



IBP1257_06

ADAPTAÇÃO DA ISO 1388/8 PARA DETERMINAÇÃO DE METANOL EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL

Alex R.B.de Medeiros¹, Rossine A. Messias², Helena S.P. Carneiro¹, Molina Milanez¹, Helenice Colares³, Edmilson Raldenes⁴.

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Com a alta dos preços do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), especula-se uma nova forma de fraude nesse combustível que pode ser bastante relevante: a adulteração do etanol com metanol. Essa fraude pode trazer uma série de danos à cadeia de abastecimento que vão desde a evasão fiscal, danos sérios aos veículos que não estão regulados para tal combustível, até riscos à saúde, já que o referido produto pode causar de cegueira até a morte. A ISO 1388-8 é uma referência normativa para avaliação de metanol em álcool industrial quando este se encontra em baixos teores. Este trabalho propõe adaptar esta norma para a rápida identificação de metanol no ato da fiscalização em campo de Álcool Etílico Hidratado Combustível com sensibilidade de 0,1%. O reagente de Schiff foi testado para identificação de metanol em etanol em várias concentrações, tempos de reação e temperatura.

Abstract

Since the price of Fuel Hydrated Ethyl Alcohol has considerably increased, it has been speculated the possibility of a new type of fraud in this fuel: the adulteration of the fuel ethanol with methanol. This fraud can bring the following problems related to the chain of supplies: fiscal escape, damage to the vehicle, since these are not adjusted to this fuel, and even risks for the health, since methanol causes blindness or even death. The standard ISO 1388-8 is a normative reference to evaluate the methanol content in industrial ethanol when this is found in low content. This work proposes an adaptation for the ISO standard, which should allow a fast identification of methanol during the ANP inspection for fuel ethanol and, in addition, this method has a sensitivity of 0.1%. The Schiff reagent has been tested to identify methanol in ethanol using several concentrations, time reactions and temperatures.

1. Introdução

O Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) é utilizado no Brasil desde a década de 70 e, com a expansão do mercado automotivo de bicomcombustíveis no país em 2003, tem conquistado uma grande fatia do mercado de combustíveis.

O metanol é um álcool primário que também pode ser usado como combustível, mas que nunca despertou grande interesse ao país, já que é geralmente produzido a partir de gás natural, pouco expressivo no Brasil. Os dois álcoois primários são miscíveis em qualquer proporção e possuem propriedades físico-químicas extremamente parecidas como se pode observar na Tabela 1.

Tabela 1- Comparação entre algumas propriedades físico-químicas do metanol e etanol

¹ Químico, Especialista em Regulação-ANP/SQP.

² Doutor, Químico, Especialista em Regulação – ANP/SQP.

³ Engenheira Química– Coordenadora do Laboratório de Combustíveis I do CPT/SQP

⁴ Engenheiro Químico- Coordenador do CPT, ANP/SQP

Propriedade	Metanol (PM=32,04) CH ₃ OH	Etanol(PM=46,07) CH ₃ CH ₂ OH
Ponto de Ebulição (°C) a 1 atm	64,7	78,3
Densidade (20/20°C)	0,791	0,789
Tensão Superficial (dina/cm) a 20°C	22,5	22,3
Ponto de Fulgor TCC (°C)	12	12,8
Solubilidade (%massa) a 20°C	Completa	Completa
Calor específico (cal/g.°C) a 20°C	0,600	0,579

O aumento da demanda de álcool combustível provocou um acréscimo nas fraudes nesse combustível, tais como a adição de água no Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC).

O AEAC é utilizado na adição, em porcentagem estipulada pelo governo, à gasolina A para fabricação da gasolina C, possuindo assim tarifação menor.

A adição descontrolada de água no AEAC com o intuito de simular o AEHC, além de constituir-se em uma evasão fiscal, compromete o desempenho dos motores a álcool já que, frequentemente, a água adicionada a este combustível não tem qualquer tratamento.

Essa água sem tratamento pode levar parâmetros importantes no controle de qualidade do AEHC, como pH e condutividade, a níveis que estão fora das especificações, ocasionando aceleração no processo de corrosão de motores movidos a álcool além de outros danos ao motor.

Com a edição da Resolução de nº 36 de 2005 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o AEAC adicionado à gasolina, passou a ser corado na cor laranja.

Este corante, que passou a ser obrigatório no AEAC, já diminuiu bastante a venda de álcool anidro para fins ilícitos, e aumentou a venda de AEHC, o que indica que o AEAC estava realmente sendo usado para fins fraudulentos.

Neste quadro, e no contexto do mercado, esta maior demanda de Álcool Etílico Hidratado é um dos componentes que alavancaram o preço do álcool nos últimos meses.

O alto preço deste combustível, além de ser um desalento para o proprietário de um veículo movido a AEHC, pode atrair fraudadores para outro tipo de prática ilegal: a adição de outros álcoois no álcool hidratado, especialmente o metanol.

O metanol pode ser importado a preços mais baixos que o etanol e assim ser adicionado ilegalmente neste combustível, o que acarretaria uma evasão fiscal e, além disso, o prejuízo do desempenho do motor que não é projetado para este tipo de mistura. Além disso, o metanol possui elevada toxicidade podendo levar à cegueira e até a morte se ingerido ou inalado.

Para evitar a adição de metanol ou a venda deste produto como AEHC, as metodologias de detecção de metanol em etanol foram revisadas. A ISO 1388/8 é uma referência normativa confirmada que foi publicada em 1981 e é utilizada para a quantificação de contaminações de metanol em álcool industrial.

O método consiste na oxidação do metanol a formaldeído e posterior identificação do formaldeído com o reagente de Schiff. O reagente de Schiff é um derivado da fucsina básica (pararosanilina) que é acidificado e saturado com SO₂. Este é de fundamental importância para o processamento da reação como descrito por Barka & Ornstein (1960).

O reagente de Schiff é praticamente incolor e capaz de distinguir o formaldeído dos demais aldeídos através da formação de uma coloração azulada que a solução adquire ao detectar formaldeído.

Sendo assim, é possível se quantificar substâncias como o metanol, que são precursoras do formaldeído quando em baixas concentrações. Reynolds *et al* (1948) descrevem esse método como um dos únicos métodos colorimétricos capazes de distinguir formaldeído de outros aldeídos.

O reagente de Schiff é bastante conhecido em histologia e histoquímica por ser capaz de colorimetricamente identificar várias substâncias *in vitro*. Há referências sobre o reagente que remontam a mais de 150 anos. Robins *et al* (1980) propuseram mecanismos de reação para formar os produtos coloridos que ainda são relativamente desconhecidos.

Além disso, esse reagente é difícil de ser padronizado e perde a sensibilidade com o tempo. Vários artigos citam as tentativas de se fazer um reagente realmente confiável e sensível, Lodin *et al*, 1966.

Um grande desafio para a química analítica consiste em produzir um reagente de Schiff capaz de ser sensível e ser um padrão confiável mesmo depois de bastante tempo de armazenamento.

Esse trabalho se propõe a avaliar o uso da ISO 1388/8 sob diversas condições de análise, estudando a possibilidade da aplicação do reagente de Schiff na identificação qualitativa de metanol em atividades de fiscalização em campo.

Sabe-se que durante o ato da fiscalização em campo, as condições de análise são precárias e não há controle de temperatura, que pode atingir até os 40°C. Além disso, o tempo é um grande impedimento. O tempo médio de análise estimado de acordo com o roteiro da ISO 1388/8 é de uma hora e meia. A fim de tornar viável o procedimento

em campo, análises mais rápidas são requeridas, além de um estudo a respeito da influência da temperatura no seu curso.

Foram tomados espectros de absorção comparativos para se avaliar o efeito da temperatura e o tempo nas diversas concentrações preconizadas na norma.

2. Materiais e Métodos

As amostras foram analisadas conforme a norma ISO 1388/8:

2.1. Materiais

Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 35 UV-Vis Spectrometer

Célula de quartzo, com caminho óptico de 1 cm.

Tubos de ensaio de capacidade de 20 mL com tampas

Banho termostático

2.2. Preparo do Reagente de Schiff:

Em um erlenmeyer de 3L, adicionou-se 1,5L de água e 4,5 g de fucsina básica. Agitou-se até a completa dissolução da fucsina em água. Em seguida, adicionou-se 9,6 g de metabissulfito de sódio e, após a dissolução do mesmo, a solução foi deixada em repouso por 5 a 10 min. Então, 40 mL de solução de ácido sulfúrico 50% foram adicionados lentamente sob agitação contínua. A solução foi deixada em repouso por 12h.

A fim de tornar a solução incolor e purificá-la, adicionou-se 3g de carvão ativado que rapidamente foram filtrados.

Este procedimento foi efetuado por duas vezes.

2.3. Padronização do reagente de Schiff:

A faixa ótima para utilização do reagente de Schiff na medição de metanol em etanol industrial é de 0,18 a 0,31 mg de SO₂ por 100 mL de reagente.

Na padronização do reagente de Schiff utilizado, foi empregado o seguinte procedimento:

A solução do reagente de Schiff (10mL) foi titulada com uma solução padrão de I₂ preparada com concentração de 0,084 mol/L.

A concentração do SO₂ em solução foi obtida através da Equação 1:

$$\text{Conc}(\text{SO}_2)(\text{g}/100\text{mL}) = 0,002675 * V(\text{I}_2) \quad (1)$$

Um ajuste na concentração de SO₂ pode ser efetuado para mais ou para menos através da adição de uma quantidade calculada de metabissulfito de sódio ou borbulhando-se ar comprimido na solução, respectivamente, no caso da mesma não se encontrar dentro dos limites esperados.

O reagente de Schiff utilizado neste trabalho apresentou concentração de SO₂ igual a 0,186 g por 100 mL de reagente.

2.4. Preparação dos padrões

Amostras contendo 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5% de metanol absoluto em etanol absoluto foram preparadas e diluídas na proporção de 1:10 com água.

2.5. Preparação das amostras-teste

Determina-se o teor alcoólico das amostras a serem examinadas, em seguida calcula-se o volume correspondente a 10 mL de etanol absoluto, ou seja, com teor alcoólico 100%.

Completa-se o volume calculado para 100 mL.

2.6. Procedimento da análise

Tomou-se 5 mL da amostra teste que foram colocados em um tubo colorimétrico. Em seguida, adicionou-se 2 mL de uma solução de permanganato de potássio 3% em ácido fosfórico, que foi colocada em um banho termostático por 10 min a 20°C.

A fim de tornar a solução límpida e incolor adicionou-se 2 mL de solução de ácido oxálico em ácido sulfúrico. Adicionou-se então o reagente de Schiff e determinou-se a absorbância das amostras no UV-Vis após 15, 30, 45 e 60 min.

A análise também foi efetuada variando-se a temperatura do banho termostático a 30° e 40°C.

Para todos os experimentos realizados foi preparada uma amostra em branco, ou seja, utilizando álcool etílico absoluto livre de metanol para controlar os resultados obtidos. Essas amostras foram utilizadas como referência no espectrofotômetro.

Além disso, foram testados AEHC's do programa de monitoramento da ANP nos experimentos. Em nenhum deles foi detectada a presença de metanol.

3. Resultados e Discussão

3.1. Influência da temperatura, da concentração de metanol e do tempo de reação

A fim de direcionar os estudos e ter uma visão geral do processamento da reação e dos parâmetros que influenciam em seus produtos, realizou-se um experimento relacionando a absorbância com vários tempos de reação, temperaturas e concentrações de metanol.

O gráfico 1 ilustra os resultados obtidos nesse experimento.

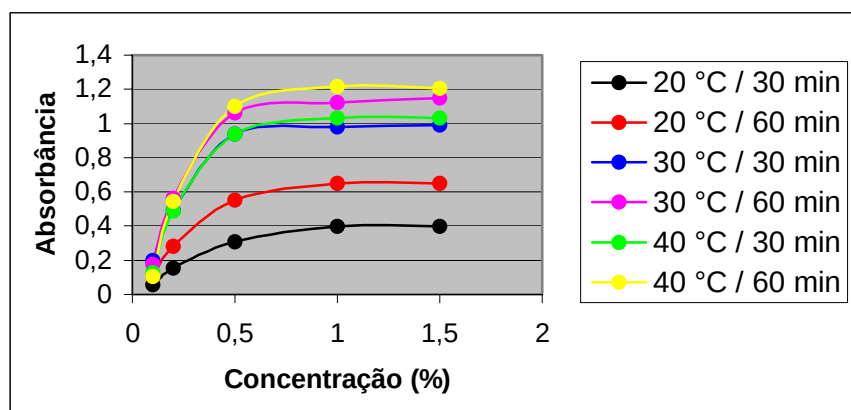


Gráfico 01- Relação da absorbância a 415 nm e a concentração de metanol em solução com diversos tempos e temperaturas de análise.

Observa-se que um aumento da temperatura de reação possui uma relação direta com o aumento da absorbância, ou de outro modo, a reação é favorecida com o aumento da temperatura, especialmente a concentrações maiores que 0,2%. Além disso, essa relação se torna bem mais sutil a temperaturas maiores que 30°C, indicando uma saturação da reação a partir dessa temperatura.

Além disso, nota-se que os gráficos possuem um ponto de inflexão em concentrações de metanol de 0,5%, indicando também uma saturação da reação a partir dessa concentração a 30°C.

Por último, o tempo de reação também demonstrou ter uma relação direta com a absorbância, que apresentou valores maiores para tempos maiores às mesmas temperaturas e concentrações. Entretanto, a linearidade nessa relação só ocorre para concentrações menores ou iguais a 0,5% de metanol em etanol absoluto.

3.2. Influência da temperatura

Os produtos formados pela reação entre o reagente de Schiff e o formaldeído (adutos) dão à solução a cor característica azul, no entanto, estes foram pouco estudados, Robins *et al.*(1980). Sabe-se que ao se adicionar o reagente de Schiff a uma amostra, ela reage predominantemente com aldeídos. Se a solução for ácida, o reagente é mais sensível ao formaldeído, se alcalina, mais sensível a aldeídos superiores, Reynolds *et al* (1948).

A figura 1 mostra o espectro de absorção de uma amostra contendo 0,2% de metanol que foi analisada usando o reagente de Schiff.

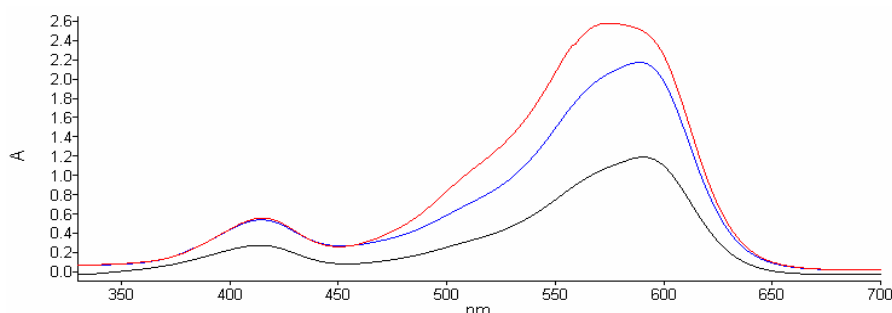


Figura 1 - Espectros das amostras (concentração de metanol: 0.2%) após 60 minutos, mantidas em banho a 20 °C (preto), 30 °C (vermelho) e 40 °C (azul).

Observa-se que duas bandas se destacam nos espectros: uma em torno de 415 nm, e outra em torno de 590 nm.

Nota-se que a 415 nm há sobreposição de duas bandas de absorção, a 30 e 40 °C, absorvendo praticamente na mesma intensidade, aproximadamente 0,7.

Em 590 nm, a banda responsável pela maior parte da coloração visível a olho nu apresenta a maior absorbância a 30°C, o que sugere que alguns adutos a baixas concentrações de formaldeído são preferencialmente formados a esta temperatura.

3.3. Influência do tempo na reação

A reação mostra acentuada complexidade com o decorrer do tempo. Reynolds & Irwin (1948) descrevem o monitoramento de uma solução-teste quando esta é acidificada com ácido sulfúrico 10% após 25 e 55 min.

Além disso, Blaedel & Blacet (1941) mostram que a amostra atinge sua coloração máxima após 2 – 2,5 h após a adição do reagente de Schiff.

Foram tomados espectros de absorção com o teor de metanol de 0,5% sob diferentes tempos reacionais após adição do reagente de Schiff a fim de verificar o comportamento da reação.

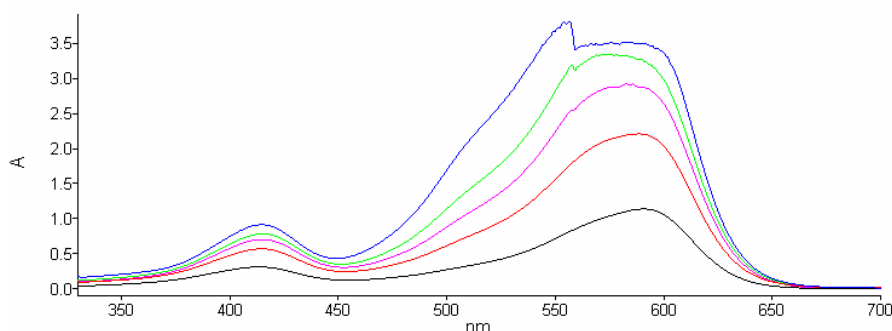


Figura 2 - Espectros das amostras (concentração de metanol: 0,5%) mantidas em banho a 20 °C após 15 min (preto), 30 min (vermelho), 45 min (rosa), 60 min (verde) e 180 min (azul).

Os valores indicam que para amostras contendo 0,5% de metanol, a banda por volta de 590 nm extrapola os valores confiáveis de se trabalhar com a lei de Beer em tempos de reação acima de 30 min. Portanto, a banda de trabalho mais adequada é a em torno de 415 nm.

Além disso, notou-se que a partir de 15 min, já é visível a formação dos adutos a olho nu no limite de detecção, o que agiliza a análise em campo.

A figura 3 mostra diferentes amostras 15 min após a adição do reagente de Schiff e ilustra a afirmativa acima.



Figura 3 – Da esquerda para a direita: amostras contendo 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5% de metanol em etanol absoluto e uma amostra de monitoramento de AEHC 15 minutos após a adição do reagente de Schiff.

3.4. Influência da concentração de metanol na reação

Foram monitoradas soluções contendo concentrações de metanol variando entre 0,1 e 1,5%. Os resultados estão ilustrados na figura 4.

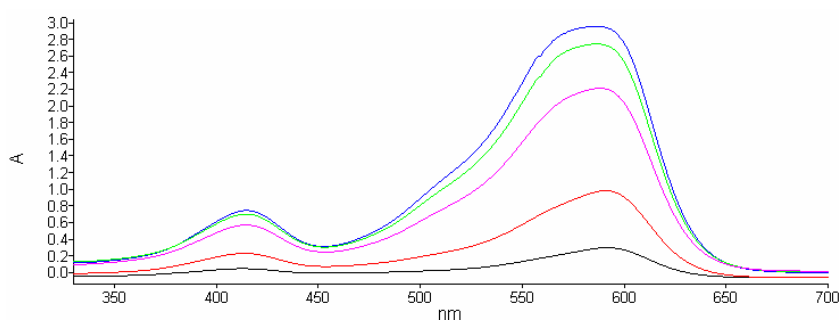


Figura 4 - Espectros das amostras após 30 minutos a 20 °C. Concentração de metanol: 0,1% (preto); 0,2% (vermelho); 0,5% (rosa); 1,0% (verde); 1,5% (azul).

Conforme mostrado no gráfico 1, a figura 4 corrobora a observação que a partir de 0,5% a reação se torna pouco sensível.

Foram gerados dois outros gráficos relacionando amostras contendo diferentes concentrações de metanol tomadas a dois tempos diferentes.

A similaridade entre os dois gráficos mostra como a variação no tempo de reação de 30 min para 60 min foi praticamente insignificante no que diz respeito a diferenças de absorvância e exclui a necessidade de processamento da reação por 60 minutos.

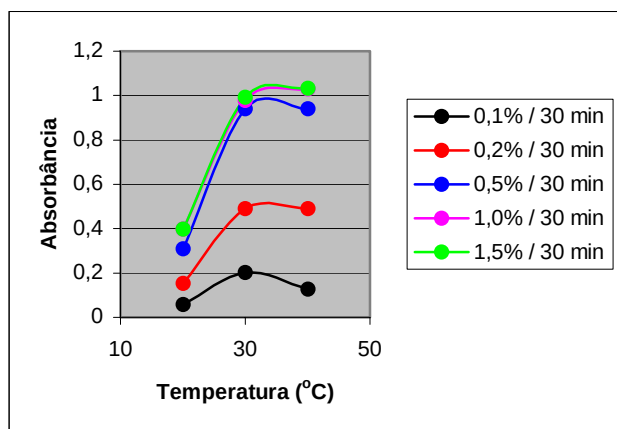


Gráfico 2 - Absorvância versus Temperatura após 30 min de reação.

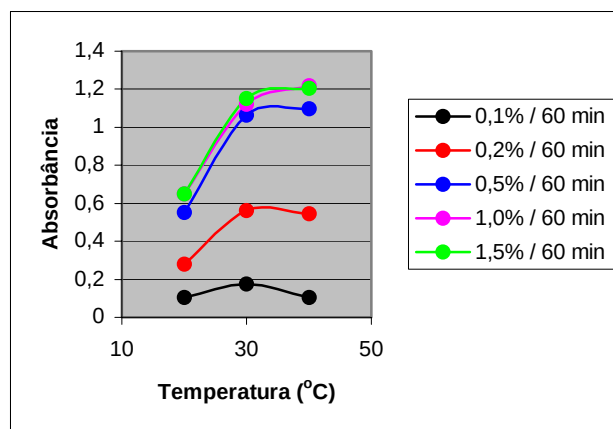


Gráfico 3 - Absorvância versus Temperatura após 60 min de reação.

4. Conclusões

O trabalho demonstrou ser possível a detecção de possíveis fraudes de AEHC com metanol, e a adaptação da norma ISO 1388/8 a condições apropriadas para ensaios em atividades de campo.

De acordo com a norma, o tempo de reação deveria ser fixado em 1 hora, porém, de acordo com os estudos realizados neste trabalho, tempos de apenas 15 minutos foram eficientes na visualização da formação de adutos a olho nu no limite de detecção.

A correlação entre o aumento da temperatura e o aumento da absorbância é válida para concentrações maiores que 0,2%, onde observa-se que o máximo da absorbância ocorre a 30°C.

Na hipótese das fraudes realmente virem a ocorrer, espera-se que as contaminações por metanol seja, maiores que as estudadas. No entanto, esse fato não acarretaria um prejuízo às análises já que a saturação da reação não impede a detecção do metanol, apenas a torna mais rápida e com cores mais intensas.

Amostras de fiscalização com suspeita de contaminação por metanol foram analisadas no curso deste trabalho, e a presença de metanol foi eficazmente determinada. A confirmação deste ensaio foi efetuada em um Cromatógrafo a Gás que detectou a presença de metanol em altíssimas concentrações (maiores que 95%) nas amostras citadas.

Como pontos negativos, deve ressaltar-se o fato que a reação entre o reagente de Schiff e o formaldeído é complexa e seus produtos não são bem conhecidos.

Além disso, as cores dos adutos formados são fortemente influenciadas pelos parâmetros estudados, não sendo possível se fazer um padrão de cores a fim de se quantificar a quantidade de metanol.

Mais ainda, a concentração de SO₂ presente no reagente de Schiff é um parâmetro extremamente importante na formação dos adutos e não foi explorada neste estudo e será objeto de trabalho em próximos esforços.

Como perspectivas, pretende-se montar aparato que facilite a logística e evita a degradação dos reagentes utilizados para ensaios em campo.

7. Agradecimentos

À Universidade de Brasília pela cessão dos reagentes, em especial ao técnico de laboratório Teles.

Aos colegas de laboratório pela compreensão e ajuda, em especial Fábio Vinhado e João Otávio Lins.

Ao nosso coordenador Edmilson Raldenes pelo apoio e compreensão.

8. Referências

- BARKA, T., ORNSTEIN, L. Some observations on the reaction of schiff reagent with aldehydes. v.8, n°3, p.208-212, 1960.
- INTERNATIONAL STANDARD - ISO 1388/8-Ethanol for industrial use-methods of test-Part 8: Determination of methanol content[methanol contents between 0,10 and 1,50%(v/v)] – Visual Colorimetric method. 1981
- KRAMM, D. E.; KOLB, C. L. Schiff Reagent its preparation and its use in the determination of formaldehyde in cellulose acetate formal, *Analytical Chemistry* v. 27, n° 07 p.1076-1079. 1977.
- LODIN, Z.; FALTIN, J.; SHARMA K.. Attempts at standartization of a highly sensitive Schiff reagent.. *Acta Histochemica*. V. 26 p. 224-254, 1967
- RESOLUÇÃO Nº 36 DE 06 DE DEZEMBRO DE 2006, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
- REYNOLDS, J. G. F. R. I. C., IRWIN M. The determination of formaldehyde and other aldehydes. *Chemistry and Industry*, p.419-424, 1948.
- ROBINS, J. H., ABRAMS, G. D., PINCOCK, J. A. The structure of Schiff reagent aldehyde adducts and the mechanism of the Schiff reaction as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.*, v. 58, n. 1, p. 58, 1980.