



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



DE OLHO NO METANOL”: UM CASO DE NÃO CONFORMIDADE NO ETANOL COMBUSTÍVEL

Área temática: TECNOLOGIA E PRODUÇÃO

Instituição: Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Pró-reitoria de Extensão e Assuntos Comunitários (PRAC)

Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR)

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Autores: Jordão Pedro de Lucena Ferreira^{1 e 2}; Naraleide Santiago de Melo^{1 e 2}; Ivanildo Jacinto da Silva Junior²; Josenilma de Sousa Pereira²; Herbertty Vieira Dantas^{3 e 10}; Pablo Nogueira Teles Moreira^{4 e 5}; Erika Adriana de Santana Gomes^{5 e 6}; Luciano Farias de Almeida⁷; Diego de Araújo Batista⁸; Maria Aparecida Gomes da Silva^{9 e 10}; Rosângela da Silva David^{9 e 10}; Tarciano Cabral de Araujo^{9 e 10}; Zilma Alves de Araújo Barbosa^{9 e 10}

¹**Bolsista** do Programa de Bolsas de Extensão (PROBEX) – PRAC/UFPB.

²Discente do Curso Superior de Tecnologia em Produção Sucoalcooleira – CTDR/UFPB.

³Supervisor PRONATEC da Secretaria de Estado da Educação da Paraíba.

⁴**Orientador** e coordenador do PROBEX.

⁵Docente do Departamento de Tecnologia Sucoalcooleira (DTS) – CTDR/UFPB.

⁶Professora colaboradora do PROBEX.

⁷Vice-coordenador do PROBEX e Docente do Departamento de Química (DQ) – CCEN/UFPB.

⁸Colaborador técnico do Laboratório de Tecnologia Sucoalcooleira DTS/CTDR/UFPB.

⁹Técnico de laboratório da Usina Monte Alegre S.A..

¹⁰Colaborador externo do PROBEX.

ISBN: 978-85-93416-00-2





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

Resumo

O metanol é um álcool de alta toxicidade ($TDL_{50} = 340\text{mg/Kg}$) e no Brasil ele é conhecido como um adulterante do Etanol Hidratado Combustível (EHC). A não conformidade ao teor de metanol implica em danos à saúde dos trabalhadores da cadeia do EHC, prejuízos financeiros ao revendedor por falsos volumes e por multas, prejuízos ao consumidor por desgastes e aumento de consumo no veículo, e evasão fiscal dos cofres públicos. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, em sua resolução nº 19/2015, ensaios de conformidade do EHC nos postos revendedores de combustível e limita o teor de metanol em no máximo 0,5% (v/v). No entanto, a determinação do teor de metanol é negligenciada pela própria ANP quando obriga sua realização apenas no EHC importado e quando houver suspeita de contaminação ou por solicitação da ANP. Nesse sentido, esse projeto objetiva-se a realizar um trabalho de extensão universitária para explicar os perigos do metanol e os prejuízos associados à não-conformidade, além de treinar, a partir de um kit-teste de detecção visual colorimétrico de metanol em EHC, frentistas e gerentes de postos de combustível da cidade de João Pessoa-PB. A Metodologia adotada baseou-se no teste com reagente de Ee griwe em amostras de EHC previamente oxidadas por permanganato de potássio e reduzidas por metabissulfito de sódio. Em amostras de EHC com teor superior a 1% (v/v) de metanol, surge apreciável cor violeta evidenciando a não conformidade ao teor de metanol. Amostras sintéticas foram testadas em laboratório com acerto 100% para as não conforme ao teor de metanol. Parcialmente a extensão ocorreu em apenas dois postos de combustível em que foram treinados 15 frentistas e apresentado os prejuízos da não conformidade a gerência do respectivo posto. O teste “De Olho no Metanol” em amostras de EHC coletadas durante a descarga no posto, foi realizado com duração de trinta minutos/amostra. Em todas as amostras testadas, não se verificou a não conformidade ao metanol. Como conclusão, tem-se que esclarecimentos sobre a composição química dos combustíveis e seus perigos à saúde humana e a realização de testes de conformidade beneficia estudantes e pesquisadores, trabalhadores e empresários, consumidores e os cofres públicos.

Palavras-chave: Teste “De Olho no Metanol”, EHC, Postos de Combustíveis, João Pessoa

ISBN: 978-85-93416-00-2





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



1. Introdução

O etanol é um solvente orgânico líquido, incolor e bastante empregado como combustível quando a 95% de pureza. O etanol pode ser obtido por destilação fracionada de derivados do petróleo ou por fermentação assistida de açúcares de diversas fontes de biomassa e alimentos (**Figura 1**).

Os países com as maiores produtividades de etanol por área plantada de biomassa ou de alimentos são a Tailândia com a mandioca, os Estados Unidos da América (EUA) com o milho, parte da Europa com o trigo, a França com a beterraba e, como o grande produtor, o Brasil com a cana-de-açúcar e atualmente também com o bagaço da cana (resíduo celulósico).

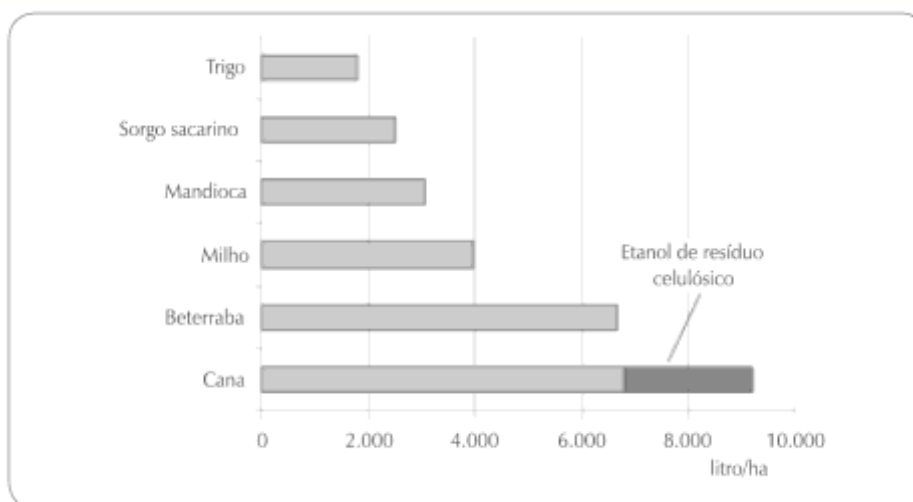


Figura 1 – Produção de Etanol por diferentes fontes de biomassa. Modificado de BNDES (2008), modificado de GPC (2008), p. 71.

O interesse mundial pelo desenvolvimento dos biocombustíveis aumentou a partir da primeira década do século XXI devido à grande preocupação com a necessidade de fontes energéticas renováveis e mais limpas que superassem os combustíveis fósseis (BRASIL, 2012).

O benefício ambiental associado ao uso de etanol é enorme, pois cerca de 2,3 t. de

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

dióxido de carbono (CO₂) deixam de ser emitidas para cada tonelada de etanol combustível consumido no lugar da gasolina ou do diesel, sem considerar outras não-emissões, como a do gás dióxido de enxofre (SO₂).

1.1 Produção de Etanol Combustível

A produção mundial de etanol mais que dobrou nas últimas décadas, e hoje ultrapassa os 91 bilhões de litros, dos quais Brasil e Estados Unidos (EUA) respondem por 87% (GAZZONI, 2006). Como pode ser visto na **Figura 2**.



Figura 2 - Caracterização da produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol, em 2011. Modificado de FAO (2013), RFA (2013), PROCANA (2012).

No Brasil, desde a década de 1970, o Etanol Hidratado e o Etanol Anidro se tornaram combustíveis e, portanto, regulamentados como EHC e EAC, respectivamente. O EAC atualmente compõe até 27,5% do volume da gasolina tipo C comercializada nos postos de combustíveis. O EAC atua como antidetonante em substituição ao tetraetil-chumbo ou chumbo tetraetila (C₈H₂₀Pb), com função de aumentar a octanagem e alcançar maior rendimento de gasolina. Porém o EHC é o etanol combustível mais consumido e produzido no país, dada sua biodisponibilidade e octanagem em veículos flex-fuel. Uma variante desse, pouco conhecido, é o EHCP que corresponde à versão PREMIUM por possuir teor alcoólico superior ao do EHC (ANP, 2011).

Também tem sido comercializado no Brasil o EHC aditivado (EHCA). No caso

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

do EHCA o aditivo se resume a lubrificantes solúveis ao etanol capazes de aumentar a eficiência do motor por redução dos desgastes de peças e bicos injetores de combustível. (SHELL BRASIL,).

A competitividade ao preço da gasolina e o excesso de estoques no fim da entressafra, problemas climáticos que prejudicam a qualidade da matéria-prima e a expectativa de sobre-oferta de açúcar no mercado mundial^[8] tornaram os combustíveis a Etanol (EHC, EAC e EHCA) alvos de não conformidade e adulteração na bomba de combustível.

1.1. - Regulação e Normas Técnicas Legais

O etanol combustível assim como os demais biocombustíveis, tem sua fabricação, distribuição e comercialização regulamentados pela Lei Federal nº 11.097 de 03 de Janeiro de 2005. Essa mesma lei instituiu a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis) como órgão federal responsável pela fiscalização dos combustíveis no país e sua tarefa está vinculada basicamente a três tipos de controle:

1. CONTROLE FISCAL (CF);
2. CONTROLE DE MERCADO (CM);
3. CONTROLE DE DANOS MATERIAIS E AMBIENTAIS (CDMA);

Com base nesses três tipos de controle a ANP traça estratégias de fiscalização de uma maneira direta. No quadro funcional abaixo (**Figura 3**), observa-se de maneira geral que a ANP classifica um combustível de quatro formas diferentes a partir da adulteração e da conformidade às leis e prevê as principais consequências prejudiciais ao governo e ao consumidor.

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



COMBUSTÍVEL	CONFORME E NÃO ADULTERADO SEM CONSEQUÊNCIAS PREJUDICIAIS	CONFORME porém ADULTERADO EVASÃO FISCAL E CONCORRÊNCIA DESLEAL
	NÃO CONFORME porém NÃO ADULTERADO DANOS AO VEÍCULO DANOS AMBIENTAIS	NÃO CONFORME E ADULTERADO EVASÃO FISCAL E CONCORRÊNCIA DESLEAL DANOS AO VEÍCULO DANOS AMBIENTAIS

Figura 3 – Quadro funcional que estabelece relação entre não-conformidade e adulteração de combustíveis e as consequências fiscais, ambientais e materiais.

Observa-se portanto que é a não-conformidade que está relacionada a prejuízos ao veículo e ao meio ambiente, merecendo portanto maior atenção da pesquisa, da tecnologia e da fiscalização.

A respeito dos CDMA, a ANP também estabelece que os combustíveis a etanol devem ser submetidos a testes de qualidade especificados em regulamentos e sobre os seguintes parâmetros:

- APARÊNCIA - Cor e aspecto;
- COMPOSIÇÃO - Água, massa específica, acidez, pH e teor alcoólico;
- VOLATILIDADE - Resíduos de evaporação;
- CORROSÃO – pH, acidez, metais (Cu e Fe), Cl⁻ e SO₄²⁻;

Além desses quatro parâmetros do controle de danos materiais e ambientais, outros parâmetros são listados de maneira complementar, regulamentados por leis e apresentados como suficientes para o controle fiscal, trata-se dos parâmetros estabelecidos na RESOLUÇÃO ANP Nº 19, de 15 de

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



abril de 2015 (MINISTÉRIO DE MINAS E

ENERGIA, 2015). Nesta resolução são especificados os tipos de etanol combustível e as obrigações quanto ao controle de qualidade através de ensaios certificados com base nos parâmetros estabelecidos no Regulamento Técnico ANP N° 02/2015 (anexo à resolução). As especificações relativas ao metanol estão contidas na Tabela V do referido regulamento técnico e são aqui apresentadas na Figura 4.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		EAC	EHC	EHCP	NBR	ASTM/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)			Visual	
Cor	-				Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/l	40			9866 16247	ISO 17315
Condutividade elétrica, máx. Massa específica a 20°C	µS/m kg/m³	791,5 mín.	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	10547 9992 13639	ISO 17308 D4052
Teor alcoólico ¹⁷	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	5992 11490	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	5,0 a 8,0			10391	
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5	96,7	16741	D1551
Teor de água, máx. ¹⁸	% massa	0,7	7,5	4,5	15531 15888	E203 E1084
Teor de metano, máx. ¹⁹	% volume	0,2			16241	
Resíduos por evaporação, máx.	mg/100ml	3			8644	
Teor de hidrocarbonetos, máx. ²²	% volume	3			13793	
Teor de cloro, máx.	mg/kg	1			10894	
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4			10894	
Teor de ferro, máx. ²¹	mg/kg	5			11331	
Teor de sódio, máx. ²³	mg/kg	2			16427	
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,5			11331	
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	Aneto			- D1453 EN 15485 EN 15486 EN 15837	

Figura 4 – Especificações do EAC, EHC e EHCP - Tabela V do Regulamento Técnico ANP N° 02/2015).

Uma vez analisado o etanol combustível, os resultados dos ensaios de tais parâmetros são enviados a ANP tanto pelo fornecedor quanto pelo distribuidor por meio de um Certificado de Qualidade. O importador também fica obrigado a garantir a qualidade do produto a ser comercializado e a emitir o Certificado de Qualidade. Ainda segundo a referida resolução da ANP, a análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação de produto pelo importador e em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol. Porém a ANP também deixa claro que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia, o que inclui os postos revendedores.

No entanto, na prática, não existe avaliação do teor de metanol nos combustíveis a etanol, nem por parte do fornecedor nem por parte do distribuidor, subtendendo-se que o revendedor e o consumidor não têm consciência da possibilidade dos prejuízos citados na seção 1.2.

1.2 A não-conformidade do Metanol no Etanol Combustível

O Metanol é um solvente orgânico líquido, fortemente tóxico, incolor, altamente inflamável que queima produzindo chama também incolor dificultando sua percepção. Além da toxicidade, a queima do metanol é responsável pelo aumento do teor de óxidos de nitrogênio (NO_x) na atmosfera. Além disso, esse álcool pode ser encontrado como adulterante em etanol combustível no Brasil devido à afinidade química entre esses álcoois e os baixos custos de produção e de tributação. Apesar de ser proibida por lei, a adição de metanol no etanol combustível é uma prática comum em alguns estados brasileiros, embora seja bastante ariscada, pois o metanol é extremamente tóxico, podendo causar cegueira e até mesmo a morte (SANTOS e MOTA).

ETANOL COMBUSTÍVEL	TEOR DE METANOL CONFORME	TEOR DE METANOL NÃO CONFORME
	SEM PREJUDICIAIS	EVASÃO FISCAL CONCORRÊNCIA DANOS AO VEÍCULO DANOS AMBIENTAIS DANOS À SAÚDE

Figura 5 – Quadro funcional que estabelece relação entre não-conformidade por metanol e as consequências fiscais, ambientais e materiais.

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



2. - Materias e metodologia

Para garantir o atendimento do primeiro objetivo específico deste trabalho, foram reproduzidos os testes de detecção de metanol em etanol previstos na norma ISO 1388-7 e em seguida avaliadas as condições de adaptação para um teste *in situ*.

2.1. - Reprodução do Procedimento de Detecção da ISO 1388-7 (EAC)

A norma ISO 1388-7 a foi adquirida no site da East African Community – EAC (ISO 1388/7-1981, 2001) estabelece um método analítico baseado na detecção fotométrica de metanol utilizando o Reagente de Eegrewe. Grande parte dos reagentes, materiais e procedimentos de análise estabelecidos pela norma foram empregados nos ensaios do método proposto conforme se descreve a seguir.

2.1.1. - Reagentes e Materiais ISO 1388-7

Os reagentes e materiais utilizados na reprodução da norma estão listados a seguir:

Erlenmeyers de 50 ml;

Pipetas graduadas de 1ml e 10ml;

Permanganato de Potássio- 30g/l de solução de ácido fosfórico dissolve-se 3g de permanganato de potássio em uma pouco de água destilada, adicionar 15,5ml de de ácido fosfórico P.A., diluir para 100ml com água destilada e misturar;

Metabissulfito de sódio- 100g/L: dissolver 10g de metabissulfito de sódio em água destilada e diluir até 100ml;

Ácido cromotrópico 1g/L- dissolve-se 0,1g de ácido cromotrópico, em 10ml de água destilada, depois adicionar 90ml de ácido sulfúrico cuidadosamente em banho Maria com gelo pois ocorre elevação da temperatura;

Balão Volumétrico de 250ml.

2.1.2. - Procedimento de análise ISO 1388-7

Os procedimentos de análises para a determinação das amostras utilizados na reprodução da norma estão listados a seguir:

ISBN: 978-85-93416-00-2

Realização



Patrocínio





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

Amostra com solução padrão correspondente a 0,05%(v/v) de metanol: coloca-se 1,00ml de metanol absoluto em um balão volumétrico de 250ml, adiciona-se uma quantidade de etanol livre de metanol correspondendo a 99ml, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Coloque 25,0ml desta solução em um balão volumétrico de 200ml e completar o volume com água destilada e homogeneizar;

Amostra testemunha contendo apenas o etanol puro;

Amostra de etanol diluído: 2,6ml de EHC para completar o volume final de 50ml de água destilada no erlenmeyer;

Amostra de EHC adulterado com 0,5% de metanol: acrescentando-se 0,25ml de metanol para completar o volume final de 50ml de EHC no erlenmeyer;

Amostra diluída de EHC adulterado com 0,5% de metanol: adicionando-se 0,25ml de metanol para completar o volume final de 50ml de EHC, depois adiciona-se 2,6ml da última solução para completar o volume final de 50ml de água destilada no erlenmeyer.

Em cada amostra citada é retirada 2ml para análise e colocada em erlenmeyer de 50ml cada, com uma pipeta de 1ml coloca-se em cada erlenmeyer 1ml de permanganato de potássio (KMnO_4), espera-se 15 minutos para que ocorra a oxidação, com outra pipeta de 1ml acrescenta-se 0,6ml de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) que devem ser incolor, após a mudança da coloração para incolor acrescenta-se 10 ml de ácido cromotrópico isso sem o banho Maria nas amostras tendo o cuidado para que não ocorram acidentes, espera-se aproximadamente 20 minutos para que ocorra uma mudança na coloração das amostras para violeta.

2.2. - Estabelecendo o “Teste de Olho no Metanol”

O “Teste de Olho no Metanol” foi assim denominado a fim de facilitar a compreensão e tornar mais amigável para o usuário, o próprio Teste de Conformidade do Teor de Metanol em Etanol Combustível. A partir dos reagentes e procedimento da ISO 1388-7 conforme descritos nas seções anteriores, estabeleceram-se três modificações básicas, a saber:

ISBN: 978-85-93416-00-2





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



- a) Redução da concentração da amostra (diluição *in situ*)
- b) Redução dos volumes dos reagentes
- c) Exclusão das etapas de aquecimento e resfriamento

2.2.1. - Reagentes e Materiais do “Teste de Olho no Metanol”

Frasco reacional de vidro transparente de 30ml - (01)

Papel toalha – (01)

Pesseta com água destilada – (01)

Frasco “OXI”: Permanganato de Potássio- 30g/l de H₃PO₄ (15,5% - v/v)

Frasco “RED”: Metabissulfito de sódio- 100g/L

Frasco “EW”: Reagente de Eegriwe (Ácido cromotrópico 1g/L em H₂SO₄ concentrado)

2.2.2. Procedimento de análise do “Teste de Olho no Metanol”

- 1– Primeiro posicione em fila cada um dos frascos conta-gotas na seguinte sequência: frasco EHC frasco Oxi frasco Red frasco EW
- 2– Goteje 27 gotas da amostra de etanol sob suspeita no frasco reacional;
- 3 – Adicione 3 gotas de “OXI” Tampe o frasco reacional;
- 4– Agite durante alguns segundos e aguarde por 5 minutos ou até que a amostra fique totalmente na cor marrom;
- 5– Agora adicione 2 gotas de “RED” e tampe o frasco reacional;
- 6– Agite até a descoloração completa e aguarde durante 2 minutos;
- 7 – Adicione 32 gotas de “EW” e tampe o frasco reacional;

ISBN: 978-85-93416-00-2





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



ATENÇÃO!

REAÇÃO COM RISCO DE QUEIMADURA E CORROSÃO.

USAR LUVAS E ÓCULOS DE SEGURANÇA!

8 – Agite durante 10 segundos e guarde 1 minuto até surgir a coloração final da amostra;

9 – Se a coloração final for AMARELA ou INCOLOR, então a amostra de etanol sob suspeita está conforme ao teor de metanol segundo a ANP;

10 – Se a coloração final for “VINHO” ou PÚRPURA, então a amostra de etanol sob suspeita está **não-conforme ao teor de metanol segundo a ANP**. Passar o resultado para a Gerência;

3. Resultados e discussão

O procedimento analítico da ISO 1388-7, foi delineado foi adquirida no site da East African Community^[16] e reproduzida integralmente no Laboratório de Tecnologia Sucroalcooleira (LTS) pertencente ao Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR) da Universidade Federal da Paraíba.

3.1. - Reprodução do Procedimento ISO 1388-7 (EAC)

Durante a realização das determinadas amostras testes para análises foi acrescentado 2ml de etanol contendo ou não contaminante metanol.

Foi utilizado 1 ml de permanganato de potássio para cada amostra teste, ocorre a mudança de cor das amostras testes de incolor para uma coloração violeta e após 5 minutos, seguindo para com a oxidação, passando para uma coloração marrom (**Figura 6**).

ISBN: 978-85-93416-00-2

Realização



Patrocínio



Apoio





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



Figura 6 – Etapa de oxidação com KMnO_4 30g/l em H_3PO_4 (15,5%) na reprodução da ISO 1388-7 para cinco amostras testes: EHC (testemunha); EHC contaminado com 1% (v/v) de metanol; EHC contaminado com 0,5% (v/v) de metanol; EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05% (v/v) de metanol e; Etanol absoluto diluído a 4,95% (v/v) e contaminado com 0,05% de metanol

Após esse tempo de espera adicionou-se 0,6 ml da solução de metabissulfito de sódio nas amostras testes as quais apresentaram-se incolor. As amostras que não continham contaminação por metanol apresentaram a formação de um precipitado sólido (**Figura 7**).

ISBN: 978-85-93416-00-2

Realização



Patrocínio



Apoio





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



Figura 7 – Etapa de redução com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 100g/l na reprodução da ISO 1388-7 para cinco amostras testes: EHC (testemunha); EHC contaminado com 1% (v/v) de metanol; EHC contaminado com 0,5% (v/v) de metanol; EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05% (v/v) de metanol e; Etanol absoluto diluído a 4,95% (v/v) e contaminado com 0,05% de metanol;

Estabilizada a redução, acrescentou-se 10ml do reagente de Ee griwe sem resfriamento, com isso as amostras testes contendo contaminação apresentaram uma coloração violeta intensa, em que as amostras que possuíam só o etanol hidratado apresentaram-se uma coloração levemente amarelada e com isso determinando que não havia nenhum teor apreciável de metanol (Figura 8).



ISBN: 978-85-93416-00-2

Realização



Patrocínio



Apoio





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



Figura 8 – Etapa de formação de cor com Reagente de Ee griwe na reprodução da ISO 1388-7 para cinco amostras testes: EHC (testemunha); EHC contaminado com 1% (v/v) de metanol; EHC contaminado com 0,5% (v/v) de metanol; EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05% (v/v) de metanol e; Etanol absoluto diluído a 4,95% (v/v) e contaminado com 0,05% de metanol;

Porém amostra de EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05% (v/v) de metanol mostrou-se com uma coloração violeta intensa. A amostra de etanol com teor de metanol em 1% (v/v) apresentou uma coloração violeta púrpura apreciável evidenciando a contaminação do etanol.

-3.2 Teste alternativo de detecção de metanol

As amostras testes diluídas feitas com o mesmo procedimento apresentou um tempo de oxidação maior que nas amostras sem a diluição e com isso a formação do precipitado não foi tão evidenciado, as amostras 1 e 5 que não apresentam nenhum tipo de contaminante continuam com a mesma coloração levemente amarelada, já as amostras 3 e 4 que possuíam o equivalente de teor de metanol 0,05% (v/v) apresentaram-se como uma coloração violeta intensa sem nenhuma diferença entre elas, na amostra 2 em que a contaminação de etanol está à 1% (v/v), e sim uma coloração violeta intenso como as demais amostras diluídas 3 e 4 com isso mostrando que o teste proposto também responde quando a amostra está diluída e mantém a exatidão (**Figura 9 e Figura 10**)

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



Figura 9 – Etapa de oxidação com KMnO_4 30g/l de H_3PO_4 no teste alternativo com três amostras testes: EHC contaminado com 1% (v/v) de metanol; EHC 5% (v/v) sem contaminação e; EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05%(v/v) de metanol;



Figura 10 – Etapa de redução com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 100g/l no teste alternativo com três amostras testes: EHC contaminado com 1% (v/v) de metanol; EHC 5% (v/v) sem contaminação e; EHC 5% (v/v) contaminado com 0,05%(v/v) de metanol;

ISBN: 978-85-93416-00-2



Apelo





7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

07 a 09 de setembro de 2016



3.3 - Discussão sobre a reação colorimétrica

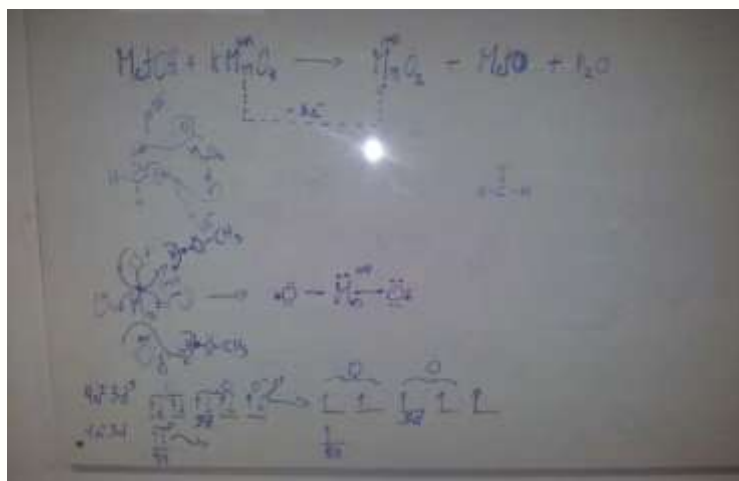


Figura 11 – Dedução química das rotas reacionais de oxidação do metanol com a formação do formaldeído (ou metanal ou aldeído fórmico).

3.4 Resultados do “Teste de Olho no Metanol”

Modificações foram realizadas com o objetivo principal de segurança do usuário do teste. E como consequência obtém-se um teste de resposta mais rápida e de pouco consumo de reagentes (**Figura 12**).



Figura 12 – Kit de análise De Olho no Metanol para testes.

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

A primeira modificação – Diluição da amostra – garante que o “Teste De Olho no Metanol” detecte somente teores de metanol acima de 1% em volumes de EHC. Dessa forma, concentrações de metanol abaixo desse limite não serão detectáveis e assim não ocorram respostas do tipo falso positivo que resultem em falsa não-conformidade à RESOLUÇÃO ANP Nº 7/2011. Para tanto todas as amostras de EHC, sob análise, foram diluídas vinte vezes junto com o teor de metanol presente (**Figura 13**).



Figura 13 – Amostras em processo de teste colorimétrico. Amostras com cor violeta a púrpura estão não conforme.

3.5 - Resultados do Treinamento do “Teste de Olho no Metanol”

Foram realizados treinamentos com turmas de frentistas e auxiliares organizados em grupos de no máximo oito treinandos. Os frentistas e auxiliares, de todas as turmas, participaram do treinamento durante suas folgas semanais. Todos os treinamentos foram previamente agendados com a gerência do posto de combustível sob a condição de entregar o kit “De Olho no Metanol” ao analista responsável pelas descargas do EHC (**Figura 14**).

ISBN: 978-85-93416-00-2



7º CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



07 a 09 de setembro de 2016

revelou grande exatidão, sem apresentar erros, mesmo quando o teor de metanol permanecia em precisos 1% (v/v) da amostra etílica.

A etapa de treinamento com o referido teste também se revelou satisfatória tamanha a facilidade operacional do kit de análise e a clareza dos resultados tanto para amostras conforme quanto para as não-conforme a Resolução ANP nº 07/2011. Os treinados demonstraram desenvoltura em executar e manter o teste em suas rotinas de análises aumentando a confiança quando da decisão em receber ou recusar uma carga de EHC sob suspeita. Os testes revelaram a importância do teste se tornar mais rápido visto o tempo final de análise de uma hora. Outro ponto importante criticado foi em que se sugeriu a substituição do reagente de Eegriwe devido a sua agressividade química e o elevado aquecimento da amostra quando ele é adicionado.

Pretende-se garantir que com as melhorias encontradas, o acúmulo de mais conhecimento e investigação química sejam aproveitados e toda a equipe do projeto se beneficie dessas conquistas.

5. Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP (BRASIL). Resolução No. 7, de 09 de fevereiro de 2011, **Regulamento Técnico ANP Nº 3/2011**, EM 10 de Fevereiro de 2011.

BARROS, B. **Produção global de biocombustíveis registrou em 2012 primeira queda**. Nova cana.com. Brasil, 2014. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/internacional/etanol/producao-global-biocombustiveis-registrou-queda-110414/>>. Acessado em 11 de Julho de 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**. Brasil, 2015.

BRASIL. LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel

ISBN: 978-85-93416-00-2

