

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PORTÁTIL PARA ANÁLISE
DE METANOL EM ETANOL E DETECÇÃO DE ALDEÍDOS VISANDO A
UTILIZAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS E OUTROS PRODUTOS COMERCIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GUILHERME BANDEIRA CANDIDO MARTINS

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Co-orientador: Prof^a. Patrícia Moreira Lima

Brasília – DF

2012

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PORTÁTIL PARA ANÁLISE
DE METANOL EM ETANOL E DETECÇÃO DE ALDEÍDOS VISANDO A
UTILIZAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS E OUTROS PRODUTOS COMERCIAIS**

*Dissertação de Mestrado, área de
concentração Físico-Química,
apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.*

GUILHERME BANDEIRA CANDIDO MARTINS

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Co-orientador: Prof^a. Patrícia Moreira Lima

Brasília - DF

2012



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Guilherme Bandeira Cândido Martins**, intitulada **Desenvolvimento de uma Metodologia Portátil para Análise de Metanol em Etanol e Detecção de Aldeídos visando a utilização em combustíveis e outros produtos comerciais**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 07 de março de 2012.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Jez Willian Braga
Membro Titular (IQ - UnB)

Dr.ª Ednéia Caliman
Membro Titular (ANP)

Brasília, 07 de março de 2012.

*Dedico este trabalho a minha mãe,
da qual seu esforço e dedicação
fez com que fosse possível chegar até aqui.*

Agradecimento

Agradeço primeiramente a minha mãe pelo apoio dado durante toda a minha vida, o que me permitiu hoje concluir meus estudos sem demais tribulações. Ao meu irmão também que de vez em quando ajuda. Agradeço também ao Colin, ao qual sua recente presença incentivou a realização de todos os meus trabalhos.

Agradeço também a Virginia, a qual me acompanhou durante esse período em que fiz o mestrado, dando suporte quando necessário. Também agradeço ao gato Izlude, o qual desde sua chegada fez com que as coisas mudassem para melhor e fez uma companhia sonolenta enquanto eu escrevia a dissertação.

Duas pessoas são importantes na minha trajetória na pós e merecem o devido agradecimento, sendo primeiramente o Vinicius, o qual me convidou a participar do grupo ao qual sempre pude contar tanto com na amizade e no trabalho e ao Paulo que além de tudo, sua competência e orientação deram motivos para levar adiante este trabalho.

Agradeço também ao Fábio, Sara, David, Karlla, Mateus, Eduardo, Miyagui, Bia, Fernando, Henrique, Arilson e outros colegas de laboratório que também participaram do período de mestrado e que sempre me ajudaram de um jeito ou de outro no laboratório, assim como os professores Patrícia, Fabrício, Alexandre e Gesley que contribuíram durante o período. Agradeço aos vários colegas de trabalho que participaram desses dois anos de mestrado.

Agradeço a tantas outras pessoas que participam ou participaram, que vão e que vem, e que de um modo ou de outro fornecem experiências as quais nos torna o que somos, de um modo ou de outro sempre fazendo parte das conquistas obtidas.

Agradeço por último ao IQ/UnB e a CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia colorimétrica quantitativa e qualitativa utilizando o reagente de Schiff para detecção de metanol em etanol, álcool etílico hidratado combustível, gasolina, cerveja e cachaça, assim como uma metodologia colorimétrica qualitativa para detecção de aldeídos, visando a detecção de formol em xampu e detergente. Com o método qualitativo para detecção de metanol e aldeídos consegue-se distinguir intervalos de concentração do analito de 0 a 100 % desde que utilizadas amostras com concentração de referência, de modo que é possível realizar uma análise semi-quantitativa. As amostras que não possuem o analito não geram cor, facilitando a detecção. As análises quantitativas possuem baixa reprodutibilidade devido a vários fatores cinéticos envolvidos na reação como a presença de duas espécies cromóforas e reações paralelas do analito. Por meio de estudos cinéticos por espectroscopia na região do visível das amostras tratadas pelo método foi identificada a presença de duas espécies cromóforas relativas aos adutos de Schiff em comprimentos de ondas distintos, sendo $\lambda_1 = 588 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 591 \text{ nm}$. Foi identificado um intervalo de estabilidade da reação de formação do aduto de 45 a 55 min. Sílica, papel, alumina e amido foram impregnados com reagente de Schiff, sendo que apenas a sílica e o papel conseguiram suportar e estabilizar o reagente e serem ativos para detecção de aldeídos. A metodologia qualitativa para ambas as análises foi adaptada na forma de um kit, para aplicação em campo.

Palavras chave: Reagente de Schiff, adulteração de combustíveis, metanol.

Abstract

In this work was developed a qualitative and quantitative colorimetric methodology using Schiff's reagent for detection of methanol contamination in ethanol, hydrated ethylic alcohol fuel, gasoline, beer and cachaça, as well as a qualitative colorimetric methodology for detection of aldehydes, aiming to detect formaldehyde, in shampoos and detergents. Using references samples, the qualitative method for detection of methanol and aldehydes can distinguish concentrations of the analyte from 0 to 100 % and can be used as a semi quantitative analysis. In the absence of the analyte in the samples it doesn't appear colors, facilitating the detection. The quantitative analysis have low reproducibility because of many kinetics factors involved in the reaction, like the presence of two chromophore species and parallel reactions of the analyte. Indeed, the kinetic studies by spectroscopy in the visible region of the samples previously treated by the analytic method identified the presence of two chromophore species relative to the formation of two Schiff adducts in different wavelengths ($\lambda_1 = 588 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 591 \text{ nm}$). It was also identified an interval of stability for the adducts from 45 to 55 min. Silica, paper, alumina and starch were impregnated with the Schiff reagent, and only silica and paper were able to support and stabilize the reagent and keep it active for detection of aldehydes. The qualitative methodology for both analyses was adapted in a portable kit, to apply in field.

Keywords: Schiff Reagent, fuel adulteration, methanol.

Sumário

Lista de acrônimos	x
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiv
Capítulo 1: Introdução e Objetivos	1
1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos gerais.....	6
1.3 – Objetivos específicos.....	6
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	7
2.1 – Álcoois e aldeídos.....	8
2.1.1 – Definição e características físico-químicas.....	8
2.1.2 – Processos de obtenção.....	10
2.2 – Detecção de metanol em etanol.....	12
2.2.1 – Histórico.....	12
2.2.2 – Mecanismo de detecção.....	15
2.3 – Propriedades óticas.....	20
2.3.1 – Fenômenos óticos.....	20
2.3.2 – Sistemas conjugados.....	22
2.3.3 – Lei de Beer.....	24
Capítulo 3: Materiais e Métodos	27
3.1 – Preparo dos reagentes e preparo das amostras.....	28

3.1.1 – Solução de permanganato de potássio.....	29
3.1.2 – Solução de ácido oxálico.....	29
3.1.3 – Reagente de Schiff.....	29
3.1.4 – Preparo das amostras.....	30
3.2 – Impregnações de materiais.....	31
3.3 – Método colorimétrico qualitativo.....	31
3.4 – UV-VIS.....	33
3.4.1 – Modo espectro.....	33
3.4.2 – Modo cinético.....	33
3.4.3 – Modo fotométrico.....	33
3.5 – IVTF.....	34
3.6 – Métodos colorimétricos quantitativos.....	34
3.6.1 – Curva analítica.....	34
3.6.2 – Método da adição de padrão.....	35
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	37
4.1 – Análises qualitativas de metanol.....	38
4.1.1 – Etanol.....	38
4.1.2 – Álcool etílico hidratado combustível.....	39
4.1.3 – Gasolina.....	40
4.1.4 – Cerveja.....	41
4.1.5 – Cachaça.....	42

4.2 – Análises qualitativas de formol.....	43
4.2.1 – Detergente.....	45
4.2.2 – Xampu.....	47
4.3 – Análises de UV-VIS.....	48
4.3.1 – Varredura.....	48
4.3.2 – Estudo cinético.....	51
4.4 – Análises de IVTF.....	53
4.5 – Análises quantitativas.....	55
4.5.1 – Curva analítica pelo método de calibração externa.....	55
4.5.2. – Método de adição de padrão.....	56
4.6 – Análises dos materiais impregnados.....	58
4.6.1 – Papel filtro.....	58
4.6.2 – Sílica gel.....	61
4.6.3 – Amido.....	62
4.6.4 – Alumina.....	63
4.7 – Kit portátil para análises.....	64
Conclusões.....	66
Perspectivas.....	68
Bibliografia.....	69

Lista de acrônimos

- AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível
- AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ATR – Refletância Total Atenuada
- CG – Cromatografia Gasosa
- CLAE– Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
- ISO –*International Organization for Standardization*
- IVTF – Infra Vermelho com Transformada de Fourier
- LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- TOM – Teoria dos Orbitais Moleculares
- UV-Vis – Ultra Violeta - Visível

Lista de figuras

Figura 1 – Perfil energético do setor de transporte rodoviário no Brasil em 2010.....	2
Figura 2 – Exemplos de álcoois. 1)metanol; 2)etanol.....	8
Figura 3 – Exemplos de aldeídos. 1)metanal; 2)etanal.....	10
Figura 4 – Esquema reacional da obtenção catalítica de metanol a partir de gás de síntese.....	11
Figura 5 – Esquema reacional da obtenção de etanol a partir da fermentação de açúcar.....	11
Figura 6 – Estrutura da <i>p</i> -rosanilina. 1) estado cristalino; 2) solução aquosa em meio ácido.....	16
Figura 7 – Estruturas do reagente de Schiff.....	17
Figura 8 – Mecanismo da reação de Schiff. 1)Reagentes de Schiff; 2)Intermediários carbinolamina; 3) Intermediários imina; 4) Intermediários aminossulfônico; 5) Aduto colorido.....	19
Figura 9 – Reação paralela de adição de sulfito em aldeídos.....	20
Figura 10 – Espectro eletromagnético.....	20
Figura 11 – Disco de cores.....	22
Figura 12 – Exemplos de sistemas conjugados: a) caroteno; b) acroleína e c) benzeno.....	23
Figura 13 – Teste de Schiff aplicado a amostras de etanol contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 minutos.....	38
Figura 14 – Teste de Schiff aplicado a amostras de etanol contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 50 minutos.....	39
Figura 15 – Teste de Schiff aplicado a amostras de álcool combustível contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 minutos.....	40

Figura 16 – Teste de Schiff aplicado a amostras de álcool combustível contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 20 minutos.....	40
Figura 17 – Teste de Schiff aplicado a amostras de gasolina contaminada com metanol nas respectivas proporções, após 10 minutos.....	41
Figura 18 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cerveja contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 minutos.	42
Figura 19 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cerveja contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 40 minutos.....	42
Figura 20 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cachaça contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 minutos.....	43
Figura 21 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cachaça contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 40 minutos.....	43
Figura 22 – Soluções aquosas contendo o Reagente de Schiff e seu precursor. a) <i>p</i> -rosanilina; b) aduto de Schiff e <i>p</i> -rosanilina; c) aduto de Schiff diluído e d) aduto de Schiff concentrado	44
Figura 23 – Teste de Schiff aplicado a amostras de detergente na proporção 1:1 contaminadas com formol nas respectivas proporções.....	46
Figura 24 – Teste de Schiff aplicado a amostras de detergente, sob adição de uma gota do reagente, contaminadas com formol nas respectivas proporções.....	47
Figura 25 – Teste de Schiff aplicado a amostras de xampu na proporção 1:1 contaminadas com formol nas respectivas proporções.....	47
Figura 26 – Teste de Schiff aplicado a amostras de xampu, sob adição de uma gota do reagente, contaminadas com formol nas respectivas proporções.....	48
Figura 27 – Espectro de varredura da <i>p</i> -rosanilina.....	49
Figura 28 – a) Espectro de varredura do aduto de Schiff e b) Espectro de varredura do aduto de Schiff ampliado.....	49

Figura 29 – Gráfico dos comprimentos de onda máximos em função do tempo obtidos no estudo de varredura do aduto de Schiff.....	51
Figura 30 – Gráfico da absorbância em função do tempo dos adutos de Schiff obtidos a partir de uma solução com concentração de metanol de 0,1 % em comprimentos de onda variados.....	52
Figura 31 – Gráfico do pH em função do tempo de uma solução com concentração de metanol de 0,1 %.	53
Figura 32 – Espectros de infravermelho do reagente de Schiff e seus derivados.....	53
Figura 33 – Curva analítica para amostras de etanol contaminadas com metanol.....	55
Figura 34 – Teste da reatividade dos papéis impregnados e armazenados a abaixo de 0°C (a , b e c) e a temperatura ambiente (d , e e f) com soluções alcoólicas contendo: a) formol 37 %; b) formol 1%; c) formol 0 %; d) formol 37 %; e) formol 1% e f) formol 0 %.....	59
Figura 35 – Papel impregnado envelhecido mediante oxidação.....	60
Figura 36 – Papéis impregnados pingados com a) etanol; b) solução alcoólica com 2 % de formol; c) solução 1:9 de metanol e etanol previamente oxidada e clareada e d) solução 1:9 de metanol e etanol previamente oxidada e clareada e solução 37 % de formol.....	60
Figura 37 – Impregnação da sílica gel com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.....	62
Figura 38 – Impregnação do amido com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.....	63
Figura 39 – Impregnação da alumina com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.....	63
Figura 40 – Protótipo do Kit para análise colorimétrica de metanol na presença de etanol e aldeídos.....	65

Lista de tabelas

Tabela 1 – Lista de substâncias sugeridas pela ANVISA para substituir o formol em produtos saneantes.....	5
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do metanol e etanol.....	9
Tabela 3 – Faixas do espectro visível.....	21
Tabela 4 – Reagentes utilizados para confecção das soluções.....	28
Tabela 5 – Produtos comerciais utilizados para análise.....	28
Tabela 6 – Quantidades utilizadas para confeccionar as soluções para análise por meio do método de adição de padrão.....	36
Tabela 7 – Dados da análise de adição de padrão para amostras de etanol/metanol.....	57
Tabela 8 – Dados da análise de adição de padrão para amostras reais contaminadas com metanol.....	57

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1.1– Introdução

A utilização de biocombustíveis para veículos de motor a combustão interna é uma tendência em expansão. No Brasil, os biocombustíveis foram inseridos por meio do programa Proálcool, em 1975, logo após a primeira crise do petróleo. Este programa visava à utilização de álcool etílico, advindo da cana de açúcar como combustível para a frota de veículos leves no Brasil. Na primeira fase do programa, o etanol foi inserido por meio de mistura com a gasolina, inicialmente na quantidade de 4,5 %, chegando na década de 1990 a 25%. A segunda fase do programa consistia no uso do etanol puro como combustível, de modo que no período entre 1983 a 1988, aproximadamente 90 % dos automóveis licenciados eram movidos a etanol.¹ Na década de 1990, novamente o preço do petróleo caiu, reduzindo o consumo do etanol como combustível, porém na década seguinte, mediante as grandes flutuações no preço do petróleo, o etanol voltou a ser utilizado, já obtendo uma quantidade significativa da matriz energética relacionada a motores de combustão interna, como pode ser visto na Figura 1. Em 2008 o consumo de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) foi equiparado com o consumo de gasolina.²

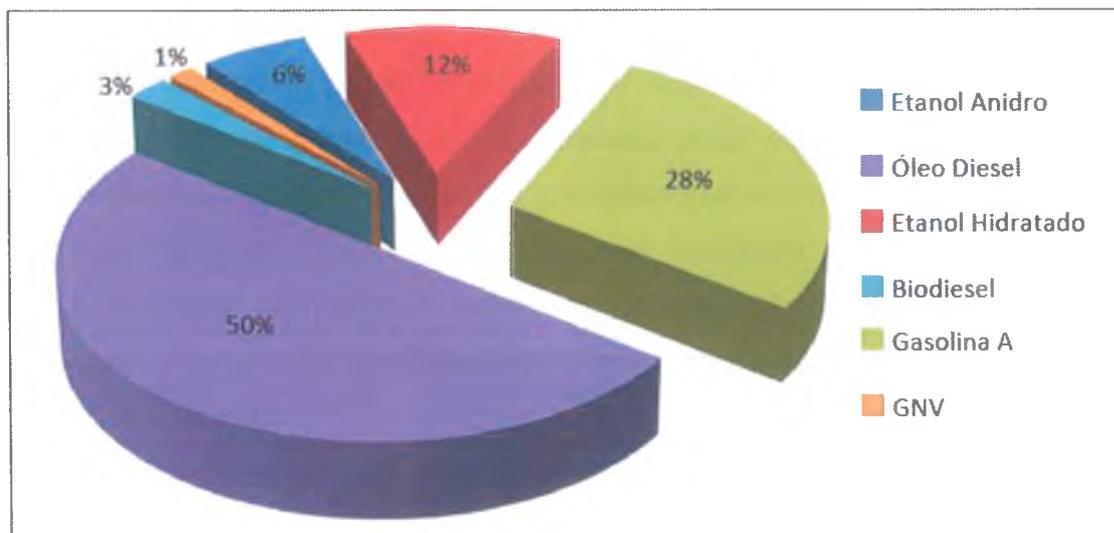


Figura 1 – Perfil energético do setor de transporte rodoviário no Brasil em 2010

(retirado da fonte)³.

Atualmente, o álcool hidratado e a gasolina são utilizados em motores a combustão interna como combustíveis líquidos. O primeiro é constituído por etanol 96 % e o segundo possui entre 20 a 25 % de etanol anidro em sua composição, dependendo da safra.

Por apresentar características físico-químicas semelhantes ao etanol, o metanol vem sendo utilizado como adulterante. De fato, tem sido verificado que o etanol é substituído de forma fraudulenta por metanol e oferecido como combustível.⁴

Esse tipo de adulteração sempre foi realizada, tendo em vista o menor preço do metanol em relação ao etanol. Muitas vezes se verifica um ajuste fraudulento do mercado às flutuações de oferta de etanol. Essas flutuações têm como causa a entressafra da cana de açúcar ou perturbações no mercado internacional de açúcar, cuja produção é feita com a mesma matéria prima. Em 2010 o preço do litro do metanol era R\$ 0,63, enquanto o preço do litro de etanol era R\$ 1,10.⁴

Porém, foi verificado que os casos de adulterações vêm crescendo desproporcionalmente a partir de 2008, quando foi implantada a obrigatoriedade do uso de B2, ou seja, a adição de 2 % de biodiesel no diesel. Para a produção do biodiesel se utiliza metanol em excesso para realizar a etapa de transesterificação. Portanto, no final da reação é obtido metanol hidratado, o qual precisa ser desidratado para voltar para a reação de transesterificação. Sendo este um processo dispendioso, os produtores de biodiesel preferem disponibilizar o metanol hidratado ao mercado a preços ainda inferiores ao metanol. Aproveitando essa oferta, pessoas de má fé oferecem o metanol hidratado residual como etanol hidratado, para ser utilizado como combustível.

O metanol não é reconhecido como combustível pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), órgão regulador dos combustíveis no Brasil. A resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011 - DOU 10 de fevereiro de 2011 – retificada DOU 14 de abril de 2011, define a quantidade limite de metanol presente em etanol, anidro ou hidratado, como sendo 1 %, e sendo a única análise regulamentada para este tipo de análise a cromatografia gasosa. Na

mesma resolução, a ANP define a quantia de álcool etílico anidro combustível (AEAC) a ser adicionada em gasolina A, gerando a gasolina C.⁵ A presença de etanol na gasolina faz com que esta esteja sujeita a adulteração com metanol. Devido à vantagem advinda da substituição do etanol por metanol em razão do preço destes no mercado, é esperado que a gasolina também seja alvo das adulterações, apesar de que ainda não foram encontrados casos oficialmente.

Uma solução encontrada por donos de postos tem sido receber o combustível e enviar uma amostra para análise de cromatografia. Usualmente esta análise é realizada em laboratórios especializados, pois necessita de equipamentos dispendiosos, instalações para gases analíticos e mão de obra especializada. Conforme informações do mercado, os postos somente recebem o laudo acerca da autenticidade do combustível o qual é emitido, no mínimo, um dia após o recebimento da carga. No entanto, mesmo aguardando o laudo, os postos comercializam o combustível, que pode estar adulterado. Assim, o posto acaba sendo prejudicado com essa prática, caso a contaminação com metanol seja confirmada, este será autuado pela ANP por vender combustível adulterado e ainda arcará com os custos da descarga do mesmo. Portanto, é necessário o desenvolvimento de um método para uma análise rápida e confiável no ato do recebimento dos combustíveis, evitando o descarregamento de combustível adulterado nos reservatórios dos postos.

A principal razão do metanol não ser normatizado pela ANP como combustível é o fato desse álcool ser muito tóxico à saúde humana, podendo acarretar vários males, como problemas no fígado e na visão, em casos mais graves pode causar até a morte. Portanto, bebidas alcoólicas contendo metanol são consideradas venenos, sendo necessária a monitoração em relação à presença de metanol nas mesmas. Foi reportado recentemente a morte de dezenas de pessoas na Índia por causa da ingestão de bebidas contendo metanol.⁶

O formol é o produto da oxidação do metanol e sempre foi utilizado em diversos produtos comerciais de higiene pessoal e limpeza com a finalidade de atuar como conservante e desinfetante. Recentemente a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proibiu a utilização deste em saneantes de

acordo com a resolução-RDC nº 35, publicada em 3 de junho de 2008.⁷ Também foi restringida sua comercialização de acordo com a resolução-RDC nº 36, publicada em 17 de junho de 2009.⁸ A ANVISA também proibiu e fez ressalvas acerca do uso de formol em tratamentos de embelezamento em vista deste apresentar diversos efeitos colaterais, como por exemplo, danos físicos e mal-estar além de ser um possível agente carcinogênico.⁹

A ANVISA, por meio da Consulta Publica nº5, publicada em 29 de janeiro de 2007,¹⁰ sugeriu uma lista com 21 substâncias e suas respectivas quantidades para substituir o formol em produtos saneantes, posteriormente sendo incrementada e aprovada pelo mesmo órgão com a resolução nº 35 de 2008.⁷ As substâncias listadas não possuem atividade do tipo conservante baseadas em grupos aldeídos e de modo geral a reatividade química das mesmas difere em relação ao formol. As substâncias sugeridas pela ANVISA estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Lista de substâncias sugeridas pela ANVISA para substituir o formol em produtos saneantes (adaptado da fonte)¹⁰.

Nº	NOME QUIMICO	CONCENTRAÇÃO MAX. PERMITIDA
01	BENZOATO DE SODIO	1,0 %
01	1,2-BENZO-ISOTIAZOLINONA	200ppm 400ppm (ceras)
03	BROMO-2 NITRO-2 PROPANODIOL – BRONOPOL	0,10%
04	CLOROTALONIL	0,05 %
05	MISTURA MIT/CMIT1:3 – CLORO METIL ISOTIAZOLINONA / METILCLORO ISOTIAZOLINONA	0,0015%
06	METIL BROMO GLUTARALNITRILIO	0,10%
07	p-CLORO m-CRESOL	0,20 %
08	2,4 DICLORO BENZIL ALCOOL	0,15%
09	ORTOFENIL FENOL	0,20 %
10	2-BENZIL 4-CLOROFENOL	0,20 %
11	1-FENOXI -2-PROPANOL	0,50 %
12	METIL ISOTIAZOLINONA	0,0015%
13	4,4-DIMETIL-1,3-OXAZOLIDINA	0,10 %
14	7-ETIL BICYCLOOXAZOLIDINE	0,30 %
15	CLOROXILENOL	0,50 %
16	PIRITIONATO DE ZINCO	0,50 %
17	COMPOSTOS DE AMONIO QUARTENARIOS	0,10 %
18	DIMETIOLBENZIAMIDA	0,10 %
19	QUARTENIUM -15 [CLORETO DE 1- (3-CLOROALIL) -3,5,7-TRIAZO-1-AZONIADAMANTANO]	0,20 %
20	2-FENOXIETANOL	1,0%
21	3,4,4' TRICLOROCARBANILIDA - TRICLOCARBAN	0,2%

Vários trabalhos na literatura reportaram a utilização do reagente de Schiff, valendo-se de diferentes metodologias, para a detecção de metanol em bebidas alcoólicas.^{11,12} Atualmente, com o avanço das técnicas espectroscópicas e de separação, utiliza-se como base para este tipo de análise técnicas como a cromatografia gasosa¹³, cromatografia líquida¹⁴ e detecção na região do infravermelho¹⁵, sendo a primeira a principal utilizada. Por contar com a precisão dos métodos espectroscópicos, métodos simples como a colorimetria, a qual é representada pelo reagente de Schiff, caiu em desuso na questão de identificar metanol em etanol, de modo que a aplicação deste atualmente vai de encontro a área biológica, como corante e marcador.¹⁶

1.2 – Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método simples, rápido e efetivo para detectar e estimar a presença de metanol em combustíveis e bebidas alcoólicas e formaldeído em produtos saneantes e de higiene pessoal, o qual possa ser utilizado em campo, usando como base uma metodologia colorimétrica que utiliza o reagente de Schiff.

1.3 – Objetivos específicos

- Realizar um estudo cinético do comportamento do aduto formado pelo reagente de Schiff com o aldeído.
- Desenvolver uma metodologia colorimétrica para análise de metanol em amostras de álcool etílico, álcool etílico hidratado combustível, gasolina comercial, cerveja e cachaça.
- Desenvolver uma metodologia colorimétrica para análise de formaldeído em xampu e detergente.
- Impregnar com o reagente de Schiff os materiais: sílica gel, papel filtro, alumina e amido e utiliza-los para detectar formol.
- Desenvolver um kit e um método para aplicação da técnica de detecção de metanol e aldeídos em campo.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 – Álcoois e aldeídos

2.1.1 – Definição e características físico-químicas

Álcool é um grupo funcional orgânico que é caracterizado pela presença de uma hidroxila em um composto orgânico (veja Figura 2). A hidroxila presente na estrutura confere um caráter polar, em contraste com o caráter apolar da cadeia carbônica associada à mesma. A polaridade da hidroxila faz com que os álcoois tenham solubilidade total ou parcial em água, a solubilidade diminui com o aumento da cadeia orgânica. Os álcoois podem ser considerados anfóteros frente à sua reatividade.



Figura 2 – Exemplos de álcoois:(1)metanol; (2)etanol.

Os álcoois em estudo neste trabalho, o metanol (CH_3OH) e o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ilustrados na Figura 2, também podem ser chamados respectivamente de álcool metílico e álcool etílico. Ambos são líquidos a temperatura ambiente, incolores, translúcidos e perfeitamente miscíveis com a água. Suas características físico-químicas são praticamente iguais, de modo que a distinção de ambos em uma mistura é impossibilitada ou de pouca precisão, se for baseada apenas em suas propriedades físico-químicas, mostradas na Tabela 2.

Ambos são inflamáveis, porém o metanol é tóxico, sua ingestão causa intoxicação e pode causar cegueira temporária ou permanente e até mesmo a morte, dependendo da dose administrada, durante o metabolismo do álcool.¹⁷ Semelhante ao etanol, a ingestão de metanol pode causar náuseas e vômitos, porém a letalidade do metanol é superior à do etanol. Qualquer substituição de

etanol por metanol, tanto em bebidas como em combustíveis para veículos com motores a combustão interna é considerado adulteração e é proibido.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do metanol e etanol.¹⁸

	Metanol	Etanol
Fórmula Molecular	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Temperatura de fusão(°C)	-98	-114
Temperatura de ebulição (°C)	64	78
Densidade (g/mL)	0,791	0,780
Índice de refração (n_D^{20})	1,328-1,330	1,360 -1363

Aldeído é um grupo funcional orgânico, o qual se caracteriza pela presença de uma carbonila terminal em uma cadeia orgânica. Aldeídos podem ser obtidos por meio da oxidação de álcoois. A carbonila presente gera carga na estrutura, conferindo polaridade à molécula, de modo que os aldeídos são solúveis em água, e, assim como os álcoois, a sua solubilidade decresce com o aumento da cadeia carbônica. O hidrogênio próximo à carbonila de um aldeído, em vista da polaridade da mesma, possui uma acidez acentuada, o que amplia sua reatividade química. A grande reatividade, e em geral volatilidade, conferem aos aldeídos a característica de serem odorificantes, geralmente presentes em frutas e perfumes.

Os aldeídos em estudo neste trabalho são o metanal (HCHO) e o etanal (CH₃CHO), ilustrados na Figura 3, são formados a partir da oxidação do metanol e do etanol, respectivamente. Também podem ser chamados de formaldeído ou formol e acetaldeído ou aldeído acético, respectivamente. O metanal é um conhecido conservante bacteriostático, muito utilizado no processo de defumação. O metanal é um gás a temperatura ambiente e é vendido comercialmente em solução aquosa de aproximadamente 37 % e estabilizado com metanol. O etanal é líquido abaixo de 20 °C, o que o torna

bastante volátil na temperatura ambiente. O etanal é bastante conhecido por ser o responsável pela ressaca após consumo excessivo de bebidas alcoólicas e é produto do metabolismo do etanol.

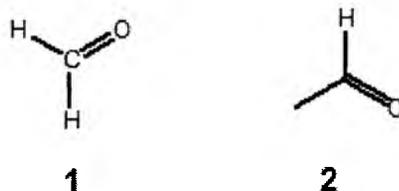


Figura 3 – Exemplos de aldeídos:(1)metanal; (2)etanal.

O metanal sempre foi utilizado como conservante, porém após a comprovação de males causados pelo mesmo, como irritação na pele, queimaduras, dificuldades respiratórias e possível efeito carcinogênico, seu uso foi restringido e até proibido em alguns casos.⁹ Portanto o uso deste como conservante em produtos comerciais é proibido.

2.1.2 – Processos de obtenção

O metanol pode ser obtido através de biomassa, por meio da destilação destrutiva da madeira, a qual é realizada a seco, sem a presença de solventes. Primeiramente a madeira é aquecida e desidratada, até alcançar uma temperatura próxima de 230 °C, próximo a essa temperatura há a formação de gases e de óleos essenciais leves, onde é formado também o metanol.

O metanol também pode ser obtido por meio de reações catalíticas, conforme mostrado na Figura 4. A utilização de gás de síntese (CO e H₂), empregando-se um catalisador heterogêneo baseado em uma mistura de óxidos a altas pressões e temperaturas gera também o metanol. Este processo vem substituindo a destilação destrutiva de madeira.¹⁹

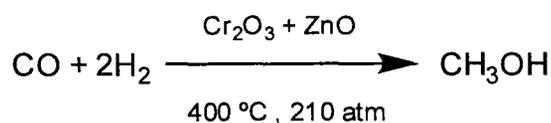


Figura 4 – Esquema reacional da obtenção catalítica de metanol a partir de gás de síntese.

O etanol é obtido principalmente a partir da fermentação de açúcares, como ilustrado na Figura 5, sendo no Brasil obtido principalmente a partir da cana-de-açúcar, ao qual se denomina etanol verde. A extração do caldo da cana-de-açúcar a partir da moagem e a posterior fermentação desse caldo, basicamente formado por açúcares, utilizando leveduras, fornece o etanol.¹⁹ Porém, durante o processo de moagem, os bagacilhos, pequenos fragmentos da cana, se misturam ao caldo, de modo que é necessário filtrar o mesmo, tendo em vista que a fermentação dos bagacilhos resulta na formação de metanol.



Figura 5 - Esquema reacional da obtenção de etanol a partir da fermentação de açúcar.

O etanol também pode ser obtido pela reação entre etileno e ácido sulfúrico. Atualmente está despontando o etanol de segunda geração, o qual também é obtido a partir de biomassa, como por exemplo, o próprio bagaço da cana-de-açúcar. Este método consiste primeiro na quebra da celulose para açúcar por meio de bactérias e, posteriormente, a fermentação do açúcar por outro grupo de bactérias.

Já o formol é obtido industrialmente a partir de três processos: (i) a desidrogenação de metanol utilizando catalisadores de prata metálica; (ii) a oxidação de metanol na presença de oxigênio sobre óxido de molibdênio-ferro; e (iii) como o subproduto da oxidação da nafta para ácido acético.²⁰ Todos os processos necessitam de altas pressões e temperaturas.

2.2 – Detecção de metanol em etanol

2.2.1 – Histórico

Determinar qualitativamente e quantitativamente metanol em etanol sempre foi um desafio e uma meta para os químicos, principalmente para aplicar este conhecimento a bebidas alcoólicas. Diversos foram os métodos desenvolvidos, assim como diversos eram os problemas encontrados, principalmente por causa da similaridade química entre o metanol e o etanol, assim como a presença de interferentes em amostras reais. Os métodos desenvolvidos sempre esbarravam em questões como seletividade e sensibilidade.

Um dos primeiros métodos a ser desenvolvido foi o método de Riche e Bardy, desenvolvido em 1875.²¹ O método consistia em transformar os álcoois em seus respectivos iodetos na presença de iodo e fósforo vermelho e posteriormente, reagir os iodetos com anilina para formar as respectivas alquilanilinas. Após um tratamento cáustico das alquilanilinas, a amostra devia ser oxidada com uma mistura de sólidos contendo nitrato de cobre. Um pedaço de tecido deveria ser imerso na solução, o qual seria colorido com o composto resultante do metanol, tendo em vista que o composto derivado do etanol não produz cor. Também é necessário para este método um padrão com quantidade conhecida de metanol para fins de comparação. Como vantagem, a cor gerada permanece estável, porém o limite de detecção da técnica é de aproximadamente 2 % de metanol em etanol. Outra desvantagem do processo é o grande número de etapas.

Posteriormente foi desenvolvido outro método mais simples e eficaz, realizado por Thorpes e Holmes, em 1904.²² Primeiramente os autores observaram que a oxidação de etanol em determinadas condições gerava ácido acético, praticamente em proporção de 1:1 com pequena diferença em razão da formação de CO₂, porém o metanol, sob as mesmas condições, não gerava o ácido fórmico, gerava apenas CO₂ e água. Seu método se baseia em tratar a mistura de álcoois com dicromato de potássio e ácido sulfúrico diluído, deixando em digestão por 18 h. Posteriormente era realizado um estudo

gravimétrico da quantidade de CO₂ formada e logo relacionada à quantidade de metanol, previamente subtraído pela quantidade formada pelo etanol mediante um branco. Devido à necessidade de subtrair a quantidade de CO₂ formada pelo etanol, amostras com quantidades inferiores a 2 % de metanol geravam grandes erros.

Outro método desenvolvido para a detecção de metanol em etanol foi o método de Manzoff, desenvolvido em 1914.²³ O método se baseia em reagir a mistura alcoólica pré-tratada com ácido fosfórico com fósforo vermelho e iodo, e posteriormente com nitrato de prata formando a partir do metanol e do etanol, respectivamente, nitrometano e nitroetano, e reagindo ambos na presença de vanilina e amônia para gerar cor. A cor advinda do nitrometano é vermelha e a cor advinda do nitroetano é amarela, sendo este o parâmetro de análise. O processo é complexo envolvendo diversas etapas de destilação.

O método de Mannich e Geilmann para detecção de metanol em etanol, realizado em 1916,²⁴ é baseado na desidrogenação catalítica para a formação de aldeídos a partir dos álcoois. O método consiste na passagem da amostra em forma de vapor a temperaturas próximas a 300 °C, em uma pedra-pomes impregnada com cobre reduzido. Posteriormente o produto condensado era submetido a um tratamento com morfina na presença de ácido sulfúrico, no qual o formaldeído gera cor violeta. Este processo além de empregar altas temperaturas e utilizar morfina, um reagente restrito, não era seletivo quanto à formação do formaldeído.

Em 1867 o químico Hugo Schiff propôs um reagente, que passou a ser conhecido pelo seu nome, que é uma solução de rosanilina e sulfito em ácido sulfúrico, a qual servia para detectar aldeídos.²⁵ A partir de então, vários métodos foram descritos utilizando o reagente de Schiff baseados na oxidação dos álcoois, porém a maioria deles geravam resultados imprecisos.

Em 1910, foi proposto um método simples e adequado para detectar metanol em etanol com uma boa precisão, atendendo todos os requisitos básicos desejados, e que se consagrou superior aos demais métodos propostos ao tema. Este método foi desenvolvido por Denigès,²⁶ usando um protocolo de oxidação que não gerava formaldeído a partir do etanol. Nessa

gravimétrico da quantidade de CO₂ formada e logo relacionada à quantidade de metanol, previamente subtraído pela quantidade formada pelo etanol mediante um branco. Devido à necessidade de subtrair a quantidade de CO₂ formada pelo etanol, amostras com quantidades inferiores a 2 % de metanol geravam grandes erros.

Outro método desenvolvido para a detecção de metanol em etanol foi o método de Manzoff, desenvolvido em 1914.²³ O método se baseia em reagir a mistura alcoólica pré-tratada com ácido fosfórico com fósforo vermelho e iodo, e posteriormente com nitrato de prata formando a partir do metanol e do etanol, respectivamente, nitrometano e nitroetano, e reagindo ambos na presença de vanilina e amônia para gerar cor. A cor advinda do nitrometano é vermelha e a cor advinda do nitroetano é amarela, sendo este o parâmetro de análise. O processo é complexo envolvendo diversas etapas de destilação.

O método de Mannich e Geilmann para detecção de metanol em etanol, realizado em 1916,²⁴ é baseado na desidrogenação catalítica para a formação de aldeídos a partir dos álcoois. O método consiste na passagem da amostra em forma de vapor a temperaturas próximas a 300 °C, em uma pedra-pomes impregnada com cobre reduzido. Posteriormente o produto condensado era submetido a um tratamento com morfina na presença de ácido sulfúrico, no qual o formaldeído gera cor violeta. Este processo além de empregar altas temperaturas e utilizar morfina, um reagente restrito, não era seletivo quanto à formação do formaldeído.

Em 1867 o químico Hugo Schiff propôs um reagente, que passou a ser conhecido pelo seu nome, que é uma solução de rosanilina e sulfito em ácido sulfúrico, a qual servia para detectar aldeídos.²⁵ A partir de então, vários métodos foram descritos utilizando o reagente de Schiff baseados na oxidação dos álcoois, porém a maioria deles geravam resultados imprecisos.

Em 1910, foi proposto um método simples e adequado para detectar metanol em etanol com uma boa precisão, atendendo todos os requisitos básicos desejados, e que se consagrou superior aos demais métodos propostos ao tema. Este método foi desenvolvido por Denigès,²⁶ usando um protocolo de oxidação que não gerava formaldeído a partir do etanol. Nessa

metodologia o etanol era oxidado apenas para acetaldeído, o qual não gerava cor na presença do reagente de Schiff em função da alta acidez do meio. Seu método foi melhorado por Chapin em 1921,²⁷ o qual a partir de então virou referência quanto à metodologia qualitativa e quantitativa para detecção de metanol em etanol.

Na metodologia descrita por Chapin,²⁷ a amostra contendo os álcoois passava por três etapas: oxidação, descoloração e o teste colorimétrico. Na primeira etapa, era adicionado ácido fosfórico e permanganato de potássio à amostra para oxidação dos álcoois, tendo em vista que esse par de reagentes fornecia os melhores resultados para oxidação. Como essa oxidação resultava numa coloração marrom escura e turva, devido à presença de óxidos insolúveis de manganês, numa segunda etapa se adicionava ácido oxálico para descolorir a solução, resultando num produto límpido e incolor. Em seguida se adicionava ácido sulfúrico e o reagente de Schiff. Então, quando na presença de formaldeído, a solução obtinha um tom púrpuro, na presença de apenas acetaldeído, a solução mantinha-se incolor.

Posteriormente Georgia e Morales afirmaram que a metodologia de Chapin era a melhor para detectar metanol na presença de etanol e aplicaram a metodologia para diversas bebidas alcoólicas, inclusive listando alguns interferentes.¹¹ Diversos trabalhos já foram publicados utilizando o método colorimétrico com o reagente de Schiff para análise de diversos tipos de bebidas alcoólicas.^{28, 29, 30} Para indicar a consolidação do método, foi publicada uma norma europeia para a determinação de metanol em etanol de uso industrial utilizando basicamente o método descrito por Chapin, simplificando a metodologia.³¹

O reagente de Schiff, além de ser utilizado para a detecção de metanol, também é empregado para diversas outras funcionalidades, como por exemplo, detectar aldeídos seletivamente,³² indicador ácido-base,³³ estimativa de acetato de amônio³⁴ e como corante em histoquímica.¹⁶ Atualmente a aplicação do reagente de Schiff é direcionada principalmente para a histoquímica. Há casos em que foi desenvolvido produtos para detecção de aldeídos, valendo-se da impregnação de materiais sólidos com o reagente de Schiff. Foram reportados

recentemente dois casos em que foi realizada a impregnação de vidros com o reagente de Schiff para detecção de formaldeído no ar.^{35,36}

Com o avanço das técnicas espectroscópicas e cromatográficas, métodos colorimétricos de bancada para a análise de metanol em etanol perderam importância devido à maior precisão alcançada pelos instrumentos. Estudos mais recentes acerca da determinação de metanol em etanol são realizados utilizando técnicas espectroscópicas como infravermelho com transformada de Fourier (IVTF),¹⁵ cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)¹⁴ e a principal técnica utilizada, a cromatografia gasosa (CG).¹³

A utilização de IVTF na faixa do infravermelho médio e infravermelho próximo para determinar as quantidades de água, etanol e metanol em amostras de álcool etílico hidratado combustível utilizando o modelo de mínimos quadrados parciais foi reportada, com o intuito de determinar a adulteração de álcool combustível com metanol.¹⁵ Outro trabalho utiliza métodos de CLAE para identificar traços de metanol em sistemas água/etanol, aplicando a metodologia para amostras de licores.¹⁴

A CG atualmente é a técnica mais utilizada para esse tipo de análise, sendo a única recomendada por normas brasileiras de controle de qualidade de combustíveis.^{5,37} A CG também é utilizada para determinar e até quantificar a presença de metanol em bebidas alcoólicas,^{38,39} de modo que corrobora o fato de cair em desuso técnicas de bancada para esse tipo de análise, as quais são menos precisas e suscetíveis a interferentes. Todavia a praticidade, custo e o tempo de análise das técnicas de cromatografia deixam a desejar quando comparadas a simples testes, quando o intuito é apenas verificar a presença de metanol na amostra de forma qualitativa.

2.2.2 – Mecanismo de detecção

O precursor do reagente de Schiff é um corante, pertencente à classe das fucsinas básicas, as quais são misturas de triarilmetanos. Entre eles o mais utilizado para estudos teóricos é a *p*-rosanilina. A *p*-rosanilina hidrocloreídrica em seu estado sólido é um pó cristalino de coloração verde-escura. Quando

dissolvida em meio aquoso, a solução apresenta uma cor avermelhada intensa quando concentrada e um tom levemente rosáceo quando diluída. Dissolvida em meio aquoso e ácido,³⁶ a *p*-rosanilina gera um carbocátion terciário central estabilizado pelo cloreto presente em sua formulação, como ilustrado na Figura 6, o que faz com que se conjuge os sistemas aromáticos ligados a ele gerando absorção no visível em torno de 539 nm e assim fornecendo o tom vermelho à solução.

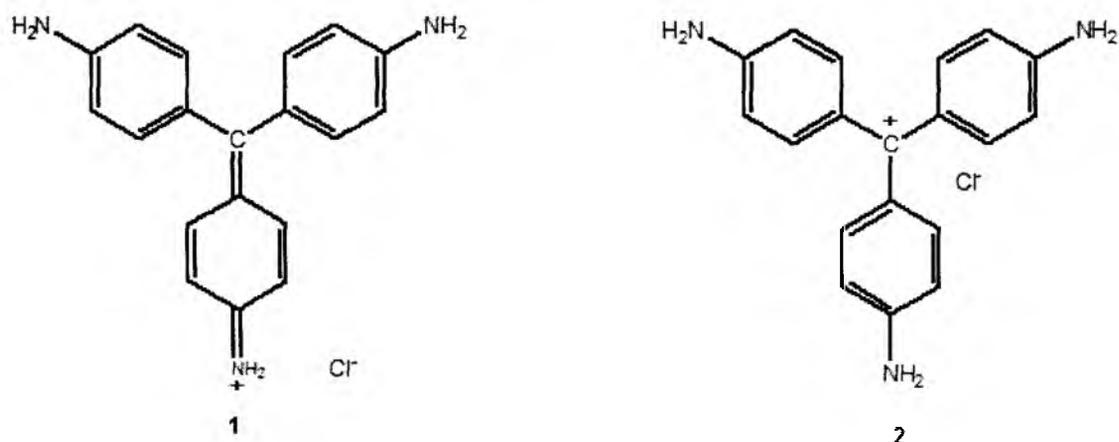


Figura 6 – Estrutura da *p*-rosanilina. 1) estado cristalino; 2) solução aquosa em meio ácido.

Para a formação do reagente de Schiff a partir da *p*-rosanilina, a mesma reage com sulfito em meio ácido. Os prótons são capturados pelos grupos amina e o sulfito se liga ao carbono central, como ilustrado na Figura 7. A ligação efetiva do carbocátion central com o sulfito desconjuga o sistema, de modo que o reagente não absorve mais no visível, ficando incolor. A Figura 7 ilustra também a formação de duas configurações do reagente, das quais a estrutura **a** possui apenas um grupo amina protonado, enquanto a estrutura **b** apresenta dois grupos amina protonados. É formado um equilíbrio que depende fortemente da acidez de meio.

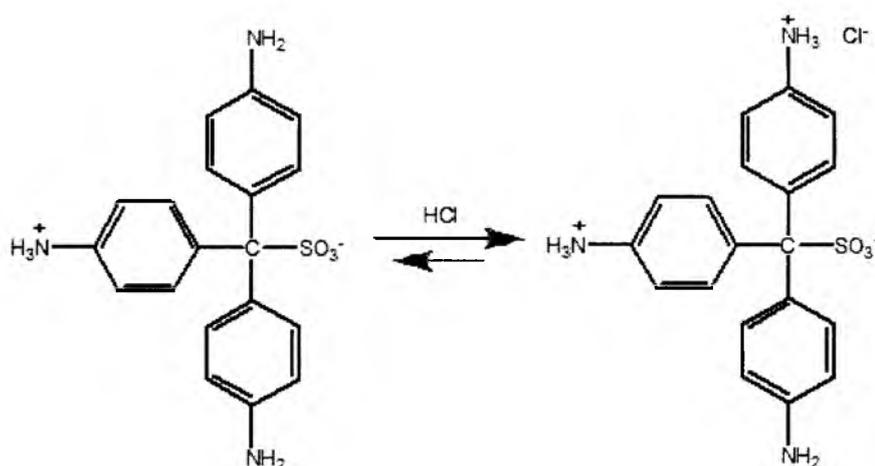


Figura 7 – Estruturas do reagente de Schiff.

O mecanismo para a formação dos adutos coloridos foi bem descrito e caracterizado por Robins et. al.⁴⁰ Os grupos amina do reagente de Schiff não protonados reagem com um aldeído presente formando um intermediário carbinolamina, este mediante desidratação forma um intermediário imina. O ácido sulfônico presente no meio aquoso ataca a imina formando um grupo ácido aminosulfônico. A retirada de sulfito do meio aquoso, para formação do intermediário aminosulfônico gera um deslocamento no equilíbrio químico da solução, de modo que o grupo sulfito ligado ao carbono central do reagente se desloca voltando para a solução. Essa saída reforma o carbocátion central reconjugando o sistema, fazendo o mesmo absorver no visível, porém, devido à presença dos grupos aminosulfônicos, o comprimento de onda em que é absorvido se desloca para aproximadamente 588 nm, gerando uma nova cor para a solução, de tom púrpuro, a qual indica a presença de aldeídos. O fato de haver duas espécies cromóforas já foi previsto anteriormente, em que o autor afirmava que a concentrações baixas de aldeído era formado um cromóforo em proporção 1:1 com o reagente, e em excesso do aldeído era formado outro cromóforo em proporção 2:1 com o reagente de Schiff.⁴¹

O mecanismo para gerar o aduto colorido é bem complexo, com vários fatores que influenciam, conforme ilustrado na Figura 7. Como visto na Figura 8, são duas as configurações possíveis para o reagente, com uma ou duas aminas não protonadas. No entanto, ocorre um equilíbrio químico entre os dois

produtos finais. Deve-se destacar que ambos formam adutos coloridos, mas, devido às suas diferenças estruturais, cada um absorve em comprimentos de onda diferentes, gerando uma faixa de absorção em torno de 588 a 591nm. O excesso de ácido na amostra prejudica a formação do aduto, de modo que se os três grupos aminas presentes na estrutura fossem protonados, não seria possível a formação do intermediário carbinolamina. A falta e o excesso de sulfito em solução também interferem na formação do aduto, de modo que o excesso de sulfito em solução não gera o deslocamento do sulfito ligado ao carbono central do reagente após a formação dos grupos aminossulfônicos, a falta de sulfito não forma os grupos aminossulfônicos. Em ambos os casos não ocorre reconjugação do sistema para formar cor.

A cor formada pelo aduto, com o tempo desaparece, o que é explicado pelas reações paralelas de adição de sulfito nos aldeídos presentes em solução. Robins também observou a adição do sulfito no acetaldeído durante a formação do aduto de Schiff, conforme reação mostrada na Figura 9, produto o qual foi replicado pela mistura de bissulfito e acetaldeído. Ele também observa que a formação do produto de adição entre aldeídos e sulfitos é termodinamicamente favorecida em comparação com a formação do intermediário instável carbinolamina, de modo que a constante de equilíbrio da primeira reação é superior na ordem de 10^6 vezes em comparação com a segunda. Porém, foi concluído que a formação do aduto de Schiff é o produto cinético, sendo favorecido pela concentração inicial de aminas presentes, e o produto de adição entre o aldeído e o sulfito é o produto termodinâmico da reação.⁴⁰

O sistema reacional não se estabiliza devido à perda constante do aldeído, geralmente volátil, e à perda de SO_2 , de modo que a temperatura influencia muito no sistema. Devido à perda de SO_2 , para manter a sua atividade, o reagente de Schiff deve ser mantido resfriado, em recipiente fechado sem espaço vacante, e de preferência sem contato com a luz. Os diversos equilíbrios químicos, assim como reações paralelas também interferem bastante, principalmente se for requerida uma análise quantitativa, pois apenas uma faixa de tempo é considerada estável, porém não em equilíbrio químico propriamente dito.

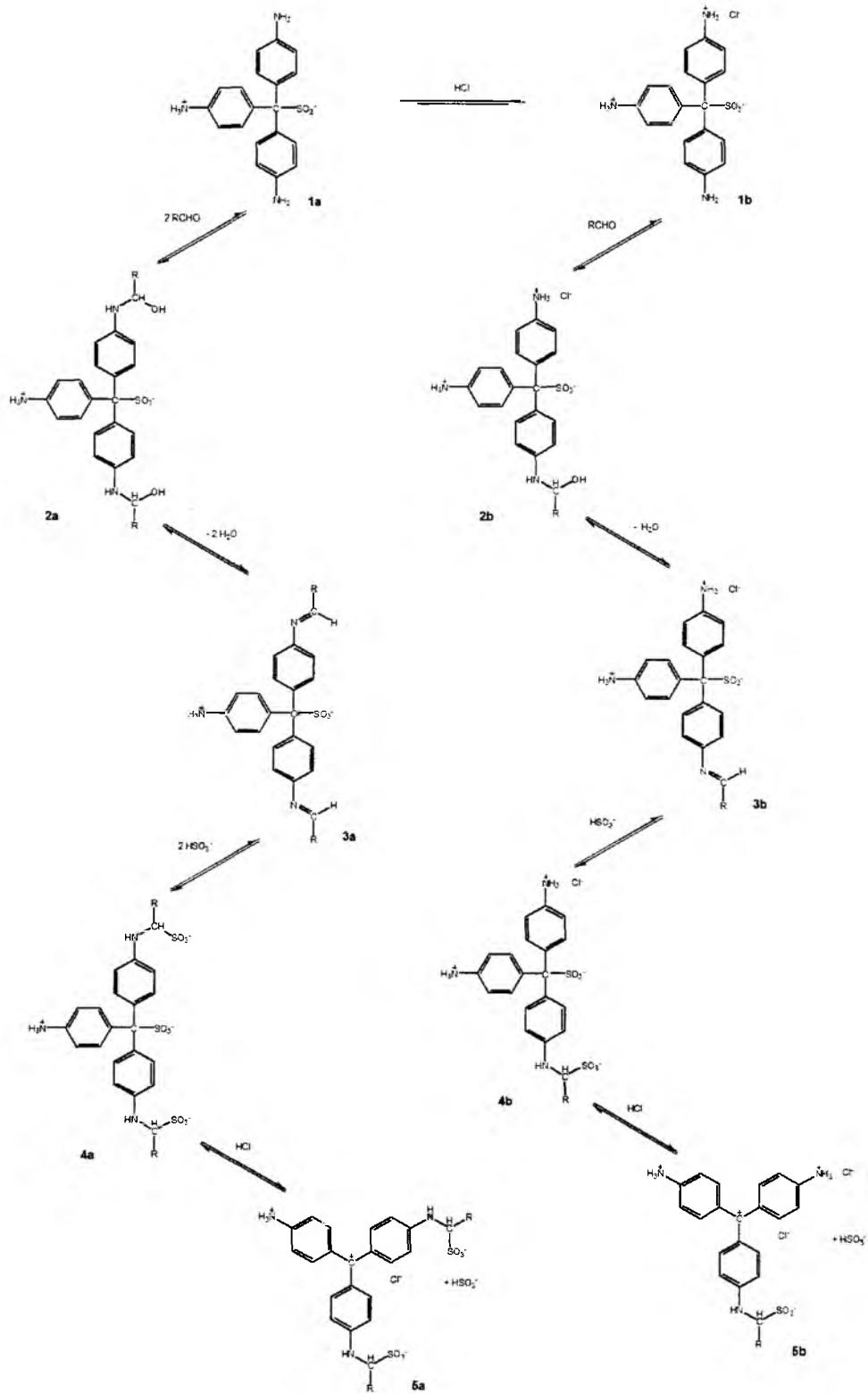


Figura 8 – Mecanismo da reação de Schiff:(1)Reagentes de Schiff; (2)Intermediários carbinolamina; (3) Intermediários imina;(4) Intermediários aminosulfônico; (5) Aduto colorido (modificado da fonte)⁴⁰.

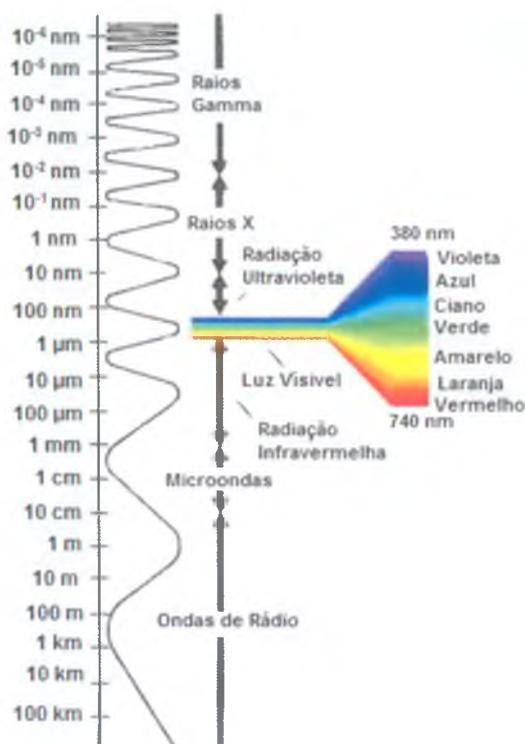


Figura 9 – Reação paralela de adição de sulfito em aldeídos.

2.3 – Propriedades óticas

2.3.1 – Fenômenos óticos

A aparição de cores em compostos orgânicos é devido aos fenômenos de absorção e reflexão quando a luz incide nas moléculas. A luz é uma mistura de ondas eletromagnéticas, de várias frequências, que abrange, por exemplo, todo o espectro visível.⁴² O espectro visível é uma parte do espectro eletromagnético o qual seus comprimentos de onda, nossos olhos identificam como as cores, de modo que a luz pode ser simplificada como a mistura de todas as cores.

Figura 10 – Espectro eletromagnético (adaptado da fonte)⁴³

Sendo a luz uma mistura de ondas eletromagnéticas, ela possui necessariamente duas características que a descreve: a frequência e o comprimento de onda. Sabe-se que a energia de uma onda eletromagnética é igual ao produto de sua frequência pela constante de Planck e que sua frequência se relaciona com seu comprimento de onda, de modo que essas grandezas são inversamente proporcionais.⁴² O espectro visível encontra-se entre o infravermelho e o ultravioleta e pode ser dividido em várias faixas, respectivas a sua cor correspondente. O espectro visível inicia no vermelho, com comprimento de onda em torno de 740 nm, sendo a faixa de menor energia, e termina no violeta, com o comprimento de onda em torno de 380 nm, sendo a faixa de maior energia. As faixas associadas ao comprimento de onda podem ser analisadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Faixas do espectro visível (modificado da fonte)⁴⁴.

Cor	Comprimento de onda (nm)	Frequência (THz)
Vermelho	625 – 740	480 - 405
Laranja	590 – 625	510 – 480
Amarelo	565 – 590	530 – 510
Verde	500 – 565	600 – 530
Ciano	485 – 500	620 – 600
Azul	440 – 485	680 – 620
Violeta	380 – 440	790 – 680

A cor em compostos orgânicos pode ser observada quando uma substância absorve um determinado comprimento de onda na faixa do visível. Quando essa frequência é subtraída da luz, por meio da absorção, o resto da luz é refletido, e a cor que se observa é a complementar.⁴⁵ O disco de cores, exibido na Figura 11, ilustra como ocorrem as cores complementares. Quando um comprimento de onda de uma determinada cor é absorvido, o comprimento de onda percebido é relativo à cor diametralmente oposta no disco de cores. Portanto se uma substância absorve no vermelho, a cor observada será a verde, e vice-versa.



Figura 11 – Disco de cores (modificado da fonte)⁴⁶.

2.3.2 – Sistemas conjugados

Para entender como um composto orgânico absorve energia e conseqüentemente gera cor, é necessário entender os conceitos de deslocalização e conjugação. Quando formada uma ligação π , de acordo com a teoria dos orbitais moleculares (TOM), dois orbitais p formam um só orbital molecular ligante π e outro orbital molecular antiligante π^* . Sabe-se também que o orbital π é o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), portanto os elétrons desses orbitais são os mais disponíveis na molécula.⁴⁷ A medida que se adiciona orbitais π conjugados na molécula, os orbitais π moleculares adquirem a mesma energia. Nesse ponto os elétrons dos orbitais π se encontram livres para se movimentar no sistema π conjugado, de modo que não é possível afirmar que os elétrons estejam fixos em uma ligação, nesse caso os elétrons estão deslocalizados.

Para haver conjugação de um sistema π , é necessário simplesmente que haja uma distância de uma ligação simples entre duas duplas ligações. Não há limite para duplas conjugadas. O caroteno, por exemplo, possui um

sistema com onze duplas ligações conjugadas. As duplas ligações não necessariamente precisam conter átomos de carbono, podendo conter heteroátomos, como por exemplo, a conjugação da C=C com a C=O na acroleína. Carbocátions possuem configuração do tipo sp^2 , portanto seu orbital p vazio também se encontra vertical ao plano, assim como os orbitais π , e participam de sistemas conjugados deslocalizando os elétrons do sistema. Íons metálicos com orbitais ou elétrons livres também podem participar da conjugação e deslocalização em uma molécula orgânica. Alguns exemplos de sistemas conjugados podem ser vistos na Figura 12.

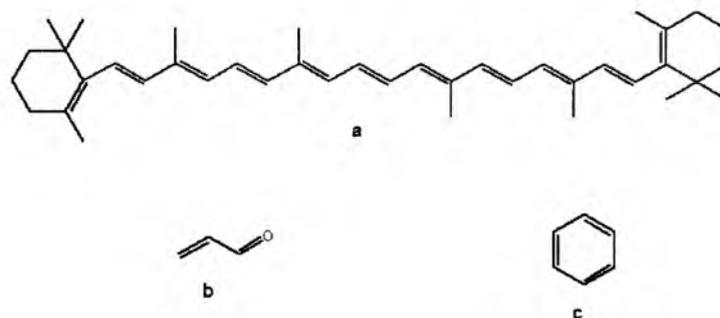


Figura 12 – Exemplos de sistemas conjugados: a) caroteno; b) acroleína e c) benzeno.

Quando a luz incide na molécula é possível que haja duas transições eletrônicas, a promoção de elétrons do orbital ligante (HOMO) para orbitais antiligantes (LUMO), as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e dos elétrons não ligantes para os orbitais antiligantes, as transições $n \rightarrow \pi^*$. Quanto maior o numero de duplas conjugadas em um sistema, menor será a diferença de energia entre os orbitais ligantes e anti-ligantes, portanto quanto maior o sistema conjugado, menor será a energia necessária para excitá-lo. Em resumo, quando ocorre a absorção de fótons, ocorrem transições HOMO-LUMO e quanto maior o número de conjugações no sistema, menor é a diferença de energia de transição dos orbitais HOMO-LUMO.^{48,49}

Sabendo que a energia de uma onda eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, quanto mais conjugado for um

sistema, menor será a energia necessária para excitá-lo, portanto ele absorverá em comprimentos de onda maiores. Em termos práticos sistemas contendo várias duplas conjugadas tendem a absorver próximo ao vermelho, enquanto os com poucas duplas conjugadas tendem a absorver na região do violeta e ultravioleta.

Nas moléculas, os grupos que possuem sistemas conjugados capazes de absorver energia na faixa do visível são denominados cromóforo. Grupos presentes na molécula que alteram o comprimento de onda absorvido pelo grupo cromóforo são denominados auxocromos. Os grupos auxocromos podem influenciar o grupo cromóforo de várias maneiras, deslocando o comprimento de onda absorvido, para um valor maior (deslocamento batocrômico) ou para um valor menor (deslocamento hipsocrômico) ou alterando a intensidade de absorção dos comprimentos de onda, de modo a aumentá-la (efeito hiperacrômico) ou diminuí-la (efeito hipocrômico).⁵⁰

2.3.3 – Lei de Beer

A lei de Beer é um conceito importantíssimo para análises quantitativas espectrofotométricas. Ela diz que para uma radiação monocromática emitida em uma amostra, sua absorbância é diretamente proporcional ao caminho percorrido pela amostra e à concentração da espécie absorvente na amostra. Mantendo fixo o caminho percorrido pela radiação, também chamado de caminho ótico, pode-se estabelecer uma relação linear entre a concentração da espécie absorvente e a absorbância. A equação da lei de Beer está expressa na Equação 1.⁵¹

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

De acordo com a equação 1, “ ϵ ” é absortividade a molar, que é uma constante de proporcionalidade que depende da amostra, sendo expressa por $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ e é relativa à natureza da amostra; “ b ” é o caminho ótico percorrido

pela radiação na amostra expresso por cm; e “c” é a concentração da espécie absorvente expresso por mol.L⁻¹ e “A” que representa a absorvância, uma grandeza adimensional a qual pode ser substituída pela transmitância, a qual é expressa em %, como pode ser visto na Equação 2. A relação entre a absorvância e a transmitância está representada na Equação 3.^{42,51}

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (3)$$

A transmitância “T” é expressa na equação 2 como a divisão entre o valor de incidência da radiação após passar pela amostra “P” pelo valor de incidência da radiação antes de passar pela amostra “P₀”. A absorvância pode ser obtida por meio de uma função cologarítmica da transmitância, como explicito na equação 3.^{42,51}

A lei de Beer também pode ser aplicada a misturas, ou seja, quando há mais de uma espécie absorvente na amostra. Nesse caso a absorvância total é o somatório das absorvâncias das espécies absorventes presentes na amostra, como ilustrado na Equação 4.⁵¹

$$A_{total} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (4)$$

A lei de Beer possui certas limitações, as quais interferem diretamente na linearidade fornecida pela relação para quantificação de uma amostra. Há três tipos de desvios possíveis, os desvios instrumentais, inerente a qualquer técnica espectroscópica, os desvios reais e os desvios químicos. Os desvios reais são relativos à concentração da amostra. Para se utilizar a lei de Beer, é necessário trabalhar em uma concentração inferior a 0,01 mol.L⁻¹ do analito. Concentrações superiores geram interações entre as moléculas que acabam por alterar a capacidade do analito de absorver um certo comprimento de onda, gerando um erro na análise. Qualquer outra substância em grande

concentração atrapalha a análise, principalmente eletrólitos. Desvios químicos ocorrem quando o analito está reagindo ou simplesmente não está em equilíbrio químico, de modo que a leitura da absorbância não fornece um valor real. Outros erros associados são a presença de luz espúria, que é a luz do meio, e a utilização de mais de uma cubeta para uma mesma análise.⁵¹

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 – Preparo dos reagentes e preparo das amostras

Os reagentes utilizados para a confecção das soluções estão listados na Tabela 4, e foram utilizados como recebidos.

Tabela 4 – Reagentes utilizados para confecção das soluções.

Reagentes	Fornecedor
Permanganato de potássio P.A.	Synth
Ácido oxálico P.A.	Synth
Metabissulfito de sódio P.A.	Synth
Pararosanilina cloridrato	Vetec
Ácido sulfúrico P.A.	Ecibra
Ácido fosfórico 85 % P.A.	Ecibra
Carvão granular	BDH
Metanol P.A.	Cromoline
Etanol P.A.	Araguaya
Formaldeído 37 %	Merck

Para a análise de metanol e formol, foram utilizados os produtos comerciais citados na Tabela 5. Os combustíveis analisados (gasolina e álcool hidratado) foram obtidos em um posto de combustível da região.

Tabela 5 – Produtos comerciais utilizados para análise.

Produtos	Marca
Cerveja	Nova Schin
Cachaça	Caninha da Roça
Detergente	Ypê
Xampu	Aquamarine

Para a confecção das soluções utilizadas no estudo, tomou-se por referência os procedimentos descritos pela norma ISO 1388/8 – 1981 (E).³¹

3.1.1 – Solução de permanganato de potássio

A solução utilizada foi de permanganato de potássio 30 g.L^{-1} em ácido fosfórico. Dissolveu-se 3 g de permanganato de potássio em uma pequena quantidade de água destilada. Agitou-se mecanicamente para dissolver o permanganato de potássio. Adicionou-se 15,5 mL de solução de ácido ortofosfórico de densidade aproximada de $1,69 \text{ g.mL}^{-1}$ sob agitação. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, e completou-se o volume com água destilada e agitou-se para homogeneizar.

3.1.2 – Solução de ácido oxálico

A solução utilizada foi de ácido oxálico 50 g.L^{-1} em ácido sulfúrico. Preparou-se uma solução de ácido sulfúrico P.A. e água utilizando 50 mL de cada. Adicionou-se lentamente o ácido sobre a água destilada agitando manualmente sob um banho resfriado para evitar um aumento brusco de temperatura. Adicionou-se 5 g de ácido oxálico à solução de ácido sulfúrico e agitou-se para homogeneizar.

3.1.3 – Reagente de Schiff

Adicionou-se 0,75 g de *p*-rosanilina a 250 mL de água destilada e agitou-se para dissolver. Em seguida, adicionou-se 1,6 g de metabissulfito de sódio, e agitou-se novamente até a dissolução do mesmo. Após a adição dos reagentes deixou-se a solução em repouso por 10 min e em seguida adicionou-se 6,7 mL de solução de ácido sulfúrico de concentração aproximada de 295 g.mL^{-1} . A solução foi homogeneizada, tampada e deixada em repouso por 12 h a aproximadamente $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o repouso, a solução foi tratada com carbono ativado, de modo a suspender este sob agitação no reagente de Schiff e, posteriormente, a mistura foi filtrada sob pressão reduzida. Esse procedimento foi repetido até que a solução ficasse incolor e translúcida. A solução foi e deve ser armazenada de preferência em frasco âmbar, sem volume vacante no frasco e de preferência refrigerada.

3.1.4 – Preparo das amostras

Para o estudo foram utilizadas amostras comerciais dos seguintes produtos, cerveja, cachaça, gasolina, álcool hidratado combustível, xampu e detergente, sendo as mesmas amostras utilizadas durante todo o trabalho. Nenhuma das amostras apresentou contaminação inicial com metanol ou formol.

As amostras analisadas foram previamente contaminadas com metanol ou formol, em quantidades definidas para criar os padrões de referência, exceto as amostras utilizadas como branco. Primeiramente, misturou-se metanol P.A. ou solução aquosa de formaldeído 37 % com a amostra desejada em volumes determinados para gerar os padrões. Posteriormente coletou-se 5 mL da amostra pura e transferiu-se esse volume para um balão volumétrico de 100 mL, completando-o com água destilada e agitando para homogeneizar a amostra, gerando o branco da amostra. Realizou-se o mesmo procedimento com as amostras previamente contaminadas para gerar os padrões.

As amostras utilizadas para análise de metanol tiveram sua concentração ajustada para 5 % do volume total, valendo-se de diluição com água destilada, para que a concentração de álcoois presentes na amostra nunca excedesse os 5 %, tendo em vista que concentrações superiores de álcool geram desvios nos resultados.²⁷

As amostras de cerveja foram previamente degaseificadas. A degaseificação foi realizada da seguinte maneira: colocou-se a cerveja em um béquer de 1 L, sob agitação magnética e temperatura próxima a 30 °C até não haver mais liberação de gases.

As amostras de gasolina tiveram sua fase alcoólica previamente extraída com água, para a análise dos álcoois presentes sem a presença de demais interferentes. Foi realizada uma extração simples com água destilada utilizando um funil de separação. Considerando a quantidade de água utilizada para extração já como água de diluição, o volume extraído de álcool da gasolina foi ajustado por diluição com água destilada para 5 % do volume total. Após a extração da fase alcoólica da gasolina, foi adicionado um volume igual de

metanol corresponde ao volume da parte extraída de álcool da gasolina e o volume total de álcool presente em amostra foi diluído para 5 % com água destilada.

3.2 – Impregnação de materiais

O reagente de Schiff foi utilizado para impregnar materiais sólidos a fim de manter sua atividade, visando estabilizar o reagente e diversificar o modo de sua aplicação. Diversos materiais sólidos foram testados, entre eles papel filtro, sílica gel, amido e alumina. Para todos os sólidos foi empregado dois métodos para impregnação.

O primeiro método de impregnação é o método de imersão. Neste método o sólido foi totalmente imergido pelo reagente de Schiff. Posteriormente o sólido foi deixado ao ar para secar.

O segundo método de impregnação é o método de adição. Neste método foi pingado o reagente de Schiff sobre a amostra até sua absorção total pelo sólido.

3.3 – Método colorimétrico qualitativo

O procedimento básico a ser seguido para a detecção de metanol foi dividido em três etapas: oxidação dos álcoois, descoloração da solução e detecção do formaldeído.

Primeiramente adicionou-se na amostra previamente manipulada a solução ácida de permanganato de potássio para oxidação dos álcoois em seus respectivos aldeídos. Durante a reação de oxidação ocorre a redução do permanganato para óxido de manganês (MnO_2), o qual é um sólido marrom que fica suspenso na solução.

Posteriormente, na amostra já oxidada foi adicionada a solução de ácido oxálico para descolorir. Em meio ácido o óxido de manganês se transforma no

íon Mn^{2+} , o qual é solúvel e incolor em solução aquosa. Nesta etapa também se elimina o excesso de permanganato em solução pela redução deste com o ácido oxálico.

Por último foi adicionado à amostra o reagente de Schiff para a identificação do formaldeído presente em solução. A quantidade de ácido na amostra adicionada por meio das etapas anteriores e contida no próprio reagente de Schiff impede a reação entre o reagente e o acetaldeído presente na solução.

Para a análise colorimétrica qualitativa preparou-se soluções padrões dentro de um intervalo de interesse com pontos definidos. Durante a análise foi mantida uma temperatura definida entre um intervalo de 15 a 30 °C. Pegou-se 2,5 mL de cada amostra padrão, inclusive o branco, colocando-as em tubos de ensaio distintos, em ordem crescente de volume de metanol. Em todas as amostras adicionou-se 1mL da solução ácida de permanganato de potássio em cada tubo, e esperou-se 10 min, agitando os tubos para homogeneizar a amostra. Após, adicionou-se 1mL da solução de ácido oxálico em cada tubo e agitou-se até a solução ficar translúcida. Em seguida, adicionou-se em cada tubo 2,5 mL do reagente de Schiff e agitou-se os tubos. A comparação entre a amostra e os padrões deve ser feita quando a cor nas amostras estiver estável e acentuada. Quanto maior a concentração da amostra, menor é o tempo necessário para observar a formação de cores de forma qualitativa.

Para a detecção de formaldeído não há necessidade de realizar os procedimentos anteriores, apenas a adição do reagente de Schiff. A princípio não é necessário diluir a amostra, porém a diluição foi realizada para padronizar e diminuir a viscosidade das amostras para facilitar a difusão do reagente de Schiff pela amostra.

Para identificar a presença de formol nas amostras comerciais, as amostras foram diluídas para 5 % com água destilada em um balão volumétrico, tanto o branco quanto as amostras contaminadas para gerar os padrões. De cada amostra diluída foi recolhido 2 mL e colocados em tubos de ensaio distintos em ordem crescente de teor de formol adicionado. Posteriormente foi adicionado 2 mL do reagente de Schiff em cada tubo para

posterior observação da formação de cor nas amostras. Também foi realizado o mesmo procedimento utilizando apenas uma gota do reagente de Schiff, visando analisar se pequenas quantidades do reagente eram suficientes para detectar o formaldeído presente nas amostras.

3.4 – UV-VIS

O aparelho utilizado para realizar as análises de varredura, fotometria e o estudo cinético foi um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-2450 da Shimadzu, utilizando como software o UV Probe. Foi utilizado uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.4.1 – Modo espectro

Foi realizada uma varredura numa faixa de 450 a 650 nm com abertura de fenda de 5,0 nm para amostras de *p*-rosanilina e adutos de Schiff para determinar o comprimento de onda correspondente a cada espécie que possui o maior valor de absorvância.

3.4.2 – Modo cinético

Foi realizado um estudo cinético para amostras do aduto de Schiff formado a partir da oxidação de álcoois com diferentes concentrações. Foi utilizado para análise os comprimentos de onda de 588 e 591nm com abertura de fenda de 5,0 nm por 120 min para verificar a estabilidade dos adutos de Schiff formados, assim como o comportamento das soluções com o tempo.

3.4.3 – Modo fotométrico

O modo fotométrico foi utilizado para adquirir os valores de absorvância das soluções tratadas com o reagente de Schiff, inclusive nas análises

quantitativas. Foi utilizado para a análise os comprimentos de onda de 588 e 591 nm e abertura de fenda de 5,0 nm.

3.5 – IVTF

O aparelho utilizado para caracterizar os produtos formados e seus precursores foi um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier modelo IR Prestige-21 da Shimadzu com célula de ATR modelo MIRacle com prisma de ZnSe. Foram analisadas amostras do reagente de Schiff, seu precursor e seus adutos para caracterização em uma faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.6 – Métodos colorimétricos quantitativos

O procedimento básico de tratamento das amostras para análise de metanol é semelhante ao procedimento descrito para o método qualitativo. Para análises quantitativas foram utilizadas somente amostras de etanol P.A.. Foram utilizados dois métodos distintos para análise quantitativa, sendo um deles o método de curva de calibração e outro o método de adição de padrão.

3.6.1 – Curva analítica

A curva analítica para um método espectrofotométrico deve ser feita com base na lei de Beer, que estabelece uma relação linear entre a absorbância e a concentração do analito em solução. Constrói-se uma reta com dados obtidos a partir de soluções com concentração conhecidas, também chamadas de soluções padrão.

Para verificar a existência de linearidade, utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson r , conforme a Equação 5,⁵¹ onde n é o número de pontos experimentais e x_1 e y_1 são as variáveis utilizadas para formar a reta. Quanto mais r tender a 1, maior é a relação linear entre as variáveis.

$$r = \frac{n \sum x_1 y_1 - \sum x_1 \sum y_1}{\{[n \sum x_1^2 - (\sum x_1)^2][n \sum y_1^2 - (\sum y_1)^2]\}^{1/2}} \quad (5)$$

Para gerar a curva analítica confeccionaram-se quinze soluções padrões com a concentração de metanol em solução variando de 0,01 a 0,2 % (v/v). Os padrões passaram pelo procedimento descrito no item 3.3. A absorbância das amostras foi medida utilizando o método fotométrico. O comprimento de onda utilizado foi de 591nm. As amostras foram analisadas em uma faixa de 45 a 55 min após a adição do reagente de Schiff.

3.6.2 – Método da adição de padrão

No método de adição de padrão, adiciona-se uma quantidade variável e conhecida do analíto em série, para uma amostra. Após plotar a reta extrapolase a mesma para o valor 0 do eixo x, obtendo-se o valor real do analíto nas amostras. A adição de padrão serve para eliminar o efeito da matriz, em que a mesma pode interferir no valor real de absorbância do analíto. O método de adição de padrão também depende da linearidade da lei de Beer.

Para gerar a curva de adição de padrão prepararam-se cinco soluções padrões. Anteriormente prepararam-se três soluções:

- Solução a - teste: 0,5 mL de metanol diluído para 50 mL com a amostra.
- Solução b - padrão: 0,5 mL de metanol diluído para 50 mL com etanol P.A..
- Solução c - branco: etanol P.A..

Posteriormente, misturaram-se as soluções descritas acima de forma a gerar as soluções padrões, como descritas na Tabela 6. Todas as soluções padrões foram diluídas para 25 mL com água destilada.

Tabela 6 – Quantidades utilizadas para confeccionar as soluções para análise por meio do método de adição de padrão.

Soluções Padrões	Solução a (mL)	Solução b (mL)	Solução c (mL)	% final de metanol
A0	0,25	0	1,00	0,01
A1	0,25	0,25	0,75	0,02
A2	0,25	0,50	0,50	0,03
A3	0,25	0,75	0,25	0,04
A4	0,25	1,00	0	0,05

Os padrões passaram pelo procedimento descrito no item 3.3. A absorbância das amostras foram medidas utilizando o método fotométrico. O comprimento de onda utilizado foi de 591 nm. As amostras foram analisadas em uma faixa de 45 a 55 min após a adição do reagente de Schiff.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 – Análises qualitativas de metanol

Para as análises qualitativas de metanol, foi padronizado o tempo de 10 min, considerado ótimo para analisar as cores formadas nessas concentrações em particular. Tempos superiores a 10 min foram ilustrados arbitrariamente apenas para indicar que as cores se intensificam com o tempo.

4.1.1 – Etanol

Com etanol 99,5 %, foram preparadas seis amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de metanol, e outras cinco misturas do etanol com metanol foram feitas estabelecendo as concentrações de metanol de 10, 25, 50, 75 e 100 %. Estas amostras foram submetidas ao método de detecção colorimétrica usando o reagente de Schiff. De acordo com a Figura 13, onde são mostradas fotos dessas soluções após a sequência do teste, pode-se observar que em uma ampla faixa de 0 a 100 % é possível determinar a presença de metanol em etanol. O branco, contendo apenas etanol, não apresentou cor, como esperado. Quanto maior a concentração de metanol na amostra mais forte é o tom azul-violáceo que a solução adquire. Após a adição do reagente de Schiff, nas soluções mais concentradas é possível ver a formação de cor quase instantaneamente. Com 10 min as cores acentuam-se ao ponto que é possível observar a diferença de cor entre as soluções com diferentes concentrações.

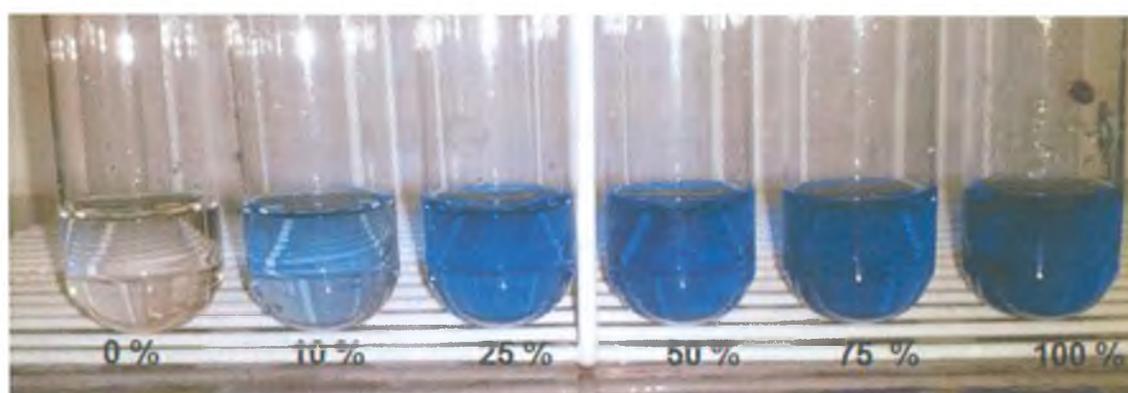


Figura 13 – Teste de Schiff aplicado a amostras de etanol contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 min.

Após 50 min, como se pode observar na Figura 14, as cores continuam a se alterar. A tonalidade fica mais intensa, ao ponto que já não é possível distinguir as amostras de 75 e 100 % de metanol. Nota-se também que a amostra de 10 % possui a mesma cor que a amostra de 100 % apresentava 40 min antes. O branco continua incolor, de modo que confirma que não há formação de aduto entre o acetaldeído e o reagente de Schiff nessas condições.

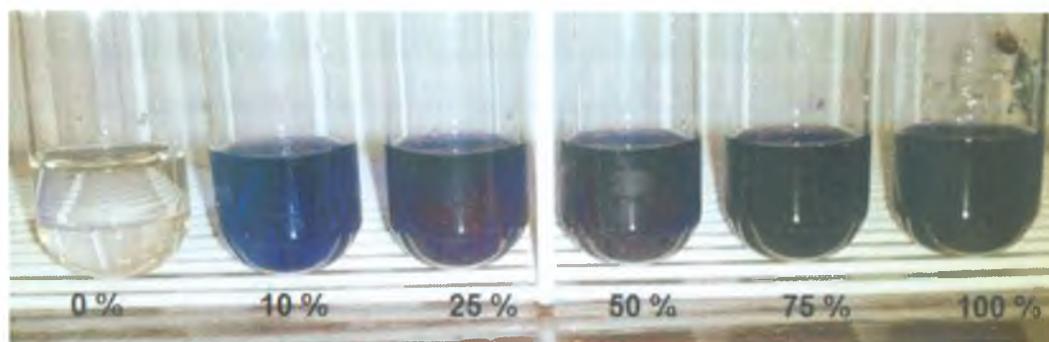


Figura 14 – Teste de Schiff aplicado a amostras de etanol contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 50 min.

4.1.2 – Álcool etílico hidratado combustível

Com álcool etílico hidratado combustível, foram feitas seis amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de metanol, e outras cinco foram feitas misturas do álcool combustível com metanol estabelecendo as concentrações de metanol de 10, 25, 50, 75 e 100 %. Após análise com o reagente de Schiff, o resultado é similar ao etanol 99,5 %, como pode ser visto na Figura 15. Ou seja, o álcool combustível pode ser analisado qualitativamente sem prejuízo mediante esta técnica. O branco não apresentou coloração, mantendo-se incolor, de modo que o álcool combustível analisado não possui nenhum aditivo interferente. Deve-se destacar que o álcool combustível segue o mesmo comportamento inclusive na análise de tempo. Em 20 min todas as cores ficam mais intensas, como ilustrado na Figura 16. Assim como a análise de etanol 99,5 %, nota-se que a tendência é que amostras de concentração altas atinjam

um limite de intensidade da cor tendendo ao preto, ao qual fica indistinguível a diferença entre as cores.

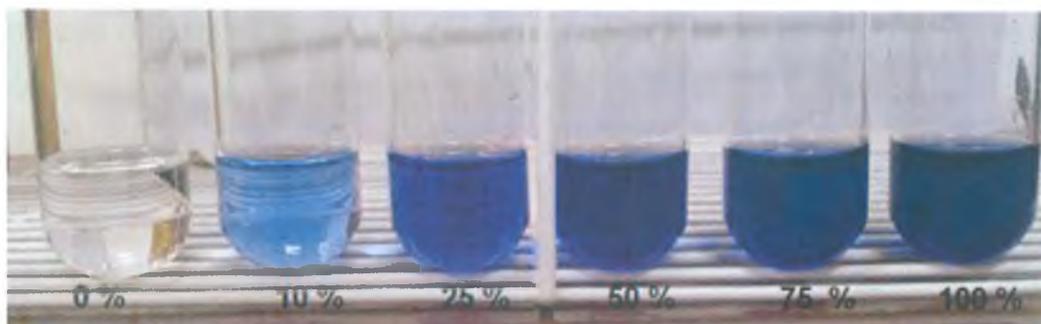


Figura 15 – Teste de Schiff aplicado a amostras de álcool combustível contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 min.



Figura 16 – Teste de Schiff aplicado a amostras de álcool combustível contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 20 min.

4.1.3 – Gasolina

Esta é uma análise basicamente para o álcool etílico anidro combustível (AEAC), adicionado à gasolina. Com a gasolina, foram feitas duas amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de metanol, e a outra foi contaminada com metanol na proporção de 1:1. Para ser diferenciado do AEHC, é adicionado um corante laranja no AEAC.⁵ Quando é feita a extração com água a fase alcoólica da gasolina, esta fase possui cor laranja, porém o tratamento da etapa de oxidação é suficiente para eliminar a cor laranja da solução sem gerar subprodutos interferentes.

A gasolina não apresentou interferentes de modo que a amostra sem adição de metanol não apresentou cor, ao passo que a contaminada apresentou a cor azul-violácea como esperado. De acordo com a Figura 17 pode-se observar que a gasolina segue a mesma tendência que os álcoois, de modo que é possível analisar a presença de metanol na mesma mediante este procedimento.

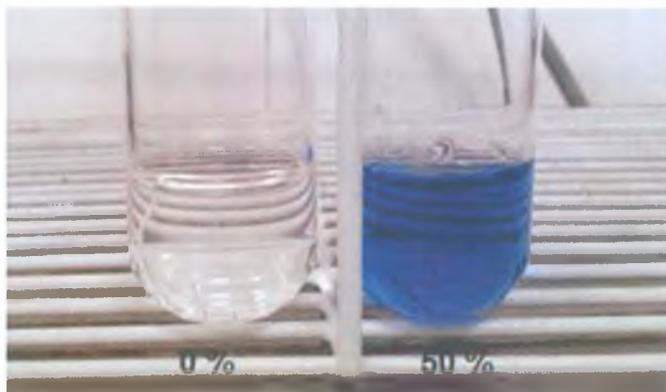


Figura 17 – Teste de Schiff aplicado a amostras de gasolina contaminada com metanol nas respectivas proporções, após 10 min.

4.1.4 – Cerveja

Com cerveja foram feitas quatro amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de metanol, e outras três foram feitas misturas da cerveja com metanol estabelecendo as concentrações de metanol de 1, 2, e 5 %. As amostras após 10 e 40 min de análise podem ser observadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. O branco da cerveja também não apresentou a cor típica de adutos formados com o reagente de Schiff, porém apresentou um leve tom dourado, advindo da própria cerveja. A tendência de aumentar a intensidade da cor com o aumento da concentração de metanol também é observada. Também se pode notar que a concentrações mais baixas é possível ver com clareza a distinção entre as intensidades de cores.

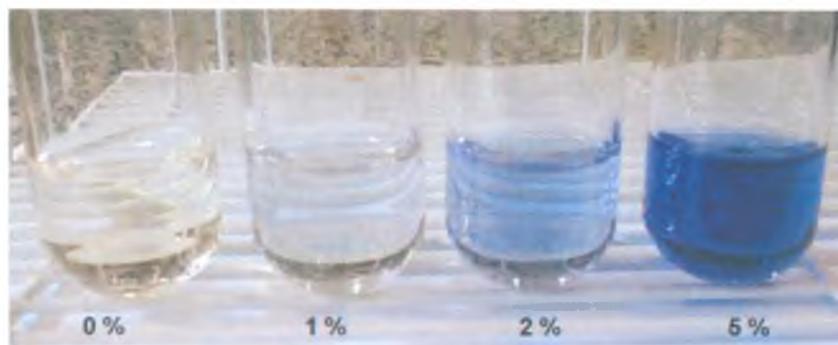


Figura 18 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cerveja contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 min.

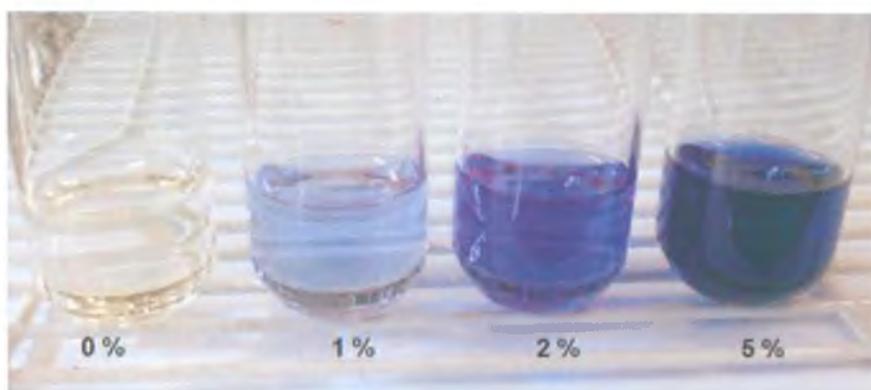


Figura 19 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cerveja contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 40 min.

4.1.5 – Cachaça

Com cachaça foram feitas cinco amostras: a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de metanol, e outras quatro foram feitas misturas da cachaça com metanol estabelecendo as concentrações de metanol de 1, 5, 15, e 30 %. A princípio, em 10 min a amostra contendo 1 % de metanol não apresenta cor, como pode ser visto na Figura 20, isso pode ser explicado baseando-se na estabilidade do reagente. Com o tempo o reagente libera SO_2 , de modo que a perda do gás resulta na diminuição de sua capacidade de reagir com aldeídos, principalmente se este for mal armazenado. Como as condições desses métodos são drásticas, foi necessário um maior tempo de espera para haver a formação de cor, como pode ser visto na Figura 21. Isso não significa que a

cachaça tenha uma reatividade diferente e sim que o reagente utilizado nesse caso estava menos ativo que o usual. Outros testes, expostos posteriormente, indicam que é possível detectar com clareza concentrações de até 0,01 % de metanol em solução aquosa. Todavia a cachaça também apresenta resultados positivos para a análise qualitativa utilizando esta metodologia.

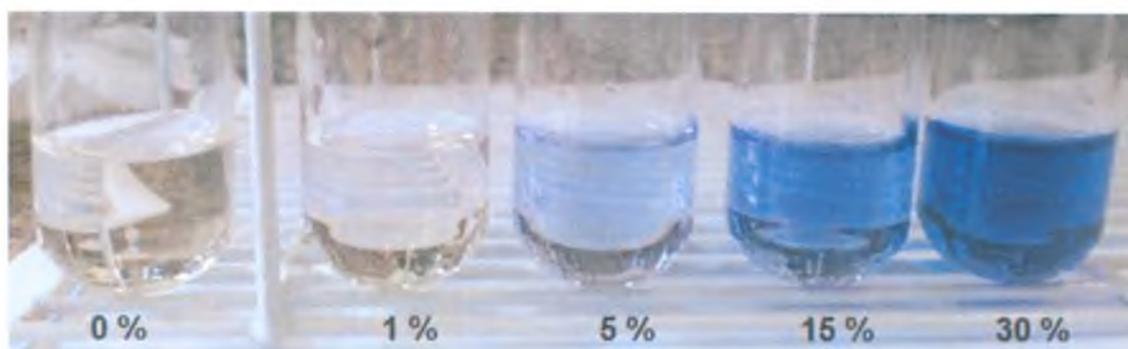


Figura 20 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cachaça contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 10 min.

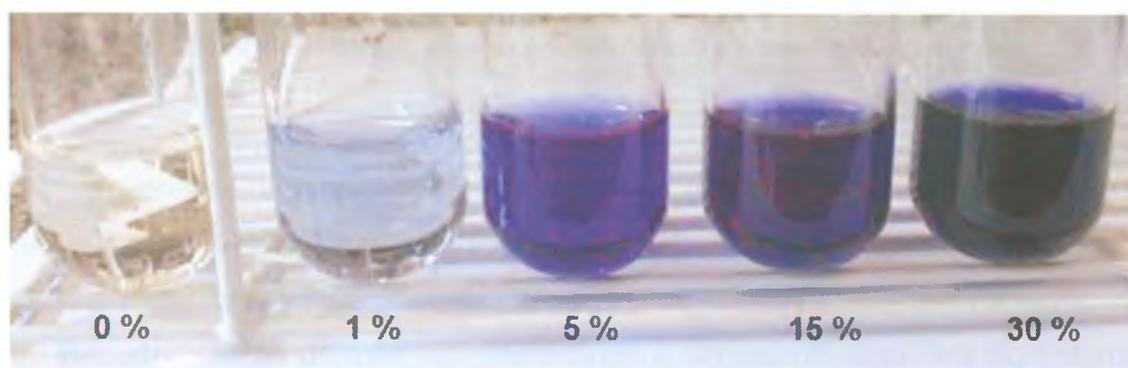


Figura 21 – Teste de Schiff aplicado a amostras de cachaça contaminadas com metanol nas respectivas proporções, após 40 min.

4.2 – Análises qualitativas de formol

As análises de formol por adição de uma gota do reagente de Schiff necessitam de uma referência de cores. Na Figura 22 pode-se ver como é o comportamento do reagente de Schiff em soluções aquosas. A *p*-rosanilina em solução confere uma cor vermelha característica (Figura 22-a). Quando é

formado o aduto de Schiff, a cor gerada é azul-violáceo como ilustrado na Figura 22-c e na Figura 22-d quando concentrado, adquirindo um tom fortemente roxo. Porém quando o aduto é formado e é adicionado água, fora das condições da metodologia, uma parte do sulfito se desprende do reagente regenerando a *p*-rosanilina, e, nesse caso, mesmo formado o aduto de Schiff, é perceptível em solução a ação de dois cromóforos principais: o aduto de Schiff e a *p*-rosanilina, e a mistura dos tons vermelho e azul-violáceo característicos desses dois compostos gera uma tonalidade lilás que pode ser observada na Figura 22-b.

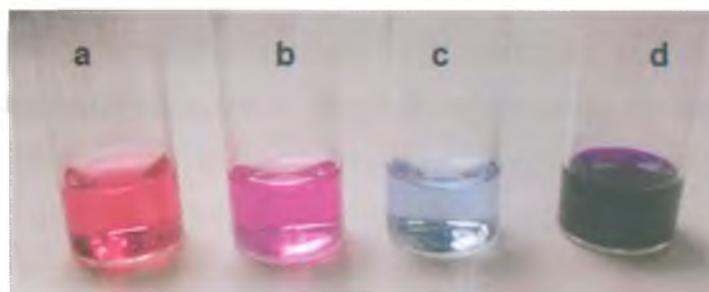


Figura 22 – Soluções aquosas contendo o Reagente de Schiff e seu precursos. a) *p*-rosanilina; b) aduto de Schiff e *p*-rosanilina; c) aduto de Schiff diluído e d) aduto de Schiff concentrado.

A análise de formol difere da análise de metanol, pois o pH da durante a análise deste último é muito baixo devido às etapas de oxidação e acidificação. Nesse caso, com valores pequenos de pH, as aminas presentes na estrutura da *p*-rosanilina são protonadas, deslocando a densidade eletrônica do sistema para as aminas e, portanto, aumentando o caráter eletrófilo do carbocâtion central, facilitando o ataque nucleofílico do bissulfito. Portanto, em pHs baixos, a formação do reagente de Schiff a partir da *p*-rosanilina é favorecida e também ele é estabilizado, de modo que é impedido a formação do aduto com acetaldeído. Logo nas amostras de metanol pode-se observar a cor advinda apenas dos adutos de Schiff, sendo um azulvioláceo. No caso das amostras contendo apenas formol, as quais não sofrem uma queda de pH tão brusca, observa-se sempre um tom avermelhado. Isto é devido ao deslocamento do bissulfito do reagente de Schiff para solução, o qual perde estabilidade com o aumento de pH do meio regenerando o seu precursor *p*-rosanilina, que confere

o tom avermelhado. Portanto, se o meio não for suficientemente ácido, seja por tratamento com bases ou diluição, uma parte do reagente de Schiff sofrerá decomposição, reformando seus precursores. Esse aspecto interfere quando se trata de análises quantitativas de formaldeído com o reagente de Schiff.

4.2.1 – Detergente

Com detergente foram feitas quatro amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de formol, e outras três foram feitas misturas do detergente com formol estabelecendo as concentrações de formol de 1, 2 e 5 %. Foi adicionado em proporção 1:1 de amostra e reagente de Schiff, sendo obtido o resultado observado na Figura 23. Pode-se observar a tonalidade extremamente forte da formação de aduto na presença do aldeído, mesmo a 1 %. Esse fato ilustra quão reativo é o reagente na presença de aldeídos, e que sem a acidez presente na metodologia da detecção de metanol, não é necessário utilizar grandes volumes do reagente para detecção de aldeídos. O tempo não é um fator considerável nesse caso, de modo que a formação de cor segue a adição do reagente.

Pode-se observar que nos primeiros minutos não houve formação de cor no branco, de modo que o reagente é apropriado para essa análise em detergentes. Pode-se notar também que praticamente não há diferença de cor entre as amostras de 1 e 2 %, porém é visível a intensidade da cor da amostra de 5 % em relação as outras, de modo que é possível distinguir faixas de concentração utilizando esse tipo de análise. Após aproximadamente 3 min o branco adquire um tom rosáceo característico da *p*-rosanilina. Outro aspecto que pode ser observado é que, como de acordo com a Tabela 1, a substância utilizada para substituir o formol na composição do produto não apresenta a mesma reatividade do formol e, portanto, não interferiu nos resultados.

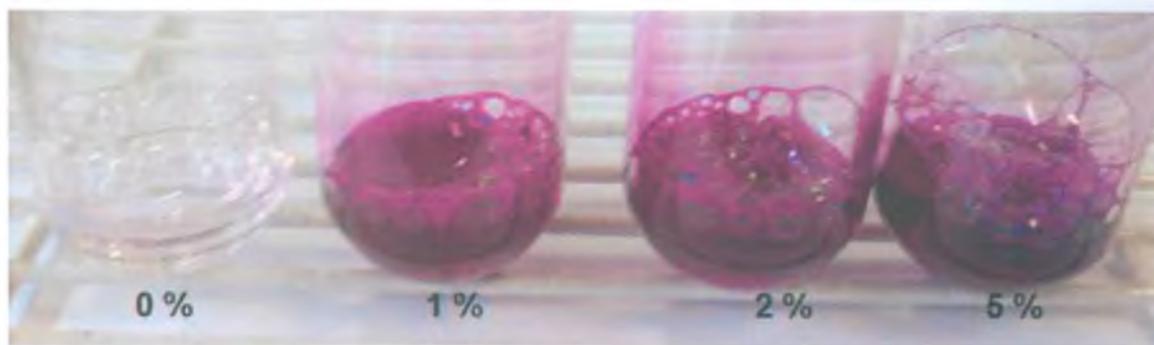


Figura 23 – Teste de Schiff aplicado a amostras de detergente na proporção 1:1 contaminadas com formol nas respectivas proporções.

Tendo em vista a forte reatividade do reagente frente a aldeídos e a não necessidade de utilizar grandes quantidades, realizou-se um teste para analisar a reatividade do reagente de Schiff nas condições utilizadas, utilizando uma gota do reagente para 2 mL de amostra previamente diluída. O resultado pode ser visto na Figura 24. O branco formou uma cor de tom vermelho característica da *p*-rosanilina, ao passo que as amostras contaminadas apresentaram cores lilases, o que indica que o reagente de Schiff não encontrou interferentes, como visto no teste anterior. A diferença entre os brancos em ambos os testes é devido à decomposição do reagente de Schiff em *p*-rosanilina. No teste da gota, a quantidade de reagente é pequena, e frente à grande diluição sofrida o sulfito ligado no reagente se desloca para a solução regenerando a *p*-rosanilina, que confere a cor vermelha à solução. Já no caso da adição de 1:1 do reagente, a diluição não é suficiente para deslocar o sulfito para solução, mantendo assim a estrutura inicial do reagente nos primeiros minutos. Porém ambos os métodos são válidos, de modo que é necessário apenas um padrão colorimétrico para distinguir se o teste é positivo ou negativo. Também é perceptível a diferença da intensidade da cor da amostra com 5 % para a com 1 % e 2 % de modo que é possível distinguir concentrações de formol desde que não sejam muito próximas. O tempo também não influencia na análise.

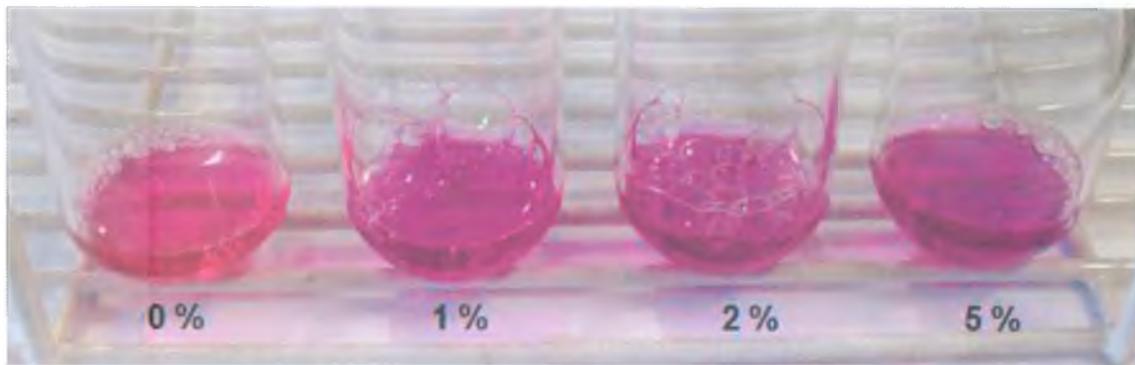


Figura 24 – Teste de Schiff aplicado a amostras de detergente, sob adição de uma gota do reagente, contaminadas com formol nas respectivas proporções.

4.2.2 – Xampu

Com xampu foram feitas quatro amostras, a primeira sendo o branco, ou seja, 0 % de formol, e outras três foram feitas misturas do xampu com formol estabelecendo as concentrações de formol de 1, 2 e 5 %. O mesmo procedimento aplicado ao detergente foi realizado para o xampu. Pode-se observar que o resultado ilustrado na Figura 25 foi semelhante ao resultado obtido com o detergente. O resultado do teste da gota com xampu, ilustrado na Figura 26 também foi similar ao teste com detergente.

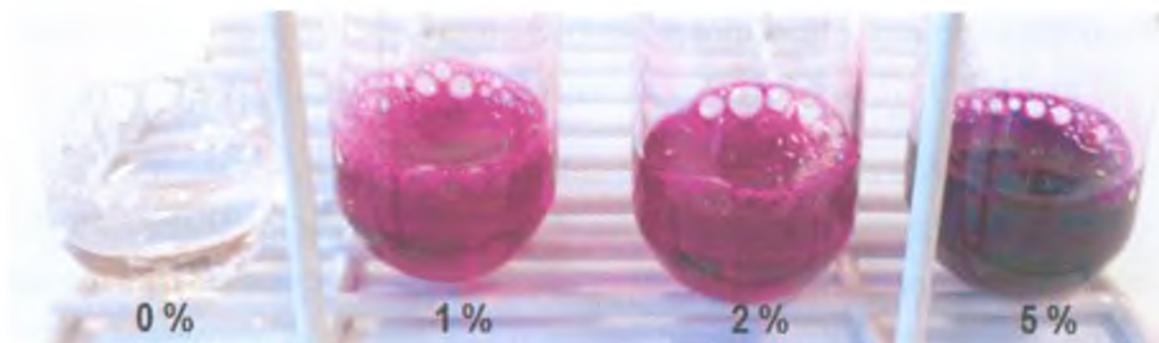


Figura 25 – Teste de Schiff aplicado a amostras de xampu na proporção 1:1 contaminadas com formol nas respectivas proporções.



Figura 26 – Teste de Schiff aplicado a amostras de xampu, sob adição de uma gota do reagente, contaminadas com formol nas respectivas proporções.

4.3 – Análises de UV-VIS

4.3.1 – Varredura

A análise de varredura para a *p*-rosanilina foi realizada para uma concentração da mesma de aproximadamente $0,012 \text{ g L}^{-1}$, ou $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração utilizada teve que ser pequena, tendo em vista que uma concentração cinco vezes maior do que a utilizada já saturava o detector do aparelho. Como pode ser visto na Figura 27, foi obtida uma banda com comprimento de onda máximo $\lambda = 539,80 \text{ nm}$ e absorbância de $A = 1,994$. Absorvendo em 539 nm , que corresponde à absorção na faixa do verde ($500 - 565 \text{ nm}$), o composto possui cor na faixa do vermelho, como pode ser observado visualmente. Através do valor de absorbância adquirido calculou-se o valor de absorvidade molar da *p*-rosanilina como $\epsilon = 54 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A análise de varredura do aduto de Schiff foi realizada com uma solução 1:9 de metanol e etanol, tratada de acordo com o procedimento padrão. Sabendo que o aduto é instável e sofre influência do tempo, várias varreduras foram realizadas para analisar o comportamento colorimétrico do aduto formado com o tempo. Na Figura 28 pode-se observar que a absorbância aumenta com o tempo até 40 min e depois começa a cair. Também é possível identificar dois comprimentos de ondas máximos durante o tempo de análise, $\lambda_1 = 588 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 591 \text{ nm}$.

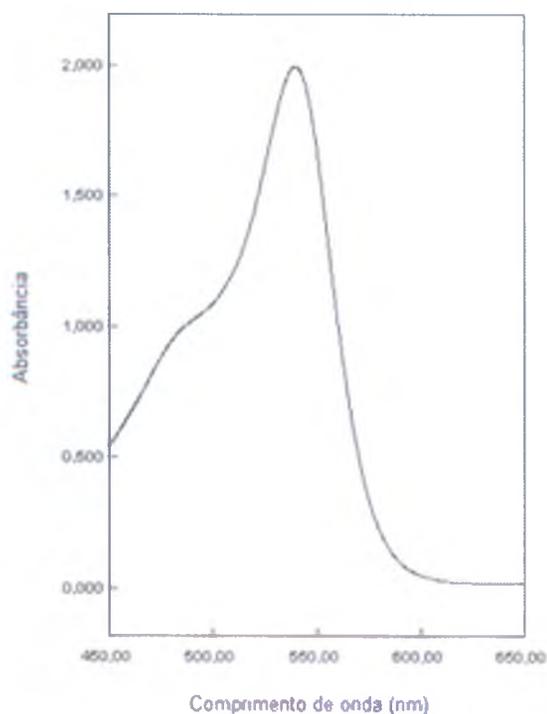


Figura 27 – Espectro de varredura da p-rosanilina.

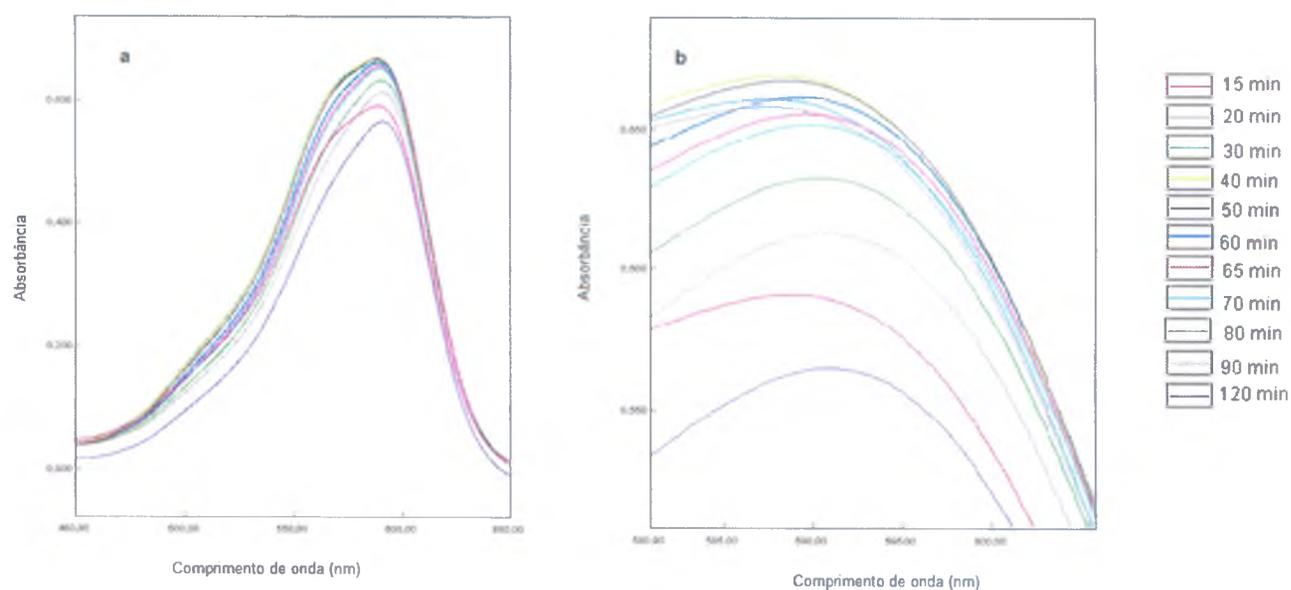


Figura 28 – a) Espectro de varredura do aduto de Schiff e b) Espectro de varredura do aduto de Schiff ampliado.

O gráfico da Figura 29 representa os comprimentos de onda máximos em função do tempo. É possível observar o deslocamento de λ de 588 nm para 591 nm, independente da queda da absorbância. Também é possível inferir, baseado na química do reagente, que tanto $\lambda_1 = 588$ nm quanto $\lambda_2 = 591$ nm sejam referentes a duas espécies cromóforas, análogos às estruturas do reagente de Schiff di e mono-protonadas.

Considerando o mecanismo da reação, há duas formas do reagente de Schiff, sendo uma delas mono-protonada e outra di-protonada. Em contato com os aldeídos oxidados, ocorre um aumento brusco na concentração de H^+ , de modo que o equilíbrio entre as duas espécies se desloque para a di-protonada. Com o passar do tempo, o sulfito monovalente é consumido pela reação, o que gera o deslocamento do sulfito divalente para solução, que é básico, deslocando a saída de H^+ do aduto para solução. A diminuição da absorbância com o tempo é devido à reação paralela de adição de bissulfito no aldeído, a qual consome o H^+ presente em solução. Em resumo a acidez tende a aumentar após o início da reação devido ao deslocamento de H^+ presente na estrutura do reagente de Schiff para a solução de modo que a espécie mono-protonada seja favorecida durante a reação. Sabendo que as aminas protonadas possuem um comportamento hipsocrômico e as aminas primárias um comportamento batocrômico, inclusive que aminas secundárias possuem um comportamento batocrômico mais acentuado, se leva a crer que a espécie mono-protonada, logo o aduto 1:2 irá absorver em comprimentos de ondas maiores que o aduto 1:1.⁵² Portanto é provável que $\lambda_1 = 588$ nm seja relativo ao aduto de Schiff na proporção de 1:1 com o aldeído e que $\lambda_2 = 591$ nm seja relativo ao aduto de Schiff na proporção de 1:2 com o aldeído. Os comprimentos de onda de 588 e 591 nm estão entre o amarelo (565 – 590 nm) e o laranja (590 – 625 nm), aos quais a cor complementar se encontra entre o violeta e o azul violeta, a qual é a verificada visualmente.

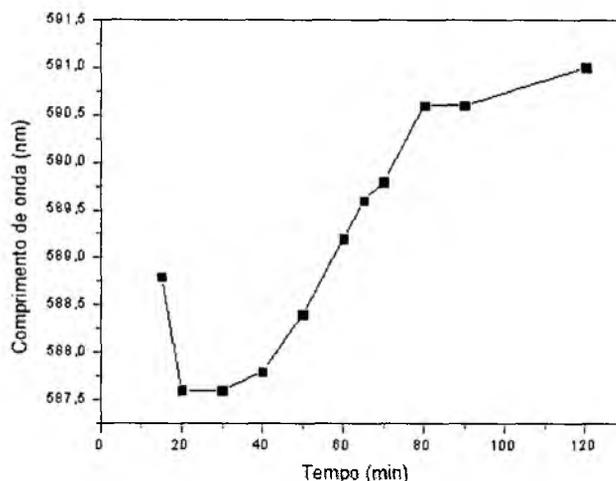


Figura 29 – Gráfico dos comprimentos de onda máximos em função do tempo obtidos no estudo de varredura do aduto de Schiff.

4.3.2 – Estudo cinético

Foi realizado o estudo cinético sobre o comportamento dos adutos de Schiff formados na reação, utilizando dois comprimentos de onda para a análise, sendo eles $\lambda_1 = 588 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 591 \text{ nm}$. Foi utilizada uma solução padrão de metanol em etanol com concentração de metanol de 0,1 %, tratadas de acordo com o método mostrado no item 3.3. O gráfico obtido da absorbância em função do tempo está representado na Figura 30.

O aumento da absorbância indica o aumento da formação do aduto de Schiff em solução, o que mostra que em aproximadamente 50 min ocorre a concentração máxima de aduto em solução. Após 1 h, a concentração cai, em menor velocidade que a formação. Baseado nisso conclui-se que o aduto formado não é estável, de modo que após sua formação, já ocorre sua degradação. Pode-se observar também no gráfico que há um período de estabilidade do aduto, que encontra entre 40 min até aproximadamente 60 min, na qual a concentração do aduto em solução é máxima, sendo esta a faixa ideal para realizar análises de absorbância.

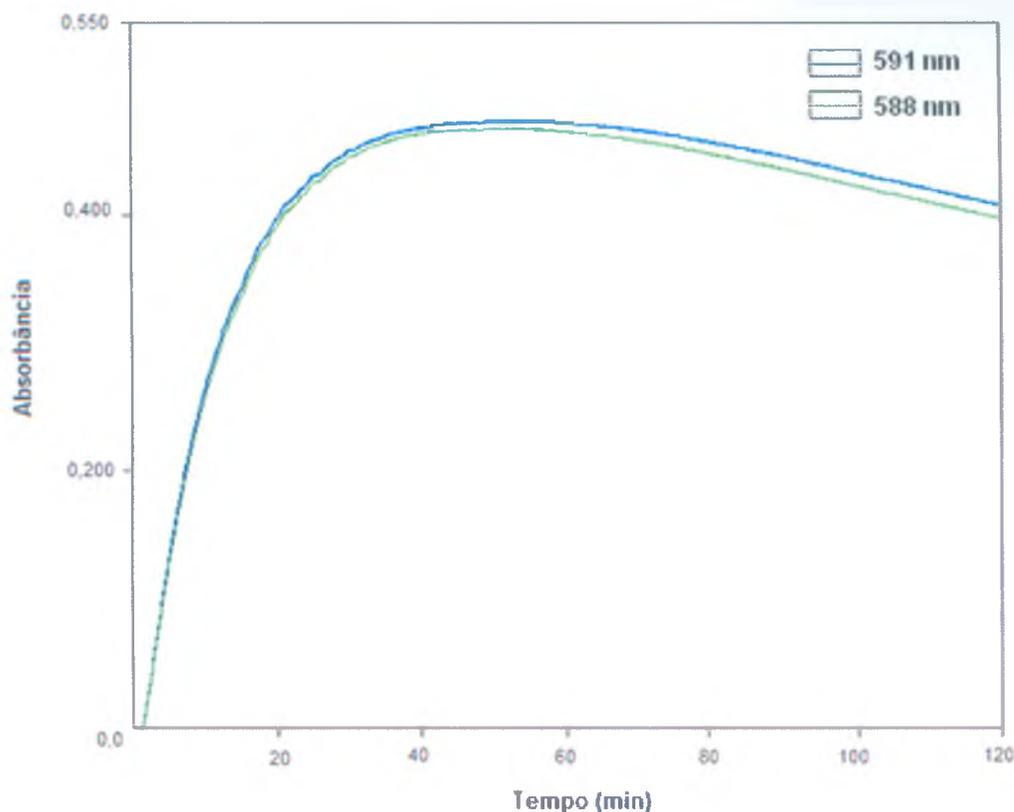


Figura 30 – Gráfico da absorvância em função do tempo dos adutos de Schiff obtidos a partir de uma solução com concentração de metanol de 0,1 % em comprimentos de onda variados.

Pode-se observar que a amostra apresenta maior absorção durante a análise com o comprimento de onda de 591 nm. Apesar das curvas quase se sobreporem até 60 min de análise, observa-se que a curva relativa ao comprimento de onda de 588 nm possui uma queda mais brusca em relação a outra curva, de modo que outra vez é indicado o favorecimento para o aduto 1:2 representado pelo comprimento de onda de 591 nm.

Para analisar a variação do pH da amostra com o tempo, realizou-se um estudo da variação do pH em função do tempo por uma hora. Foi utilizada uma solução padrão de metanol em etanol com concentração de metanol de 0,1 % a 25 °C. Após a adição do reagente de Schiff, o pH foi medido em intervalos regulares e o resultado está exposto na Figura 31. Como se pode observar, o pH da solução diminui em função do tempo, o que sugere o aumento da espécie mono-protonada do aduto de Schiff em solução.

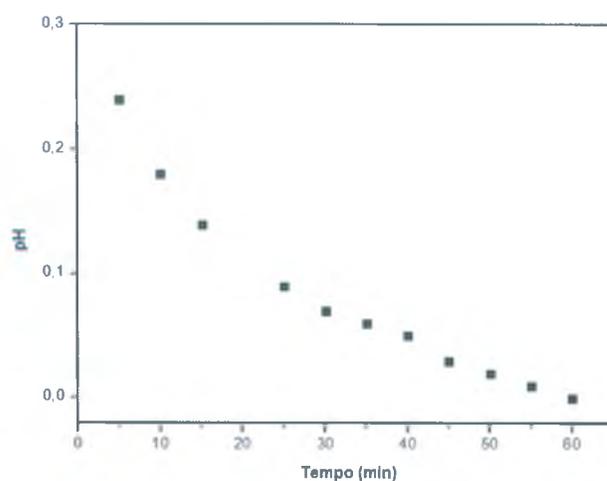


Figura 31 – Gráfico do pH em função do tempo de uma solução com concentração de metanol de 0,1 %.

4.4 – Análises de IVTF

Foram analisadas amostras do reagente de Schiff, seu precursor, a *p*-rosanilina e um aduto formado mediante adição de formaldeído. Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 32.

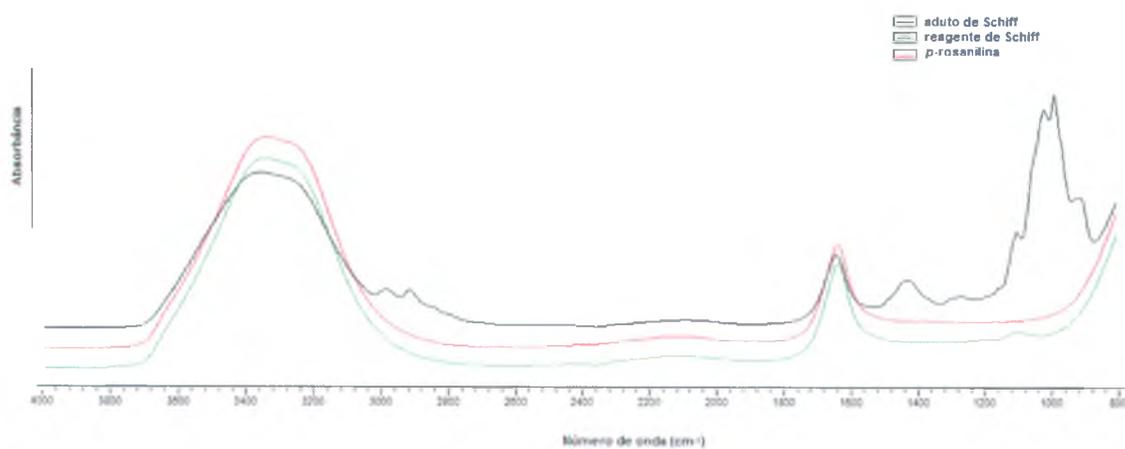


Figura 32 – Espectros de infravermelho do reagente de Schiff e seus derivados.

A partir dos espectros de infravermelho, nota-se a distinção do aduto de Schiff frente à *p*-rosanilina e ao reagente de Schiff. Os espectros da *p*-rosanilina e do reagente de Schiff não apresentam picos de cadeias alifáticas, possuindo basicamente duas bandas distintas, uma em torno de 3.300 cm^{-1} , relativa às aminas primárias e outra em 1.630 cm^{-1} , relativa aos estiramentos C – N, entre o anel aromático e as aminas primárias. A distinção entre os espectros da *p*-rosanilina e do reagente de Schiff, é uma banda em aproximadamente 1.100 cm^{-1} , a qual é relativa ao grupo sulfonato, que está ligado ao carbono central no reagente de Schiff.

O aduto de Schiff pode ser notado quanto à diminuição da intensidade da banda de 3.300 cm^{-1} , devido a reação das aminas com o aldeído, assim como a redução da banda em 1.630 cm^{-1} , de modo que as aminas primárias tornam-se secundárias, e uma nova banda pode ser percebida em 1.430 cm^{-1} . A intensidade da banda do grupo sulfonato aumenta, o que corrobora a formação de sulfonatos na estrutura dos adutos. Podem-se notar bandas de cadeias alifáticas entre 2.900 e 3.000 cm^{-1} , advindos da incorporação do formaldeído na estrutura do reagente de Schiff, essas vibrações são típicas de carbono sp^3 , o que indica também que o formaldeído reagiu. Outro indicativo que o formaldeído em solução foi consumido é a ausência de uma banda relativa ao estiramento C = O de aldeídos alifáticos, o qual se encontra geralmente em aproximadamente 1740 cm^{-1} ,⁵³ o que sugere que o aldeído reage rapidamente com o reagente de Schiff sendo totalmente consumido. Em torno de 1.000 cm^{-1} surgem picos que podem ser de estiramentos C – O e/ou estiramentos de compostos contendo enxofre como, por exemplo, sulfóxidos, as quais seriam correspondentes possivelmente aos intermediários da reação, necessitando de um estudo mais detalhado para concluir.

4.5 – Análises quantitativas

4.5.1 – Curva analítica pelo método de calibração externa

Para confeccionar a curva analítica, primeiramente foi analisado qual era a concentração limite, considerando o limite de absorbância medido pelo aparelho, que foi de 4,771. O valor encontrado foi de 0,5 % de metanol em uma amostra. De modo que análises fotométricas com concentração igual ou superiores a esta devem ser diluídas para serem estudadas por análises fotométricas dessa natureza.

Foi montada uma curva com quinze pontos, com a concentração de metanol variando na faixa de 0,01 a 0,2 %. A curva obtida pode ser analisada na Figura 33. O ajuste linear para a curva obtida forneceu o valor de $r^2 = 0,9681$. A curva analítica pode ser utilizada, porém com um erro considerável associado. Esta análise é limitada pelo tempo de análise, relativo ao tempo de estabilidade do aduto, que gira em torno a uma faixa de 10 min, de modo que não é possível plotar muitos pontos para construir uma reta sem ter um erro associado à concentração. A liberação de gases também influencia bastante a análise, de modo que as transferências da amostra para cubeta devem ser feitas suavemente.

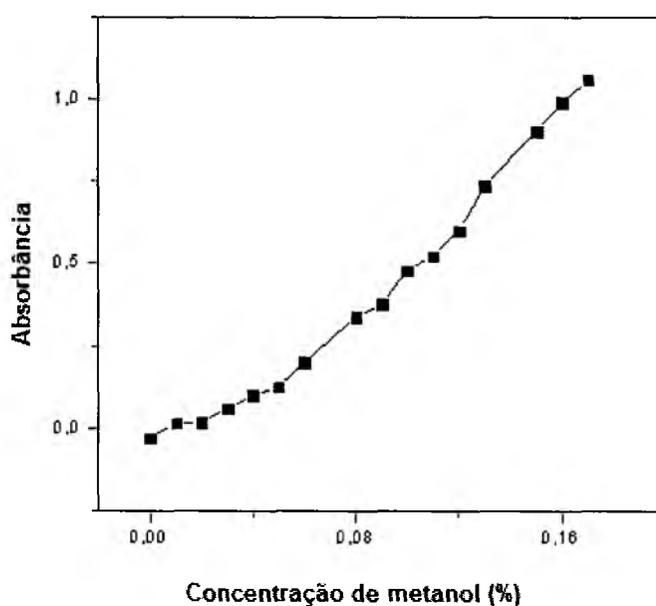


Figura 33 – Curva analítica para amostras de etanol contaminadas com metanol.

A matriz em que se encontra o analíto pode mudar e interferir na absorvância. O reagente de Schiff, dependendo do seu tempo de bancada, pode variar as concentrações de alguns de seus componentes, de modo que sua reatividade com o formaldeído formado a partir do metanol também irá mudar. Por exemplo, como foi visto na análise qualitativa da cachaça, os valores de absorvância serão diferentes, de modo que necessitaria de uma curva analítica prévia sempre que fosse realizada a análise. Portanto a curva analítica deve ser feita para cada amostra e análise.

Entretanto é importante salientar que visualmente, é possível distinguir pela intensidade da cor, as faixas de concentração utilizadas, de modo que para soluções com concentrações pequenas, é possível distinguir uma solução através da cor com uma precisão de até 0,01 %. Portanto, utilizando soluções padrões adequadas, é possível realizar uma análise colorimétrica semi-quantitativa. À medida que aumenta a concentração da espécie cromófora, o método perde a precisão, porém ainda é possível distinguir faixas grandes como ilustrado na análise qualitativa.

4.5.2. – Método de adição de padrão

O teste de adição de padrão foi realizado em triplicata para uma mistura de etanol e metanol. Os padrões foram confeccionados de acordo com a Tabela 6. Podem-se analisar os valores obtidos para a triplicata obtida na Tabela 7. Pode-se observar que apesar dos valores de r^2 serem melhores do que os obtidos pela de curva analítica pelo método de calibração externa, ainda há um erro associado, além de notar a pequena reprodutibilidade dos dados para uma mesma amostra.

Tabela 7 – Dados da análise de adição de padrão para amostras de etanol/metanol.

Amostras	Concentração teórica (%)	Concentração obtida (%)	r^2
Álcool 1	0,010	0,008	0,97794
Álcool 2	0,010	0,006	0,96846
Álcool 3	0,010	0,008	0,98625
Álcool média	0,010	0,007	0,98203

Foi aplicado o mesmo método de adição de padrão para amostras reais, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 8. Observa-se que se podem obter bons resultados como no caso da gasolina, porém o excesso de etapas, a volatilidade dos reagentes, a sensibilidade dos reagentes, as reações paralelas e a presença de mais de uma espécie cromófora que ocorrem durante a reação que teoricamente não entra em equilíbrio, não favorecem análises quantitativas fotométricas. Essa conclusão é corroborada pelos valores obtidos a partir das outras amostras testadas.

Tabela 8 – Dados da análise de adição de padrão para amostras reais contaminadas com metanol.

Amostras	Concentração teórica (%)	Concentração obtida (%)	r^2
AEHC	0,010	0,007	0,95842
Gasolina*	0,010	0,009	0,99038
Cerveja*	0,010	0,006	0,98961
Cachaça	0,010	0,016	0,98103

* A análise foi realizada com apenas 4 pontos.

Observando visualmente as amostras confeccionadas, também se conclui que é possível realizar uma análise semi-quantitativa colorimétrica.

4.6 – Análises dos materiais impregnados

4.6.1 – Papel filtro

Primeiramente foi testado o método de adição do reagente de Schiff no material, pingando o reagente sobre a superfície do papel até cobri-la por completo. Observa-se então que este método não foi apropriado, pois o reagente se difunde por capilaridade no papel e ocorre uma separação, semelhante a uma cromatografia, em que o reagente se decompõe formando a *p*-rosanilina. Formado o precursor, ele mancha o papel deixando uma cor rosa avermelhada no papel. Em resumo, não foi possível suportar o reagente de Schiff em papel utilizando esta técnica, devido à decomposição do reagente de Schiff e formação de manchas na superfície do papel.

Posteriormente foi aplicado o teste de imersão. Para o papel filtro em específico, preencheu-se uma placa de Petri com o reagente de Schiff e mergulhou-se o papel de uma só vez e imediatamente colocou-se o mesmo sobre uma superfície recoberta por filme de polietileno. Espera-se secar o papel. Ao término obteve-se um papel com sua cor original (branco, no caso) sem manchas. Caso a imersão do papel no reagente for parcial, ocorre uma cromatografia do reagente gerando manchas no papel. Após seco, o papel deve ser armazenado adequadamente, em ambiente refrigerado de preferência. Para o estudo da estabilidade do papel impregnado, os papéis foram divididos em dois grupos, um sendo armazenado em pote fechado em um freezer e outro em um pote fechado a temperatura ambiente.

Caso o papel fique exposto à luz em excesso durante a secagem, o papel impregnado pode obter um leve tom rosáceo, devido à formação de *p*-rosanilina. Neste caso testes demonstraram que o papel não perde a reatividade, inclusive ficando mais fácil a visualização do tom violeta da formação do aduto de Schiff.

O papel mostrou-se efetivo para análise de amostras contendo formaldeído, como pode ser visto na Figura 34. Na mesma figura os papéis **a**, **b** e **c**, são os papéis armazenados em freezer e os papéis **d**, **e** e **f**, são os papéis armazenados a temperatura ambiente. O papel possibilitou a identificação de

concentrações de até 1 % de formol nas amostras gerando uma cor violeta. Também se pode observar que a intensidade da cor é proporcional à quantidade de formol na amostra, de modo que é possível realizar análises colorimétricas utilizando os papéis impregnados. Amostras de álcool não exibiram cores ou manchas, mostrando que o reagente manteve sua estabilidade e reatividade frente a aldeídos.

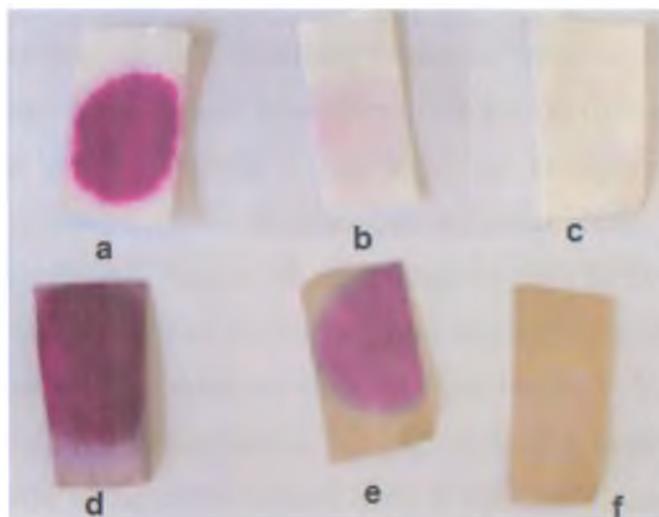


Figura 34 – Teste da reatividade dos papéis impregnados e armazenados a abaixo de 0°C (a, b e c) e a temperatura ambiente (d, e, e f) com soluções alcoólicas contendo: a) formol 37 %; b) formol 1%; c) formol 0 %; d) formol 37 %; e) formol 1% e f) formol 0 %.

Pode-se notar que os papéis armazenados a temperaturas baixas continuam alvos, ao passo que os guardados a temperatura ambiente adquirem uma coloração parda. O papel impregnado apresentou atividade e permaneceu alvo por 6 meses em freezer. O papel guardado à temperatura ambiente escurecia gradativamente e com 2 meses já não podia ser utilizado, já que sua superfície estava demasiadamente escura. Sua superfície escurece até ficar com a aparência mostrada na Figura 35 devido à oxidação do reagente impregnado no papel.



Figura 35 – Papel impregnado envelhecido mediante oxidação.

O papel parece não ter atividade frente ao tratamento utilizado para o metanol. Utilizando papéis com leve tom rosáceo da *p*-rosanilina, os quais ficaram expostos a luz durante o processo de secagem, adicionou-se a amostra já tratada pelo método de oxidação e clareamento, o resultado pode ser visto na Figura 36. Na Figura 36-a foi pingado com álcool etílico, de modo que o papel não foi alterado e mantendo o seu aspecto original. Na Figura 36-b o papel foi pingado com solução alcoólica contendo 2 % de formaldeído, gerando a cor violácea característica. Na Figura 36-c o papel foi pingado com uma solução 1:9 de metanol em etanol após o tratamento padrão de oxidação e clareamento. Já na Figura 36-d o papel foi submetido ao mesmo tratamento que em 36-c, porém posteriormente foi pingada uma solução de formaldeído 37 %.

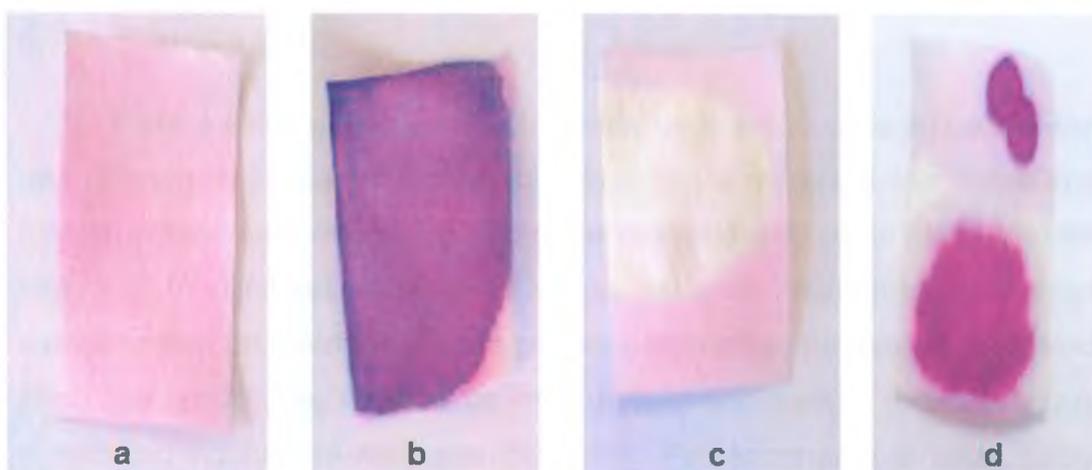


Figura 36 – Papéis impregnados pingados com:(a) etanol; (b) solução alcoólica com 2 % de formol; (c) solução 1:9 de metanol e etanol previamente oxidada e clareada; e (d) solução 1:9 de metanol e etanol previamente oxidada e clareada e solução 37 % de formol.

Pode-se observar a partir da Figura 36 que quando o formaldeído entra em contato com o papel impregnado, é formada a cor violeta no papel. Porém quando a amostra oxidada entra em contato com o papel forma-se uma mancha branca. Isto pode ser explicado por causa da acidez da solução. Para as análises de metanol é necessária uma quantidade de 1:1 (reagente de Schiff:amostra), ao contrário das análises de formol, em que uma gota do reagente é suficiente para indicar a presença do aldeído. Devido à alta acidez advinda dos reagentes utilizados para a oxidação dos álcoois, quando em contato com o papel, que possui uma quantidade menor de moléculas do reagente de Schiff se comparada à solução, todos os sítios amina são protonados de modo que impossibilita cineticamente a formação do aduto de Schiff. Esse fato é comprovado por que quando é adicionado formol em cima da mancha branca, o excesso de formaldeído favorece a cinética da reação de formação do aduto de Schiff formando a respectiva cor violácea. Amostras aquosas foram testadas, e também geram cores, porém quando se pinga água em excesso, ocorre a formação da *p*-rosanilina a qual confere manchas rosa no papel, sendo um falso positivo. Porém, isto pode ser evitado utilizando um padrão colorimétrico na hora da análise.

4.6.2 – Sílica gel

Para a sílica gel ambos os métodos de imersão e de adição funcionam para impregnar o reagente de Schiff de forma a manter a sua estabilidade e funcionalidade sem a formação de cores indesejáveis, como pode ser visto na Figura 37. A sílica gel, inicialmente branca, após ser impregnada pelo reagente, independente do método utilizado permanece branca. Em ambos os métodos a sílica fica úmida, mas no caso da impregnação por imersão é necessário retirar o excesso líquido do reagente de Schiff. Posteriormente a sílica pode ser espalhada por uma superfície de polietileno e deixada para secar, gerando um pó, ou agregada e guardada ainda levemente úmida de modo ficar com a consistência de um gel.

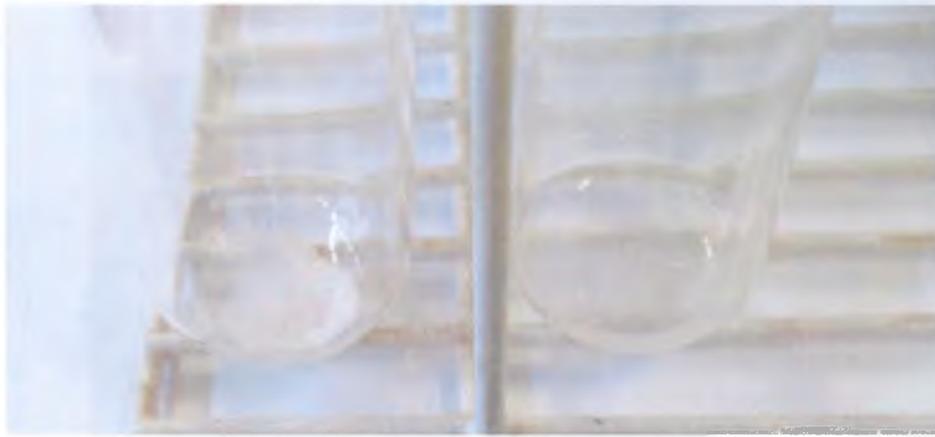


Figura 37 – Impregnação da sílica gel com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.

Ambas as formas apresentam atividade frente aldeídos quando dispersos em solução. Assim como o papel impregnado, a sílica impregnada não apresentou atividade frente aos álcoois oxidados, de modo que é necessário aprimorar a técnica. Sua estabilidade é inferior se comparada ao papel impregnado, mesmo quando guardado no freezer ou em temperatura ambiente. Seu período de validade foi de 1 mês quando guardado em freezer. Com o tempo o sólido adquiriu tons violetas, o que indica que ele pode ser utilizado para detectar a presença de aldeídos no ambiente.

4.6.3 - Amido

O amido não se mostrou adequado para ser utilizado como suporte para o reagente de Schiff. No método de impregnação por adição do reagente, ocorre uma cromatografia, semelhante ao papel, de modo que gera manchas rosa avermelhadas no amido. No método de imersão, o comportamento do amido em meio aquoso dificulta a impregnação. A formação de grumos do amido em solução aquosa faz com que se obtenha o mesmo resultado do teste de adição. Ambos os testes podem ser observados na Figura 38. A princípio o amido não gera cor quando em contato com o reagente, porém o efeito capilar do reagente no amido faz com que o mesmo se decomponha em *p*-rosanilina quando o amido não é umedecido homogeneamente. Seria possível impregná-la, mas em comparação com a sílica, o amido é mais difícil de ser manuseado.

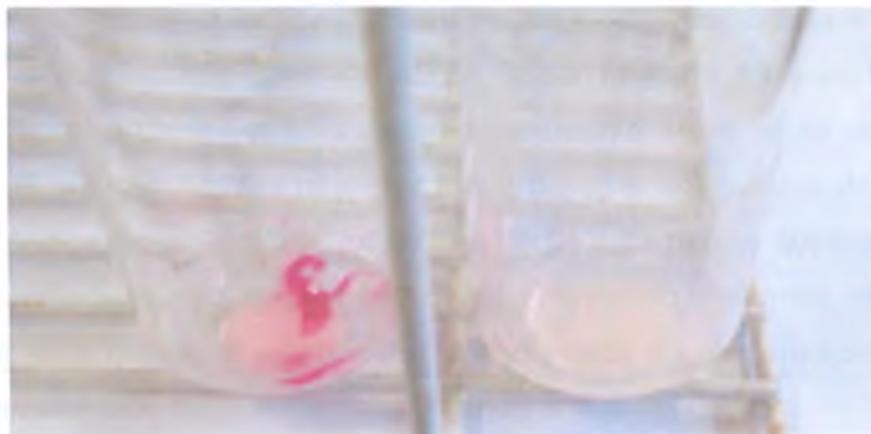


Figura 38 – Impregnação do amido com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.

4.6.4 – Alumina

A alumina mostrou-se extremamente reativa com o reagente de Schiff. No método de adição a alumina adquiriu um tom lilás, característico de adutos de Schiff. No método de imersão a alumina adquiriu em sua superfície e em solução a cor típica da *p*-rosanilina, como pode ser observada na Figura 39.

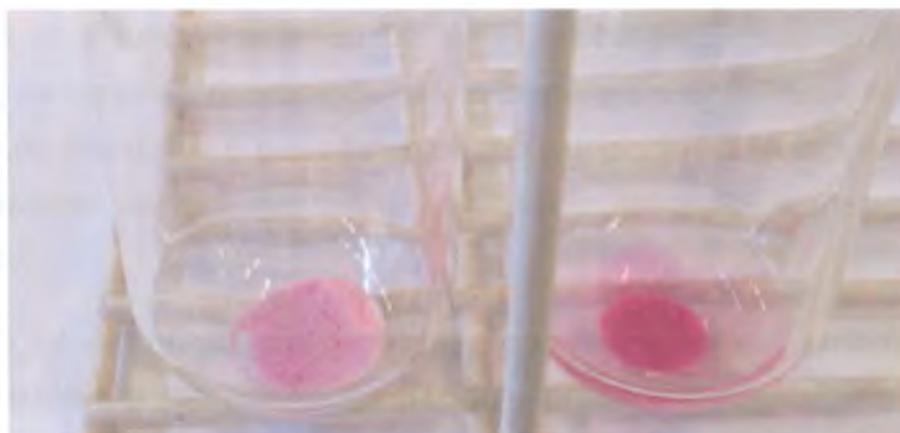


Figura 39 – Impregnação da alumina com o reagente de Schiff, a esquerda o método de adição e a direita o método de imersão.

No caso da imersão possivelmente os sítios ácidos da alumina se ligam aos sulfitos presentes em solução deslocando o equilíbrio do sulfito em solução

e gerando a *p*-rosanilina, a qual confere cor a solução. Observa-se também que a superfície adquire o tom da *p*-rosanilina, de modo que há uma interação entre ela e a alumina. No caso da adição, a cor formada na superfície da alumina pode ser atribuída tanto a *p*-rosanilina quanto a um aduto de Schiff. Como não há solução aquosa não é possível deslocar o equilíbrio do sulfito, porém a presença de um tom lilás indica que houve uma reação qualquer, sem ser a de decomposição do reagente de Schiff. A princípio a alumina não pode ser utilizada para manter a estabilidade e a atividade do reagente de Schiff. Porém sua reatividade merece atenção, visando outras aplicações.

4.7 – Kit portátil para análises

Foi desenvolvido e montado um kit portátil, conforme ilustrado na Figura 40, com o intuito de ser utilizado em postos de combustíveis para análises de detecção de metanol em etanol. O intuito do kit é que seu manuseio seja simples, de modo que não seja necessário um profissional técnico para sua operação. A princípio, com o kit se podem realizar análises qualitativas tanto para amostras contendo metanol ou formol. A partir do kit também se podem preparar amostras para análises semi-quantitativas.

O kit é constituído de quatro partes: os reagentes necessários para a análise, os materiais necessários para o preparo e suporte das amostras, um manual de instruções e procedimentos e o estojo. No kit foi incluso o uso de dispensadores com volume fixo, para facilitar a aplicação da metodologia de detecção.

O kit é dividido em partes permanentes e partes consumíveis. Os dispensadores, a micropipeta, os tubos de ensaio e o suporte para tubos de ensaio são permanentes, de modo que são inclusos somente no kit principal. Os reagentes, soluções de padrão e diluição assim como as luvas e as ponteiras são considerados consumíveis.

O intuito do kit é disponibilizar as soluções necessárias para a análise em doses específicas. No caso do reagente de Schiff, o seu problema de

estabilidade foi resolvido ministrando-o em doses únicas, com o volume definido para a análise.

Outra forma para detecção dos aldeídos são os materiais impregnados, podendo ser utilizado qualquer material impregnado pelo reagente de Schiff, desde que este estabilize o mesmo sem perder atividade, mediante adaptação da técnica, como por exemplo, o papel. Utilizando o papel, utiliza-se o pipetador automático para coletar a amostra e em seguida adiciona-se esse volume no papel, a cor formada deve ser compara ao padrão colorimétrico presente nas instruções.



Figura 40 – Protótipo do Kit para análise colorimétrica de metanol na presença de etanol e aldeídos.

Conclusões

O reagente de Schiff é um potente indicador de aldeídos, e a metodologia descrita para detecção de metanol a partir do mesmo é bastante robusta, de modo que neste estudo não se obteve falsos positivos a partir de interferentes. O acetaldeído formado a partir do etanol presente em solução também não foi observado, o que corrobora mais uma vez a eficácia da metodologia proposta. A identificação de formol em produtos comerciais também é eficaz, de modo que as substâncias utilizadas para substituir o formol não possuem a mesma reatividade de aldeídos, portanto não interferem na análise.

A análise quantitativa pode ser realizada utilizando a metodologia proposta, porém com uma margem de erro maior do que métodos espectroscópicos ou cromatográficos padrões. É difícil correlacionar a absorvância com a concentração nas soluções estudadas. As diversas etapas necessárias para obter o formol a partir do metanol, as reações paralelas que ocorrem com o aldeído em solução, a presença de duas espécies cromóforas e os diversos equilíbrios presentes em solução dificultam a análise. Outro fator que complica as análises quantitativas é o próprio reagente de Schiff. Com o passar do tempo o reagente perde sulfito na forma de gás e conseqüentemente sua reatividade com aldeídos em solução diminui. A acidez inicial da amostra também altera a reatividade do reagente frente aos aldeídos. Portanto, não é possível prever um padrão quanto à relação absorvância *versus* concentração, por que as soluções em questão, não obedecem à lei de Beer. Porém as análises qualitativas indicam que é possível realizar análises semi-quantitativa colorimétricas, utilizando soluções padrões.

Os materiais impregnados são ótimos indicadores para a presença de aldeídos, principalmente formol. Porém sua reatividade é baixa frente aos aldeídos obtidos a partir do método de oxidação utilizado, devido à baixa atividade do reagente de Schiff em meio ácido, proporcionado pela oxidação. Para os materiais impregnados apresentarem atividade nesse caso, seria necessária a adição de mais uma etapa no processo pós-oxidação para reduzir a acidez da amostra. Ainda assim o procedimento deve ser ajustado para não

reagir com o acetaldeído formado a partir do etanol. Todavia os materiais impregnados ou até mesmo a metodologia em questão pode ser adaptada para a detecção de álcoois em geral.

Foram evidenciados dois comprimentos de onda principais, relativos aos adutos de Schiff, durante ao estudo. Os comprimentos de onda $\lambda_1 = 588$ nm e $\lambda_2 = 591$ nm foram, respectivamente, associados aos adutos de Schiff com formaldeído na quantidade de 1:1 e 1:2. Conhecendo a estrutura do reagente e sua reatividade, por meio dos dados obtidos é possível afirmar esta relação.

O estudo cinético foi suficiente para encontrar uma faixa de estabilidade para se trabalhar, assim como descrever o comportamento e a estabilidade dos adutos formados. Porém foi evidenciada a complexidade da reatividade do reagente de Schiff, de modo que para descrever suas constantes de velocidade e absorvidade molar é necessário um estudo mais amplo, para detectar a concentração dos adutos em solução, já que não é possível relacionar a concentração linearmente com álcoois ou aldeídos devido as diferentes proporções molares com que reagem com o reagente de Schiff.

A metodologia mostrou-se muito eficiente frente aos produtos comerciais quanto ao teste qualitativo, de modo que é uma técnica prática, fácil de aplicar e barata, se comparada a uma análise de cromatografia gasosa, para identificar a presença de metanol ou formol em produtos. A eficiência da metodologia, observada neste trabalho, aliado ao projeto de um kit portátil para análises, pode vir a ser de grande importância para as análises de combustíveis.

Perspectivas

- Estudar o método de oxidação por meio de cromatografia gasosa.
- Estudar detalhadamente a cinética envolvida nos processos expostos por meio de técnicas espectroscópicas (UV-Vis e FTIR).
- Caracterizar os materiais impregnados e desenvolver metodologias apropriadas para o uso dos mesmos.
- Caracterizar as amostras comerciais estudadas e listar as substâncias presentes que não apresentaram interferência nas análises por meio de cromatografia gasosa.
- Utilizar o kit desenvolvido para análise de combustíveis em campo.

Bibliografia

- [1] – ANFAVEA; *Anuário da Indústria Automobilística Brasileira*, **2011**, 68.
- [2] – <http://www.anp.gov.br/?id=470>, acessado em janeiro de **2012**.
- [3] – Barros, A. K.; Mariano, J. B.; *Anuário de energias renováveis Renergy FNP*, **2011**, 48.
- [4] – <http://economia.estadao.com.br/noticias/economia,anp-descobre-nova-adulteracao-do-alcool-hidratado,4518,0.htm>, acessado em fevereiro de 2012.
- [5] – ANP; resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011 - DOU 10 de fevereiro de 2011 – retificada DOU 14 de abril de 2011.
- [6] – <http://veja.abril.com.br/noticia/internacional/alcool-adulterado-mata-102-na-india>, acessado em janeiro de **2012**.
- [7] – ANVISA; Resolução-RDC nº 35, publicada em 3 de junho de 2008.
- [8] – ANVISA; Resolução-RDC nº 36, publicada em 17 de junho de 2009.
- [9] – http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/alisantes/escova_progressiva.htm, acessado em janeiro de **2012**.
- [10] – ANVISA; Consulta Pública nº5, publicada em 29 de janeiro de 2007 D.O.U. de 30/01/2007.
- [11] – Georgia, F. R.; Morales, R.; *Ind. Eng. Chem.*, **1926**, 18, 304-306.
- [12] – Sigrid, A., Boy, E.; *Lebensmittelindustrie*, **1990**, 37, 6, 253-254.
- [13] – Wang, M.L.; Wang, J. T.; Choong, Y. M.; *Food Chem.*, 86, **2004**, 609-615.
- [14] – Chen, S. H.; Wu, H. L.; Yen, C. H.; Wu, S. M.; Lin, S. J.; Kou, H. S.; *J. Chromatogr. A.*, **1998**, 799, 93-99.
- [15] – Carneiro, H. S. P.; Medeiros, A. R. B.; Oliveira, F. C. C.; Aguiar, G. H. M.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 2767-2770.

- [16] – Tagliaferro, P.; Tandler, C. J.; Ramos, A. J.; Saavedra, J. P.; Brusco, A.; *Journal of Neuroscience Methods*, **1997**, 77, 191–197.
- [17] – Vale, A.; *Medicine*, **2007**, 35, 12, 633–634.
- [18] – Acros Organics; *Reference Handbook of Fine Chemichals*, **2006/2007**, 852 e 1198.
- [19] – Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *Química Nova*, **1998**, 21, 6, 744-754.
- [20] – <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076014/formaldehyde/process.html>, acessado em janeiro de **2012**.
- [21] – Bardy, C.; Riche, A.; *Compt. rend.*, **1875**, 80, 1076-1079.
- [22] – Thorpe, T. E.; Holmes, J.; *J. Chem. Soc.*, **1904**, 85, 1-6.
- [23] – Manzoff, C.D.; *Zeitsch. Untersuch. Nahr Genussm.*, **1914**, 27, 469-470.
- [24] – Mannich, C.; Geilmann, W.; *Arch. Pharm.*, **1916**, 254, 50.
- [25] – Schiff, H.; *Compt. Rend.*, **1867**, 64, 182.
- [26] – Deniges, G.; *Compt. Rend.*, **1910**, 150, 832.
- [27] – Chapin, R. M., *J. Ind. Eng. Chem.*, **1921**, 13, 543-545.
- [28] – Filatova, T. G.; Fain, G. G.; Puchkova, E. A.; *Fermentnaya i Spiritovaya Promyshlennost*, **1982**, 7, 13-14.
- [29] – Skapska, S.; Rosa, J.; Kostrzewa, E.; Jendrzeczak, Z.; *Przemysl Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, **1998**, 42, 6, 41-44.
- [30] – Tuszynski, T.; *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, **1989**, 22, 2, 110-114.
- [31] – Norma ISO 1388/8-**1981** (E).
- [32] – Blaedel, W. J.; Blacet, F. E.; *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, 13, 7, 449-450.
- [33] – Bhattacharya, S. N.; Ghose, A.; *AnalyticaChimicaActa*, **1954**, 11, 309 – 312.

- [34] – Bhattacharya, S. N.; Ghose, A.; *Analytica Chimica Acta*, **1954**, *11*, 244 – 247.
- [35] – Maruo, Y. Y.; Nakamura, J.; Uchiyama, M.; Higuchi, M.; Izumi, K.; *Sensors and Actuators B*, **2008**, *129*, 544-550.
- [36] – Gibson, L. T.; Kerr, W. J.; Nordon, A.; Reglinski, J.; Robertson, C.; Turnbull L.; Watt, C. M.; Cheung, A.; Johnstone, W.; *Analytica Chimica Acta*, **2008**, *623*, 109-116.
- [37] – Oliveira, M. F.; Saczk, A. A.; Okumura, L. L.; Stradiotto, N. R.; *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 4852-4859.
- [38] – Wang, M.L.; Wang, J.T.; Choong, Y. M.; *Journal of Food Composition and Analysis*, **2004**, *17*, 187-196.
- [39] – Wang, M.L.; Wang, J.T.; Choong, Y. M.; *Food Chemistry*, **2004**, *86*, 609-615.
- [40] – Robins, J. H.; Abrams, G. D.; Pincock, J. A.; *Can. J. Chem.*, **1980**, *58*, 339-347.
- [41] – Bhattacharya, S. N.; *Analytica Chimica Acta*, **1954**, *11*, 463-466.
- [42] – Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Vogel Análise Química Quantitativa*, LTC, 6 edição, **2008**, *17*, 351-355.
- [43] – <http://www.ocaduceu.com.br/web/?p=220>, acessado em janeiro de **2012**.
- [44] – <http://arianepadilha.wordpress.com/2009/12/04/circulo-cromatico/>, acessado em janeiro de **2012**.
- [45] – Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Vogel Análise Química Quantitativa*, LTC, 6 edição, **2008**, *17*, 357.
- [46] – <http://thebinarybox.co.uk/blog/keeping-colourful>, acessado em janeiro de **2012**.
- [47] – Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Oxford, **2008**, *7*, 152.

- [48] – Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, Thomson Learning, 3ª edição, **2001**, 7, 363-366.
- [49] – Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Coruch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, bookman, 6ª edição, **2009**, 13, 71 e 382-383.
- [50] – Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, Thomson Learning, 3ª edição, **2001**, 7, 361.
- [51] – Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Coruch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, bookman, 6ª edição, **2009**, 13, 71 e 352-357.
- [52] – Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, Thomson Learning, 3ª edição, **2001**, 7, 377.
- [53] – Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, Thomson Learning, 3ª edição, **2001**, 7, 54.