência à transferência de carga, maior será a resistência da solução à passagem de corrente elétrica. Entendendo que a passagem de corrente elétrica tem relação direta com a concentração de íons, nesse caso íons metálicos (ferro iônico por exemplo), um alto valor relativo à resistência a transferência de carga nas soluções de análise nesse trabalho, podem indicar uma baixa concentração de íons metálicos presentes na solução, por outro lado, um baixo valor relativo na resistência a transferência de carga nas soluções em análise podem indicar uma alta concentração de íons metálicos. Tal informação pode indicar uma baixa concentração de impurezas na solução etanólica.

O ajuste do circuito equivalente para as amostras de etanol comercial (Figura 18 - I), permitem observar uma outra resistência, no entanto ao se observar o valor médio dessas resistências nas três amostras, observa-se que o valor é muito baixo, na ordem de  $10^{-3}\Omega$ , isso pode estar associado a algum composto existente na solução, que pode inclusive ser um íon.

Na Figura 10 é apresentado o diagrama de Nyquist para as amostras de etanol sem a adição de carvão ativado, e tendo como procedimento apenas a passagem por papel filtro. O circuito elétrico encontrado para o ajuste linear desses arcos capacitivos (Figura 18 - II) permitiu encontrar o elemento de difusão de Gerischer “G”, este elemento pode estar associado a difusão dos íons eletrólitos para dentro de um filme de estrutura porosa (Pototskaya, 2017). O ajuste do circuito equivalente permite encontrar uma resistência a transferência de carga média entre as três amostras de 440,7 k $\Omega$ , esse valor corresponde a praticamente metade da resistência à transferência de carga encontrada para o álcool puro comercializável, indicando, portanto, que a medida de impedância é uma informação importante e que pode ser considerada para verificação de impurezas em amostras etanólica, em especial, amostras etanólica de combustível, pois apresenta uma diferença bem significativa.

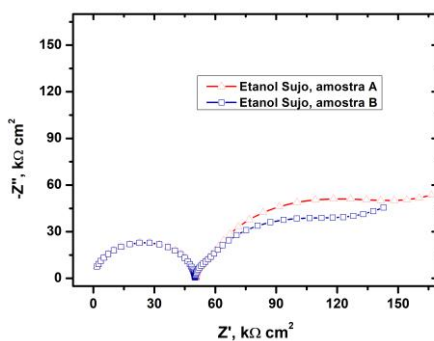
**Figura 10** - Diagrama de impedância, Nyquist para as amostras de etanol tratamento sem carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A Figura 11 apresenta o diagrama de Nyquist para duas amostras de álcool que não estão dentro dos padrões estabelecidos, portanto deveria ser descartado ou passado por um processo de limpeza, processo este que é o objetivo deste trabalho. O circuito equivalente (Figura 18 - III) para o referido processo apresenta um ajuste linear  $X^2$  na ordem de  $10^{-2}$ . A existência de duas outras camadas ou depósitos eletroquímicos pode estar associado aos contaminantes existentes na solução alcoólica, tais como íons diferentes em solução ou até mesmo de materiais particulados como finas partículas de areia, óxidos, entre outros. Quanto a resistência à transferência de cargas é possível observar o valor médio de 50,4 kΩ, esse valor quando comparado ao álcool puro comercializável, observa-se uma diminuição por volta de 17 vezes, indicando, a forte presença de íons na solução.

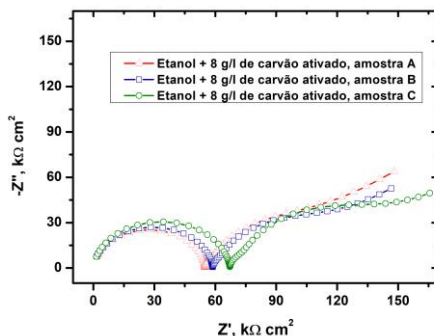
**Figura 11** - Diagrama de impedância, Nyquist para as amostras de etanol contaminados (sujo).



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

O Diagrama de Nyquist mostrado na Figura 12 é de amostras de álcool sujo que passaram pelo tratamento, conforme descrito na metodologia, com carvão ativado na concentração de 8 g/L. As três amostras apresentam média de resistência à transferência de carga de 60,4 kΩ, valor este um pouco maior que o álcool sujo. Esse valor associado ao circuito elétrico equivalente (Figura 18 - III), pode indicar que há na solução outros compostos que criam camadas resistivas à passagem de corrente elétrica, no entanto essas camadas podem ser criadas por constituintes que estejam presentes nas amostras, entre eles óxidos metálicos. Pode haver também alguma dessa resistência que esteja associado ao carbono ativado, além disso o carvão ativado pode aumentar a condutividade elétrica devido a sua estrutura molecular. Quanto a remoção de impureza metálica como íons de ferro, percebe-se pela Tabela 9 que ocorre redução.

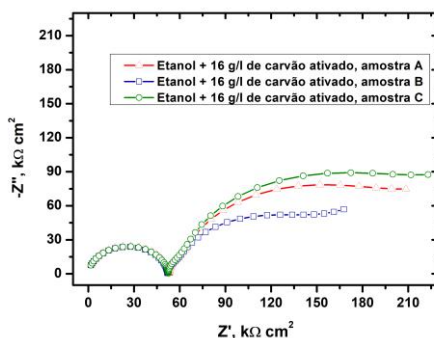
**Figura 12** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol pós tratamento de 8 g/L de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

O Diagrama de Nyquist mostrado na Figura 13 é de amostras de álcool sujo que passaram pelo tratamento proposto neste trabalho com carvão ativado na concentração de 16 g/L. As três amostras apresentam média de resistência à transferência de carga de 52,6 kΩ, valor este um pouco maior que o álcool sujo. As medidas indicam que houve remoção de impurezas especialmente pelos dados mostrados na Tabela 8, entretanto a resistência à transferência de carga apresenta um valor muito abaixo do álcool puro, por volta de 17 vezes menor. Quanto ao circuito elétrico equivalente (Figura 18 - III), observa-se a presença dos mesmos elementos das amostras tratadas com quantidade menor de carvão ativado, demonstrando, portanto, que a adição do dobro de carvão ativado não adicionou outra camada resistiva e também que os valores de resistência dessas outras camadas também não apresentaram mudanças expressivas, pois seus valores ficaram próximos.

**Figura 13** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol pós tratamento de 16 g/L de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

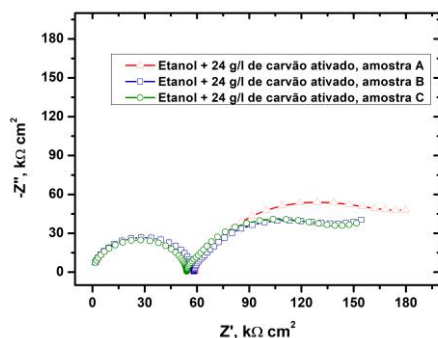
O Diagrama de Nyquist mostrado na Figura 14 é de amostras de álcool sujo que passaram pelo tratamento proposto com carvão ativado na concentração de 24 g/L, apresentando um circuito elétrico equivalente conforme mostrado na Figura 18 – III, observando-se a presença dos mesmos elementos das amostras tratadas com quantidades menores de carvão ativado. É importante notar que nessa concentração de carvão ativado foi possível encontrar a menor quantidade de íons ferro conforme mostrado na Tabela 9, o que poderia indicar ser a concentração ótima de carvão ativado para o processo de purificação proposto por este trabalho.

Quanto a resistência à transferência de carga, as três amostras apresentam média de 57,1 kΩ, valor este um pouco maior que o álcool sujo. Isso pode indicar a possível remoção de impurezas, entretanto o valor é inferior ao álcool puro em



praticamente 17 vezes, valor este muito próximo aos valores encontrados nas outras amostras de etanol com adições menores de carvão, o que pode indicar que a adição de carvão em quantidades maiores permite alterações, mas estas são sutis.

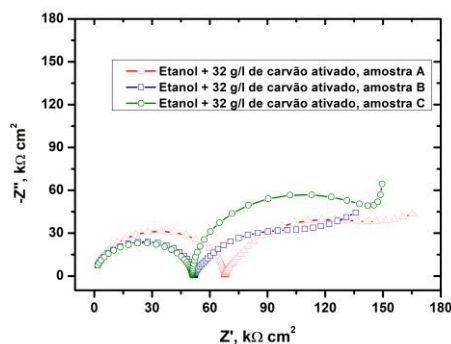
**Figura 14** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol pós tratamento de 24 g/L de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Na Figura 15 é apresentado o diagrama de Nyquist para amostras de álcool sujo que passaram pelo tratamento proposto com adição de 32 g/L de carvão ativado. As três amostras apresentam média de resistência à transferência de carga de 57,5 kΩ, valor este um pouco maior que o álcool sujo, indicando que pode ter havido remoção de impurezas, entretanto ainda bem abaixo do álcool puro, próximo a 17 vezes menor. O circuito elétrico equivalente é mostrado na Figura 18 – III, e observa-se a presença dos mesmos elementos das amostras tratadas com quantidades menores de carvão ativado.

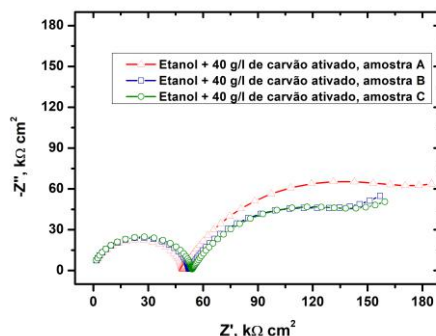
**Figura 15** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol pós tratamento de 32 g/L de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

O Diagrama de Nyquist mostrado na Figura 16, é de amostras de álcool sujo que passaram pelo tratamento proposto com adição de 40 g/L de carvão ativado. Com o ajuste do circuito elétrico equivalente conforme mostrado na Figura 18 – III, foi possível obter para as três amostras a média de resistência à transferência de carga de 51,4 kΩ, valor este muito próximo ao álcool sujo, porém superior. Quanto aos elementos do circuito elétrico foram encontrados os mesmos que em outras amostras com concentrações menores de carvão ativado, o que reforça a hipótese que o aumento da quantidade de carvão não acrescenta camada resistiva, auxiliando apenas na remoção de impurezas conforme observado na Tabela 8 que apresenta a redução de íons ferro quando adicionado carvão ativado.

**Figura 16** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol pós tratamento de 40 g/L de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

O Diagrama de Nyquist mostrado na Figura 17 é de amostras de álcool puro em condições comerciais, álcool com impurezas “sujo”, álcool puro com a presença de 16g/L de carvão ativado e o álcool puro com adição de padrão de ferro. A resistência a transferência de carga das amostras e seus circuitos equivalentes (Figura 18), respectivamente, são: 843 k $\Omega$  (I), 460 k $\Omega$  (II), 306 k $\Omega$  (V) e 10,2 k $\Omega$  (VI). Diante disso é possível avaliar a interferência provocada pela presença de íons de ferro presentes na solução e da influência do carvão ativado para o processo de resistência à transferência de carga. Além disso observa-se que os circuitos equivalentes são diferentes nas três amostras, demonstrando comportamento eletroquímico diferente a depender da composição das amostras.

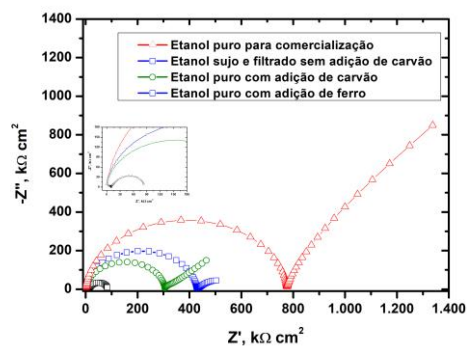
A adição de íons de ferro na solução etanólica diminui consideravelmente a resistência à transferência de carga na solução, indicando, portanto, que uma baixa resistência à transferência de carga está associada a presença de íons na solução, nesse caso, a íons metálicos que podem ser provenientes de processos corrosivos dos tanques de combustíveis.

A Figura 17 também apresenta os arcos capacitivos para a solução etanólica pura com adição de carvão ativado, observa-se que há uma redução considerada da resistência à transferência de carga, e isso pode ser devido a presença de constituintes do carvão ou até mesmo do próprio carvão que permite a passagem de corrente elétrica.

O arco capacitivo da Figura 17 do etanol sujo sem adição de carvão ativado permite encontrar uma resistência a transferência de carga maior que as amostras com adição de padrão de íons ferro e com adição de carvão, entretanto, menor que o etanol puro comercializável. Esse resultado, sobre certa medida, coloca em dúvida a utilização do carvão ativado como alternativa para a retirada de impurezas das amostras etanólica, no entanto é preciso observar que o simples processo de filtração não reduz a valores menores a concentração dos íons ferro na solução, quando realizado a adição de carvão ativado. Além disso, o simples processo de filtração reduz a coloração “amarelada” da solução “suja”, no entanto a adição do carvão permite uma translucidez bem mais acentuada à solução etanólica. Assim, a resistência à transferência de carga é algo que deve ser considerado no trabalho como um todo e de forma associada a outras medidas analíticas.

Ao se analisar o arco capacitivo do etanol puro para comercialização junto aos outros arcos capacitivos na Figura 17, observa-se uma grande diferença visual e uma diferença de quase 500 k $\Omega$  de resistência à transferência de carga para o etanol sujo e filtrado sem adição de carvão. Isso sugere que a impedância poderia ser uma ferramenta muito útil para determinação de impurezas em soluções etanólicas que tivessem possíveis íons metálicos como contaminantes.

**Figura 17** - Diagrama de impedância, Nyquist para amostras de etanol puro, etanol sujo e filtrado sem adição de carvão, etanol adicionado de carvão, etanol adicionado de padrão Fe.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Abaixo é apresentado na Tabela 8 o conjunto dos ajustes lineares dos circuitos equivalentes para os diagramas de Nyquist e seus respectivos valores, portanto serão apresentados os circuitos equivalentes para cada solução, a resistência da solução ( $R_{sol}$ ), elementos de fase constante ( $Y_1$ ), coeficiente de elemento de fase ( $n_1$ ), resistência de outras camadas formadas ( $R_{c_x}$ ), resistência a transferência de carga ( $R_{tc}$ ), os elementos difusional de Warburg ( $w$ ), o elemento difusional de Gerischer ( $G$ ), a impedância cotangente-hiperbólica ( $O$ ) e o ajuste linear ( $X^2$ ).

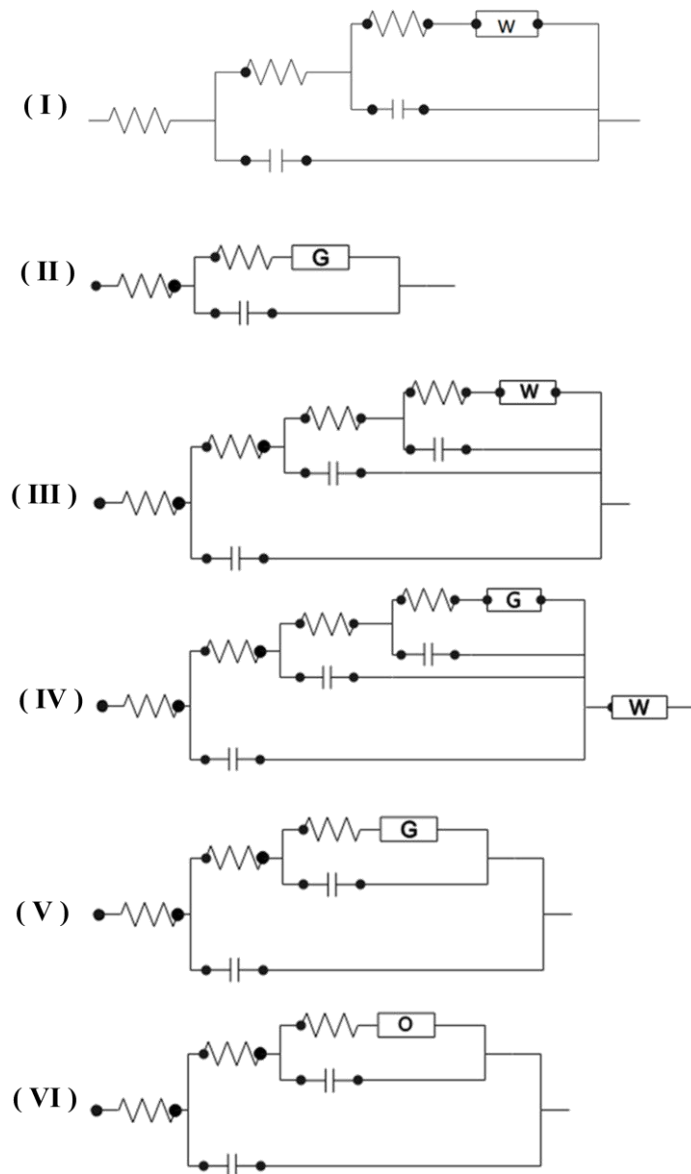
**Tabela 8 - Parâmetros dos circuitos equivalentes.**

| Amostra                      | Circuito equivalente | $R_{sol}$<br>$\Omega$ | $Y_1$<br>$S.s^n$ | $n_1$ | $R_{c_1}$<br>$k\Omega$ | $Y_2$<br>$\mu F$ | $R_{c_2}$<br>$k\Omega$ | $Y_3$<br>$\mu F$ | $R_{tc}$<br>$k\Omega$ | $W$<br>$\Omega.s^{1/2}$ | $G$<br>$\Omega.s^{1/2}$ | $O$<br>$\Omega.s^{1/2}$ | $X^2$  |
|------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|-------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| Comercial amostra A          | (I)                  | 120                   | 421              | 0,950 | $-13,2e^{-6}$          | 4,34             | -                      | -                | 732                   | 3,13                    | -                       | -                       | 0,0068 |
| Comercial amostra B          | (I)                  | 119                   | 420              | 0,950 | $7,21e^{-6}$           | 4,42             | -                      | -                | 776                   | 3,06                    | -                       | -                       | 0,0075 |
| Comercial amostra C          | (I)                  | 52,4                  | 438              | 0,946 | $-4,93e^{-6}$          | 4,66             | -                      | -                | 730                   | 3,35                    | -                       | -                       | 0,0332 |
| Tratado sem carvão amostra A | (II)                 | 37                    | 393              | 0,951 | -                      | -                | -                      | -                | 428                   | -                       | 42,5                    | -                       | 0,0031 |
| Tratado sem carvão amostra B | (II)                 | 39,3                  | 392              | 0,951 | -                      | -                | -                      | -                | 460                   | -                       | 45,8                    | -                       | 0,0010 |
| Tratado sem carvão amostra C | (II)                 | 33,5                  | 393              | 0,951 | -                      | -                | -                      | -                | 434                   | -                       | 55,6                    | -                       | 0,0007 |
| Sujo amostra A               | (III)                | -114                  | 425              | 0,943 | 23,2                   | 10,1             | 46                     | 18,1             | 50,2                  | 79,1                    | -                       | -                       | 0,0147 |
| Sujo amostra B               | (III)                | -126                  | 430              | 0,942 | 26,2                   | 9,41             | 66,5                   | 15,1             | 50,5                  | 73                      | -                       | -                       | 0,0109 |
| Tratado 8 g/L de carvão - A  | (III)                | -88                   | 416              | 0,945 | 17,3                   | 9,71             | 35,3                   | 14,1             | 55,1                  | 49,7                    | -                       | -                       | 0,0130 |
| Tratado 8 g/L de carvão - B  | (III)                | -69,9                 | 413              | 0,946 | 16,7                   | 9,93             | 38,3                   | 14,1             | 58,8                  | 62,2                    | -                       | -                       | 0,0047 |
| Tratado 8 g/L de carvão - C  | (III)                | -114                  | 448              | 0,939 | 18,9                   | 8,65             | 53,5                   | 16,7             | 67,4                  | 72,4                    | -                       | -                       | 0,0071 |
| Tratado 16 g/L de carvão - A | (III)                | -116                  | 429              | 0,942 | 33,8                   | 10,6             | 109                    | 15,7             | 53,1                  | 66,7                    | -                       | -                       | 0,0126 |
| Tratado 16 g/L de carvão - B | (III)                | -91,9                 | 441              | 0,941 | 25,9                   | 9,89             | 65,4                   | 15,6             | 52,2                  | 67,9                    | -                       | -                       | 0,0078 |

|  |       |       |     |       |                       |      |        |      |      |      |      |      |        |
|--|-------|-------|-----|-------|-----------------------|------|--------|------|------|------|------|------|--------|
| <i>Tratado</i><br>16 g/L de carvão - C | (III) | -122  | 433 | 0,942 | 34,6                  | 10,2 | 123    | 14,5 | 52,7 | 56,7 | -    | -    | 0,0112 |
| <i>Tratado</i><br>24 g/L de carvão - A | (III) | -71,5 | 426 | 0,944 | 35                    | 10,2 | 70,3   | 17,6 | 58,6 | 93   | -    | -    | 0,0099 |
| <i>Tratado</i><br>24 g/L de carvão - B | (III) | -54,8 | 412 | 0,947 | 28                    | 10,4 | 48,1   | 16,9 | 58,4 | 93,9 | -    | -    | 0,0039 |
| <i>Tratado</i><br>24 g/L de carvão - C | (III) | -93,3 | 430 | 0,943 | 24,5                  | 9,48 | 54,5   | 15,6 | 54,3 | 103  | -    | -    | 0,0059 |
| <i>Tratado</i><br>32 g/L de carvão - A | (III) | -32,5 | 412 | 0,947 | 23,3                  | 9,09 | 49,3   | 13,6 | 68,1 | 82   | -    | -    | 0,0052 |
| <i>Tratado</i><br>32 g/L de carvão - B | (III) | -78,1 | 419 | 0,945 | 18,8                  | 9,02 | 36,1   | 14,7 | 52,4 | 74,2 | -    | -    | 0,0084 |
| <i>Tratado</i><br>32 g/L de carvão - C | (III) | -89,8 | 426 | 0,943 | 17,9                  | 8,37 | 41,6   | 13,3 | 52   | 70,8 | -    | -    | 0,0043 |
| <i>Tratado</i><br>40 g/L de carvão - A | (IV)  | -18,7 | 393 | 0,95  | -0,289                | 4,97 | -0,010 | 10   | 48,6 | 60,4 | 16,4 | -    | 0,0042 |
| <i>Tratado</i><br>40 g/L de carvão - B | (IV)  | -7,71 | 398 | 0,95  | -0,324                | 3,57 | -0,086 | 12,6 | 52,1 | 59   | 19,8 | -    | 0,0028 |
| <i>Tratado</i><br>40 g/L de carvão - C | (IV)  | -10,3 | 402 | 0,949 | -0,195                | 6,59 | -0,067 | 7,06 | 53,6 | 67,1 | 20,9 | -    | 0,0035 |
| <i>Comercial</i> 16 g/L de carvão      | (V)   | -14,9 | 403 | 0,948 | 24,6                  | 4,42 | -      | -    | 306  | 19   | -    | -    | 0,0072 |
| <i>Comercial com 15 ppm de Fe</i>      | (VI)  | -304  | 560 | 0,918 | 1,72.10 <sup>-3</sup> | 6,81 | -      | -    | 10,2 | -    | -    | 2,07 | 0,0686 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

**Figura 18 - Circuitos equivalentes.**



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

### 3.4 Viabilidade do processo

Nos termos operacionais foram levantados os custos dos insumos necessários para o procedimento (Casarotto, et al. 2010), na Tabela 9 são mostrados os custos atuais para o procedimento de purificação.

**Tabela 9 - Custos dos insumos.**

| Insumos               | Valor unitário |
|-----------------------|----------------|
| Carvão ativado(kg)    | R\$ 4,85       |
| Energia elétrica (hr) | R\$ 2,66       |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Quanto ao quadro funcional, será levado em consideração a rotina de reprocessamento da unidade onde foram coletadas as amostras. Como o procedimento é realizado duas vezes ao ano em cada tanque, não é necessário a destinação de mão de obra específica para este processo. Sendo aproveitado a mão de obra existente para a atividade de purificação do produto.

Os valores da venda do etanol hidratado foram obtidos com base no preço médio de venda ponderado ao consumidor final (PMPF) para o estado de Mato Grosso, publicados no mês de agosto, ATO COTEPE/PMPF N° 9 de 9 de setembro de 2022, estipulando o PMPF para o Álcool Etílico Hidratado Combustível em R\$ 3,5475 centavos.

A partir dos dados obtidos e mostrados na Tabela 9, utilizou-se planilha eletrônica para simulação dos custos e despesas totais, para identificação do ponto de equilíbrio do procedimento.

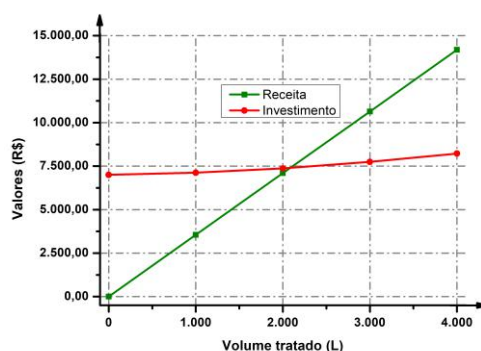
**Tabela 10 - Despesas e receitas.**

| Despesas iniciais        |     |         |
|--------------------------|-----|---------|
| Equipamentos             | R\$ | 7000,00 |
| Carvão ativado (100 kg)  | R\$ | 485,00  |
| Consumo de energia       | R\$ | 2,66    |
| Receitas                 |     |         |
| Etanol hidratado (1000L) | R\$ | 3547,50 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Considerando as premissas adotadas na Tabela 10, foram realizados os desenvolvimentos das relações dos custos em diferentes quantidades de carvão ativado para determinação do ponto de equilíbrio dos investimentos, definindo as faixas de variação para o estudo de sensibilidade. A Figura 19 representa o volume necessário para que haja equilíbrio no procedimento de purificação do etanol. Com isso é possível recuperar o valor investido no tratamento com a recuperação de 2000 litros de etanol hidratado.

**Figura 19 - Equilíbrio financeiro inicial.**



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

#### 4. Considerações Finais

Os estudos desenvolvidos neste trabalho demonstram a possibilidade de remoção das sujidades presentes no etanol, visto que as características como aspecto e cor apresentaram melhoras significativas quando comparados ao estado inicial do etanol. A praticidade do processo foi trabalhada nessa pesquisa de modo que o procedimento não requeresse aparelhagem complexa e necessitasse de instalações permanentes e mão de obra especializada, como proposto na premissa da viabilidade financeira.

Foram estudados neste trabalho dois métodos de purificação das amostras sujas de etanol. O método 1 realizou duas filtrações, uma filtração com o etanol sujo sem a adição de carvão e sequencialmente, na mesma amostra, a outra filtração após a adição do carvão. Para estas amostras foram feitas as medidas de condutividade elétrica. No método 2, optou-se por misturar ainda no etanol sujo o carvão ativado, que após o processo de agitação, foi filtrado em uma única etapa, seguido então para as medidas de condutividade elétrica. Os resultados obtidos e comparativos entre essas medidas não mostraram diferenças significativas, sugerindo que para a condutividade elétrica a etapa de filtração e, portanto, a adição do carvão não era significativa para os valores de condutividade elétrica. Assim, considerando o processo prático em ambiente industrial, optou-se pelo método 1 para as demais análises deste trabalho.

A interação do carvão ativado com o etanol hidratado não faz com que a massa específica do produto se altere significativamente, do mesmo modo que o teor alcoólico permanece constante para o período de ensaio.

Caso as amostras atendam aos requisitos da ANP, o produto poderá ser novamente comercializado como combustível. Isso não ocorrendo, o etanol ainda poderá ser comercializado para outros fins, evitando a despesa com descarte, mitigando os efeitos ambientais provocados pelo descarte dessa solução no ambiente.

Como os valores da condutividade das amostras tratadas estão acima do regulamentado, seria necessário a diluição do produto para que a característica de condutividade e os teores de ferro estejam de acordo com a legislação do etanol hidratado, esse procedimento é conhecido como *Blend* e precisaria ser melhor explorado em pesquisas futuras não só do ponto de vista dos processos físico-químicos, mas também relativo a sua aplicação em motores e também do ponto de vista da legislação atual (Yu Feng, et al, 2023).

Avaliando os resultados de impedância eletroquímica das amostras tratadas, é possível verificar que o processo de filtração tem uma resistência a transferência de carga superior quando comparado às amostras que tiveram contato com o carvão ativado. Comparando isso com os testes de ICP, observa-se que ainda há nessas amostras quantidade significativa de ferro e que podem ser diminuídos com adição de carvão ativado. No entanto amostras que foram adicionados carvão ativado obtiveram uma menor resistência à transferência de carga, isto pode ser devido a condutividade do carvão.

O arco capacitivo do etanol puro comercializável é praticamente o dobro do tamanho do arco capacitivo para o etanol sujo, o que daria uma boa margem de segurança para as análises qualitativas ou até mesmo quantitativas. Para tanto é necessário o desenvolvimento de pesquisas nessa direção, que demonstra ser bem promissora. Ainda nesse sentido, vale ressaltar que a técnica de impedância é mais rápida e com sensibilidade elevada quando comparada a outros métodos como por exemplo a absorção atômica que atualmente é empregada nas resoluções vigentes.

## Referências

- Alves, V. A., Da Silva, L. A., & Boodts, J. F. C. (1998). Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Dimensionally Stable Anode Corrosion. *Journal of applied electrochemistry*, 28(9), p. 899 – 905. <https://doi.org/10.1023/A%3A1003431130954>.
- Ambrozín, P. et al. (2009). Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis, vol. 32. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700037>.
- Ambrozín, P. et al. (2010). Evaluation of Metallic Corrosion Caused by Alcohol and Same Contaminants, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications tld, Vol. 636, p. 1024 – 1029. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.1024>.
- Associação Brasileira de normas Técnicas. (2007). NBR 11331: Álcool etílico – determinação da concentração de ferro e cobre – Método da espectrofotometria de absorção atômica.
- Associação Brasileira de normas Técnicas. (2016). NBR 10547: Etanol combustível – Determinação de condutividade elétrica.
- Associação Brasileira de normas Técnicas. (2016). NBR 5992: Etanol combustível – Determinação de massa específica e do teor alcoólico por densímetro de vidro.
- Associação Brasileira de normas Técnicas. (2018). NBR 10891: Etanol hidratado combustível – Determinação de pH – método potenciométrico.



- Associação Brasileira de normas Técnicas. (2021). NBR 14883: Petróleo, derivados de petróleo e biocombustíveis – Amostragem manual.
- Basques, J. C. (2016). Fotometria e Padronização, Labtest. <https://labtest.com.br/publicacao/fotometria-e-padronizacao/>.
- Carvalho, L. A., De Andrade, A. R., & Bueno, P. R. (2006). Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. *Química Nova*, Vol. 29(4), p. 796 – 804. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>.
- Casarotto, F. N., & Kopitke, B. H. (2010). Análise de investimentos: matemática financeira, engenharia econômica, tomada de decisão, estratégia empresarial. (11. ed.). Editora Atlas. xiv, 411 p. ISBN 9788522457892.
- Colzato, M. (2020). Fundamentos de ICP OES. Material de Apoio, Universidade de São Paulo. <https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>.
- Fuchs, W., & Sandhoff, A. G. (1942). Theory of Coal Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem.*, 34, 567-571. <https://doi.org/10.1021/ie50389a010>.
- Jafari, H. et al. (2011). EIS Study of Corrosion Behavior of Metallic Materials in Ethanol Blended Gasoline Containing Water as a Contaminant. *Fuel*, Vol. 90, p. 1181-1187. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.010>.
- Maia, D. J. (2015). Experimento sobre a Influência do pH na Corrossão do Ferro. *Química Nova*. São Paulo, 37(1), 71 – 75. <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20150010>.
- Metrohm, Autolab B.V. (2023). Advanced software for electrochemical research. [https://www.metrohm.com/pt\\_br/suporte-e-servicos/centro-de-suporte-software/nova.html](https://www.metrohm.com/pt_br/suporte-e-servicos/centro-de-suporte-software/nova.html).
- Nascimento, R., Lima, A., Vidal, C., Melo O, D., & Raulino, G. (2014). Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.
- Pessoa, K.D., Suarez, W.T., Dos Reis, M.F., Franco, M.O.K., Moreira, R.P.L., & Dos Santos, W.B. (2017). A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 185, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.072>.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). Metodologia da pesquisa científica. <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/15824>.
- Prado, H. R. (2010). Qualidade dos Combustíveis no Brasil. <https://qualidadeonline.wordpress.com/2010/03/03/qualidade-dos-combustiveis-no-brasil/>.
- Resolução ANP N° 19, de 15 de abril de 2015. <https://www.in.gov.br>.
- Resolução ANP N° 828, de 01 de setembro de 2020. <https://www.in.gov.br>.
- Salata, C. C., Cabelo, C., & Trinca, L. (2013). Purificação de Etanol de Mandioca com Carvão Ativado. *Revista raízes e amidos tropicais*. 9(1), 33-41. <https://doi.org/10.17766/1808-981X.2013v9n1p33-41>.
- Santos, C. A., Panossian, Z., & Souza, P. G. (2010). Estudo de Corrosão em Meio Etanol, In: Associação Brasileira de Corrosão. Anais do 30° Congresso brasileiro de corrosão – INTERCORR, p. 24-28.
- Sharma, S. K. (2001). Adsorptive Iron Removal from Ground Water. Tese de Doutorado, Wageningen University, The Netherlands.
- Snøeyink, V. L. (1967). The Surface Chemistry of Active Carbon, A Discussion of Structure and Surface Functional Groups. *Environmental Science & Technology*, The University of Michigan, p. 228-234. <https://doi.org/10.1021/es60003a003>.
- Shitsuka, R. et al. (2014). Matemática fundamental para tecnologia. (2ed.). Editora Erica.
- Souza, J. P., Mattos, O. R., Sathler, S., & Takenouti, H. (1987). Impedance Measurements of Corroding Mild Steel in an Automotive Fuel Ethanol With and Without Inhibitor in a Two and Three Electrode cell. *Corrosion Science*, Grã-Bretanha, 27(21), 1351-1364. <https://doi.org/10.1016/0010-938X%2887%2990130-2>.
- Teixeira, D. A., Valente, M. A. G. Jr., Benedetti, A. V., Feliciano, G. T., da Silva, S. C., & Fugivara, C. S. (2015). Experimental and theoretical studies of volatile corrosion inhibitors adsorption on zinc electrode. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 434–450. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140296>.
- Wei, Q., & Tang, Y. (2018). <sup>13</sup>C-NMR Study on Structure Evolution Characteristics of High-Organic-Sulfur Coals from Typical Chinese Areas. *Minerals*, 8, 49. <https://doi.org/10.3390/min8020049>.
- Wu, J., Yuanam, X. Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J., & Zhang G. J. (2008). Diagnostic tools iin PEM fuel cell research: PART I Eletrochemical Techniques, *International jornal of hydrogem energy*, 33, p. 1735 – 17446. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.013>.
- Yu, F., Huihang, Z., Deming, Z., Fuqiang, C., Xinhai X., Jiang Q., & Yi Jiao. (2023). The mechanism of ethanol blending on the variation of chemical heat sink in n-decane thermal cracking process, *Fuel*, Volume 353, p. 129204. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129204>.