

Detecção rápida de metanol em etanol combustível por método colorimétrico

DOI: 10.5281/zenodo.15311088

Gabriel Castro e Silva^{a*}

Since the 1970s, with the launch of the Proálcool program, Brazil has been seeking to diversify the automotive energy matrix through the introduction of biofuels, such as ethanol, which do not rely on petroleum. However, frauds involving the adulteration of ethanol, such as the addition of methanol, pose significant risks to public health and vehicle engine performance. Therefore, it is essential to develop new methods for quantifying methanol in order to improve the quality control of marketed fuels and ensure consumer safety.

Desde a década de 1970, com o lançamento do programa Próálcool, o Brasil busca diversificar a matriz energética automotiva por meio da introdução de biocombustíveis, como o etanol, que não dependem do petróleo. No entanto, fraudes envolvendo a adulteração do etanol, como a adição de metanol, representam riscos significativos tanto à saúde pública quanto ao desempenho dos motores dos veículos. Diante disso, é fundamental o desenvolvimento de novos métodos para a quantificação do metanol, visando aprimorar o controle de qualidade dos combustíveis comercializados e garantir a segurança dos consumidores

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: Gabriel.cs018@gmail.com

Palavras-chave: Etanol; metanol; tóxico; combustível; kit colorimétrico.

Recebido em 21 de março de 2025,

Aprovado em 12 abril de 2025,

Publicado em 01 de maio de 2025.

Introdução

Com as sucessivas e prolongadas crises do petróleo na década de 1970, tornou-se imprescindível a implementação de uma nova matriz energética para garantir o abastecimento no Brasil. Diante das condições tropicais favoráveis ao cultivo da cana-de-açúcar, o etanol derivado dessa biomassa surgiu como a alternativa mais viável para substituir os combustíveis fósseis, reduzindo a dependência do petróleo e impulsionando a produção de biocombustíveis no país.¹

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com sua produção representando cerca de 2% do PIB nacional.² Na safra de 2022, o país colheu mais de 720 milhões de toneladas de cana, com o estado de São Paulo se destacando como o principal produtor.³ Quando se trata da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial, com 28% da produção mundial em 2024, de acordo com a Associação de Combustíveis Renováveis (RFA). O país só fica atrás dos Estados Unidos, que lideram a produção global de etanol, advindo principalmente a do milho e sua produção em 2024 foi de 58% do volume global.⁴

Atualmente, dois tipos de etanol são comercializados para abastecimento veicular no Brasil: o etanol hidratado e o etanol anidro. O etanol hidratado pode ser comum (EHC) ou

aditivado (EHA), enquanto o etanol anidro (EAC) é misturado à gasolina comum, com um limite máximo permitido de 27%. No entanto, sancionada em outubro de 2024, a Lei 14.993/2024, denominada “Lei do Combustível do Futuro” prevê-se um aumento gradual no teor de etanol anidro na gasolina, podendo chegar a 35%.⁵

A principal diferença entre eles está no teor de água. De acordo com a Resolução ANP nº 907/2022, o etanol hidratado comum (EHC) deve apresentar um teor alcoólico entre 95,1% e 96,0%, sendo o restante composto por água. Já o etanol anidro (EAC) deve ter um teor alcoólico mínimo de 99,3%, garantindo sua compatibilidade com a mistura na gasolina sem comprometer o desempenho dos motores. Suas diferenças estão na porcentagem de água. Pela Resolução ANP nº 907/2022, é estabelecido que o EHC deve ter teor alcoólico entre 92,5% a 94,6% sendo o restante composto por água. Já o EAC deve ter o teor alcoólico de igual ou maior que 99,3%.⁶

Entretanto, a adulteração do etanol tem se tornado uma prática recorrente entre alguns produtores que buscam vantagens econômicas ilícitas. A principal fraude consiste na adição de metanol ao etanol, uma substância mais barata e amplamente disponível. As especificações da gasolina automotiva, estabelecidas pela Resolução ANP nº 807/2020, e do etanol combustível, pela Resolução ANP nº 907/2022, determinam que o limite máximo de contaminação por metanol nesses combustíveis é de 0,5%.^{6,7} Essa adulteração não só

compromete a qualidade do combustível, mas também representa um grave risco à saúde pública, visto que o metanol é altamente tóxico e pode causar danos severos ao organismo humano.¹

O metanol (CH_3O), ilustrado na Figura 1, é um composto líquido, incolor, altamente inflamável e de elevada volatilidade. Seu aroma assemelha-se ao do etanol, e apresenta propriedade de miscibilidade em água, álcoois e diversos solventes orgânicos.⁸ No entanto, é uma substância extremamente tóxica para os seres vivos, podendo causar intoxicação por meio de inalação, ingestão ou contato com a pele. Durante o processo de metabolização, o metanol é convertido em ácido fórmico (CH_2O_2), representado na Figura 2, composto responsável pelo surgimento dos sintomas característicos da intoxicação. Entre os primeiros sinais estão mal-estar generalizado, fraqueza, dor de cabeça, náuseas, vômitos, desconforto abdominal, dificuldade respiratória e alterações visuais. O intervalo entre a exposição ao metanol e o aparecimento dos sintomas pode variar de algumas horas até 24 horas, dependendo da dose ingerida e da taxa metabólica individual. Esse retardo se deve ao tempo necessário para que o metanol seja metabolizado no fígado pelas enzimas álcool desidrogenase e aldeído desidrogenase, formando formaldeído e, posteriormente, ácido fórmico, que são os compostos responsáveis pela toxicidade.¹⁰ Quando identificada precocemente, a intoxicação pode ser tratada com sucesso por meio de intervenção terapêutica específica, que inclui a administração intravenosa de etanol como antídoto.¹¹

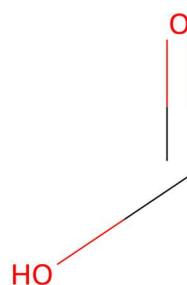
Figura 1. Estrutura do Metanol. Extraído da Referência 8.



Foram documentados casos de trabalhadores de postos de combustíveis que apresentaram sintomas de intoxicação devido à exposição prolongada ao etanol contaminado com metanol. Esses profissionais, ao permanecerem durante horas em ambientes onde o etanol adulterado estava sendo manipulado, acabaram inalando vapores tóxicos, o que resultou em intoxicação. Além da inalação, esses trabalhadores também podem ter sido afetados por contato direto com a pele, uma vez que o metanol pode ser absorvido através da derme, amplificando os riscos à saúde. Por conta disso, é essencial a implementação de medidas de

segurança rigorosas e a fiscalização contínua para evitar tais incidentes e proteger os trabalhadores.¹²

Figura 2. Estrutura Química do Ácido Fórmico. Extraído da Referência 9.



De acordo com a Resolução ANP nº 807/2020,⁷ a quantificação de metanol em etanol deve ser realizada por cromatografia gasosa, um método analítico altamente preciso. No entanto, esse processo, além de ser caro, pode ser demorado, o que dificulta a obtenção de resultados rápidos e eficazes. Para melhorar a fiscalização e aumentar a eficiência na detecção de fraudes, seria ideal adotar uma técnica analítica mais acessível e de baixo custo. Isso permitiria que os fiscais pudessem identificar imediatamente a adulteração, possibilitando uma ação rápida, como a autuação e até o fechamento do posto de combustível, evitando assim riscos de intoxicação, danos aos veículos e prejuízos financeiros aos consumidores.

Com o objetivo de aprimorar esse processo, a equipe do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB desenvolveu uma técnica colorimétrica inovadora, que possibilita a obtenção de resultados de forma mais rápida, simples e acessível. Essa abordagem visa facilitar a detecção de adulterações no etanol, proporcionando uma alternativa prática e eficiente para os fiscais no combate a fraudes, bem como aos postos revendedores, que estavam sendo lesados pelos distribuidores de etanol combustível, ao adulterar com a adição de metanol.¹

Metodologia

A escrita desse artigo seguiu uma abordagem abrangente, com foco na análise de Leis e Resoluções relevantes e nas propriedades físico-químicas dos compostos. A pesquisa incluiu a consulta ao sistema GOV para acessar Leis e Resoluções do Governo Federal, além de documentos

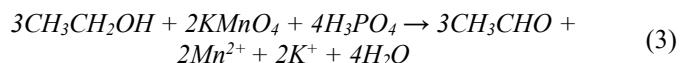
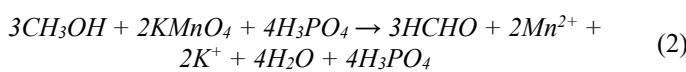
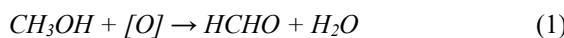
normativos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), entidade responsável pela regulação, fiscalização e controle dos combustíveis no Brasil. Essas fontes foram essenciais para garantir a conformidade das informações com a legislação vigente e as normas que regem o setor.

Além disso, para a análise das propriedades físico-químicas dos compostos, foram utilizadas plataformas especializadas com bancos de dados confiáveis, como o *PubChem*, mantido pelo *National Center for Biotechnology Information* (NCBI), e o *ChemSpider*, da *Royal Society of Chemistry*. Essas fontes forneceram informações detalhadas sobre as propriedades dos compostos, como estruturas moleculares e características físico-químicas essenciais para o entendimento de seu comportamento e aplicações. A combinação dessas fontes permitiu uma análise bem fundamentada e precisa para o desenvolvimento deste artigo.

Resultados e discussão

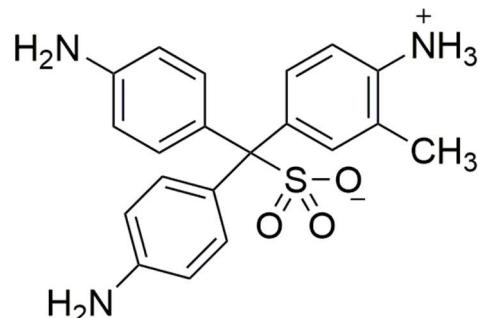
O método analítico utilizado tem origem nos estudos de Deniges, realizados em 1910, e passou por adaptações ao longo das décadas até ser padronizado como uma norma internacional para a detecção de metanol, especialmente em amostras industriais de grande escala. Atualmente, esse procedimento está consolidado como a Norma ISO 1388/8:1981,¹³ que especifica os parâmetros para a determinação qualitativa de metanol em álcoois utilizados como combustíveis ou reagentes químicos.

O princípio da metodologia baseia-se na oxidação seletiva do metanol a formaldeído (CH_2O), mostrado na Reação (1), utilizando-se uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) em meio ácido, geralmente com ácido fosfórico (H_3PO_4), ilustrado na Reação (2). A escolha do ácido fosfórico como meio reacional é estratégica, pois assegura a estabilidade do permanganato, além de minimizar reações secundárias indesejadas. Em amostras isentas de metanol, o etanol – principal constituinte da mistura – também sofre oxidação sob essas condições, porém origina predominantemente acetaldeído (CH_3CHO), conforme mostrado na Reação (3). A distinção entre os produtos de oxidação do etanol e do metanol permite a identificação seletiva da presença deste último na amostra.



A etapa de detecção do formaldeído formado é realizada por meio de um teste colorimétrico com o Reagente de Schiff, um composto amplamente utilizado na detecção de grupos aldeído e ilustrado na Figura 3. Quimicamente, o reagente de Schiff é uma solução de fucsina básica descolorida por tratamento com dióxido de enxofre (SO_2), tornando-o sensível apenas à presença de aldeídos. Quando o formaldeído está presente, ocorre uma reação específica que resulta no aparecimento de uma coloração azul-violeta intensa, enquanto o acetaldeído, sob as mesmas condições, não reage com o reagente, mantendo a solução incolor. Essa diferença no comportamento químico fornece um critério visual eficaz para detecção qualitativa do metanol.

Figura 3. Estrutura Química do Reagente de Schiff. Extraído da referência 1.



O mecanismo da reação entre o reagente de Schiff e o formaldeído é considerado complexo e pode envolver diferentes proporções molares (1:1 ou 1:2), o que influencia diretamente na estequiometria e na intensidade da coloração observada. Além disso, a eficiência da reação depende fortemente da acidez do meio reacional e da presença de íons sulfito (SO_3^{2-}), que são fundamentais tanto para a estabilidade da forma reduzida do corante quanto para sua reatividade seletiva com aldeídos. Esses fatores tornam o método altamente sensível e específico para a identificação de metanol em sistemas complexos contendo etanol como matriz principal.

Foi então preparado um kit colorimétrico para que os fiscais possam levar para coleta e análise rápida. Os itens armazenados dentro do estojo do kit incluem: quatro dispensadores, quatro frascos contendo os reagentes e o

padrão, uma micropipeta com suas ponteiras, tubos de ensaio e frascos com a dose única do Reagente de Schiff, como é mostrado na Figura 4. Esses componentes são essenciais para a realização do teste colorimétrico de forma eficiente e precisa.

Figura 4. Kit Colorimétrico para detecção de metanol em etanol. Extraído da Referência 1.



O kit apresentado na fotografia é composto por um estojo que contém uma estrutura organizada e funcional, projetada para facilitar a realização de análises químicas com praticidade e segurança. Na parte superior do estojo, encontra-se uma tampa rebatível que permite acesso aos compartimentos internos, enquanto outra tampa localizada na lateral frontal oferece abertura adicional para manuseio e retirada dos materiais.

Internamente, o estojo possui um espaço reservado para o armazenamento de frascos contendo as soluções reagentes utilizadas na análise. Esses frascos estão acoplados a um sistema de dispensação, o que possibilita a retirada controlada dos volumes desejados com precisão e evita o desperdício ou contaminação cruzada. Há ainda uma área dedicada ao encaixe de uma gaveta removível, a qual se subdivide em compartimentos específicos. Um desses compartimentos é destinado à inserção de uma estante que acomoda os tubos de ensaio, organizando-os de forma estável durante o processo analítico. Outro compartimento é reservado ao armazenamento de frascos contendo o reagente de Schiff estabilizado, que pode estar disponível tanto na forma líquida quanto sólida, conforme descrito na formulação do kit.

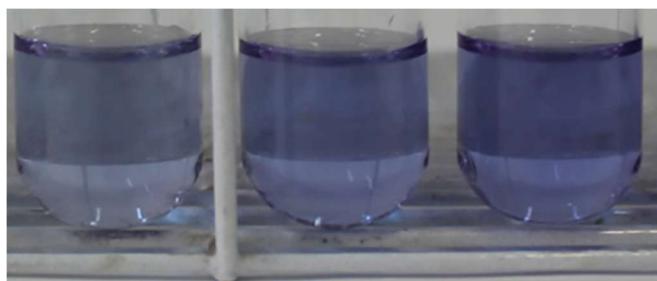
Adicionalmente, o kit dispõe de um espaço próprio para o armazenamento de uma micropipeta, ferramenta essencial para a dosagem precisa dos reagentes durante a análise. Próximo a esse espaço, há um compartimento para acondicionar os manuais de instrução e as ponteiras

descartáveis da micropipeta, garantindo fácil acesso aos materiais de apoio e assegurando a higiene e a precisão do procedimento analítico.

A presença desses componentes no kit evidencia um design cuidadosamente elaborado, com foco na praticidade, segurança e padronização do método analítico. Essa estrutura permite que as análises sejam conduzidas de forma eficiente, mesmo em ambientes não laboratoriais. Além disso, o kit acompanha um manual de instruções extremamente detalhado, que orienta passo a passo a execução do ensaio, permitindo sua aplicação por usuários com pouca ou nenhuma experiência prévia em técnicas de determinação colorimétrica. Dessa forma, o kit foi idealizado especialmente para atender às necessidades de proprietários de postos revendedores de combustíveis, público-alvo inicial do projeto, garantindo confiabilidade e facilidade de uso no processo de detecção de metanol.

Foi realizada uma demonstração prática da metodologia proposta, durante a qual foram analisadas amostras coletadas diretamente das bombas de abastecimento de diferentes postos. Utilizando o kit desenvolvido, algumas amostras foram identificadas como compostas exclusivamente de etanol, enquanto outras apresentaram indícios de contaminação por metanol. Esses resultados foram posteriormente validados por análises laboratoriais, confirmando a eficácia do método colorimétrico na detecção de metanol. A Figura 5 ilustra as amostras analisadas: no tubo de ensaio à esquerda, encontra-se uma amostra com 0,4% de metanol, dentro do limite permitido pela especificação; no tubo do meio, a amostra contém 0,5% de metanol, o limite máximo de contaminação; e no tubo à direita, observa-se uma amostra com 0,6% de metanol, acima do limite máximo estabelecido.

Figura 5. Amostras de etanol após o teste. Extraído da referência 1.



O método também pode ser aplicado à Gasolina Comum, embora a coloração resultante seja mais suave em comparação ao etanol. Para garantir a precisão do teste colorimétrico na gasolina, é necessário primeiro separar o

álcool anidro da gasolina por meio de uma técnica de extração chamada "Teste da Proveta", que é utilizada para determinar o teor de etanol na Gasolina e descrita na Norma ABNT NBR 13992.¹⁴ Após a separação das fases, uma alíquota do álcool é coletada para a análise do metanol, permitindo a detecção de adulterações de forma eficaz, mesmo em combustíveis misturados. A Figura 6 mostra a aplicação do teste para identificação de metanol em álcool etílico anidro extraído de amostras de gasolina C, onde a esquerda uma amostra isenta de metanol e à direita uma amostra com 50% de metanol.

Figura 6. Aplicação do teste para Gasolina C. Extraído da referência 1.



Ao longo de um mês, os resultados obtidos com o kit foram comparados com análises realizadas por cromatografia gasosa, técnica descrita na Resolução ANP nº 807/2020, como a correta para a determinação de metanol em combustíveis. Em todos os casos, houve concordância entre os resultados das duas metodologias, comprovando a confiabilidade e a eficácia do kit em condições reais de operação. Essa validação reforçou a robustez do método e sua aplicabilidade prática no controle de qualidade dos combustíveis.

Conclusões

O método proposto pelos pesquisadores do Instituto de Química da UnB foi extremamente eficiente e amplamente aceito, tanto por parte dos postos distribuidores como por parte dos fiscais.

O kit também pode ser empregado para análises *in loco*, tanto em programas internos de monitoramento de qualidade por parte de distribuidoras de combustíveis quanto em ações de fiscalização conduzidas por agentes da ANP. Sua utilização permite a triagem prévia de amostras, selecionando aquelas que necessitam de uma análise mais detalhada por cromatografia. Essa abordagem contribui para a redução de custos, uma vez que otimiza o processo de verificação e

direciona os recursos laboratoriais apenas para amostras que apresentam indícios de irregularidades.

Outro ponto interessante, é que o kit pode ser adaptado para a detecção de contaminação por metanol em bebidas alcoólicas, assim como para a análise de formaldeído em diversos produtos regulamentados e proibidos pela ANVISA. Essa versatilidade amplia a aplicação do kit, tornando-o uma ferramenta útil não apenas para o setor de combustíveis, mas também para a segurança e controle de qualidade em outros setores industriais.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Gabriel Castro e Silva.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) por todo o apoio concedido através do Programa de Educação Tutorial. Agradeço também ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

1. G. B. C. Martins, M. A. Montenegro and P. A. Z. Suarez, COLORIMETRIC KIT FOR DETECTION OF METHANOL IN ETHANOL FUEL FOR MONITORING THE QUALITY OF FUELS, *Química Nova*.
2. B. Digital, Cana-de-açúcar, <https://www.raizen.com.br/blog/cana-de-acucar>, (accessed 20 March 2025).
3. Produção Agropecuária | IBGE, <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cana-de-acucar/br>, (accessed 20 March 2025).
4. R. F. Association, Annual Ethanol Production, <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>, (accessed 21 March 2025).
5. L14993, https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/l14993.htm, (accessed 21 March 2025).

6. Resolução 907 2022 da ANP BR, <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>, (accessed 21 March 2025).
7. Resolução 807 2020 da ANP BR, <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-807-2020-estabelece-a-especificacao-da-gasolina-de-uso-automotivo-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializarem-o-produto-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao&q=807/2020>, (accessed 21 March 2025).
8. PubChem, Methanol, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/887>, (accessed 21 March 2025).
9. Formic acid | CH₂O₂, <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.278.html>, (accessed 21 March 2025).
10. The American Academy Of Clinical To, D. G. Barceloux, G. Randall Bond, E. P. Krenzelok, H. Cooper and J. Allister Vale, American Academy of Clinical Toxicology Practice Guidelines on the Treatment of Methanol Poisoning, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 2002, **40**, 415–446.
11. H. Carrete Jr., R. G. Nogueira, N. Abdala and D. R. Nalli, Tomografia computadorizada na intoxicação por metanol: relato de caso, *Arq. Neuro-Psiquiatr.*, 1994, **52**, 93–95.
12. Metanol é toxico e corrosivo, mas pode estar no tanque do seu automóvel | Blogs, <https://www.cnnbrasil.com.br/blogs/boris-feldman/auto/metanol-e-toxico-e-corrosivo-mas-pode-estar-no-tanque-do-seu-automovel/>, (accessed 21 March 2025).
13. ISO 1388-8, <https://www.iso.org/standard/5950.html>, (accessed April 21, 2025).
14. ABNT NBR 13992:2015 - Gasolina automotiva - Determinação do teor de etanol anidro combustível (EAC). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.