

# Metodologias detectam metais no etanol

**Controle de qualidade do produto pode ser realizado em até meia hora**

JEVERSON BARBIERI  
jeverson@unicamp.br

**P**esquisa de doutorado desenvolvida no Instituto de Química (IQ) da Unicamp, com o apoio da Fapesp, chegou a três novas metodologias para o controle de qualidade do etanol combustível, utilizando a técnica de cromatografia de íons. Uma delas foi feita para a determinação de compostos aniônicos e as outras duas para íons metálicos, que incluem metais pesados e de transição. O trabalho feito por Jailson Cardoso Dias envolveu diferentes procedimentos de otimização, tanto da parte de separação cromatográfica quanto do tratamento dos dados. Num curto espaço de tempo, entre 20 e 30 minutos, há a possibilidade de determinação sequencial de até nove metais, incluindo a especificação do ferro, que foi considerada pela primeira vez em bioetanol. Outro objetivo desse trabalho é estimular o estabelecimento de novas normas para o controle de qualidade, não apenas no sentido de inserir novos analitos na legislação como também para desenvolver metodologias alternativas simples e de baixo custo.

De acordo com Dias, a legislação vigente, que estabelece as normas do etanol combustível no país (resolução ANP nº 36, de 2005) relacionadas aos parâmetros de qualidade, contempla poucos contaminantes químicos.



Foto: Antoninho Perri

Para Jailson Cardoso Dias, sua pesquisa estimula a adoção de novas normas e o desenvolvimento de metodologias mais simples e baratas

Portanto, ele acredita que o desenvolvimento dessas novas metodologias seja um avanço, especialmente para a determinação de substâncias potencialmente contaminantes que não constam da resolução atual.

No caso do ferro e do cobre, explicou o pesquisador, já existem especificações, porém por metodologia espectroscópica. Os métodos cromatográficos desenvolvidos por ele são alternativos, apresentando alta seletividade e níveis de detectabilidade semelhantes àqueles obtidos pelas técnicas espectroscópicas, da ordem de partes por bilhão (ppb), com a vantagem de injeção direta de amostra sem precisar de pré-tratamento. Outra informação que o pesquisador considera bastante relevante é o emprego de um novo reagente químico em cromatografia, o qual possibilitou a estabilização do ferro(II) no meio.

O processo de contaminação, não só do etanol como de combustíveis em

geral, pode acontecer desde a produção até a estocagem do produto para o consumidor final. São várias etapas, daí a importância do controle de qualidade, sobretudo porque o Brasil atualmente não é apenas um produtor, mas também um grande exportador de etanol. “Esse controle, principalmente para a exportação, deve ser mais rigoroso com essa matriz energética”, afirmou Dias.

## Parceria

O desenvolvimento do trabalho foi feito em colaboração com o Centro Australiano de Pesquisa em Ciência da Separação (Australian Centre for Research on Separation Science – Across), sediado na Escola de Química da Universidade da Tasmânia (Austrália). Trata-se de um dos mais importantes na área de ciência de separação em geral, não só de cromatografia de íons, como de cromatografia gasosa e eletroforese capilar. Em 2009, Dias realizou um estágio de cinco meses

nessa instituição, sob a supervisão dos professores Pavel Nesterenko e Paul Haddad, autoridades da área.

Para o orientador do trabalho, professor Lauro Tatsuo Kubota, essa é a primeira colaboração entre o Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores (Leeds) do IQ e o centro australiano, reconhecido mundialmente como o melhor em cromatografia de íons. Sobre a importância da pesquisa, o orientador enfatizou que o trabalho tenta suprir as necessidades do dia-a-dia. A questão do bioetanol, segundo Kubota, é importante não só para detectar uma fraude ou a qualidade, mas também para a obtenção de mais detalhes sobre o produto. “Existem várias questões que ainda não estão bem estabelecidas”, afirmou.

Uma delas se refere à quantidade de zinco encontrada nas amostras de etanol combustível, e que não é um parâmetro estabelecido pela legislação, tanto na-

cional quanto internacional. O que será necessário agora é determinar de onde vem essa fonte de zinco e o que isso pode causar. “Não sabemos os efeitos da presença deste metal no etanol combustível nos motores automotivos”, observou Kubota. O docente ressalta que esse tipo de informação é importante para melhorar o biocombustível, não só em termos de qualidade como também no que diz respeito à produção, transporte e estocagem. E, segundo o pesquisador, todo o conhecimento do produto em si leva ao aprimoramento de toda a cadeia, desde a produção até o consumo. “Se ficarmos restritos às análises das legislações, perderemos o restante da informação”.

Com relação aos equipamentos utilizados na pesquisa, Kubota garante que são os mesmos que Dias utilizou na Austrália. A metodologia estabelecida é que é o diferencial. A estratégia é diferente. “Trata-se de uma linha de pesquisa ainda incipiente no Brasil, com muita coisa a ser feita”.

Segundo Dias, existem outros métodos cromatográficos descritos na literatura para a determinação de elementos metálicos, no entanto ele usou uma coluna cromatográfica especial. Atualmente, a melhor coluna cromatográfica comercial não permite utilizar etanol com injeção direta de amostra, porque ela é feita à base de látex, um substrato polimérico não resistente a essa matriz orgânica. A coluna utilizada por Dias é à base de sílica, que se mostrou bastante estável – mesmo com 100% de etanol, não apresentou problemas. Todos os métodos foram desenvolvidos para matriz etanólica. Essa é uma vantagem porque, em geral, os procedimentos existentes necessitam de um tratamento prévio da amostra, o que demanda muito tempo. “Nossos métodos são rápidos e simples. A corrida é feita e os resultados são sequenciais. É um dos melhores sistemas cromatográficos para íons metálicos que já foi desenvolvido até o momento”, ressaltou Dias.

# Laudo de docente da FEM fundamenta recall

**Documento aponta que é grande o risco de falha com o ferro fundido**

**D**ecisão inédita do Ministério da Justiça, do início de março de 2010, que determinou à Fiat a realização de um recall para troca do cubo de rodas traseiras do veículo modelo Stilo, fabricado a partir de 2004, além de uma multa no valor de R\$ 3 milhões, foi baseada em laudo técnico emitido pelo professor Itamar Ferreira, da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp. A determinação acontece na sequência de expressivos recalls feitos por grandes montadoras, entre as quais a Toyota e a Honda. Contratado pela empresa Cesvi (Centro de Experimentação e Segurança Viária), Ferreira analisou três peças sinistradas e seis equipamentos novos produzidos tanto com ferro fundido nodular quanto com aço forjado. Foram feitos estudos comparativos de propriedades mecânicas e, principalmente, de micromecanismos de fratura dos dois materiais. O laudo apontou que o risco de falha com o ferro fundido é muito grande, simplesmente porque ele tem menor resistência à fratura. “Isso foi mostrado quantitativamente. É óbvio que se as dimensões do cubo fossem diferentes e se houvesse controle sobre outras variáveis de projeto, o risco de fratura diminuiria”, afirmou o docente.

Contrariando laudos e relatórios emitidos pela própria Fiat e por institutos e laboratórios como Inmetro, IPT e PowerBurst, que não



Foto: Antoninho Perri

O professor Itamar Ferreira, da FEM: “Conseguimos mostrar tecnicamente, com embasamento sólido, que havia a necessidade do recall”

apontavam falha nos cubos de rodas, Ferreira considera que deu dois passos significativos a mais para chegar à sua conclusão. O primeiro deles é uma crítica à parte da literatura da área que faz uma confusão em termos de micromecanismos de fratura. “Na verdade, fazemos uma confusão de fratura como um todo”, disse. O que existe de fato são aspectos macro e microscópicos de fratura e os laudos das instituições acabaram baseando-se numa mistura deles. Segundo Ferreira, o Departamento Nacional de Trânsito (Denatran), responsável pela contratação do Cesvi, considerou esse fato “bastante interessante” porque toda a argumentação da Fiat, assim como das outras instituições, apontava na mesma direção, ou seja, do aspecto

da fratura. “Conseguimos mostrar que havia uma confusão para, depois, desfazê-la”, garantiu.

O segundo passo foi apontar que os laudos não tinham considerado a questão da mecânica propriamente dita. A montadora, de acordo com Ferreira, muito provavelmente utilizou o mesmo processo de fabricação e as mesmas técnicas do cubo de aço forjado para o de ferro fundido. Para o docente, isso aumenta muito o risco de fratura do material. “Eles não consideraram também a montagem do rolamento, que gera um campo de tensões normais de tração que se soma algebricamente com os esforços devido ao uso. Isto é, logicamente, importante”, atestou.

Desde 2008, segundo Ferreira, quando surgiu pela primeira vez um

processo na justiça movido por uma das vítimas de acidente com o Stilo, a Fiat negou terminantemente, por 13 vezes, fazer o recall. Pelos cálculos da montadora, a peça estava correta e, mais do que isso, ela se apoiou numa série de laudos de instituições que tem uma história considerável de trabalhos técnicos na área de análise de falha. E com base nesses laudos, não havia como a justiça atuar, uma vez que não estava apontada com clareza a necessidade de um recall. A partir daí, o Ministério Público (MP) formou uma comissão de especialistas que, após análise do processo, apontou que eventualmente poderia haver um problema, no entanto, não conseguiu resolvê-lo. Foi nesse momento que o MP solicitou ao Denatran a resolução do caso. “Che-

gando até nós, conseguimos mostrar tecnicamente, com embasamento sólido, que havia a necessidade do recall”, assegurou o professor da FEM.

Para ele, sem sombra de dúvidas, esse laudo vira uma importante página da indústria automobilística no Brasil. Como houve uma decisão judicial impondo o recall, Ferreira considera que a partir de agora a maioria das montadoras vão se cercar cada vez mais de cuidados para que esse tipo de problema não volte a ocorrer. Responsável pela confecção de mais de 200 laudos técnicos, vários deles incluindo recalls, Ferreira revela que a maioria das montadoras no Brasil é responsável. Sempre que um problema é detectado, imediatamente há uma iniciativa da montadora no sentido de chamar os proprietários para fazer a substituição da peça.

Fatos como esse servem, principalmente, para reunir elementos e depois introduzir melhorias nos cursos de graduação e pós-graduação, reflete Ferreira. “Nas minhas disciplinas, não perco a oportunidade de utilizar dados como esses, colhidos no dia-a-dia da engenharia dos laudos, para divulgá-los aos alunos, sempre que possível”, disse. A questão da responsabilidade técnica na engenharia, na opinião do docente, é da maior importância. Ele garante que procura usar as melhores técnicas disponíveis, cercado de cuidados, porque isso tem consequências jurídicas sérias.

Procurado frequentemente para esse tipo de serviço, Ferreira revela que não tem condições nem espaço na agenda para fazer todos eles. Além disso, lembra ele, não é este o papel da Universidade. “Não podemos ignorar, porém, que ela depende do tripé ensino, pesquisa e extensão. No caso da Engenharia, a extensão refere-se a trabalhos como este que, de certa forma, levou o Denatran a apontar a necessidade do recall”, concluiu. (Jeverson Barbieri)