

Química Nova



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution Non-Commercial, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que sem fins comerciais e que o trabalho original seja corretamente citado (CC BY NC 3.0). Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000200280&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 7 maio 2018.

REFERÊNCIA

MARTINS, Guilherme Bandeira Candido; MONTENEGRO, Mateus de Aguiar; SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani. Kit colorimétrico para detecção de metanol em etanol combustível para o monitoramento da qualidade de combustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 280-284, fev. 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000200280&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 7 maio 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140305>.

KIT COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE METANOL EM ETANOL COMBUSTÍVEL PARA O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS**Guilherme B. C. Martins, Mateus A. Montenegro e Paulo A. Z. Suarez***

Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília – DF, Brasil

Recebido em 09/07/2014; aceito em 25/09/2014; publicado na web em 13/11/2014

COLORIMETRIC KIT FOR DETECTION OF METHANOL IN ETHANOL FUEL FOR MONITORING THE QUALITY OF FUELS. A colorimetric kit for methanol detection in ethanol-containing fuels and ease of use in the field was developed and tested. The analysis can detect the presence of methanol in fuels when exceeding specification (0.5% v/v) in about 20 min and its simple instrumentation does not require a specialist. The kit method was successfully validated at gas stations located in São Paulo State and the Federal District.

Keywords: fuels; methanol; colorimetric kit.

INTRODUÇÃO

No Brasil, em meados dos anos 1970, devido às sucessivas crises do petróleo no cenário mundial, surge a necessidade da utilização de uma matriz energética alternativa. Devido às condições climáticas do Brasil, o etanol advindo da cana de açúcar foi incentivado para ser utilizado como combustível para automóveis de motores a combustão interna através do programa Proálcool. A partir de então o etanol foi inserido na matriz energética brasileira, sendo utilizado na sua forma hidratada (teor alcoólico mínimo de 96%) e na sua forma anidra (teor alcoólico mínimo de 99,3%) em blendas com gasolina A, formando a gasolina C, com teor alcoólico entre 20 e 25% de acordo com a disponibilidade no mercado.¹ O etanol, tanto anidro quanto hidratado, correspondeu a 18% do mercado total de combustíveis automotivos no Brasil em 2010.²

No entanto, atualmente o etanol combustível vem sendo adulterado de forma fraudulenta com metanol. O metanol, além de tóxico, não é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) como combustível (Resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011 - DOU 10 de fevereiro de 2011 – retificada DOU 14 de abril de 2011). A adulteração é realizada a fim da obtenção de vantagens econômicas, devido à disponibilidade e ao menor custo do metanol em relação ao etanol. Uma das causas para a adulteração é fato do etanol ser obtido a partir do açúcar, em que ambos os produtos competem no mercado, de modo que esse aspecto se reflete no preço do etanol, encarecendo-o. Deve-se destacar que essa adulteração lesa o consumidor em vários aspectos, como o maior risco para saúde, uma vez que o metanol possui toxicidade mais elevada que o etanol,³ e um maior consumo de combustível decorrente do menor poder calorífico do metanol (aproximadamente a 40% menor do valor referente ao etanol).⁴

Uma das dificuldades em detectar a fraude é a semelhança do metanol e o etanol, sendo praticamente impossível identificar uma mistura de ambos por meio da análise de densidade, que é usualmente utilizada em postos de combustíveis. A ANP, a partir da Resolução nº 7 de 2011, estipula a técnica de cromatografia gasosa para identificação de metanol em etanol combustível, sendo a quantidade máxima permitida de 0,5% de metanol em etanol. Para a gasolina A e C a quantidade máxima permitida de metanol é de 0,5% de acordo

com a Resolução ANP Nº 40, de 25.10.2013 - DOU 28.10.2013 - Republicada DOU 30.10.2013.

Entretanto no dia a dia dos postos de combustíveis, para evitar multas, autuações e garantir um combustível de qualidade para o consumidor, é necessário realizar o controle de qualidade sobre os combustíveis adquiridos das distribuidoras, ou seja, após o recebimento do combustível o agente varejista deve enviar amostras para laboratórios efetuar a análise cromatográfica prevista na Resolução ANP 40 de 2013. O problema deste procedimento é o custo elevado da análise, além da demora do laudo técnico. Como consequência, durante o tempo da análise, que pode chegar a até 2 ou 3 dias, o posto fica sujeito às multas, autuações e ao lacramento da bomba, ainda tendo que arcar com o custo de descarregar o combustível caso esteja adulterado.

Neste contexto, redes de postos do Estado de São Paulo solicitaram da Universidade de Brasília, via o Programa de Prestação de Serviços Tecnológicos do Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico (Disque Tecnologia, CDT, UnB), o desenvolvimento de uma metodologia de análise rápida, simples, de baixo custo e eficaz para determinar a presença de metanol em etanol, a qual fosse apta para ser utilizada no próprio estabelecimento varejista, antes do combustível ser descarregado nos tanques reservatórios. Assim, o CDT/UnB acionou a equipe do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB devido a sua expertise e larga experiência em pesquisa, desenvolvimento e prestação de serviços tecnológicos na área de combustíveis.

Para tal, foi recorrido a técnicas analíticas de bancada, sendo visada uma técnica colorimétrica, para facilitar a interpretação da análise. Várias técnicas colorimétricas são descritas na literatura menos recente, as quais visavam principalmente à identificação de metanol em bebidas alcoólicas entre outras amostras.⁵⁻⁸ Dentre as metodologias descritas a mais adequada é a metodologia desenvolvida por Deniges,⁹ posteriormente aprimorada por Chapin,¹⁰ já sendo inclusive normatizado para análise de álcool na indústria (Norma ISO 1388/8-1981 (E)). Esta metodologia consiste na oxidação seletiva de metanol para o correspondente aldeído. Posteriormente, a detecção do formaldeído formado é realizada por identificação colorimétrica usando o reagente de Schiff, sendo este utilizado em análises orgânicas qualitativas para identificação de grupos funcionais aldeídos.

O método colorimétrico de Deniges para detecção de metanol na presença de etanol pode ser dividido em três etapas: 1) a oxidação lenta da amostra diluída com água na presença de solução de

*e-mail: psuarez@unb.br

permanganato de potássio acidificado com ácido fosfórico, de modo a formar apenas formaldeído a partir do metanol; 2) posterior adição de uma solução de ácido oxálico acidificada com ácido sulfúrico, para consumir o excesso de permanganato e formar o íon Mn^{2+} , deixando a solução incolor; 3) adição do reagente de Schiff na amostra tratada, para observar a formação ou não formação de cor na amostra. O reagente de Schiff nas condições utilizadas apenas reage com formaldeído, gerando uma cor azul-violeta, a qual varia com a concentração de formol na amostra e com o tempo. Nas condições utilizadas o reagente de Schiff não reage com o acetaldeído formado a partir da oxidação do etanol, de modo que, na ausência de metanol na amostra, no final do teste a amostra permanece incolor. O mecanismo da reação é complexo, conforme ilustrado na Figura 1, havendo a possibilidade do reagente de Schiff reagir com o formaldeído nas proporções de 1:1 e 1:2, interferindo na estequiometria da reação. A reação depende fortemente da acidez do meio e da presença de sulfito, em que ambos influenciam diretamente na atividade do reagente de Schiff.¹¹

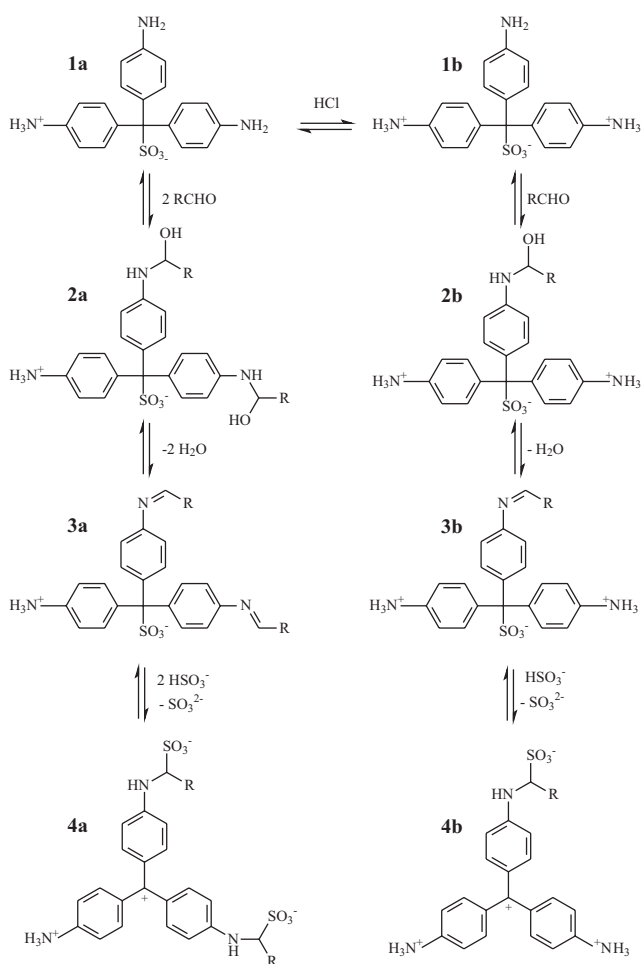


Figura 1. Mecanismo da reação da formação do aduto de Schiff: (1) Formas do Reagente de Schiff; (2) Intermediários carbinolamina formados pela adição do aldeído; (3) Intermediários imina formados por desidratação; (4) Adutos de Schiff formados mediante a formação dos grupos aminossulfônicos pela adição de HSO_3^- , resultando no deslocamento do íon sulfito para solução (modificado da fonte)¹¹

O maior problema encontrado para colocar esta metodologia em campo é a estabilidade do reagente de Schiff, de modo que a perda de sulfito na forma de gás, com o tempo, resulta na perda parcial ou total da sua atividade para detecção de formaldeído. O excesso de etapas e a quantidade fixa dos reagentes a ser misturados também

são considerados desafios para a adaptação da técnica para as análises em campo demandadas, considerando que os manipuladores da mesma serão os próprios funcionários dos postos, que na maioria dos casos não apresentam qualificação para realizar análises químicas complexas.

Neste trabalho é relatado o desenvolvimento de um kit de análise que consiste basicamente em um estojo que inclui espaço fixo para dispensadores regulados contendo os reagentes necessários para análise, assim como os materiais básicos para análise a fim de facilitar a aplicação em campo desse método analítico.^{12,13} Pretende-se, ainda, relatar a experiência de validação em campo deste kit e a transferência desta tecnologia para o mercado.

PARTE EXPERIMENTAL

O kit possui cinco reagentes na sua composição. O primeiro reagente é água destilada, necessária para diluir a amostra de etanol. O segundo reagente é uma solução diluída de etanol/metanol contendo a quantidade de metanol, referente à quantidade limite estipulada pela norma da ANP para fins de comparação. O terceiro reagente é a solução de permanganato de potássio 30 g L^{-1} em ácido fosfórico. Para obter essa solução primeiramente dissolve-se 3 g de permanganato de potássio em água e adiciona-se 15,5 mL de ácido fosfórico, posteriormente completando com água destilada para 100 mL. O quarto reagente é uma solução de ácido oxálico, de 50 g L^{-1} em ácido sulfúrico. Esta solução é preparada pela adição vagarosa de 50 mL de ácido sulfúrico em 50 mL de água destilada, com adição posterior de 5 g de ácido oxálico à mistura. A solução de ácido oxálico é responsável pela redução do excesso de permanganato, reduzindo-o para Mn^{2+} , o qual é solúvel e incolor em solução aquosa, tornando a solução incolor e translúcida. O último reagente do kit é o Reagente de Schiff, o qual é obtido pela adição de 0,75 g de *p*-rosanilina em 250 mL de água destilada, seguido pela adição de 1,6 g de metabissulfito de sódio e em 6,7 mL de solução de ácido sulfúrico de concentração aproximada de 295 g mL^{-1} . A mistura é tampada e deixada em repouso por 12 h a aproximadamente $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o repouso, a solução é tratada com carbono ativado, para remoção do excesso de corantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De posse dos reagentes necessários para fazer a análise, objetivou-se desenvolver uma forma prática de utilizá-los, evitando ao máximo o manuseio e exposição dos reagentes. Visou-se, também, à simplificação do uso da técnica, uma vez que a ideia do kit consiste em que este seja usado por gerentes de postos ou mesmo frentistas, ou seja, pessoas leigas acerca do conhecimento técnico de química. Para tal foi concebido o uso de dispensadores para os reagentes da análise, os quais vêm com volumes fixos para executar a análise. Em seguida foi desenvolvido um protótipo que acomodasse os dispensadores, assim como outras peças fundamentais para a aplicação da análise. Neste panorama foi visualizado e concebido o estojo do kit, o qual é adequado para acomodar os dispensadores, assim como possibilitar o espaço de seu manuseio entre as outras peças, ocupando o menor espaço possível. O princípio do estojo é sua compactação, o qual, quando aberto, pode ser comparado a um minilaboratório para aplicação da técnica de detecção de metanol. A base do kit é o estojo, separado em diversos compartimentos encaixáveis, os quais têm o intuito de acomodar os demais componentes necessários para a execução da análise de forma prática e rápida. O esquema do estojo pode ser observado na Figura 2.

Como mencionado anteriormente, para aplicação dos reagentes foi utilizado dispensadores, quatro ao todo, acoplados aos frascos de 500 mL, os quais contêm os reagentes. Cada um dos reagentes foi

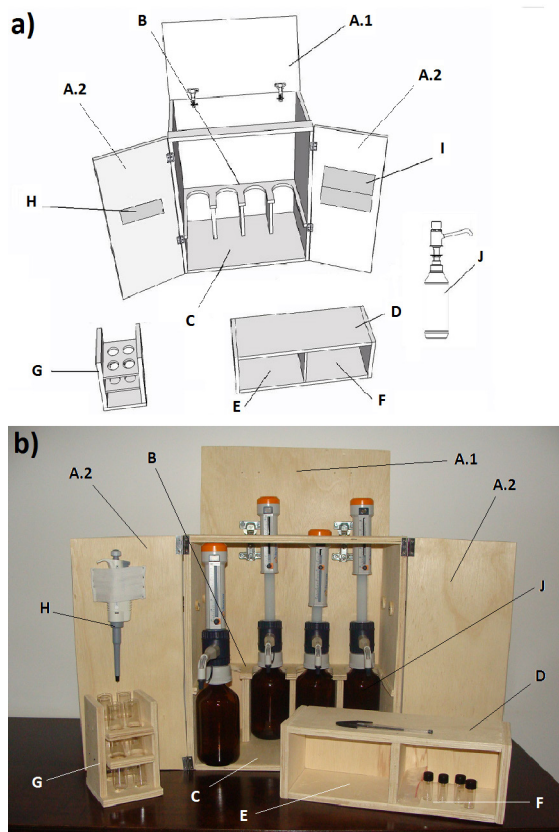


Figura 2. Exemplo da vista do kit em perspectiva frontal em: (a) representação esquemática e (b) fotografia, onde: (A) tampa(s), sendo (A.1) uma tampa rebatível disposta no lado superior ao estojo e (A.2) na lateral frontal ao mesmo; (B) o espaço para acomodar os frascos contendo as soluções para análise, os quais são acoplados a um dispensador, representado por (J); (C) representa o espaço para encaixar o elemento (D); (D) é uma gaveta removível com os compartimentos (E e F); (E) espaço para encaixar o elemento (G); (F) espaço para acomodar os frascos contendo o Reagente de Schiff estabilizado em forma líquida ou sólida da presente invenção; (G) estante para os tubos de ensaio; (H) espaço para acomodar o pipetador; (I) espaço para acomodar o(s) manual(is) do kit e as ponteiras do pipetador; e (J) um frasco acoplado com dispensador

identificado por uma cor, a qual vem estampada no frasco do reagente, assim como no dispensador. Os frascos de reagentes acoplados aos dispensadores são encaixados no estojo de forma a ficarem imóveis, facilitando o manuseio. Os reagentes utilizados nos dispensadores são a água destilada para diluição, a solução padrão para comparação, a solução oxidante (solução de permanganato de potássio) e a solução redutora (solução de ácido oxálico). Note que o Reagente de Schiff, em razão de sua estabilidade, não é ministrado por dispensadores, mas em frascos de dose única na quantidade exata para executar uma análise, garantindo sua estabilidade até a aplicação. Ainda, para realizar a análise, foi inserida uma estante com tubos de ensaios, a qual é encaixável no interior do estojo. Para recolher a amostra, foi inserida no kit uma micropipeta de volume fixo, assim como as ponteiras, as quais são consideradas como itens consumíveis. É importante salientar que todos os equipamentos são regulados no volume exato a ser utilizado visando facilitar a aplicação da técnica.

Em resumo, os componentes do kit armazenados dentro do estojo são: quatro dispensadores, quatro frascos dos reagentes e padrão, uma micropipeta, ponteiras, tubos de ensaio e os frascos contendo a dose única do Reagente de Schiff. Além disso, foi elaborado e incluído no kit um manual descrevendo de forma simples as etapas

do processo de análise, identificando cada reagente pela coloração do frasco, e informando sobre a toxicidade dos mesmos e a forma adequada de descarte dos resíduos. A estrutura do kit, já montado, pode ser observada na Figura 3.

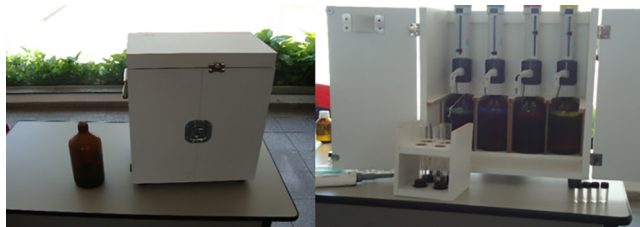


Figura 3. Imagens do kit de análise de metanol utilizado em campo, onde a esquerda a imagem do estojo fechado, à direita o estojo aberto e alguns de seus componentes

No procedimento proposto no manual, analisa-se simultaneamente uma amostra do etanol combustível e uma solução padrão de etanol contendo metanol, na concentração limite permitida em resolução da ANP, que atualmente é de 0,5% em volume. Primeiramente, a amostra a ser testada é transferida para um tubo de ensaio com a micropipeta e é adicionada nesta a solução de diluição com o dispensador e em seguida a solução padrão e dispensada em um segundo tubo. Posteriormente, adiciona-se a solução oxidante em ambos os tubos, deixando a mistura em repouso por 10 min. Na sequência, dispensa-se em ambos os tubos a solução descolorante e agita-se até a solução ficar incolor. Por último, adiciona-se em cada tubo uma dose do reagente de Schiff e se observa se ocorre formação de cor. Caso surja cor azul-violeta na amostra teste, é indicativo da presença de metanol e caso permaneça incolor, conclui-se que o etanol não está adulterado. Destaca-se que a tonalidade da cor é proporcional à concentração de metanol, conforme ilustrado na Figura 4, na qual são mostradas amostras de etanol com diferentes níveis de adulteração e tratadas conforme o procedimento descrito anteriormente. Ou seja, quanto maior a concentração de metanol, mais intensa se torna a cor da amostra, facilitando a sua diferenciação. Assim, poderá se concluir que a amostra de combustível em teste está dentro dos níveis de contaminação permitidos caso permaneça incolor ou que se perceba uma cor azul-violeta menos intensa que a apresentada pela amostra padrão que acompanha o kit, a qual possui um teor de metanol de 0,5% conforme o limite especificado pela Resolução ANP N° 40, de 25/10/2013. Deve-se salientar que, no caso do limite sofrer alteração no futuro, bastará alterar o teor de metanol na amostra que acompanha o kit. Note que para realizar as análises é imprescindível que a amostra teste e a padrão sejam tratadas com os reagentes na mesma sequência e de forma simultânea para poder comparar as cores, pois a intensidade das mesmas varia com o tempo, atingindo o seu máximo em torno de 45 min.¹³ Porém não é necessário observar a cor em sua intensidade máxima, sendo inclusive mais adequado observar nos primeiros minutos, desde que as amostras sejam tratadas simultaneamente. Enfatiza-se que o resultado obtido com o uso do kit, como exemplificado na Figura 4, é um forte indício de haver ocorrido ou não adulteração do combustível. Porém, deve-se salientar que este método é qualitativo e não é o recomendado pela ANP, sendo necessário sempre que o agente revendedor realize a análise química conforme determina a legislação vigente.

Outro aspecto desta técnica é que ela pode ser aplicada para analisar se a gasolina tipo C está adulterada ou não com metanol. Neste caso, foram testados três procedimentos possíveis. No primeiro, segue o mesmo procedimento utilizado para a análise de etanol combustível, no qual se recolhe uma alíquota da gasolina e aplica sobre esta os mesmos procedimentos da metodologia. Nesta forma de

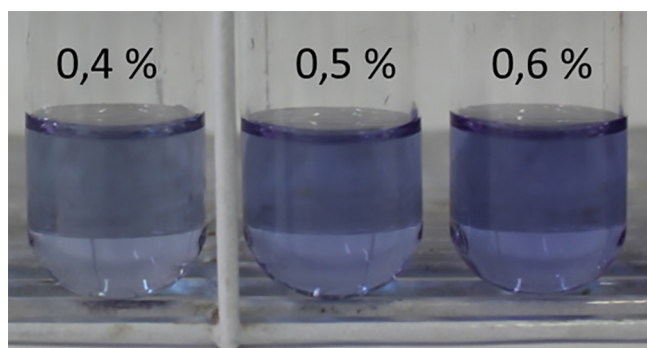


Figura 4. Cores formadas ao final da aplicação do método do kit para etanol combustível, em que da esquerda para a direita pode-se observar a cor formada pelo acréscimo da quantidade de metanol no combustível. Note que se analisada uma amostra simultaneamente com o etanol padrão do kit contaminado com 0,5% é possível identificar se a amostra possui teor de metanol inferior ou superior ao limite, mesmo para diferenças de 0,1%

análise da gasolina C observa-se que os hidrocarbonetos da gasolina, os quais ficam em uma fase distinta da fase aquosa e alcoólica, na qual ocorrem as reações químicas, não interferem no andamento da análise, portanto é possível detectar a presença de metanol no etanol anidro da gasolina mediante sua análise direta, de forma que os hidrocarbonetos presentes não geram cor após os tratamentos à qual a amostra é submetida. Entretanto como na gasolina a quantidade de álcoois corresponde a 20-25% de volume, a cor formada fica menos intensa comparada à amostra de álcool hidratado, logo, a cor formada a partir da análise direta da gasolina C fica menos intensa do que o padrão utilizado caso haja contaminação na mesma concentração. Neste caso seria necessário inserir no kit um padrão para análises de álcool combustível e um segundo padrão para análise de gasolina C.

Para não modificar a composição do kit, foi realizada uma segunda proposta para a análise de gasolina C. Baseado na não interferência, ou interferência não significativa dos hidrocarbonetos, o volume de gasolina C analisado é aumentado na análise. Considerando que a gasolina C possui 25% de volume de fase alcoólica, é adicionado quatro vezes o volume de gasolina para análise, de forma que se obtenha um volume de 100% de fase alcoólica, assemelhando-se a uma amostra 100% de álcool, em que o volume alcoólico de ambas as amostras é igual, a diferença de volume corresponde aos hidrocarbonetos os quais não participam da análise. Ensaios foram realizados utilizando este método e foi observado que mesmo em maior quantidade não há interferência significativa dos hidrocarbonetos, e a cor gerada pela amostra é equivalente a da solução padrão, quando com concentrações de metanol iguais. Desta forma, apenas aumentando o volume de gasolina a ser analisado, não é necessária nenhuma alteração no kit, nem metodológica, nem instrumental. Outro aspecto importante desta forma de análise é que ela é convenientemente ajustável à gasolina, a qual possui volume variável de álcoois em sua composição, diferença a qual pode ser corrigida na hora de selecionar o volume da gasolina C para análise.

Na terceira alternativa, pode-se aliar a técnica aqui descrita com a técnica para verificação do conteúdo de álcool etílico anidro na gasolina C (ABNT NBR 13992, Outubro de 1997.), também conhecido como “teste da proveta”. Aplicando o “teste da proveta”, separa-se da gasolina uma fração aquosa contendo o álcool, mediante um ajuste prévio no dispensador contendo a solução de diluição, a partir da fase aquosa extraída da gasolina, procede-se normalmente com a análise, obtendo-se resultados similares. Uma aplicação desta técnica em gasolina e seu resultado podem ser observados na Figura 5, em que foi aplicado o método em uma amostra obtida de gasolina tipo C isenta de metanol, e outra amostra de gasolina tipo C contaminada

com metanol. Nota-se que os corantes adicionados no álcool etílico anidro são eliminados durante o procedimento, não interferindo nos resultados finais. O kit com os mesmos materiais pode ser adaptado para esta análise, apenas alterando a quantidade adicionada de água para a diluição da amostra para posterior análise.

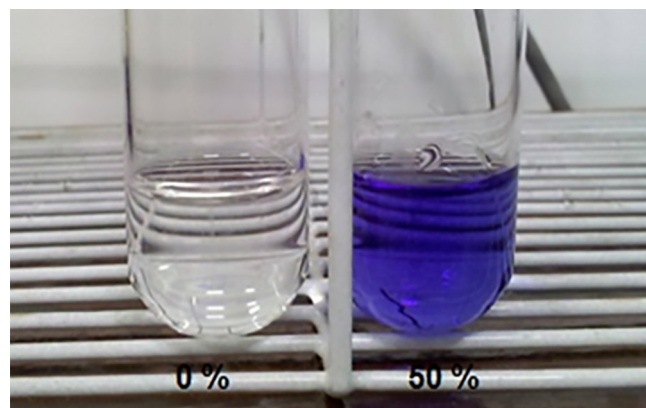


Figura 5. Aplicação do teste para identificação de metanol em álcool etílico anidro extraído de amostras de gasolina C, onde a esquerda uma amostra isenta de metanol e à direita uma amostra com 50% de metanol/etanol do total de 20% de álcool anidro adicionado à gasolina C

Então, em reunião com representantes dos agentes varejistas de combustíveis que solicitaram o desenvolvimento do teste, foi feita uma demonstração da metodologia, testando amostras coletadas nas bombas dos postos. Dentre as amostras foram identificadas com o uso do kit algumas isentas e outras adulteradas com metanol, sendo estes resultados confirmados em análises laboratoriais feitas posteriormente.

Após o sucesso da demonstração, foi decidido validar o kit em campo. Para tal, foi realizado um treinamento para um grupo de gerentes de postos (veja Figura 6), com o intuito de capacitá-los no uso do kit. O aceite do kit pelos funcionários foi satisfatório e em apenas uma hora de treinamento os gerentes de postos estavam aplicando a análise com confiança e segurança de maneira correta. Na sequência, foi enviado um protótipo do kit para ser utilizados na rede de postos, sendo, então, usado regularmente para analisar o etanol antes de liberar o seu descarregamento nos tanques de armazenagem. Durante o período de um mês todos os resultados obtidos com o uso do kit foram confrontados com análises por cromatografia gasosa, havendo sempre uma concordância dos resultados obtidos pelas duas técnicas, confirmando sua robustez e sua validade em campo.



Figura 6. Treinamento de um grupo de gerentes de postos de combustíveis em SP, para uso do kit para análise de etanol hidratado combustível

Posteriormente, a ANP foi contatada para ciência e conhecimento da metodologia desenvolvida, a qual se manifestou interessada. Assim, foram feitas demonstrações para a ANP nas quais foi aplicada a metodologia desenvolvida para amostras aleatórias de etanol e gasolina fornecidas pela agência. Na sequência, foi feita a confrontação dos resultados obtidos com o teor de contaminação das amostras, que até o momento era conhecido apenas do técnico da ANP que as

havia preparado, havendo uma concordância de todos os resultados.

O sucesso das análises fez com que a ANP considerasse uma avaliação do kit em campo. Foi então realizado um teste em campo pela ANP em conjunto do programa “De Olho no Combustível” da Petrobrás Distribuidora, o qual é um programa interno que analisa a qualidade dos combustíveis dos postos da bandeira Petrobrás. As análises de combustíveis foram realizadas em um posto local de bandeira Petrobrás, nas proximidades da UnB (veja algumas fotografias do teste na Figura 7). Foi utilizado o kit desenvolvido para verificar a presença de metanol nos seguintes combustíveis: álcool hidratado, gasolina comum e gasolina aditivada. Os ensaios foram realizados em torno de 30 min e foi verificada a ausência de cor em todas as amostras testadas, o que foi confirmado em análises laboratoriais posteriores. Deve-se destacar que para as análises de gasolina foi aplicado o método que utiliza a fase aquosa gerada no teste da proveta. A metodologia utilizada foi apreciada pelos técnicos que acompanhavam o procedimento, de modo que foi um sucesso a aplicação do kit em campo.

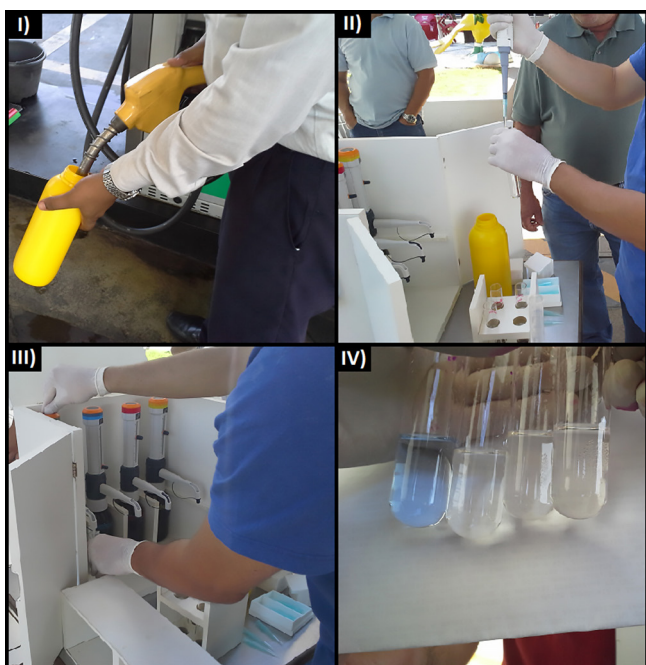


Figura 7. Validação do kit de análise em um posto de gasolina por agentes da ANP e do programa interno de acompanhamento de qualidade “De Olho no Combustível” da Petrobrás Distribuidora em que: I) coleta do combustível direto da bomba de combustível no posto; II) coleta de alíquota do combustível para análise; III) procedimento de análise da amostra de combustível utilizando o kit de análise de metanol; e IV) resultado final das análises de combustíveis no posto, em que na esquerda está o padrão utilizado contendo 0,5% de metanol e ao lado as amostras de álcool hidratado combustível, gasolina comum e gasolina aditivada, isentas de metanol

Depois de finalizado o estudo do uso do kit para análise de combustíveis, foram realizadas adaptações visando a detecção de metanol em bebidas alcoólicas e de formaldeído na atmosfera de ambientes hospitalares e em uma série de produtos nos quais sua presença é proibida pela ANVISA, como, dentre outros, de higiene, cosméticos, tinturas para cabelo, materiais de construção e aglomerados. O

desenvolvimento deste kit de análise e suas várias aplicações fez parte de uma dissertação de mestrado¹³ e resultou em um pedido de privilégio industrial depositado junto ao INPI pelo Núcleo de Propriedade Intelectual do CDT/UnB (NUPITEC/CDT/UnB).¹²

Finalmente, alunos do Laboratório de Materiais e Combustíveis resolveram ingressar no Programa de Incubação de empresas do CDT/UnB (Multincubadora CDT/UnB) para produção e comercialização do kit e de refis dos consumíveis. Finalmente, em junho de 2014 foi firmado um contrato de licenciamento da patente entre a Empresa Incubada e a Agência de Comercialização de Tecnologias do CDT/UnB (ACT/CDT/UnB), dando início à comercialização do kit.

CONCLUSÃO

A partir de uma demanda de agentes varejistas de combustíveis, foi possível desenvolver um kit de análise robusto, capaz de detectar adulteração de combustíveis com metanol. Para os empresários interessados, o uso *in situ* do kit permite evitar que ocorra o descarregamento de combustíveis adulterados nos tanques dos postos. O kit pode ser usado, também, para análises realizadas *in situ* em programas de acompanhamento de qualidade internos de distribuidoras de combustíveis ou mesmo para a fiscalização por parte de agentes da ANP, uma vez que permite selecionar as amostras que vão para análise de cromatografia, diminuindo os custos. Além disso, o kit desenvolvido pode ser adaptado e utilizado para análise de contaminação com metanol em bebidas alcoólicas e de formaldeído em uma série de produtos proibidos pela ANVISA.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos diversos órgãos que têm financiado as pesquisas em combustíveis do LMC-UnB, tais como FAPDF, CNPq, CAPES e FINEP. PAZS e GBCM agradecem ao CNPq e à CAPES pelas bolsas de pesquisa. Finalmente, os autores agradecem ao diversos programas do CDT/UnB que colaboraram com diversas ações envolvidas no desenvolvimento desta tecnologia de análise e com a sua comercialização.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.anp.gov.br>, acessado em Março 2014.
2. Barros, A. K.; Mariano, J. B.; *Reenergy FNP – Anuário de energias renováveis*, **2011**, p. 48.
3. Vale, A.; *Medicine* **2007**, *35*, 633.
4. <http://cta.ornl.gov/bedb>, acessado em Outubro 2013.
5. Bardy, C.; Riche, A.; *Compt. Rend. Acad.* **1875**, *80*, 1076.
6. Thorpe, T. E.; Holmes, J.; *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 1.
7. Manzoff, C. D.; *Z. Unters. Nahr.- Genussm. Gebrauchsgegenstaende* **1914**, *27*, 469.
8. Mannich, C.; Geilmann, W.; *Arch. Pharm.* **1916**, *254*, 50.
9. Deniges, G.; *Compt. Rend. Acad.* **1910**, *150*, 832.
10. Chapin, R. M.; *J. Ind. Eng. Chem.* **1921**, *13*, 543.
11. Robins, J. H.; Abrams, G. D.; Pincock, J. A.; *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 339.
12. Suarez, P. A. Z.; Martins, G. B. C.; *Br PI 10.2012.012197-2*, **2012**.
13. Martins, G. B. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2012.