



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**EDUARDO HENRIQUE SIMÕES**

**ANÁLISES DE ETANOL:**

**MEDIDAS DE pH E DE ACIDEZ TOTAL**

**CAMPINAS**

**2017**

**EDUARDO HENRIQUE SIMÕES**

**ANÁLISES DE ETANOL:  
MEDIDAS DE pH E DE ACIDEZ TOTAL**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Analítica**

**Orientador(a): Prof. Dr. Matthieu Tubino**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO EDUARDO HENRIQUE SIMÕES, E ORIENTADA PELO PROF. DR. MATTHIEU TUBINO.**

**CAMPINAS**

**2017**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

Si51a	<p>Simões, Eduardo Henrique, 1976- Análises de etanol : medidas de pH e de acidez total / Eduardo Henrique Simões. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.</p> <p>Orientador: Matthieu Tubino. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Etanol. 2. Acidez. 3. pH. 4. Titulações. 5. Potenciometria. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Ethanol analysis : measurement of pH and total acidity

**Palavras-chave em inglês:**

Ethanol

Acidity

pH

Titration

Potentiometry

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:**

Matthieu Tubino [Orientador]

Adriana Vitorino Rossi

Helena Redigolo Pezza

**Data de defesa:** 22-03-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Matthieu Tubino (Orientador)

Profa. Dra. Helena Redigolo Pezza (IQ-UNESP-Araraquara)

Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **EDUARDO HENRIQUE SIMÕES**, aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de março de 2017.

## **Dedicatória**

Impossível não cair no clichê em dedicar esta dissertação a quem me possibilitou chegar até aqui, com muito amor, carinho, dedicação, disciplina, recurso, incentivo, admiração, apoio, e que acreditaram em meu potencial.

Sim, dedico este trabalho à toda minha família, desde os mais próximos aos nem tanto, mas em especial aos meus pais Márcio e Clélia, meu irmão Márcio, minha esposa Kátia e meus filhos Rafael e Kenzo.

## Agradecimentos

À Unicamp, em especial ao Instituto de Química, por prover toda a formação acadêmica e disponibilizar a infraestrutura.

Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela orientação, paciência, confiança e conhecimento transmitido. Pelas longas e agradáveis conversas, sejam de caráter técnico, social, humano. Por me viabilizar a realização do sonho em me pós-graduar, especialmente na instituição em que me graduei, de que tanto me orgulho.

Aos professores Dra. Adriana Vitorino e Dr. Nivaldo Baccan (*in memoriam*) pelas valiosas contribuições feitas no exame de qualificação.

À Metrohm Brasil, por permitir realizar o mestrado, em paralelo com as atividades de trabalho. Por disponibilizar toda a instrumentação analítica necessária para a execução dos experimentos deste trabalho.

Aos colegas de trabalho e de pesquisa que, de alguma forma, certamente contribuíram ou apoiaram este trabalho.

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação do índice de acidez total de etanol combustível, como alternativas confiáveis em relação ao método de titulação visual oficial presentemente em uso. A especificação atual prevê limite máximo de acidez de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ( $5,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), expresso em massa de ácido acético (componente ácido majoritário) por litro de etanol. Esta faixa está próxima ao limite inferior da técnica titulométrica visual atualmente utilizada.

Foram avaliadas as detecções potenciométrica, fotométrica e visual utilizando, nestes dois últimos casos, o indicador colorimétrico alfa-naftolftaleína. Em relação à detecção potenciométrica, foram utilizados eletrodos combinados comuns de vidro e eletrodos com membrana especialmente desenvolvida para etanol, preenchidos com eletrólitos  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  aquoso e  $\text{LiCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol, conectados a pHmetros e tituladores automáticos.

Outro parâmetro análogo à acidez é a determinação do pH do etanol. Estudos foram realizados na construção de escalas acéticas de pH em etanol, adicionando concentrações conhecidas deste ácido em etanol isento de acidez, com pH etanólico 7. Isto foi feito com o objetivo de predizer o índice de acidez total através da medição do pH. Ao todo, foram geradas seis escalas acéticas, utilizando três conjuntos de eletrodos cujas soluções padrão foram preparadas nos solventes etanol anidro e etanol hidratado.

Amostras de etanol anidro (máx. 0,7% água m/m) e etanol hidratado (máx. 7,5% água m/m) com diferentes índices de acidez foram obtidas de usinas e postos de combustível do estado de São Paulo.

Na avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade do método titulométrico, levando em conta a titulação potenciométrica automática em relação à titulação visual, se obteve respectivamente 0,9 e 1,4  $\text{mg L}^{-1}$  para eletrodo de vidro comum e 1,3 e 1,9  $\text{mg L}^{-1}$  para eletrodo de vidro com membrana especial para etanol. Estes valores são inferiores aos obtidos pelo método de titulação visual normatizado, de 1,5 e 6,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

Paras as titulações descritas, o mesmo conjunto de amostras foi analisado em três laboratórios diferentes, por três analistas diferentes, utilizando instrumentação equivalente.

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, o método de titulação potenciométrica automática apresentou desempenho superior ao método da titulação visual.

Na comparação da titulação potenciométrica automática considerando o desempenho de eletrodo comum *versus* aquele com membrana especial para etanol, não foram observadas diferenças estatísticas significativas em nível de 95% de confiança, pois o meio misto etanol-água usado fornece a hidratação necessária para o adequado desempenho das distintas membranas de vidro.

Dentre as escalas de pH acéticas, tanto em etanol anidro como em hidratado, as que apresentaram melhor desempenho estatístico, em comparação aos métodos de titulação visual e titulação potenciométrica automática, foram a escala de pH acética em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum e a escala de pH acética em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial em etanol. Esta observação vale tanto para predizer o índice de acidez total em amostras de etanol anidro quanto para etanol hidratado. Portanto, as escalas de pH acéticas podem ser consideradas ferramentas analíticas adequadas para rápida avaliação do índice de acidez total em etanol.

## Abstract

This work had as main objective the development of analytical methods for total acid index determination of fuel ethanol, as a reliable alternative, in comparison to the official visual titration method currently in use. The ongoing specification states for a maximum acidity limit of  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ( $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), expressed as weight of acetic acid (major acid component). This range is close to the lower limit of visual titrimetric technique.

Potentiometric, photometric and visual detection were evaluated using, in the latter two cases, the colorimetric alfa-naftolphthalein indicator. For potentiometric detection, combined standard glass electrodes and combined electrodes with membrane specially developed for ethanol, filled with aqueous  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  and ethanolic  $\text{LiCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  electrolytes, connected to pHmeters and automatic titrators were used.

Another parameter analogous to index of acidity is the pH determination of ethanol.

Studies were carried out plotting acetic pH scales in ethanol by adding known concentrations of this acid in ethanol free of acidity, with ethanolic pH 7. This was done with the objective of predicting the total acidity index through the pH measurement. In all, six acetic scales were generated, using three sets of electrodes whose standard solutions were prepared in the solvents ethanol anhydrous and hydrated ethanol.

Samples of anhydrous ethanol (max. 0.7% water m/m) and hydrous ethanol (max. 7.5% water m/m) with different acidity indexes were obtained from alcohol mills and fuel stations in the state of São Paulo.

In statistic evaluation of repeatability and reproducibility of the titration method, considering the automatic potentiometric titration in relation to the visual titration, it was obtained respectively 0.9 and  $1.4 \text{ mg L}^{-1}$  for common glass electrode and 1.3 and  $1.9 \text{ mg L}^{-1}$  for glass electrode with special membrane for

ethanol. These values are lower than those obtained by the normalized visual titration method of 1.5 and 6.0 mg L<sup>-1</sup>.

For the titrations described, the same set of samples was analyzed in three different laboratories, by three different analysts, using equivalent instrumentation.

According to the results obtained in this study, the automatic potentiometric titration method presented superior performance to the visual titration method.

In the comparison of the automatic potentiometric titration considering the common electrode performance versus the one with special membrane for ethanol, no statistically significant differences were observed at the 95% confidence level, since the ethanol-water mixed medium used provides the necessary hydration for the adequate performance of the different glass membranes.

Among the acetic pH scales, both in anhydrous and hydrated ethanol, the ones that presented better statistical performance, compared to the visual titration and automatic potentiometric titration methods, were the acetic pH scale in hydrated ethanol using a common glass electrode and acetic pH scale in hydrated ethanol using special glass electrode. This observation is valid both to predict the total acidity index of anhydrous ethanol samples and total acidity index of hydrated ethanol samples. Therefore, the acetic pH scales can be considered suitable analytical tools for rapid evaluation of the total acidity index in ethanol.

## Lista de figuras

Figura 1: Esquema do eletrodo de vidro (Menddham, J. et al, 2003).....	27
Figura 2: Esquema de uma cela de medição representada pelo eletrodo de medida (esquerda) e eletrodo de referência (direita). ....	31
Figura 3:Esquema do eletrodo padrão de hidrogênio. O gás H <sub>2</sub> entra pelo tubo lateral A e é liberado através de pequenos orifícios B (Menddham, J. et al, 2003). .....	35
Figura 4: Esquema do eletrodo de Calomelano (Menddham, J. et al, 2003). ..	36
Figura 5: Esquema do eletrodo de Prata-Cloreto de Prata (Harris, 2002).....	37
Figura 6: Ponteira de dosagem (esq.) e microválvula (dir.) de um titulador automático. Referência: Metrohm AG, 2006. ....	47
Figura 7: Espectros de emissão de uma seleção de nove LEDs, do UV profundo ao IR próximo. UV: 255 nm, 280 nm, 365 nm. Visível: azul em 464 nm, verde em 516 nm, âmbar a 590 nm, vermelho a 635 nm, vermelho escuro a 645 nm. IV: 850 nm (Bui & Hauser, 2014). ....	51
Figura 8: Bureta de vidro de 2 mL tipo 'student' e agitador magnético.....	59
Figura 9: Titulador potenciométrico automático Metrohm Titrand 905. ....	60
Figura 10: Curvas de titulação fotométrica de acidez em etanol utilizando o indicador alfa-naftolftaleína e sensor fotométrico utilizando LEDs de 470, 502, 520, 574, 610, 640 e 660 nm (obtida pelo autor).....	67
Figura 11: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de $1,7 \times 10^{-4}$ a $4,3 \times 10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R <sub>2</sub> = 0,996), Eletrodo de vidro comum (■ R <sub>2</sub> = 0,995) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R <sub>2</sub> = 0,995). ....	69
Figura 12: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de $1,7 \times 10^{-4}$ a $4,3 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R <sub>2</sub> = 0,996), eletrodo de vidro comum (■ R <sub>2</sub> = 0,996) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R <sub>2</sub> = 0,999). ....	69

Figura 13: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de $8,6 \times 10^{-5}$ a $8,6 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R2 = 0,988), eletrodo de vidro comum (■ R2 = 0,991) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R2 = 0,991). .....	70
Figura 14: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de $1,1 \times 10^{-4}$ a $6,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R2 = 0,996), eletrodo de vidro comum (■ R2 = 0,995) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R2 = 0,996). .....	70
Figura 15: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de $4,7 \times 10^{-5}$ a $5,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R2 = 0,996), eletrodo de vidro comum (■ R2 = 0,994) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R2 = 0,999). .....	71
Figura 16: Gráficos de titulação potenciométrica (a-d) para diferentes frações de etanol em água destilada (20-90%), onde as curvas sigmoidais representam a titulação (pH vs volume) e os perfis em picos representam a derivada de ordem um da titulação (ordenada d da direita, ERC). .....	74
Figura 17: Gráficos de titulação potenciométrica (e-h) para diferentes frações de etanol em água destilada (20-90%), onde as curvas sigmoidais representam a titulação (pH vs volume) e os perfis em picos representam a derivada de ordem um da titulação (ordenada da direita, ERC). .....	75
Figura 18: Gráficos de titulação potenciométrica com NaOH $1,89 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> em mistura de 90% etanol absoluto P.A. com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos. .	76
Figura 19: Gráficos de titulação potenciométrica com NaOH $1,89 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> em mistura de 90% etanol hidratado P.A. com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos. .	77
Figura 20: Gráficos de titulação potenciométrica com NaOH $1,89 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> em mistura de 90% etanol hidratado desnaturado com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos. .	77

Figura 21: Cromatograma obtido por cromatografia de exclusão iônica na análise de ácidos orgânicos em amostra de etanol hidratado desnaturado. Foi possível identificar lactato; formiato; acetato e propionato. ....	79
Figura 22: Gráficos de titulação potenciométrica do etanol hidratado desnaturado (esquerda) e etanol desnaturado hidratado com a adição de 2 µL de ácido fórmico P.A. (direita).....	80
Figura 23: Gráfico tipo “boxplot” das determinações de IAT pelo método visual a partir das médias obtidas pelos três laboratórios em amostras de etanol anidro (A) e hidratado (H) não degaseificadas (ND) e degaseificadas (D).....	85
Figura 24: Gráficos de titulação potenciométrica da acidez da água destilada (branco) para diferentes laboratórios, utilizando o eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> .....	86
Figura 25: Gráficos de titulação potenciométrica da padronização das soluções aquosas de NaOH nos diferentes laboratórios, utilizando o eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> aquosa. ....	87
Figura 26: Gráficos sobrepostos de titulação potenciométrica automática na determinação do índice de acidez total em etanol anidro, onde — 3 mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> ; — 5 mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> ; — 13 mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> ; — 18 mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> ; — 22 mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> . EP = End Point, obtido através do ponto máximo da 1ª derivada do gráfico da titulação. ....	91
Figura 27: Gráficos sobrepostos de titulação potenciométrica automática na determinação do índice de acidez total em etanol hidratado .....	91
Figura 28: Gráficos sobrepostos de titulação fotométrica automática referentes às amostras ‘Anidro 2’ e ‘Hidratado 3’. EP corresponde ao End Point ou ponto final, obtido através do ponto máximo da 1ª derivada do gráfico da titulação. .	96
Figura 29: Resultados de todas as replicatas (● círculos) e médias (◆ losangos) compiladas para todos os métodos e matrizes do comparativo de metodologias. ‘1 Ecotrode plus’ = o eletrodo comum; ‘2 Optrode’ = sensor fotométrico; ‘3 Visual Alfa’ = titulação visual; ‘4 pH Eco EA’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum; ‘5 pH EtOH EA’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo	

especial; '6 pH LiCl EA' = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum com LiCl; '7 pH Eco EH' = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum; '8 pH EtOH EH' = escala acética com etanol hidratado e eletrodo especial; '9 pH LiCl EH' = escala acética com etanol hidratado e eletrodo comum com LiCl.....99

Figura 30: Resultados das médias em todas as matrizes com todos os métodos utilizados no comparativo de metodologias.....106

## Lista de tabelas

Tabela 1: Especificações do EAC, EHC e EHCP, Resolução ANP N° 19 de 04/2015. ....	25
Tabela 2: Força iônica e coeficiente de atividade para o íon H <sup>+</sup> .....	30
Tabela 3: Resultados de IAT (índice de acidez total) em mgHAc L <sup>-1</sup> para misturas etanol-água de composição etanoica variando de 20 a 90%, com doze replicatas por composição (n=12).....	73
Tabela 4: Constantes de dissociação do ácido acético em diferentes frações etanol-água m/m, a 25°C (Grunwald, 1951).....	81
Tabela 5: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual sem degaseificação.....	81
Tabela 6: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual após degaseificação via ultrassom por quinze minutos.....	82
Tabela 7: Comparativo das médias de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> (Tabelas 5 e 6) para amostras Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D). ....	82
Tabela 8: Resultados de F e t ( $\alpha = 0,05$ ) aplicados às médias dos resultados obtidos nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D). F tabelado = 19,00; t tabelado = 2,78; N° de observações = 3 (grau de liberdade $\nu = n_1 + n_2 - 2 = 4$ ). ....	82
Tabela 9: Resultados de F e t ( $\alpha = 0,1$ ) aplicados às médias dos resultados obtidos nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D). F tabelado = 2,59; t tabelado = 1,75; n° de observações = 3 (grau de liberdade $\nu = n_1 + n_2 - 2 = 4$ ). ....	83
Tabela 10: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para etanol anidro (A) (degaseificado) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples, preenchido com solução aquosa de KCl 3	

mol L <sup>-1</sup> e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> .....	89
Tabela 11: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para etanol hidratado (H) (degaseificado) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> .....	90
Tabela 12: Comparativo das médias obtidas pelos três laboratórios de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para etanol anidro (A) e hidratado (H) (degaseificados) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples, preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L <sup>-1</sup> (Tabelas 10 e 11). .....	92
Tabela 13: Resultados de F e t ( $\alpha=0,05$ ) aplicados às médias obtidas de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> nas amostras de etanol combustível anidro e hidratado (degaseificados) para comparação do desempenho dos eletrodos em avaliação (dados referentes às tabelas 11 e 12). F tabelado = 19,00; t tabelado = 4,30; número de observações = 3 (grau de liberdade = 2).....	93
Tabela 14: Limites de repetibilidade e reprodutibilidade dos métodos titulométricos de determinação do IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> em etanol anidro e hidratado, comparando com os limites das metodologias vigentes ( $\alpha = 0,05$ ). .....	94
Tabela 15: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para etanol anidro (não degaseificado) obtidos por todas as metodologias utilizadas nos experimentos comparativos.....	97
Tabela 16: Resultados de IAT em mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> para etanol hidratado (não degaseificado) obtidos por todas as metodologias utilizadas nos experimentos comparativos.....	98

Tabela 17: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de $8,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 1' (tabela 15). .....	100
Tabela 18: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 2' (tabela 15) .....	101
Tabela 19: Tabela 19: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 3' (tabela 15). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . .....	102
Tabela 20: Tabela 20: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Hidratado 1' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . ..	103
Tabela 21: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Hidratado 2' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . .....	104
Tabela 22: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de $5,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Hidratado 3' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . .....	105
Tabela 23: Resumo dos resultados estatísticos dos fatores F-Snedecor e t de Student para os nove métodos nas três amostras de etanol anidro e três amostras de etanol hidratado, apresentados nas tabelas 17 a 22. ....	106

## Lista de abreviaturas e siglas

A:	Etanol Anidro
ABNT NBR:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP:	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM:	<i>American Society for Testing and Materials</i>
D:	Amostras de etanol Degaseificadas
EAC:	Etanol Anidro Combustível
EHC:	Etanol Hidratado Combustível
EHCP:	Etanol Hidratado Combustível <i>Premium</i>
H:	Etanol Hidratado
IAT:	Índice de Acidez Total
INMETRO:	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO:	<i>International Organization for Standardization</i>
LED:	<i>Light Emitter Diode</i>
mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> :	mg de Ácido Acético L <sup>-1</sup>
ND:	Amostras de etanol Não Degaseificadas
pHe:	Potencial Hidrogeniônico do Etanol

# Sumário

<b>1.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>21</b>
1.1.	<i>Etanol como combustível e sua importância comercial para o Brasil.....</i>	<i>22</i>
1.2.	<i>Agência reguladora e metodologias referenciadas.....</i>	<i>24</i>
1.3.	<i>pH.....</i>	<i>26</i>
1.3.1.	O eletrodo de vidro .....	27
1.3.2.	A relação entre concentração e atividade .....	29
1.3.3.	Potenciais envolvidos e estrutura química .....	31
1.3.4.	Conceitos termodinâmicos e cinéticos da membrana.....	33
1.3.5.	Eletrodo de referência .....	34
1.3.6.	Potenciais de junção líquida .....	37
1.3.7.	Erro ácido e erro alcalino .....	37
1.3.8.	O potenciômetro.....	39
1.3.9.	Tampões aquosos .....	39
1.3.10.	Tampões não aquosos .....	40
1.3.11.	Norma especificada para medição do pH em etanol.....	41
1.3.12.	Escala de pH acética em etanol.....	42
1.4.	<i>Titulação do Índice de Acidez Total.....</i>	<i>43</i>
1.4.1.	Titulação visual.....	44
1.4.2.	Titulação Potenciométrica.....	45
1.4.3.	Titulação espectrofotométrica.....	48
<b>2.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>53</b>
<b>3.</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>54</b>
3.1.	<i>Estudos da medição do pH etanólico .....</i>	<i>54</i>
3.1.1.	Materiais e reagentes.....	54
3.1.2.	Método para pH em Etanol Anidro segundo ASTM D6423-08.....	54
3.1.3.	Método para pH em etanol hidratado segundo ABNT NBR 10891:2013 .....	55
3.1.4.	Estudo para determinação da correlação entre pH etanólico e a concentração de ácido acético .....	56
3.2.	<i>Índice de acidez total por titulação visual e por titulação potenciométrica automática .....</i>	<i>58</i>
3.2.1.	Determinação da acidez total por titulação visual.....	58
3.2.2.	Método potenciométrico automático para determinação da acidez total .....	60

3.3. Comparação de metodologias para determinação do índice de acidez total em etanol combustível.....	65
3.3.1. Materiais e reagentes.....	65
3.3.2. Titulação espectrofotométrica.....	66
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>68</b>
4.1 Escala de pH etanoica.....	68
4.2. Titulação do Índice de Acidez Total por titulação potenciométrica automática e por titulação visual.....	73
4.2.1. Teste de adequação.....	73
4.2.2. Teste da influência do CO <sub>2</sub> .....	81
4.2.3. Determinação da acidez da água destilada (branco) por titulação potenciométrica automática.....	85
4.2.4. Padronização da solução titulante NaOH 2 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	87
4.2.5. Determinação do índice de acidez total em etanol combustível por titulação potenciométrica automática.....	88
4.2.6. Repetibilidade e reprodutibilidade pela ISO 5725.....	93
4.3. Comparativo de metodologias para determinação do índice de acidez total em etanol combustível.....	96
4.4. Considerações gerais.....	107
4.4.1. Desempenho considerando as matrizes.....	108
4.4.2.- Etanol Anidro.....	108
4.4.3. Etanol Hidratado.....	108
4.4.4. Desempenho considerando a titulação visual como referência, para etanol anidro .	108
4.4.5. Desempenho considerando a titulação visual como referência, para etanol hidratado.....	109
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>110</b>
<b>6. Perspectivas.....</b>	<b>112</b>
<b>7. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>113</b>

## 1. Introdução

A crescente demanda por energia ainda se sustenta na utilização de combustíveis fósseis. O grande consumo de petróleo e de carvão nas últimas décadas reduziu suas reservas e, obviamente, a sua disponibilidade. A economia mundial é muito influenciada por sua abundância ou escassez no mercado, podendo causar importante instabilidade nessa esfera. O impacto ambiental gerado pelo seu uso evidencia-se, em parte, nas alterações climáticas ocorridas pela emissão do gás carbônico na atmosfera. Muitos esforços estão sendo realizados para reduzir a dependência mundial destes recursos substituindo-os por fontes renováveis de energia. Atualmente, o uso de fontes renováveis de energia no mundo está em torno de 19% e o crescimento na capacidade de geração aumenta a cada ano (REN21, 2015).

O etanol ou álcool etílico é um composto orgânico oxigenado de fórmula química  $C_2H_5OH$ , com massa molar de  $46,06 \text{ g mol}^{-1}$  e massa específica de  $789 \text{ kg m}^{-3}$ . Seu ponto de fusão é  $-114,3 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição é  $78,4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Seu pKa é de 15,9. Apresenta momento dipolar de 1,85 D e constante dielétrica de 24,6 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , consideravelmente menor do que a da água, que é 78,5 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Harned, 1957).

O bioetanol é o etanol produzido por fermentação a partir de uma variedade de plantas que contêm quantidades apreciáveis de açúcar, mas também pode ser obtido a partir do amido ou da celulose de biomassa por meio de processos enzimáticos, disponibilizando o açúcar para posterior fermentação (Spitzer *et al*, 2003). O Brasil é o segundo maior produtor do mundo com 26,5 bilhões de litros por ano, ficando atrás somente dos EUA onde a produção anual é de 54,3 bilhões de litros. A China é o terceiro maior produtor, com 2,8 bilhões de litros, números modestos em comparação com os dois maiores produtores mundiais (REN21, 2015). Considerando o etanol derivado da cana-de-açúcar, o Brasil é o maior produtor do mundo.

Nos EUA e na China utiliza-se primariamente o milho, enquanto que na União Europeia a beterraba açucareira é a principal matéria-prima. O milho apresenta uma desvantagem em relação à cana: para produzir etanol a partir dele, é necessário inicialmente transformar o amido em açúcar para depois fermentá-lo para obter etanol. Esta etapa adicional diminui o rendimento do processo e aumenta os custos de produção (CTBE, 2013).

A fermentação do caldo da cana é realizada pela ação de leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. O processo de fermentação em uma usina compreende as seguintes etapas: lavagem da cana, moagem, eliminação de impurezas, fermentação da garapa, destilação, desidratação e armazenamento. Após a moagem, 70% em massa do produto original torna-se caldo e 30% se transforma em bagaço. Na fermentação promovida pelo microorganismo, é utilizado o caldo completamente livre de impurezas. A estequiometria da reação é:



Este procedimento demora algumas horas e, como resultado, produz o vinho, chamado também de vinho fermentado, que possui leveduras, açúcar não fermentado e cerca de 10% de etanol. Na etapa da destilação, o vinho é aquecido em colunas de destilação até a evaporação, onde obtém-se por condensação o etanol hidratado. Para a produção do etanol anidro, realiza-se a desidratação do etanol hidratado, o que pode ser feito por diferentes metodologias como destilação azeotrópica com ciclohexano e uso de zeólitas ou peneiras moleculares (NOVACANA, 2016). A eficiência do processo de fermentação varia de acordo com a estrutura industrial da usina, com a temperatura e com a qualidade da levedura.

### 1.1. Etanol como combustível e sua importância comercial para o Brasil

O Brasil utiliza o etanol como aditivo da gasolina desde a década de 1920. Oficialmente, o combustível produzido a partir da cana-de-açúcar foi adicionado à gasolina a partir de um decreto assinado em 1931. Entretanto, somente com a criação

do programa ProÁlcool, em 1975, é que o Brasil estabeleceu definitivamente a indústria do etanol combustível (AGÊNCIA PETROBRÁS DE NOTÍCIAS, 2014).

Inicialmente, muitas dificuldades do ponto de vista técnico foram encontradas para se ajustar motores do ciclo Otto à gasolina para utilizar o álcool etílico como combustível. Além disso, as especificações que vinham sendo adotadas não eram suficientemente adequadas, o que permitia variações enormes no teor de diversos contaminantes. Na prática, o teor de água encontrado podia variar de 5 a 12% em volume.

A entrada de fabricantes de veículos no desenvolvimento de motores dedicados para o uso de álcool foi um divisor de águas, obtendo-se grande avanço tecnológico. Após vários anos de sucesso, com mais de cinco milhões de veículos a álcool vendidos na década de 1980 e início da década de 1990, o interesse dos consumidores por este combustível diminuiu. Dentre os vários fatores que influenciaram o desinteresse estão: a redução do preço internacional do petróleo; o aumento do preço internacional do açúcar; o incentivo do governo para a produção de veículos populares sem incentivos para que seus motores fossem à álcool, levando as montadoras a lançar somente veículos movidos à gasolina (Joseph Jr, 2010).

Porém, o lançamento de veículos bicombustíveis, em 2003, foi um marco histórico e impulsionou o mercado de combustíveis alternativos no Brasil. Entre 2003 e 2008, a indústria automobilística produziu 7 milhões de veículos chamados "*flex fuel*". Tendo por motivação o preço competitivo do etanol hidratado diante da gasolina, a alta aceitação destes veículos bicombustíveis fez crescer a produção brasileira de etanol, consolidando esta matriz energética no mercado de combustíveis.

Atualmente, o etanol hidratado, com teor de água até 7,5% em massa, é utilizado principalmente como combustível nos veículos chamados "*flex fuel*". O etanol anidro, com teor de água até 0,7% em massa, é utilizado em blendas com outros combustíveis como a gasolina.

A legislação brasileira, a partir da Portaria N° 105 de 28/02/13 estabeleceu, a partir de 01/05/13, a adição percentual obrigatória de 25% de etanol anidro combustível à gasolina.

## 1.2. Agência reguladora e metodologias referenciadas

Para garantir a qualidade do etanol e evitar danos relacionados à corrosão ao sistema de combustível de um automóvel e ao seu motor e escapamento, a determinação da acidez, do pH, do teor de água, bem como do cloreto, do sulfato, de metais alcalinos e do conteúdo de metais alcalino-terrosos é importante. Muitas normas e métodos de medição utilizados na análise de biocombustíveis originam-se de métodos de análise originalmente desenvolvidos para combustíveis fósseis e para etanol comercial. Isso resulta da rápida expansão da produção de biocombustíveis. Há esforços para resolver questões metrológicas e regulamentadores em níveis nacionais e internacionais (Spitzer *et al*, 2003).

Materiais de referência certificados (MRCs) em etanol são produzidos atualmente pelo INMETRO (Fraga I.C.S. *et al*, 2012) para garantir o controle de qualidade para medições e cumprir a legislação em diferentes países, a fim de evitar barreiras técnicas e, assim, aumentar o comércio internacional de etanol brasileiro.

A ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é o órgão regulamentador do país e suas competências são, essencialmente: garantir o suprimento dos combustíveis; proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar sua qualidade; garantir o interesse do governo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional. Através de resoluções publicadas no Diário Oficial da União, a ANP estabelece parâmetros de especificação do etanol anidro combustível (EAC), etanol hidratado combustível (EHC) e etanol hidratado combustível *premium* (EHCP). Este último que recebe aditivos à composição do EHC (MAPA, 2013).

Dentre as características à serem analisadas, destacam-se como objeto deste trabalho, o potencial hidrogeniônico (pH) e o teor máximo de acidez total.

Na Tabela 1 são detalhados todos os parâmetros, especificações e metodologias referenciadas.

**Tabela 1: Especificações do EAC, EHC e EHCP, Resolução ANP N° 19 de 04/2015.**

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		EAC	EHC	EHCP	NBR	ASTM/EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			Visual	
Cor	-				Visual	
Acidez total, máx. (em mg de ácido acético)	mg/L	30			9866 16047	ISO 17315
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	300			10547	ISO 17308
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	791,5 máx.	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	5992 15639	D4052
Teor alcoólico	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	5992 15639	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-		6,0 a 8,0		10891	-
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5	96,3	16041	D5501
Teor de água, máx.	% massa	0,7	7,5	4,5	15331 15888	E203 E1064
Teor de metanol, máx.	% volume	0,5			16041	-
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100 mL	5			8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume	3			13993	-
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1			10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4			10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5			11331	-
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2			10422	-
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,07	-		11331	-
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	Anotar			-	D5453 EN 15485 EN 15486 EN 15837

### 1.3. pH

A determinação direta do pH do etanol constitui algo de difícil resolução tanto do ponto de vista teórico como no prático. Não basta apenas obter os resultados numéricos, também é necessário interpretá-los. Por outro lado, a durabilidade do eletrodo perante o etanol é algo a ser equacionado.

O potencial hidrogeniônico do etanol (pHe) é um indicativo do teor de acidez e, portanto, está relacionado com a capacidade de o etanol combustível causar corrosão em motores feitos comumente de aço carbono médio (Lou, X., Singh, P.M., 2010).

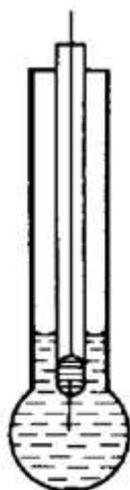
O uso de eletrodos de pH em meio etanólico apresenta alguns problemas não apenas de ordem teórica, mas, também, de ordem prática. Embora a definição matemática de pH seja,  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ , em termos conceituais deve-se lembrar que em uso corrente, este parâmetro está relacionado com solução aquosa, uma vez que se baseia na constante de auto-ionização da água,  $K_w$ . Para estender este conceito para outros solventes de modo adequado é necessário considerar as características de cada caso, uma vez que nesse contexto o pH corresponde a uma pluralidade de escalas, diferente para cada composição de solvente, ao invés de uma única escala universal de acidez (Bates, R.G. *et al*, 1963).

Apesar das diferenças entre solvente, porém, é possível fazer, com o devido cuidado, o uso da escala de pH em água, para outros meios, lembrando sempre das diferenças de cada caso de modo a usar corretamente os resultados obtidos. No caso do etanol, a constante de auto-ionização ( $\text{pK}_a=15,9$ ) é muito menor do que a da água ( $\text{pK}_a=14,0$ ) o que implica em outra escala de pH. Além disto, os eletrodos de vidro foram desenvolvidos para uso em soluções aquosas o que dificulta muito as medidas corretas em soluções não aquosas, não somente no que se refere ao aspecto conceitual, mas, também, na medida prática, o que inclui a ação do solvente sobre a membrana do eletrodo, desidratando-a.

O íon hidrônio possui estrutura  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este pode apresentar estruturas mais complexas, como  $\text{H}_5\text{O}^{2+}$  ou  $\text{H}_9\text{O}^{4+}$  (Skoog, 2006). Neste trabalho, para fins de simplificação, o íon hidrônio será representado pelo próton  $\text{H}^+$ .

### 1.3.1. O eletrodo de vidro

O eletrodo de vidro é, de longe, o eletrodo íon-seletivo mais frequentemente utilizado nos laboratórios analíticos para a determinação do pH (Scholz, 2010) e também em titulações potenciométrica ácido/base. Um esquema de um eletrodo de vidro pode ser visualizado na Figura 1. O bulbo do eletrodo é imerso em uma solução em que se deseja medir a concentração dos íons  $\text{H}^+$  e o circuito elétrico é completado pela solução interna do eletrodo, composta de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e um fio de prata recoberto de cloreto de prata (Menddham, J. *et al*, 2003).



**Figura 1: Esquema do eletrodo de vidro (Menddham, J. et al, 2003).**

Quando íons  $\text{H}^+$  são transferidos entre duas fases (solução sob análise e uma membrana), gera-se uma diferença de potencial galvânico. O termo membrana denota uma fina camada separando duas fases líquidas.

As membranas são divididas em três grupos:

1. Membranas com grande diâmetro de malha ou permeáveis, onde ocorre rápida mistura de soluções eletrolíticas. O potencial de difusão é gerado pelos diferentes coeficientes de difusão dos íons.
2. Membranas com pequeno diâmetro de malha ou semipermeáveis, onde apenas íons ou moléculas com determinado tamanho podem atravessar a membrana, partindo do lado de maior potencial eletroquímico para o de menor potencial. Esta diferença de potencial é denominada potencial de Donnan.
3. Membrana espessa, onde duas diferenças de potencial galvânico ocorrem nas duas interfaces, podendo desenvolver potenciais de difusão nas membranas. Dentre as espessas, a membrana de vidro é a mais importante, pois é empregada nos eletrodos de vidro.

A formação de uma diferença de potencial elétrico entre o vidro e a solução de contato foi prevista por Nernst em 1892. Em 1906, Max Cremer mediu pela primeira vez a força eletromotriz gerada quando duas soluções aquosas com diferentes concentrações de acidez ou alcalinidade eram separadas por uma fina camada de membrana de vidro. Em 1909, F. Haber e Z. Klemensiewicz obtiveram curvas de titulação ácido-base, desenvolvendo o eletrodo de vidro como ferramenta analítica. Vinte anos depois as medições de pH com eletrodos de vidro tornaram-se um dos procedimentos mais realizados nos laboratórios de pesquisa e nos industriais. Em seguida, tornou-se necessário desenvolver vidros especiais à medida que se constatou a dependência das propriedades em relação à sua composição. Havia duas abordagens distintas na evolução da teoria: uma baseada na suposição da não idealidade da membrana de vidro (Eisenman *et al*) e outra baseada no conceito da presença de vários grupos ionogênicos no vidro e suas dissociações (Nikolskii *et al*).

O entendimento do potencial do eletrodo de vidro como potencial de interface foi substituído pela ideia do potencial de membrana, onde as propriedades do vidro dependeriam da mobilidade dos íons e seus mecanismos de transportes dentro do vidro (Belyustin, 2010).

Acreditava-se que a diferença de potencial era causada pela difusão dos íons  $H^+$  através da membrana. A teoria do potencial de limite de fase ou 'teoria da troca iônica' foi inicialmente desenvolvida por Nicolsky em 1937. Em 1994, Baucke definiu e verificou experimentalmente o chamado 'mecanismo de dissociação', incluindo conceitos termodinâmicos e cinéticos (Baucke, 1994).

### **1.3.2. A relação entre concentração e atividade**

Um íon em solução está circundado de outras espécies. Em soluções muito diluídas, este pode ser considerado como uma carga isolada, do ponto de vista de carga elétrica. Contudo, em soluções concentradas, deve-se considerar a atmosfera que se forma em torno do íon. A disponibilidade do íon está, portanto, condicionada à natureza do meio na qual ele está inserido.

A atividade de uma espécie é a sua concentração multiplicada pelo coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade mede o desvio da idealidade. Quando o coeficiente é igual a 1, o comportamento é o ideal e as constantes de equilíbrio levam em conta somente as concentrações das espécies.

$$A_C = [C]\gamma_C \quad \text{Equação 1.1}$$

onde  $A_C$  é a atividade da espécie C;  $[C]$  é a concentração da espécie C;  $\gamma_C$  é o coeficiente de atividade da espécie C.

O coeficiente de atividade de um íon é dependente da força iônica do meio (Harris, 2002). Este parâmetro está relacionado com a concentração total dos íons, sendo que quanto maior a força iônica do meio, menor o coeficiente de atividade do íon.

A força iônica é calculada por:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Equação 1.2}$$

onde  $c_i$  é a concentração das espécies e  $z_i$  é a sua carga. A soma se estende a todos os íons em solução.

A equação que relaciona o coeficiente de atividade e a força iônica é a equação de Debye-Hückel estendida:

$$\log \gamma = \frac{-0,51z^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \times \sqrt{\mu}/305)} \quad \text{Equação 1.3}$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade de um íon de carga  $+z$  ou  $-z$  e tamanho  $\alpha$  (em picômetros) em solução aquosa de força iônica  $\mu$ . Esta equação se aplica muito bem para soluções com força iônica abaixo de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para se calcular coeficientes de atividade para forças iônicas acima de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , geralmente são utilizadas equações de Pitzer, mais complicadas.

Dentro da faixa de  $0$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de força iônica, o efeito das variáveis no coeficiente de atividade é:

- Conforme a força iônica aumenta, o coeficiente de atividade diminui, i.e.  $\gamma$  aproxima-se de 1 conforme  $\mu$  aproxima-se de 0.
- Conforme a magnitude da carga aumenta, o coeficiente de atividade diminui.
- Quanto menor o tamanho do íon ( $\alpha$ ), maior o efeito na atividade

A tabela 2 apresenta valores de força iônica e coeficientes de atividade para o íon  $\text{H}^+$ .

**Tabela 2: Força iônica e coeficiente de atividade para o íon  $\text{H}^+$ .**

Íon	Tamanho do íon ( $\alpha$ , pm)	Força iônica ( $\mu$ , mol L <sup>-1</sup> )				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
		Coeficiente de Atividade $\gamma$				
$\text{H}^+$	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83

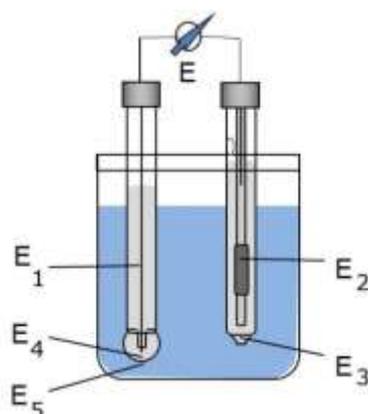
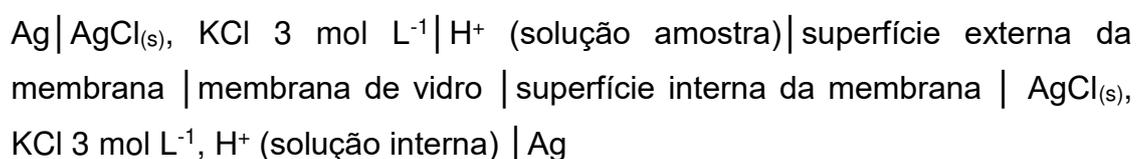
Fonte: Harris, 2002

Estudos em etanol combustível constataram a presença de íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (Munoz, 2004) e  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , e  $\text{Fe}^{3+}$  (Vieira, 2013) na ordem de algumas unidades ou dezenas de  $\text{mg L}^{-1}$ . Considerando as maiores

concentrações encontradas, estimou-se a força iônica do etanol combustível  $\mu < 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 1.3.3. Potenciais envolvidos e estrutura química

O eletrodo de vidro consiste basicamente em um eletrodo prata/cloreto de prata imerso em solução de HCl diluída e tamponada em pH 7, contida num bulbo de vidro. O eletrodo de referência mais comumente utilizado atualmente é de prata-cloreto de prata, descrito em 1.3.5. O esquema da célula eletroquímica é:



**Figura 2: Esquema de uma célula de medição representada pelo eletrodo de medida (esquerda) e eletrodo de referência (direita).**

Nesta cela existem cinco fontes de potencial:

- E1 = Potencial do eletrodo prata-cloreto de prata do eletrodo de medida.
- E2 = Potencial do eletrodo de referência (Ag/AgCl).
- E3 = Potencial de junção líquida na interface entre a solução amostra e eletrodo de referência.
- E4 = Potencial de interface entre a membrana e a solução de HCl dentro do bulbo.

- $E_5$  = Potencial de interface entre a parte externa da membrana e a solução amostra.

Para quaisquer temperaturas, os potenciais 1, 2 e 4 são constantes. O potencial 3, com eletrólito adequado e junção (diafragma) em bom estado, torna-se constante. A variação do potencial da cela de acordo com a composição da solução amostra deve-se primariamente às mudanças de potencial na interface membrana-amostra ( $U_5$ ). Este potencial varia com o pH de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R \times T}{n \times F} \ln a \quad \text{Equação 1.4}$$

onde  $E^0$  = potencial padrão do eletrodo;  $R$  = constante dos gases ( $8,134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  = temperatura (Kelvin);  $n$  = carga do íon (+1);  $F$  = constante de Faraday ( $96493,1 \text{ C mol}^{-1}$ );  $a$  = atividade do íon  $\text{H}^+$ .

Para entendimento do funcionamento dos eletrodos de vidro é necessário saber que o vidro é feito de uma rede irregular de silicato com grupos aniônicos fixos e cátions móveis. Estes cátions monovalentes como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$  têm mobilidade dentro do retículo da membrana e respondem às concentrações e gradientes de potencial, podendo deixar a rede em substituição a outros cátions.

A membrana de vidro é higroscópica e suas duas superfícies necessitam da hidratação para funcionar como um eletrodo de pH. Vidros higroscópicos perdem sensibilidade ao pH após a desidratação pelo armazenamento em um meio com baixa umidade. Entretanto, o efeito é reversível e a resposta de um eletrodo de vidro pode ser restaurada quando mergulhado em água. A hidratação de uma membrana sensível ao pH envolve uma reação de troca iônica entre os cátions monovalentes presentes na interface da matriz de vidro e prótons da solução. O processo envolve exclusivamente cátions +1 porque cátions +2 e +3 estão muito fortemente ligados à estrutura do silicato para serem trocados com íons da solução. A reação de troca iônica pode ser escrita como:



Os sítios  $\text{SiO}^-_{(s)}$  são os sítios negativamente carregados (Vidro<sup>-</sup>), mas a constante de equilíbrio é tão elevada que a superfície da membrana hidratada é composta normalmente em ácido silício ( $\text{H}^+\text{Vidro}^-$ ), com a exceção em meios fortemente alcalinos, onde parte significativa dos sítios estará ocupada pelo íon sódio devido à baixa concentração do íon hidrogênio.

Em uma membrana de vidro ideal, as concentrações dos grupos silanois e siloxi são iguais nos dois lados da membrana e, se a solução interna é um tampão com pH bem estabelecido, o potencial do eletrodo de vidro depende diretamente do pH da solução amostra, em contato com o lado externo da membrana.

$$E (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,059 \text{ V (pH}_{\text{solução interna}} - \text{pH}_{\text{solução externa}}) \quad \text{Equação 1.6}$$

Contudo, na prática isto não ocorre porque a superfície externa da membrana é influenciada pelas diferentes amostras e soluções às quais o eletrodo foi exposto, ao longo do uso. Esta diferença é chamada potencial de assimetria, que apresentará coeficiente angular sub-Nernstiano, menor do que 0,059 mV a 25 °C. Para eliminar os erros sistemáticos provocados pelo potencial de assimetria, todas as membranas de eletrodos de vidro necessitam ser calibradas com pelo menos duas ou mais soluções tampão.

$$E = E'_N (\text{pH}'_0 - \text{pH}) \quad \text{Equação 1.7}$$

$E'_N$  é o coeficiente angular real e  $\text{pH}'_0$  é o ponto zero real do eletrodo, obtidos após a calibração. Como  $E'_N$  e  $\text{pH}'_0$  não são constantes em relação à temperatura e tempo de uso do eletrodo, a calibração deve ser repetida regularmente.

#### **1.3.4. Conceitos termodinâmicos e cinéticos da membrana**

O comportamento anteriormente explanado assume que apenas as reações ali descritas determinam o potencial do eletrodo, e que há concentração de analito suficiente para garantir correntes de troca para atingir o equilíbrio eletroquímico, gerando o potencial segundo Nernst. Contudo, sempre há dois ou mais íons que podem ser transferidos da solução para os grupos silanois, como prótons e

íons sódio dependendo das constantes de dissociação  $K_d$  e das atividades destes íons em solução, de forma que uma interferência mútua será observada. Esta interferência é expressa na equação modificada de Nernst: a equação de Nicolsky-Eisenman.

$$E = E_c^{\theta'} + \frac{RT}{z_M F} \ln \left[ a_M + \sum_I K_{M,I} \cdot a_I^{z_M/z_I} \right] \quad \text{Equação 1.8}$$

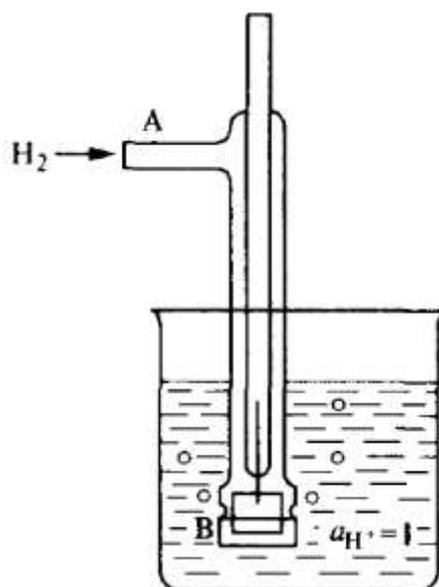
M refere-se ao íon medido e I refere-se aos íons interferentes.  $K_{M,I}$  é o coeficiente de seletividade para a medição de M na presença de I: quanto menor este valor, melhor é a seletividade. Para um bom eletrodo íon-eletivo, este valor apresenta valor em torno de  $10^{-4}$ .

A equação de Nicolsky-Eisenman é derivada de considerações puramente termodinâmicas. Contudo, a interferência pode ser visualizada em termos da cinética do eletrodo, apesar das transferências iônicas serem comumente reversíveis. Um potencial é chamado de misto quando as correntes de troca catódicas e anódicas pertencem à dois sistemas diferentes. Para que um potencial de equilíbrio seja atingido, é necessário que as densidades de correntes de troca catódicas e anódicas apresentem magnitudes equivalentes. Em casos de extrema diferença de concentração entre os íons interferentes (alta concentração de  $\text{Na}^+$  e baixa concentração de  $\text{H}^+$ ), pode ocorrer a formação de potencial misto devido à alta taxa de transferência dos íons sódio da solução para a membrana e a baixa transferência de próton da superfície do vidro para a solução. A cinética da transferência de íons entre solução e membrana pode, portanto, influenciar nos potenciais gerados nos eletrodos de vidro.

### **1.3.5. Eletrodo de referência**

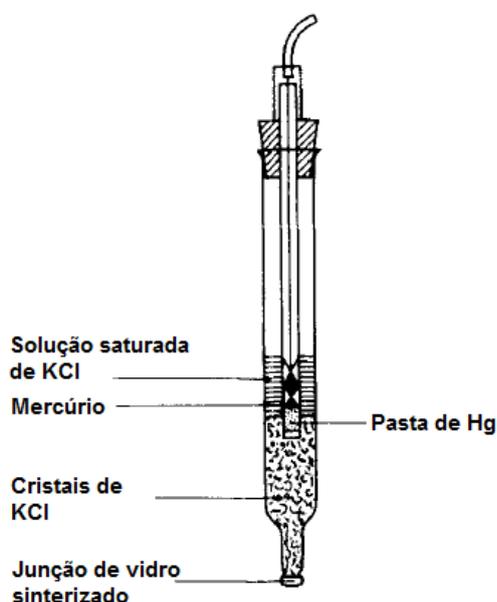
Para se determinar a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução à ser medida, se faz necessário um segundo eletrodo que, combinado ao eletrodo de medida ou de trabalho, completa a célula voltaica. O eletrodo de referência primário é o eletrodo padrão de hidrogênio, que é composto de uma folha de platina com sua superfície recoberta de negro de platina (platina finamente dividida), está por sua vez imersa em uma solução aquosa de HCl  $1,18 \text{ mol L}^{-1}$ , com atividade igual a 1,0.

Gás hidrogênio na pressão de 1,0 bar é continuamente borbulhado na solução. O potencial deste eletrodo foi convencionado como tendo potencial igual a zero, sendo que demais eletrodos têm seus potenciais referenciados ao eletrodo de hidrogênio.



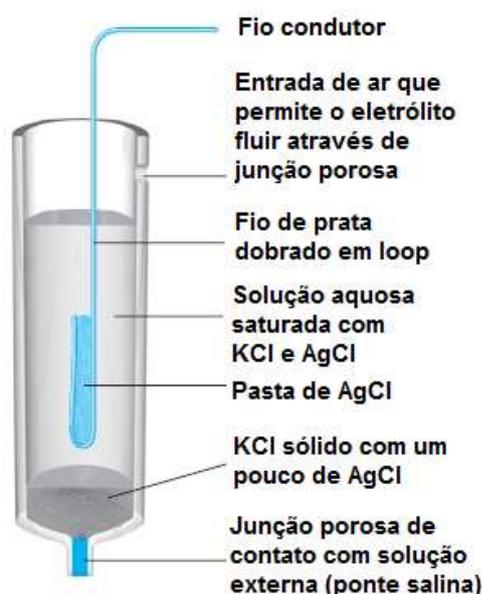
**Figura 3: Esquema do eletrodo padrão de hidrogênio. O gás  $H_2$  entra pelo tubo lateral A e é liberado através de pequenos orifícios B (Menddham, J. et al, 2003).**

Devido à dificuldade de manuseio do eletrodo de hidrogênio, outros eletrodos de referência secundários foram desenvolvidos. Os seus potenciais foram medidos em relação ao eletrodo primário de hidrogênio (Menddham, J. et al, 2003). Algumas décadas atrás, o eletrodo de referência secundário mais comumente utilizado era o de calomelano, por ser facilmente preparado. Este eletrodo consiste de um tubo que contém uma pasta de mercúrio/cloreto de mercúrio (I) em contato com solução aquosa saturada com cloreto de potássio. O mesmo é conectado, através de uma pequena abertura, ao tubo externo contendo solução aquosa saturada de cloreto de potássio. O potencial apresentado pelo eletrodo de calomelano é 0,244 V a 25 °C. Entre suas desvantagens está a dependência do potencial em relação à temperatura e a questão da manipulação de mercúrio, fato complicador por razões de toxidez e ambientais. Aos poucos, o eletrodo do calomelano está sendo substituído pelo de Ag/AgCl.



**Figura 4: Esquema do eletrodo de Calomelano (Menddham, J. et al, 2003).**

O eletrodo de referência prata-cloreto de prata é análogo ao de calomelano, onde se tem um fio de prata imerso em uma solução aquosa saturada com cloreto de prata e com cloreto de potássio. Este eletrodo apresenta o potencial de 0,199 V a 25 °C. Eletrodos de Ag/AgCl de vários tamanhos e formas são disponíveis comercialmente. O contato com a solução é feito através de um ponto composto por materiais porosos, capilares ou junções de vidro esmerilhado, fixas ou móveis. Uma dificuldade encontrada nestes eletrodos é que esta ponte salina pode ser bloqueada com o uso, causando resposta elétrica lenta ou instável (Harris, 2002).



**Figura 5: Esquema do eletrodo de Prata-Cloreto de Prata (Harris, 2002)**

Alguns modelos podem apresentar duplo compartimento, permitindo utilizar dois eletrólitos diferentes.

### **1.3.6. Potenciais de junção líquida**

Um potencial de junção líquida se desenvolve na interface entre duas soluções eletrolíticas que tenham composições diferentes. No caso das soluções serem do mesmo eletrólito, mas em concentrações diferentes, os íons se difundem a partir da solução mais concentrada para a mais diluída e a força que direciona cada íon é proporcional à diferença das atividades das duas soluções. Considerando a velocidade de difusão de cada íon, pode ocorrer separação de cargas. A diferença de potencial resultante dessa separação de cargas origina o potencial de junção e pode ser de vários centésimos de volt (Skoog, 2006).

### **1.3.7. Erro ácido e erro alcalino**

Uma membrana de vidro tradicional (Corning 015) é composta por 72,2%  $\text{SiO}_2$ , 21,4%  $\text{Na}_2\text{O}$  e 6,4%  $\text{CaO}$  (porcentagens molares). Conforme dito anteriormente, o potencial do eletrodo é dependente da atividade da solução a ser analisada. Se a atividade não for unitária (força iônica muito alta ou meio de solvente não-aquoso) ou se o interior do vidro não estiver em equilíbrio com água, o potencial medido desviará

do valor esperado. Por este motivo o eletrodo de vidro seco deve ser sempre imerso em água (ou no eletrólito de referência, no caso de eletrodo combinado) por um dia à temperatura ambiente antes do seu primeiro uso, devendo ser armazenado na mesma solução quando não estiver em uso.

Em soluções aquosas concentradas de ácidos, a atividade é menor do que 1,0. Nesses casos, um erro é introduzido nas medidas, dando origem ao chamado “erro ácido”.

O “erro alcalino” do eletrodo de vidro é comumente maior e mais importante do que o “erro ácido”. Ele ocorre pelo fato de outros cátions além do  $H^+$  serem capazes de transportar corrente através da membrana de vidro. Para eletrodos de composição tradicional, a partir de pH 9 já é possível notar a interferência dos íons sódio, potássio, lítio e bário. Evidentemente o íon sódio é o mais importante por estar frequentemente presente em muitas soluções analíticas. O desenvolvimento de membranas nas quais o  $Na_2O$  foi substituído por  $Li_2O$ , levou à eletrodos que apresentam menor erro alcalino. Um eletrodo de lítio de composição 63%  $SiO_2$ , 28%  $Li_2O$ , 4%  $BaO$ , 3%  $La_2O_3$  e 2%  $Cs_2O$  apresenta erro de -0,12 no valor do pH para uma solução de sódio  $2\text{ mol L}^{-1}$  enquanto que o tradicional Corning 015 implica num erro de -1,5 no valor do pH para a mesma solução (Meites, 1958).

Diferentes membranas apresentam diferentes capacidades de hidratação, em função dos materiais que as constituem. A capacidade de hidratação é medida em miligramas de água absorvida pelo vidro seco, na forma de pó finamente dividido, exposto a uma atmosfera com umidade relativa conhecida. Uma membrana convencional absorve aproximadamente 50 mg água por  $cm^3$  de vidro.

Eletrodos com comportamento Nernstiano ( $\Delta E/\Delta pH = 59,16\text{ mV}$  a  $25^\circ C$ ) apresentam grande afinidade por água (e conseqüentemente grande solubilidade). O comportamento oposto ocorre ao imergir o eletrodo por longos períodos em solução não aquosa. Um eletrodo com membrana de vidro hidratada fornece valores de pH de uma solução de etanol 95%, porque a membrana ainda está em equilíbrio com a água. Contudo, se o eletrodo permanecer em etanol por longos períodos, a maioria da água

será lixiviada do vidro e o potencial do eletrodo será praticamente independente da concentração de ácidos no álcool.

### **1.3.8. O potenciômetro**

O potenciômetro é um instrumento projetado para medir o potencial de soluções eletrolíticas em uma célula eletroquímica sem drenar corrente ou alterar a composição da célula. Considerando que as resistências elétricas de membranas podem atingir até  $10^8$  ohms, é necessário que o voltímetro tenha uma resistência elétrica que seja de várias ordens de grandeza superior à resistência da célula que está sendo medida. Sendo a diferença de resistência, para mais, de  $10^3$  vezes, o erro de medição será menor do que 0,1%. Potenciômetros modernos utilizam amplificadores operacionais e apresentam facilmente uma resistência interna maior do que  $10^{11}$  ohms, minimizando erros que surgem ao se conectar o medidor ao circuito elétrico causando perturbação nas medidas de potencial. Estes instrumentos digitais são chamados de pHmetros e tituladores potenciométricos, atingindo precisão da ordem de 0,001 unidades de pH. Erros de  $\pm 0,02$  a  $\pm 0,03$  são típicos (Skoog, 2006).

Para se realizar uma medição de pH em uma amostra aquosa são necessários um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência, sendo ambos conectados ao equipamento através de cabos coaxiais. Esses cabos são compostos essencialmente de um fio condutor (comumente cobre) revestido por um material isolante, estando ainda circundado por uma blindagem externa. Esta blindagem previne qualquer alteração de sinal que pode ser causada por interferências elétricas ou magnéticas externas. O sinal analógico gerado pelos eletrodos trafega pelos cabos e atinge a entrada de medição do equipamento, dotada de um conversor AD (analógico/digital), que permite a visualização das leituras em uma tela de cristal líquido ou mesmo na tela de um computador através de um software. No caso de potenciômetros analógicos (hoje em dia pouco comuns) obviamente a conversão AD não é feita.

### **1.3.9. Tampões aquosos**

Conforme explanado anteriormente, no tipo de fenômenos em questão, um potenciômetro mede o potencial de uma célula eletroquímica. Para que o instrumento

forneça o valor do pH, é necessário realizar a calibração do eletrodo de vidro utilizando soluções tampão cujas concentrações de  $H^+$  sejam conhecidas. É construído um gráfico de potenciais no eixo da ordenada versus os valores de pH no eixo da abcissa. Existem soluções tampão disponíveis comercialmente com valores de pH 1 até 13, embora elas possam ser facilmente preparadas no laboratório. Quanto mais pontos utilizados, mais definida e confiável a curva de calibração se torna. Comumente, os instrumentos comerciais fazem uso de dois valores de pH para a sua calibração. Uma vez que o procedimento é realizado, o instrumento armazena a escala e a utiliza durante todas as medições subsequentes, correlacionando o potencial da solução amostra obtido com o valor de pH correspondente da curva de calibração. A inclinação da reta é o coeficiente angular da equação de Nernst e reflete a sensibilidade do eletrodo. O ponto zero do eletrodo foi definido como 0 mV em pH 7 e 25°C. O envelhecimento natural da membrana de vidro e contaminações na junção líquida distanciam os valores práticos obtidos na calibração dos valores teóricos ou ideais. As tolerâncias de potencial de assimetria e a inclinação da reta variam de acordo com as recomendações de cada fabricante.

### **1.3.10. Tampões não aquosos**

Um ponto de questionamento da comunidade científica em relação à medição de pH em meio não-aquoso é o fato de serem utilizados tampões aquosos para calibração do eletrodo de vidro. É plausível pensar que se deveria utilizar de tampões não-aquosos para tal finalidade. Infelizmente, é muito difícil preparar soluções-tampão com teor muito elevado de etanol, devido à limitada solubilidade dos sais neste solvente.

Encontra-se na literatura estudos utilizando soluções tampão contendo solventes não aquosos em diferentes concentrações. Mussini *et al* (1983) analisaram tampões de hidrogenoftalato de potássio  $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$  em misturas metanol/água com composições variando de 10 a 84% em massa de metanol, nas temperaturas entre 10 a 40 °C, com o objetivo de determinar os valores de pH padrão dos tampões. O resultado do trabalho foi a obtenção de equação através de regressão linear múltipla correlacionado pH padrão com as variáveis fração molar do metanol e temperatura,

com reprodutibilidade de 0,01 pH. Antonini *et al* (2009) utilizaram os tampões tartarato tetroxalato, ftalato, fosfato e carbonato, em mistura de solventes glicerol + água nas frações em massa de glicerol ( $w_G$ ) de 0,2 e 0,4, com eletrólitos  $NH_4Cl$ ,  $RbCl$ ,  $CsCl$ , e  $KCl$ , nas temperaturas de  $-10\text{ }^\circ C$  a  $+40\text{ }^\circ C$ . Considerando as constantes de autoprotólise do solvente glicerol + água nas composições  $w_G$  0,2 ( $pK_a = 13,6$ ) e  $w_G$  0,4 ( $pK_a = 13,4$ ) e o efeito primário do meio na transferência de  $H^+$ , em ambos os casos as escalas de pH compreenderiam na faixa de  $-4$  a  $+13,5$ , sobrepondo parcialmente a escala aquosa de pH de 0 a 14.

Estudos recentes realizados com adição de 10% de etanol às soluções-tampão aquosas (Brown *et al*, 2010) demonstraram que não houve melhora significativa nos gráficos de estabilização dos potenciais com o tempo, ao medir amostras de etanol contendo 2% água m/m. Contudo, os autores relatam melhora significativa na velocidade de estabilização das leituras ao lavar o eletrodo com etanol anidro antes da medição, fato que eles atribuem, sem comprovar, à desidratação da membrana do eletrodo. No nosso ponto de vista, embora também não apresentemos provas conclusivas, se considerarmos que para o bom funcionamento do eletrodo de vidro a sua camada sensível precisa estar hidratada e não desidratada, seria mais adequado supor a formação de uma camada aquo-alcoólica na sua superfície, fato que poderia explicar a rápida estabilização da leitura pela prévia lavagem com etanol, uma vez que não seria necessário esperar pela formação da tal camada contendo álcool após imergir o eletrodo na solução sob análise.

### **1.3.11. Norma especificada para medição do pH em etanol**

A norma de referência internacional (ASTM D6423, 2008), para pH em etanol combustível anidro, recomenda o uso de apenas o eletrodo combinado de vidro ORION Ross Sure-Flow, com sistema de referência  $Ag/AgCl$  preenchido com solução aquosa de  $KCl$   $3\text{ mol L}^{-1}$ . A ASTM 4806, que prevê a especificação etanol combustível desnaturado também referencia a mesma ASTM D6423. Já a norma nacional ABNT 9866 para determinação do pH em etanol combustível hidratado indica o uso de eletrodo combinado de vidro comum com sistema de referência  $Ag/AgCl$  preenchido

com solução alcoólica de LiCl 3 mol L<sup>-1</sup>. O cloreto de lítio apresenta solubilidade de 42,4 g/ 100 g etanol a 25 °C (Burgess, 1978).

Estudos interlaboratoriais para comparação de diferentes eletrodos e eletrólitos (Gonçalves, M.A. *et al*, 2011) foram conduzidos pelo INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, junto ao IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, entidade autorizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) a elaborar normas para os diversos segmentos da cadeia de combustíveis no país por intermédio de suas comissões, em especial a Comissão de Estudos de Etanol Combustível - CEEC com participação de institutos de pesquisa e fornecedores de instrumentação analítica. Neste estudo constatou-se de que eletrodos combinados de vidro com eletrólito interno KCl produzem resultados equivalentes. Contudo, neste programa Interlaboratorial conduzido pelo INMETRO, para a calibração dos eletrodos utilizados foram usadas soluções tampão de pH em meio aquoso. Fica, porém, a questão da diferença de auto-ionização do etanol em relação à água, fato que influencia o valor de pH obtido.

### **1.3.12. Escala de pH acética em etanol**

A acidez presente no etanol, após o processo de fermentação e destilação, tem como componente majoritário o ácido acético. Outros ácidos orgânicos também podem ser encontrados, como o láctico, o fórmico e propanoico, porém em quantidade muito menor do que o acético. Devido a esta característica, surgiu a ideia de criar uma escala de pH acética em etanol, partindo de um etanol isento de acidez e adicionando a ele diferentes quantidades de ácido acético glacial. Vários tipos de eletrodos e eletrólitos podem ser empregados nas medições do pH para as diferentes soluções etanoicas anidras ou hidratadas. No caso de ser observada correlação entre o pH medido e a concentração do ácido acético adicionado, através da equação obtida será possível estimar o índice de acidez total, expressa em termos de concentração de ácido acético, de amostras desconhecidas de etanol apenas realizando uma simples medição de pH. Este estudo da determinação direta de pH em etanol está também vinculado ao da titulação potenciométrica, uma vez que vários problemas a serem resolvidos são os mesmos nos dois casos. Por exemplo, a dificuldade ou

impossibilidade de atingir o equilíbrio químico entre os íons  $H^+$  e a membrana, o efeito da desidratação das membranas de vidro em meio não aquoso, a influência, nas medições, do eletrólito utilizado no sistema de referência, dentre outras.

#### 1.4. Titulação do Índice de Acidez Total

As análises por titulação, em química analítica, estão entre os procedimentos mais exatos que há. Em uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida. Geralmente, adiciona-se a solução de titulante aos poucos até que a reação se complete estequiometricamente. O ponto final é indicado pela mudança de cor de um indicador químico ou pela mudança na resposta de um instrumento. A quantidade do reagente padronizado necessária para atingir a equivalência química está relacionada com a quantidade de analito presente.

O ponto de equivalência de uma titulação corresponde à quantidade de reagente padrão adicionada que equivale exatamente, em termos estequiométricos, à quantidade de analito. Na prática, numa titulação, é alcançado o ponto final. Para tal, frequentemente, são utilizados instrumentos ou indicadores químicos que mudam de cor permitindo a titulação visual. A seleção dos indicadores deve ser realizada de forma que o ponto final seja o mais próximo possível do ponto de equivalência, cuja diferença entre estes é o erro da titulação. Os instrumentos e os indicadores respondem às propriedades da solução que variam ao longo da titulação. Entre os instrumentos estão colorímetros, turbidímetros, sensores de temperatura, refratômetros, voltímetros, medidores de correntes elétricas e medidores de condutividade (Skoog, 2006).

O método analítico para determinação do índice de acidez total do etanol combustível exigido pelos regulamentos nacionais e internacionais é titulométrico. As normas constantes na especificação indicam o uso de titulação visual e, também, de titulação potenciométrica.

### **1.4.1. Titulação visual**

O método de titulação visual exige a utilização de substâncias que mudam de cor em função da alteração de alguma propriedade da solução titulada, ao longo do processo. Esta característica permite encontrar o ponto final da análise. Especificamente para a determinação de acidez pelo método visual (ABNT NBR 9866, 2012) utiliza-se o indicador alfa-naftolftaleína que modifica sua coloração de incolor para azul claro, na faixa de pH entre 7,3 e 8,7. Como a acidez esperada em etanol combustível é muito baixa, o volume de titulante gasto também é muito pequeno, mesmo utilizando uma solução titulante diluída. Este método carrega consigo as fontes conhecidas de erros que ocorrem nesse tipo de titulação, especialmente a determinação visual do ponto final, caso em que a percepção da mudança de cor é limitada à percepção do olho humano. Deve-se considerar também os fatores que afetam a zona de transição do indicador, tais como o efeito da concentração do indicador e efeito do meio, onde a adição de solventes orgânicos que possuem constante dielétrica mais baixa do que a água ocasiona variação nas condições de equilíbrio. Soluções diluídas restringem a eficiência do indicador, pois o erro é maior.

Além do já citado, a precisão da bureta de vidro é limitada e a leitura do menisco criado pela tensão superficial pelo líquido é outra fonte de erro. Não esquecer, também, que o menisco deve ser ajustado duas vezes por determinação, ou seja, no acerto do zero e no ponto final. Considerando que o método de titulação visual para a determinação da acidez tem importantes fontes de erro, potencializadas pela baixa concentração de ácido no etanol (poucas dezenas de mg L<sup>-1</sup>) e pelo pequeno volume de gasto de titulante, um método mais preciso, exato e robusto se faz necessário para garantir os resultados analíticos e dar confiabilidade às especificações do produto. Métodos titulométricos alternativos estão sendo avaliados para a determinação da acidez do etanol, por coulometria (Gonzaga, F.B. *et al*, 2012) e por condutometria (Avelar, H.M.; Barbeira, P.J.S., 2007) ambos com resultados alvissareiros. Contudo, atualmente as instrumentações necessárias não estão amplamente difundidas pelos laboratórios e esses métodos não estão aprovados pelos órgãos regulamentadores. Levando em conta o tempo necessário para

alteração de uma norma (nacional ou internacional), estas metodologias podem ser consideradas, por enquanto, apenas como promissoras.

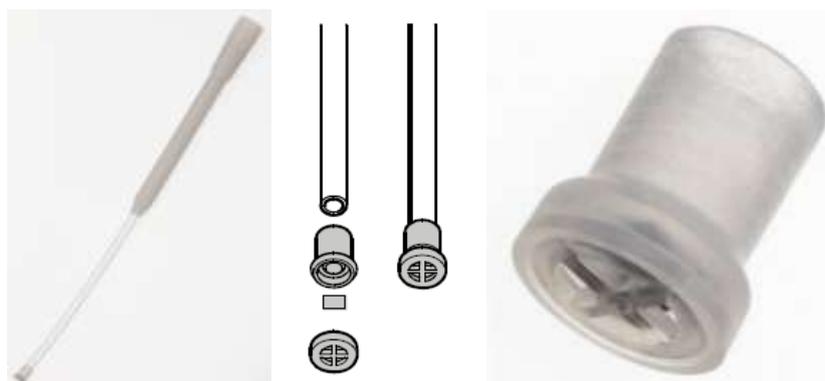
#### **1.4.2. Titulação Potenciométrica**

Uma titulação potenciométrica implica em medir, ao longo da titulação, o potencial de um eletrodo indicador adequado o qual varia em função do volume do titulante adicionado. As titulações potenciométricas fornecem dados que são mais repetitivos e reprodutivos do que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos e elas são particularmente úteis em casos em que há soluções coloridas ou turvas. As titulações potenciométricas têm sido automatizadas, sendo que tituladores comerciais estão disponíveis no mercado. É importante lembrar que as titulações potenciométricas manuais, apresentam a desvantagem de consumirem mais tempo que aquelas envolvendo indicadores visuais.

As titulações potenciométricas oferecem vantagens adicionais sobre a potenciometria direta. Como a determinação do ponto final está baseada no volume gasto de titulante, o que provoca uma variação rápida no potencial próximo do ponto de equivalência, as titulações potenciométricas não são dependentes da medida de valores absolutos do potencial da cela, mas apenas da sua variação. Isso torna a titulação relativamente livre das incertezas do potencial de junção, pois este permanece aproximadamente constante durante a titulação. O instrumento potenciométrico permite identificar o ponto final através da avaliação da curva de titulação traçada pela medida da diferença de potencial entre o eletrodo de medida e o eletrodo de referência versus o volume de titulante. O instrumento comporta-se, portanto, de modo semelhante a um indicador químico. Os problemas com o recobrimento da superfície do eletrodo ou com a produção de respostas não-nernstianas não são tão sérios quando um par de eletrodos é empregado para monitorar uma titulação. Da mesma forma, o potencial do eletrodo de referência não precisa ser exatamente conhecido nas titulações potenciométricas. Outra vantagem da titulação é que o resultado é a quantidade do analito, embora o eletrodo responda à atividade do mesmo em solução. Por essa razão, os efeitos da força iônica são menos influentes em procedimentos titulométricos potenciométricos (Skoog, 2006).

As buretas que fazem parte de um titulador automático utilizam o mesmo princípio da bureta de pistão, produzida comercialmente na década de 1950. O eixo de um motor de passo fica conectado a um pistão metálico recoberto de politetrafluoretileno (PTFE). Este, por sua vez, desliza por dentro de um cilindro de vidro. Na ponta do cilindro de vidro conecta-se uma mangueira de propileno-etileno fluorado (FEP) e nesta, por sua vez, conecta-se uma ponteira de dosagem feita do mesmo material, contendo uma microválvula antidifusão. Esta ponteira é projetada para ser utilizada imersa dentro da solução contida no béquer. Sua microválvula impede que o líquido da solução (amostra e solvente) sofra difusão para dentro da mangueira, porque há nela uma membrana que receberá pressão do líquido circundante, pressionando-a para o final da mangueira, fechando a abertura. No momento da dosagem, esta contrapressão é superada pela pressão do líquido impelido pelo pistão, movimentando a membrana e permitindo desta forma a dosagem do titulante. Assim que o pistão para de se movimentar, a pressão do meio volta a agir na membrana, que novamente fecha a abertura, isolando o titulante contido na mangueira da solução titulada (Metrohm AG, 2006).

Devido à mecânica de precisão, os motores de passo são capazes de realizar 10.000 passos em um comprimento de 8 centímetros percorrido pelo eixo. Na prática, o incremento mínimo possível de dosagem é o volume total da bureta dividido por 10.000. Em uma bureta de 5 mL de capacidade de volume, por exemplo, cada passo de dosagem representa um volume de 0,0005 mL, ou 0,5  $\mu\text{L}$ . Para buretas com este volume (5 mL), o erro sistemático máximo é de  $\pm 15 \mu\text{L}$  e o erro aleatório máximo é de  $\pm 5 \mu\text{L}$ . Comparando com o volume médio de uma gota da bureta de vidro, que é da ordem de 50  $\mu\text{L}$ , a bureta de pistão é capaz de dosar um volume cerca de cem vezes menor. Como este micro volume não é capaz de formar uma gota comum devido à tensão superficial da água, esta apenas umedece a superfície externa da microválvula. Mas como a microválvula está imersa em solução sob agitação, este pequeno volume é arrastado para o âmago dela, permitindo que a reação entre o titulante e o analito ocorra.



**Figura 6: Ponteira de dosagem (esq.) e microválvula (dir.) de um titulador automático. Referência: Metrohm AG, 2006.**

Recentes ensaios de proficiência que contaram com a participação de quarenta e nove laboratórios brasileiros foram realizados para avaliar a qualidade analítica na determinação de parâmetros de qualidade de biocombustíveis (Gonçalves, M.A. *et al*, 2013). Nesse estudo, o método de titulação potenciométrica foi comparado ao método visual descrito na ABNT NBR 9866 para amostras de etanol com acidez total variando de 5 a 50 mg L<sup>-1</sup>. Concluiu-se que “a acidez total apresentou baixo percentual de laboratórios com resultados satisfatórios (48%), o que pode estar associado a questões como: (i) preparo de reagentes; (ii) a técnica depender muito do discernimento prático do analista (velocidade de titulação, detecção do ponto final da titulação e agitação da amostra)”.

#### 1.4.2.1. ABNT NBR 16047:2012 e ISO 17315:2014

Em 2012, foi publicada a norma NBR 16047- Etanol combustível — Determinação de acidez total por titulação potenciométrica. Esta norma está referenciada na especificação da ANP desde então, que manteve a norma de titulação visual NBR 9866. Em 2014, esta NBR foi traduzida para o inglês e foi criada a ISO 17315, objetivando a internacionalização do método. Como as três metodologias estão especificadas, cabe às usinas decidirem qual método utilizar. Diferente do método visual, os métodos potenciométrico da NBR 16047 e ISO 17315 preveem a titulação de somente 50 mL do etanol puro, sem a adição e titulação de 50 mL de água destilada, no início do procedimento. Em uma análise inicial do método, pode-se

considerar que, do ponto de vista prático, esta norma apresenta vantagem por realizar somente uma titulação (do etanol) ao invés de duas (da água destilada e do etanol). Mas como o eletrodo é submetido a um meio não-aquoso, a desidratação da membrana fatalmente ocorre. Tanto é que a NBR e a ISO recomendam, a cada cinco titulações, realizar um tratamento de eletrodo combinado de vidro em solução de NaOH e em solução de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  por três vezes, alternadamente, por 10 s cada vez. Tal tratamento não é necessário ao se titular a mistura água-etanol, pois neste meio misto a desidratação não é um problema.

No método de titulação potenciométrica proposto nesta dissertação, realiza-se inicialmente a titulação da acidez da água destilada. Depois, titula-se a mistura água-etanol, descontando o volume gasto na água destilada. Esta titulação da acidez da água não necessita ser realizada a cada análise de etanol, se a fonte de água destilada for a mesma. Nos laboratórios analíticos, têm-se normalmente reservatórios de água destilada com dezenas de litros. Portanto, seria necessário realizar a titulação da água destilada apenas no caso do reservatório se esvaziar ou no caso dele receber nova porção de água destilada. Percebe-se que o impacto no tempo total de análise, por titular a água usada no procedimento, segundo o método proposto, é minimizado.

Deve-se considerar também o ponto de vista do custo analítico, porque o preço do eletrodo de vidro especial para meio não-aquoso chega a ser o dobro em relação a um eletrodo de vidro convencional, impactando no custo final da análise. A vantagem de se utilizar a norma NBR 16047 ou a ISO 17315 pode ser questionável.

Levando em conta os pontos acima citados, a determinação da acidez de etanol por titulação potenciométrica é, portanto, um problema a ser resolvido.

### ***1.4.3. Titulação espectrofotométrica***

Uma titulação ácido-base pode ser feita com monitoramento espectrofotométrico, onde a viragem da cor do indicador e, portanto, o ponto final da titulação, é detectado instrumentalmente de maneira semelhante à titulação potenciométrica.

Existem duas possibilidades: uma é utilizar a região do espectro de absorção da substância titulada; outra é monitorar instrumentalmente a absorbância do indicador visual adicionado (Fritz, 1973).

A titulação fotométrica traz uma vantagem em relação à titulação visual: o olho humano é substituído por um sensor eletrônico de radiação luminosa. Os tituladores automáticos permitem a utilização de sistemas fotométricos para identificação da mudança de cor de indicadores ácido-base ou na detecção da turvação do meio reacional em titulações de precipitação, como em surfactantes por exemplo. Estes sistemas fotométricos podem ser constituídos de diferentes fontes de luz, monocromadores, filtros ópticos e, inclusive, de LEDs (Light Emitter Diode).

Em um sistema fotométrico, a luz monocromática emitida atravessa a amostra através em um caminho ótico e atinge um detector, normalmente um fotodiodo, fotoresistor ou fototransistor. O sistema de detecção do fotômetro gera um potencial elétrico que depende da intensidade de luz que o atinge. A variação no potencial é monitorada por um voltímetro (Santos *et al*, 2015).

O princípio de medição deste tipo de sensor está baseado na Lei de Lambert-Beer. Os tituladores que utilizam sensores fotométricos não são projetados para medições diretas da concentração de um íon, e sim para medições relativas. Na prática, o sinal gerado (relativo à absorvidade molar do indicador da solução) é expresso como potencial (mV), monitorando-se a sua variação *versus* o volume de titulante gasto na titulação. Obtém-se, assim, a curva de titulação espectrofotométrica na forma de mV (ou absorbância) em função do volume adicionado de titulante.

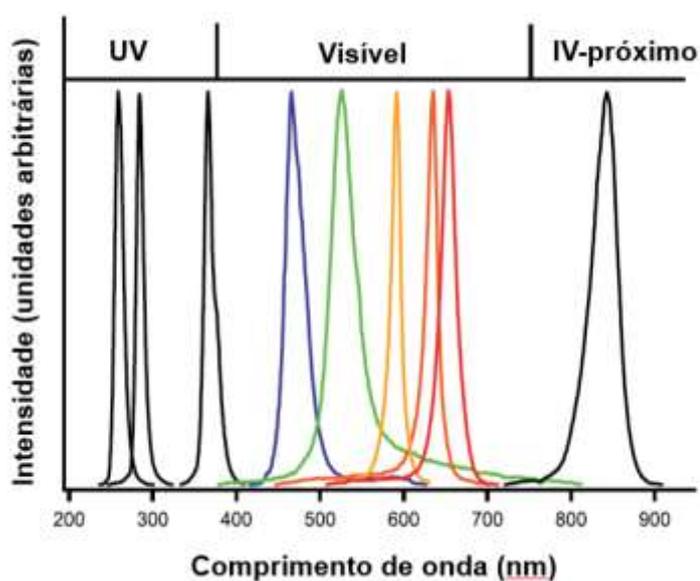
Será dada ênfase à sistema que faz uso de LED, por ser o modelo que foi usado no presente trabalho. Um LED, apresenta emissão de radiação de comprimento de onda em faixa relativamente estreita (aproximadamente 30 nm de largura), quando comparado a uma lâmpada de filamento de tungstênio, por exemplo. Cada LED, dependendo da sua especificação, emite uma faixa de comprimento de onda de radiação que lhe é característica.

A utilização de LED como fonte de luz traz diversas vantagens em relação às fontes de luz tradicionais utilizadas em instrumentação analítica:

- Alta eficiência de corrente e, portanto, baixa produção de calor, que por sua vez reduz variações de banda ao longo de tempo.
- Longa durabilidade e baixo custo.
- Disponibilidade de comprimentos de onda desde região do ultravioleta até infravermelho próximo.
- Limitação da emissão em bandas de tipicamente de 30 nm de largura, característica que melhora a eficiência da fonte de luz.
- Bandas de emissão 'limpas' e estáveis, amplas bandas de absorção obtidas.
- A possibilidade de utilizar diversos LEDs, selecionáveis em um mesmo dispositivo, elimina a necessidade de utilizar um monocromador, de custo elevado e necessário para lâmpadas convencionais que emitem luz policromática (Bui & Hauser, 2014).

A escolha do LED deve ser realizada de acordo com a cor (espectro de absorção) da solução do indicador utilizado para que se obtenha a maior mudança no sinal gerado pelo sensor na região do ponto de equivalência, provocado pela variação da quantidade de luz que atinge o detector.

Considerando que o indicador da titulação visual, alfa-naftolftaleína, referenciado na NBR 9866 tem sua alteração de cor de incolor para azul-esverdeado claro, este deve absorver na região do vermelho, entre 620-680 nm, de acordo com o princípio das cores complementares.



**Figura 7: Espectros de emissão de uma seleção de nove LEDs, do UV profundo ao IR próximo. UV: 255 nm, 280 nm, 365 nm. Visível: azul em 464 nm, verde em 516 nm, âmbar a 590 nm, vermelho a 635 nm, vermelho escuro a 645 nm. IV: 850 nm (Bui & Hauser, 2014).**

O índice de acidez total em etanol é um parâmetro a ser determinado, já que reflete na qualidade do produto. Métodos analíticos clássicos são utilizados de forma satisfatória. Contudo, a indústria está em constante busca por melhorias no controle de qualidade de seus produtos, portanto almejam metodologias que possam produzir resultados cada vez mais precisos e exatos.

As melhorias no processo produtivo tornam os produtos cada vez mais puros, tornando desafiador a tarefa dos químicos analíticos em desenvolver metodologias ainda mais confiáveis em relação às que já se apresentam. A procura por metodologias automáticas segue esta tendência do mercado, pois traz vantagens aos métodos clássicos.

Análogo à acidez, o pH é também parâmetro solicitado nas especificações técnicas. Embora realizado por instrumentos microprocessados, esta medição pode ser influenciada por diversos fatores, conforme exposto anteriormente, podendo influenciar no resultado final desta medida.

Esta demanda por melhorias motiva a necessidade de melhor compreender todos os fatores que possam influenciar nestas análises, bem como pesquisar e propor novas metodologias que proporcionem melhor confiabilidade nos resultados produzidos.

## 2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivos:

1. Estudo da resposta de diferentes eletrodos combinados de vidro, utilizando diferentes eletrólitos internos, na determinação do pH de etanol anidro e de etanol hidratado, em relação à variadas concentrações de ácido acético adicionadas aos etanóis anidro e hidratado. Aplicar os conhecimentos adquiridos nos experimentos acima para propor uma escala acética de pH em etanol e estabelecer correlações entre os parâmetros pH e o índice de acidez total obtido por titulação.
2. Realizando análises em três laboratórios diferentes com operadores distintos, e considerando a repetibilidade e a reprodutibilidade, desenvolver um método analítico para determinação do índice de acidez em etanol combustível por titulação potenciométrica automática.
3. Comparar os resultados do índice de acidez total encontrados em amostras de etanol anidro e de hidratado, obtidos pelos métodos de: titulação potenciométrica automática proposto; titulação normatizado vigente; titulação fotométrica automática; escala acética de pH.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Estudos da medição do pH etanólico

##### 3.1.1. *Materiais e reagentes*

Para a determinação potenciométrica do pH das amostras de etanol anidro e de hidratado, utilizou-se o módulo de pH modelo 867 e agitador magnético, da Metrohm, controlado pelo software *tiamo*. Três tipos de eletrodo do mesmo fabricante foram utilizados: (i) eletrodo combinado de vidro composto de eletrodo de medida de bulbo de vidro comum e sistema de referência (Ag/AgCl) de junção simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> (denominado Ecotrode Plus; (ii) eletrodo combinado de vidro composto de eletrodo de medida de bulbo de vidro especial para meios alcoólicos e sistema de referência (Ag/AgCl) de junção dupla com ambos compartimentos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> (denominado EtOH-Trode) e (iii) eletrodo combinado de vidro composto de eletrodo de medida de bulbo de vidro comum e sistema de referência (Ag/AgCl) de junção simples preenchido com solução etanoica de LiCl 3 mol L<sup>-1</sup> (denominado Ecotrode Plus).

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados nas medições:

- Solução tampão aquosa de pH 4,00 a 25 °C rastreável ao NIST (Metrohm).
- Solução tampão aquosa de pH 7,00 a 25 °C rastreável ao NIST (Metrohm).
- Solução tampão aquosa de pH 9,00 a 25 °C rastreável ao NIST (Metrohm).
- Etanol absoluto para análise - teor de água < 0,05% (Merck).
- Etanol hidratado para análise - teor de água ~ 6,8% (Anidrol).
- Ácido acético glacial – com teor mínimo >99,7% (Sigma Aldrich).
- Água destilada.

##### 3.1.2. *Método para pH em Etanol Anidro segundo ASTM D6423-08*

As medições em etanol anidro foram conduzidas de acordo com o procedimento de análise da referida ASTM. Aqui se destacam os pontos principais:

- Ativação e condicionamento do eletrodo: antes do primeiro uso, ou após uma série de 10 medições, os eletrodos foram imersos em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Aguardou-se 30 segundos e imergiu-se em solução aquosa de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> por 30 segundos. Repetiu-se este processo três vezes, lavando ao fim com água destilada. O NaOH reage com a superfície da membrana de vidro, formando silicato de sódio; o HCl satura a membrana com íons H<sup>+</sup>, reativando-a.
- Os compartimentos de referência dos eletrodos foram preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>. Para eletrodos que apresentam dupla junção, ambos os compartimentos foram preenchidos com o mesmo eletrólito.
- Calibrou-se com solução tampão aquosa de pH 7,00. Removeu-se o eletrodo, lavou-se com água destilada e calibrou-se com solução tampão de pH 4,00. A inclinação da reta deve se apresentar entre 95 a 100%. Caso contrário, o eletrodo deve ser recondicionado.
- As temperaturas das amostras estavam em 22 °C ± 2 °C.
- Utilizou-se béqueres de borossilicato de 100 mL e barra magnética de 19 a 25 mm de comprimento, com agitação formando vórtex de 6 a 8 mm.
- Lavaram-se inicialmente as paredes do béquer com amostra a ser titulada, depois preencheu-se com 50 mL de amostra homogeneizada. Inseriu-se no béquer a barra magnética.
- Ligou-se o agitador magnético, imergiu-se eletrodo e iniciou a medição, registrando o valor de pH após 30 ± 1 s.

NOTA: a faixa aceitável de inclinação da reta entre 95 e 100% se refere ao percentual do valor de inclinação da reta obtido em relação ao coeficiente angular teórico da equação de Nernst, de 59,16 mV/pH a 25°C. A faixa de 95 a 100% corresponde a um coeficiente angular de 56,20 a 59,16 mV.

### **3.1.3. Método para pH em etanol hidratado segundo ABNT NBR 10891:2013**

As medições em etanol hidratado foram conduzidas de acordo com o procedimento de análise da referida NBR. Aqui se destacam os pontos principais:

- Os eletrodos foram preenchidos com  $\text{LiCl}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol.
- Calibrou-se com solução tampão de pH 6,88 ou 7,00. Removeu-se o eletrodo, lavou-se com água destilada e calibrou-se com solução tampão de pH 4,00.
- A temperatura das amostras estava em  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Utilizaram-se béqueres de vidro (borossilicato).
- Transferiu-se 100 mL de amostra de álcool etílico hidratado para um béquer. Introduziu-se o eletrodo no recipiente até que a junção do eletrodo estivesse coberta e agitou-se levemente a solução, de forma a evitar aeração da amostra, proporcionando um contato mais rápido entre ela e o eletrodo.
- Aguardou-se 2 minutos sem agitação e registrou-se a leitura do pH.

#### ***3.1.4. Estudo para determinação da correlação entre pH etanólico e a concentração de ácido acético***

Para determinar a resposta de eletrodos de pH em relação às amostras de etanol com diferentes concentrações de ácido acético, foram preparadas diversas soluções padrão, partindo de galões de vidro de 5 L contendo, alguns, etanol anidro e outros etanol hidratado. Todos eles foram neutralizados com solução de NaOH, portanto ficaram “isentos de acidez”. Para determinar a isenção da acidez nos solventes de partida etanol anidro e etanol hidratado, inicialmente a acidez total foi determinada por titulação potenciométrica automática. Em seguida, foram adicionados volumes na ordem de microlitros de solução NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$  para neutralização da acidez encontrada. As titulações foram refeitas e o processo de neutralização com NaOH foi novamente realizado até que a acidez não fosse mais detectada, dentro das condições de trabalho. Para cada concentração desejada, realizou-se a dosagem do ácido acético concentrado não padronizado utilizando bureta automática de 2 mL calibrada. Foram preparados desta forma 100 mL de cada um dos padrões descritos a seguir. Os teores de água das soluções de etanol utilizados foram determinados por titulação Karl Fischer coulométrica automática. O índice de acidez total de cada padrão foi determinado por titulação potenciométrica automática.

3.1.4.1. Curva analítica de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> correspondentes a 10 a 25.000 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético

A partir de etanol absoluto (água = 0,05% m/m), foram preparadas soluções contendo 10, 50, 100, 250, 500, 1.000, 2.000, 4.000, 8.000, 12.000, 18.000 e 25.000 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial.

3.1.4.2. Curva analítica de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> correspondentes a 10 a 2.500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético

A partir de etanol hidratado (água = 6,88% m/m), foram preparadas soluções contendo 10, 20, 50, 80, 150, 300, 800, 1.250 e 2.500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial.

3.1.4.3. Curva analítica de  $8,6 \times 10^{-5}$  a  $8,6 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> correspondentes a 1 a 500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético

A partir do etanol hidratado P.A. (água = 6,88% m/m), foram preparadas soluções contendo 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial.

3.1.4.4. Curva analítica de  $1,1 \times 10^{-4}$  a  $6,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> correspondentes a 6 a 36 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético

A partir do etanol hidratado desnaturado (de posto de combustível, com teor de água = 7,36% m/m), foram preparadas soluções contendo 6, 11, 16, 21, 26, 31 e 36 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial.

3.1.4.5. Curva analítica de  $4,7 \times 10^{-5}$  a  $5,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> correspondentes a 2,8 a 31 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético

A partir do etanol anidro (água = 0,34% m/m), foram preparadas soluções contendo 2,8, 7,2, 13,4, 18,9, 23,9, 27,8 e 31,0 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial.

Com os dados obtidos, foram geradas curvas analíticas do pH *versus* o logaritmo negativo da concentração do ácido acético (mol L<sup>-1</sup>) para cada eletrodo testado, obtendo-se as regressões das curvas apresentadas a partir da página 62.

## 3.2. Índice de acidez total por titulação visual e por titulação potenciométrica automática

### **3.2.1. Determinação da acidez total por titulação visual**

#### 3.2.1.1 Materiais e reagentes

- Bureta de vidro do tipo 'student' (Figura 8) com capacidade de 2 mL e menores divisões de 0,01 mL.
- Agitador magnético Fisatom.
- Solução aquosa de NaOH  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> a ser padronizada, como titulante (NaOH Merck P.A.).
- Padrão primário hidrogenoftalato de potássio (Sigma Aldrich grau analítico).
- Solução de alfa-naftolftaleína (Sigma Aldrich P.A.) (0,1 g / 0,1 L de solvente etanol:água 7:3 v/v).
- Água destilada.
- Etanol combustível industrial, proveniente de usinas de etanol.

#### 3.2.1.2. Procedimento analítico

De acordo com o método visual (ABNT NBR 9866:2012), na determinação da concentração da solução titulante, NaOH  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, deve-se utilizar uma bureta de vidro de 2 mL do tipo 'student' com menor divisão de 0,01 mL e hidrogenoftalato de potássio como padrão primário. Adiciona-se ao meio reacional quatro gotas da solução do indicador colorimétrico alfa-naftolftaleína. A mudança de cor no ponto final é de incolor para azul esverdeado claro. Segundo a NBR, deve-se realizar este procedimento a cada 15 dias.

Para determinação do índice de acidez total, 50 mL de água destilada eram neutralizados com a solução titulante. Para a detecção do ponto final foram usadas quatro gotas da solução do indicador. Uma alíquota de 50 mL de etanol foi adicionada ao béquer que continha a solução neutralizada e esta é titulada até que ocorra mesma

viragem de cor do indicador. O índice de acidez total (IAT) é expresso em  $\text{mgÁcido Acético L}^{-1}$  ( $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ) e é calculado conforme a equação 1.9.

$$\text{IAT} = \frac{V_{eq} \times C_{\text{NaOH}} \times 60,05 \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 1.9}$$

onde:

- $V_{eq}$  é o volume de titulante até o ponto final, em mL;
- $C_{\text{NaOH}}$  é a concentração do titulante, em  $\text{mol L}^{-1}$ ;
- 60,05 é a massa molar do ácido acético, em  $\text{g mol}^{-1}$ ;
- 1000 é o fator para resultado em  $\text{mg L}^{-1}$ ;
- $V_{\text{amostra}}$  é o volume de amostra titulado, em mL.



**Figura 8: Bureta de vidro de 2 mL tipo ‘student’ e agitador magnético.**

### **3.2.2. Método potenciométrico automático para determinação da acidez total**

#### **3.2.2.1. Materiais e Reagentes**

Para a determinação titulométrica potenciométrica da acidez total utilizaram-se tituladores automáticos modelo Titrand 905, da Metrohm, dotados de bureta automática de 5 mL, com menor divisão de 0,0005 mL e controlados pelo software *tiamo*. Dois tipos de eletrodos do mesmo fabricante foram utilizados: (i) eletrodo combinado de vidro contendo eletrodo de medida de bulbo de vidro comum e de sistema de referência (Ag/AgCl) de junção simples, preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> (denominado Ecotrode Plus); (ii) eletrodo combinado de vidro composto de eletrodo de medida de bulbo de vidro especificamente desenvolvido para meios alcoólicos e sistema de referência (Ag/AgCl) de junção dupla, com ambos compartimentos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> (denominado EtOH-Trode). A titulação foi executada automaticamente pelo titulador.

O volume referente ao ponto final é identificado por algoritmo baseado na primeira derivada da curva de titulação, automaticamente calculado pelo software. O resultado do índice de acidez total (IAT) é calculado pela equação 1.9, inserida no software, que armazenou as informações no banco de dados.



**Figura 9: Titulador potenciométrico automático Metrohm Titrand 905.**

Os seguintes reagentes foram utilizados na titulação automática:

- Solução aquosa de NaOH  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> a ser padronizado, como titulante (NaOH Merck P.A.).
- Padrão primário hidrogenoftalato de potássio (Sigma Aldrich grau analítico).
- Água destilada.
- Etanol combustível industrial de usinas de açúcar do estado de São Paulo, Brasil, fornecidas pelo Centro de Tecnologia Canaveira - CTC

#### 3.2.2.2. Procedimento analítico

Inicialmente realizou-se a padronização da solução titulante NaOH  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> pelos métodos visual (3.2.1) e potenciométrico (3.2.2). Para definir as melhores condições do método de análise proposto, foram realizados testes iniciais para definir a proporção ideal água-etanol para a titulação potenciométrica (3.2.2.2.1), bem como a influência do gás carbônico supostamente dissolvido nas amostras (3.2.2.2.2). Em seguida, realizou-se a determinação do branco (acidez da água destilada, 3.2.2.2.3) e as determinações de IAT (3.2.2.2.4) nas amostras de etanol industrial pelo interlaboratorial feito em três diferentes laboratórios com instrumentação similar e alíquotas diferentes das mesmas amostras.

##### *3.2.2.2.1. Teste de adequação – quantidade de água e amostra a ser utilizada na titulação de IAT*

Embora o método visual adote 50 mL de água destilada e 50 mL de amostra como quantidade a ser utilizada, decidiu-se por verificar qual é a melhor proporção de água:álcool em relação à resposta do eletrodo combinado de vidro comum. Para tanto, diferentes proporções de água destilada variando de 20 a 90% em massa, em relação à etanol (etanol anidro absoluto P.A. com mín. 99,8% pureza), foram tituladas no titulador automático. Para cada composição água-etanol proposta realizou-se um total de doze titulações, utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência (Ag/AgCl) de junção simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.2.2.2.2. Teste da influência do CO<sub>2</sub>

O método de referência não prevê degaseificação das amostras. Contudo, suspeitou-se que as amostras poderiam conter CO<sub>2</sub> dissolvido em quantidade suficiente para afetar os resultados. Para verificar e quantificar a influência do CO<sub>2</sub>, supostamente dissolvido nas amostras de etanol combustível, testes foram realizados via titulação pelo método visual (3.2.1). Todos os frascos de vidro âmbar com capacidade de 1 L contendo amostras foram colocados em aparelho ultrassom pelo tempo de 15 minutos, na temperatura ambiente de 22 °C, visando a degaseificação. Notou-se a evolução de bolhas nas soluções. Contudo, não foi avaliado uma eventual perda de solvente por evaporação. O objetivo desta etapa foi garantir que a acidez a ser determinada não fosse influenciada por CO<sub>2</sub> dissolvido. Alíquotas das mesmas amostras, porém sem passar pelo procedimento de degaseificação, foram tituladas pelo mesmo método visual (3.2.1), seguindo a norma ABNT NBR 9866:2012, servindo para avaliar a influência do CO<sub>2</sub>. Três amostras de etanol anidro e três amostras de etanol hidratado foram tituladas por cada um dos três laboratórios.

### 3.2.2.2.3. Determinação do branco da água destilada

Considerando o intuito de titular a acidez total da mistura água-etanol em uma única etapa (ao invés de se titular a acidez da água, adicionar etanol e titular novamente a acidez da amostra, conforme 3.2.1.2), se faz necessária a determinação prévia da acidez da água destilada em uso, denominada branco. O volume utilizado para esta neutralização é chamado de V<sub>b</sub>, dado em mL de solução titulante. Modifica-se a Equação 1.9 e obtém-se a Equação 1.10:

$$IAT = \frac{(V_{eq} - V_b) \times C_{NaOH} \times 60,05 \times 1000}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 1.10}$$

A acidez da água destilada pode ser considerada como muito baixa em relação à acidez do etanol, portanto para evitar dificuldades analíticas em termos de precisão e exatidão, propõe-se que no método potenciométrico sejam utilizados 200 mL de água destilada ao invés de 50 mL, o que resultará em maior volume gasto, maior número de pontos, melhor perfil de curva de titulação e, conseqüentemente, melhores determinações. O volume total obtido é dividido por quatro para se obter o

$V_b$  representativo dos 50 mL de água destilada do método de referência. Este procedimento foi realizado em triplicata. Para o método visual, o branco foi realizado em 50 mL de água destilada até o ponto de viragem da cor do indicador (3.2.1), seguindo a norma ABNT NBR 9866:2012. Adicionalmente, o frasco com água destilada, em ambos os métodos, foi colocado em ultrassom por quinze minutos para liberação de todo o  $\text{CO}_2$  que pudesse estar dissolvido.

#### *3.2.2.2.4. Planejamento dos experimentos e procedimento de análise para acidez em etanol combustível*

Foram preparadas amostras de etanol anidro e de hidratado com diferentes concentrações de acidez variando entre 5 a 30  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  via adição de ácido acético concentrado, seguido de longo tempo de agitação, na ordem de dias. Cada lote de amostras foi acondicionado em garrafas de vidro âmbar de um litro, preenchidas até o topo e devidamente lacradas e identificadas apenas por códigos.

Três diferentes laboratórios participaram do estudo, localizados nas cidades de São Paulo, Campinas e Piracicaba, em São Paulo, Brasil. Todos os laboratórios participantes utilizaram instrumentação e eletrodos dos mesmos modelos e oriundos do mesmo fabricante. Cada laboratório recebeu um total de dez garrafas de vidro âmbar de um litro contendo cinco amostras de etanol anidro (denominadas A1 a A5) e cinco amostras de etanol hidratado (denominadas H1 a H5). As identificações originais não indicavam o tipo ou acidez esperada, para não influenciar ou gerar qualquer tendência nos resultados. Foram tituladas cinco alíquotas de cada amostra, 50 mL para cada replicata.

Nestas titulações potenciométricas automáticas, cada um dos três laboratórios utilizou os mesmos conjuntos de eletrodos: (i) eletrodo combinado de vidro de membrana comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ; (ii) eletrodo combinado de vidro de membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento com ambos preenchidos com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Todas as titulações foram realizadas na mesma semana por todos laboratórios participantes, para que as amostras apresentassem tempo de preparação e armazenamento similares. As etapas que se seguiram foram:

1. Padronização do titulante com solução de padrão primário  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de hidrogenoftalato de potássio. Realizou-se titulação em triplicata e o valor médio foi adotado como concentração média experimental de cada titulante (dentro dos limites do desvio padrão observado).
2. Determinação em triplicata da acidez da água recém destilada (branco), utilizando de 200 mL de água destilada por replicata, disponível em cada laboratório, titulando até o ponto final. A média do volume gasto dividido por quatro (para representar 50 mL) foi utilizado como  $V_b$  na Equação 1.10.
3. Determinação em triplicata (método visual) e quintuplicata (potenciométrico automático) da acidez total para cada uma das 10 amostras. Nas titulações potenciométricas foram utilizados: (i) eletrodo combinado de vidro de membrana comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>; (ii) eletrodo combinado de vidro de membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento estando ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>. O Objetivo de utilizar dois tipos de eletrodo foi verificar se há diferença significativa entre os resultados providos pelos mesmos.

### 3.3. Comparação de metodologias para determinação do índice de acidez total em etanol combustível

#### 3.3.1. *Materiais e reagentes*

Para comparar os métodos de titulação visual, titulação potenciométrica automática, titulação fotométrica automática e método da escala acética de pH predizendo o índice de acidez total em etanol anidro e hidratado, foram utilizados:

- Escala acética de pH: mesmos materiais e reagentes descritos em 3.1.1., utilizando os três tipos de eletrodo em avaliação. Para cada eletrodo, foi utilizada uma escala construída em etanol anidro e uma escala construída em etanol hidratado. Empregaram-se, portanto, 6 escalas acéticas de pH.
- Titulação visual: mesmos materiais e reagentes descritos em 3.2.1.1.
- Titulação potenciométrica: mesmos materiais e reagentes descritos em 3.2.2.1.
- Titulação fotométrica: mesmos materiais e reagentes descritos em 3.2.2.1., sendo que, ao invés de eletrodos como sensores de medida, utilizou-se sensor fotométrico denominado Optrode, da Metrohm, conectado ao titulador.

Foram preparadas seis amostras de etanol, 2 litros cada, tendo sido armazenadas em frascos de vidro âmbar. As adições de etanol foram feitas utilizando micropipetas calibradas, com capacidade de 100 e 1000  $\mu\text{L}$ . As concentrações foram:

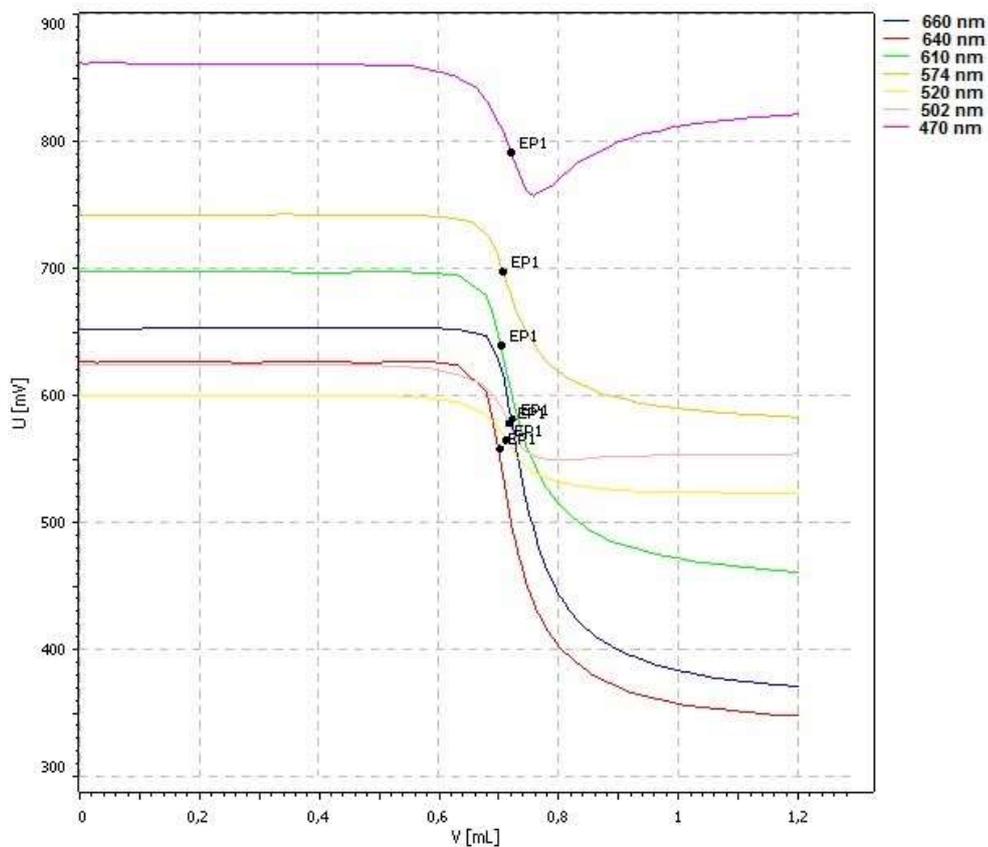
- Etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $8,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético (teor de água = 0,37% m/m), correspondentes a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido acético.
- Etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético (teor de água = 0,37% m/m), correspondentes a  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido acético.

- Etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $4,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético (teor de água = 0,37% m/m), correspondentes a 28 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.
- Etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $1,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético (teor de água = 6,5 % m/m), correspondentes a 8 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.
- Etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $3,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético (teor de água = 6,5% m/m), correspondentes a 18 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.
- Etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $5,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético (teor de água = 6,5% m/m), correspondentes a 31 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

Todas as determinações da comparação das metodologias foram realizadas durante um mesmo período, sob as mesmas condições ambientais.

### **3.3.2. Titulação espectrofotométrica**

Inicialmente, foram realizadas titulações fotométricas automáticas do índice de acidez total em amostras de etanol, adicionando solução do indicador colorimétrico  $\alpha$ -naftol ftaleína para indicação do ponto final da titulação. Experimentos foram realizados empregando o sensor fotométrico Optrode nos comprimentos de onda: 470, 502, 520, 574, 610, 640 e 660 nm. Para eleger o melhor comprimento de onda a ser utilizado nas comparações das metodologias, levou-se em consideração a faixa de comprimento de onda da cor complementar da solução indicadora, azul clara, bem como a maior diferença de sinal gerado entre o início e o final da titulação, condição de maior sensibilidade analítica. Conforme pode ser observado na figura 10, o comprimento de onda em que se obteve o melhor desempenho foi de 640 nm, valor adotado, portanto, nos experimentos comparativos.



**Figura 10: Curvas de titulação fotométrica de acidez em etanol utilizando o indicador alfa-naftolftaleína e sensor fotométrico utilizando LEDs de 470, 502, 520, 574, 610, 640 e 660 nm (obtida pelo autor).**

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Escala de pH etanoica

Foram utilizados os três diferentes eletrodos descritos em 3.1.1 para todas as medições de acidez em soluções etanólicas. As medições foram realizadas em quintuplicata e as respectivas barras de erro estão representadas graficamente.

A figura 11 apresenta as curvas analíticas de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético em etanol absoluto (teor de água = 0,05% m/m), correspondentes a 10 a 25.000 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

A figura 12 apresenta as curvas analíticas de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético em etanol hidratado (teor de água = 6,88% m/m), correspondentes a 10 a 2.500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

A figura 13 apresenta as curvas analíticas de  $8,6 \times 10^{-5}$  a  $8,6 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético em etanol hidratado (teor de água = 6,88% m/m), correspondentes a 1 a 500 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

A figura 14 apresenta as curvas analíticas de  $1,1 \times 10^{-4}$  a  $6,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético em etanol hidratado (teor de água = 7,36% m/m), correspondentes a 6 a 36 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

A figura 15 apresenta as curvas analíticas de  $4,7 \times 10^{-5}$  a  $5,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido acético em etanol anidro (teor de água = 0,34% m/m), correspondentes a 2,8 a 31 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

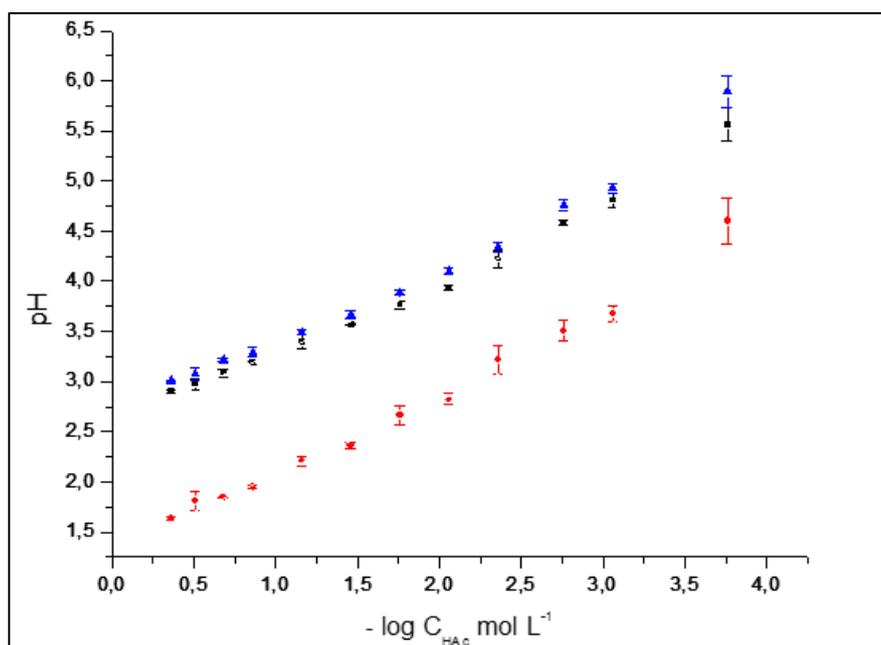


Figura 11: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol ( $\blacktriangle$  R2 = 0,996), Eletrodo de vidro comum ( $\blacksquare$  R2 = 0,995) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl ( $\bullet$  R2 = 0,995).

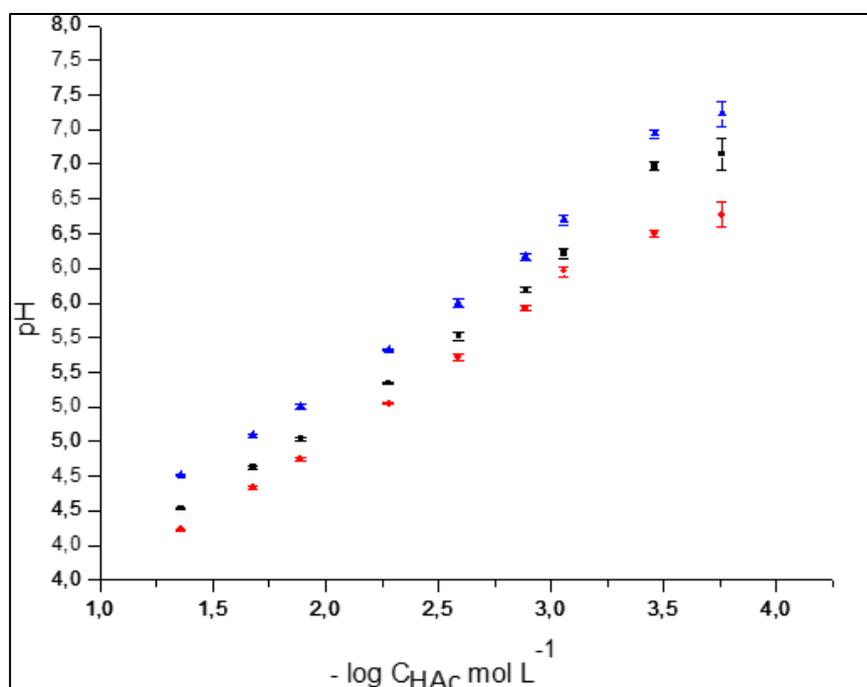


Figura 12: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $4,3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol ( $\blacktriangle$  R2 = 0,996), eletrodo de vidro comum ( $\blacksquare$  R2 = 0,996) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl ( $\bullet$  R2 = 0,999).

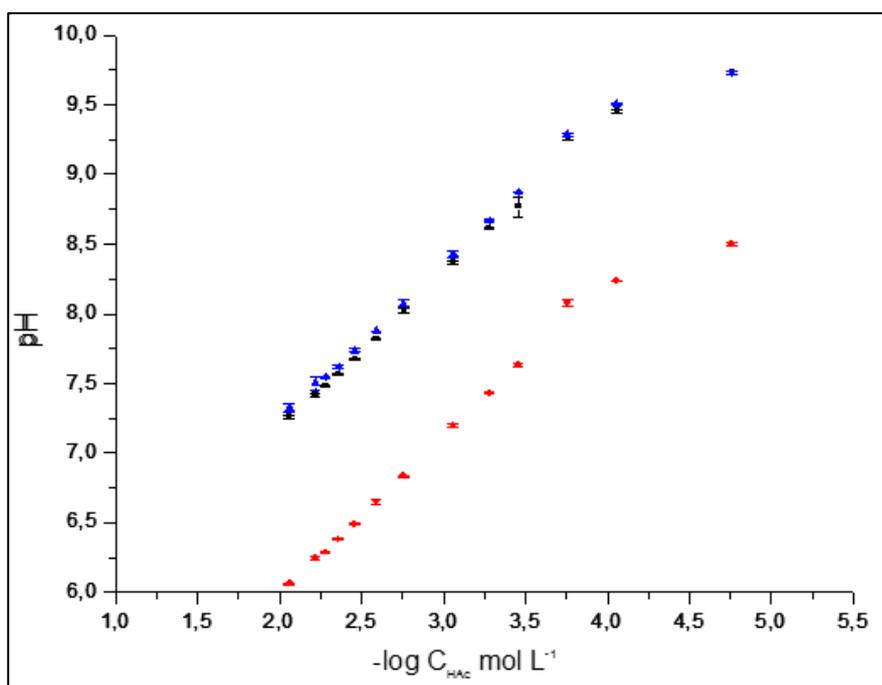


Figura 13: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de  $8,6 \times 10^{-5}$  a  $8,6 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol ( $\blacktriangle$  R2 = 0,988), eletrodo de vidro comum ( $\blacksquare$  R2 = 0,991) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl ( $\bullet$  R2 = 0,991).

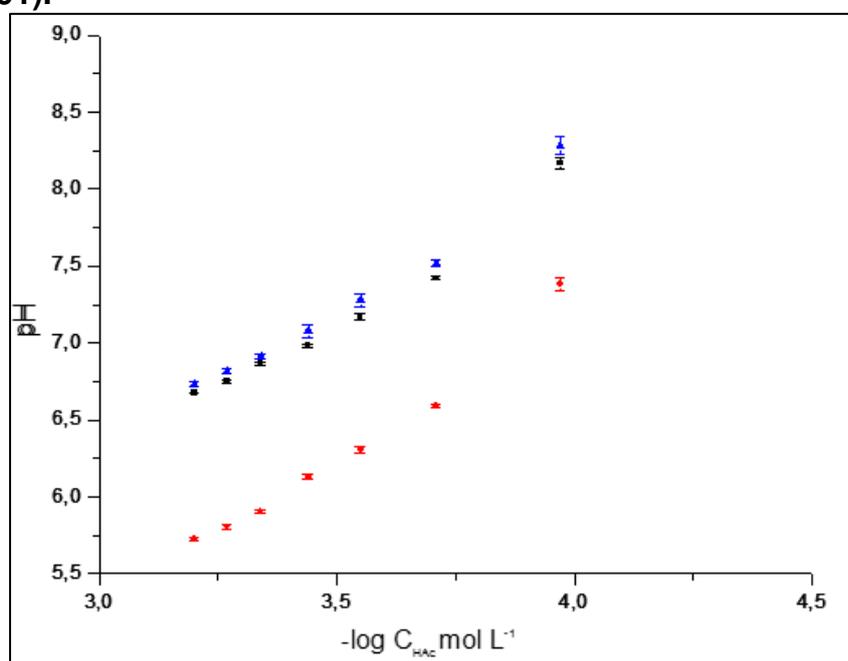
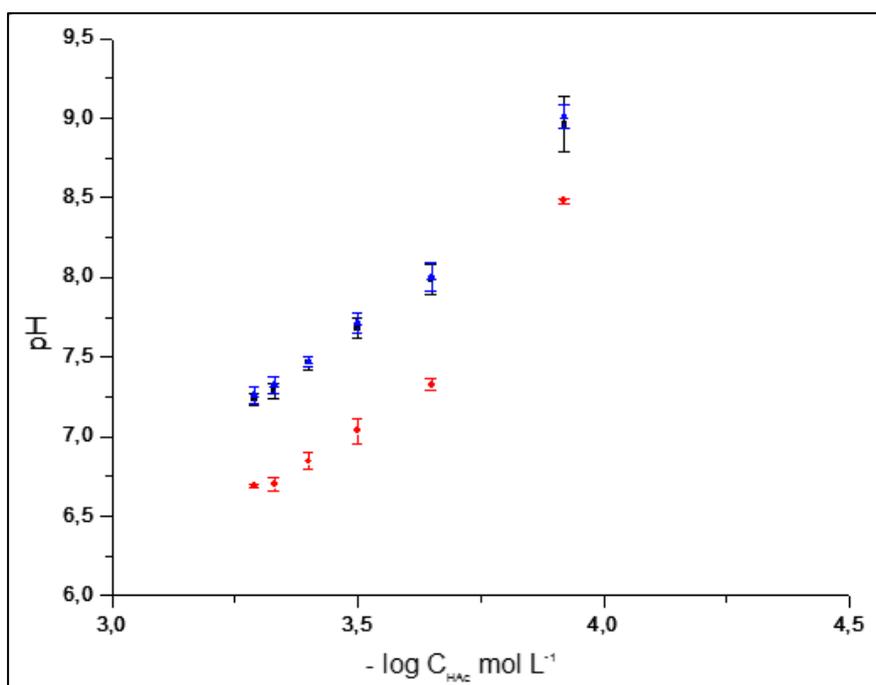


Figura 14: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de  $1,1 \times 10^{-4}$  a  $6,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol ( $\blacktriangle$  R2 = 0,996), eletrodo de vidro comum ( $\blacksquare$  R2 = 0,995) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl ( $\bullet$  R2 = 0,996).



**Figura 15: Curva analítica de pH vs log concentração de ácido acético de  $4,7 \times 10^{-5}$  a  $5,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para eletrodo especial para etanol (▲ R<sup>2</sup> = 0,996), eletrodo de vidro comum (■ R<sup>2</sup> = 0,994) e eletrodo de vidro comum preenchido com LiCl (● R<sup>2</sup> = 0,999).**

Observando os coeficientes obtidos, considerou-se que o objetivo da criação da escala acética de pH em etanol foi alcançado. Os três eletrodos avaliados foram capazes de quantificar os potenciais medidos, referentes aos padrões preparados, especialmente na faixa de concentração especificada pela ANP, para o índice de acidez total do etanol combustível até 30 mg<sub>HAc</sub> L<sup>-1</sup> correspondentes a  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (figura 15).

Os três tipos de eletrodos combinados utilizados tinham, nos compartimentos do eletrodo de referência, diafragmas de junção esmerilhada. Este tipo de junção permite fluxos de eletrólito de 5 a 30 μL/hora (informação do fabricante). A concentração dos eletrólitos, seja KCl aquoso ou LiCl em etanol, é de 3 mol L<sup>-1</sup>. Levando em conta a baixa força iônica do etanol combustível em que  $\mu < 0,005$  mol L<sup>-1</sup> (Munoz, 2004), este fluxo de eletrólito auxilia na estabilização dos potenciais ao longo das medições por contribuir no estabelecimento da força eletromotriz na amostra de etanol.

Ao se compararem as medidas de pH geradas pelo eletrodo de vidro comum preenchido com eletrólito etanólico de LiCl 3 mol L<sup>-1</sup>, este fornece valores de pH menores do que os outros dois eletrodos preenchidos com KCl 3 mol L<sup>-1</sup>. Isto se deve às diferenças dos potenciais gerados pelos sistemas de referência, de acordo com as considerações que seguem. O eletrodo de referência prata-cloreto de prata preenchido com KCl 3 mol L<sup>-1</sup> aquoso apresenta potencial de 207 mV, em relação ao eletrodo de hidrogênio. O mesmo eletrodo de referência preenchido com LiCl 3 mol L<sup>-1</sup> em etanol apresenta potencial de 157 mV. Para medições em mesma amostra, os eletrodos de vidro apresentam potenciais equivalentes, mas os eletrodos de referência apresentam a diferença de potencial citada acima, gerando esta diferença dos valores de pH medidos nas amostras.

Outro fator que contribui é o potencial de junção líquida. As velocidades de migração do cloreto e do potássio são muito próximas entre si. Já entre o cloreto e o lítio, existe uma diferença significativa entre as mobilidades, gerando separação de cargas no processo de difusão destes íons à medida que estes deixam o compartimento de referência do eletrodo pela junção em sentido ao seio da amostra. Por consequência, é gerado um potencial de junção líquida que contribui para o potencial medido.

Após cada medida, os eletrodos foram imersos na solução tampão de pH 7 por pelo menos trinta segundos, para fins de hidratação das membranas de vidro. Este procedimento mostrou-se realmente necessário, uma vez que em testes iniciais, ao se medir sequencialmente os padrões sem realizá-lo, apresentaram leituras imprecisas.

Outro procedimento significativamente relevante foi a lavagem dos eletrodos com etanol anidro isento de acidez, após a imersão no tampão de pH 7 e antes da subsequente imersão nos padrões (Brown *et al*, 2010). Testes iniciais sem o uso deste procedimento mostraram que os eletrodos levavam tempo maior para alcançar a estabilização do potencial. Este tempo foi reduzido significativamente ao se adotar a prática de lavagem com o etanol anidro isento de acidez.

## 4.2. Titulação do Índice de Acidez Total por titulação potenciométrica automática e por titulação visual

### 4.2.1. Teste de adequação

Na tabela 3 estão apresentados os índices de acidez total por titulação potenciométrica automática nas diferentes composições propostas, de etanol combustível ao qual se adicionou água destilada. Foram realizadas doze determinações por composição (figuras 16 e 17), tendo sido utilizado eletrodo combinado de vidro comum com sistema de referência de compartimento simples preenchido com KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 3: Resultados de IAT (índice de acidez total) em mgHAc L<sup>-1</sup> para misturas etanol-água de composição etanoica variando de 20 a 90%, com doze replicatas por composição (n=12).**

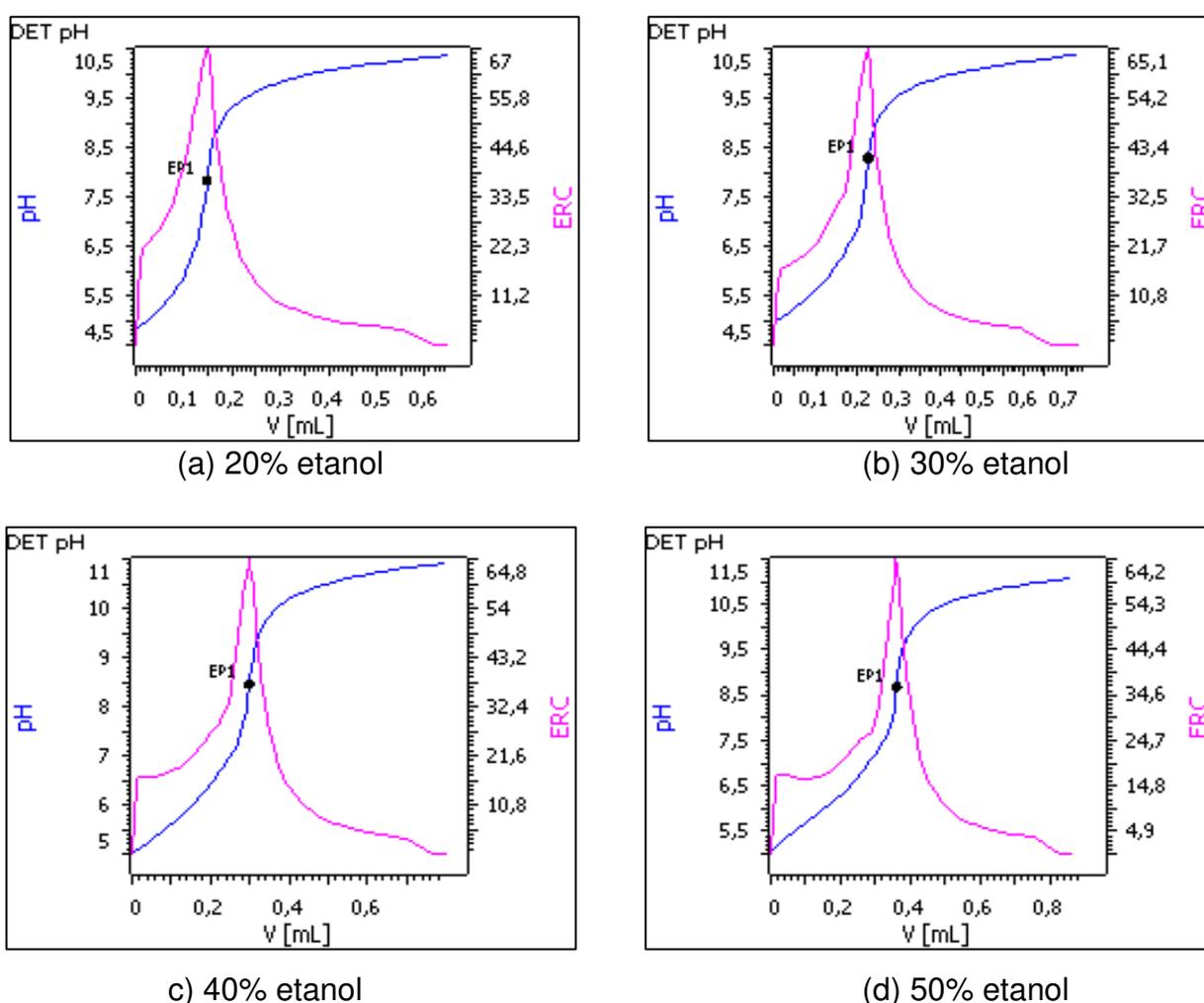
% Etanol em água destilada v/v	IAT (mg <sub>HAc</sub> L <sup>-1</sup> ); n=12	DPR* (%)
20	11,76±0,27	2,3
30	12,26±0,46	3,8
40	12,29±0,32	2,6
50	12,76±0,16	1,2
60	12,98±0,27	2,1
70	13,15±0,27	2,1
80	13,36±0,20	1,5
90	13,73±0,26	1,9

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

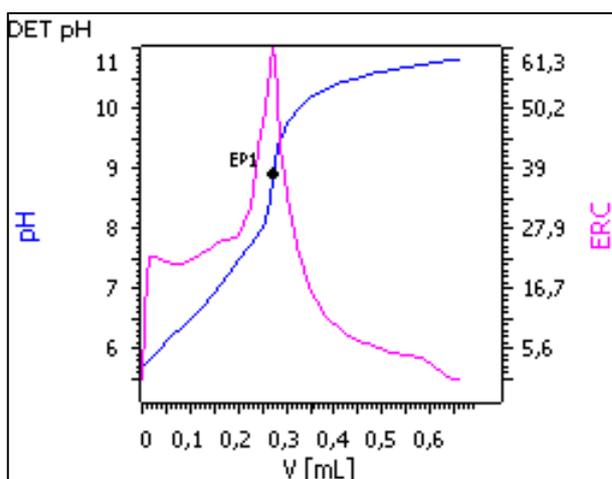
Foi aplicado o teste estatístico Q, em nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), para identificação de “outliers”. Apenas um resultado foi excluído, pertencente à replicata para a composição de 30% etanol em água destilada. Para avaliação e escolha da melhor composição a ser adotada para as determinações do IAT em amostras de etanol combustível, seguiram-se os critérios de menor desvio padrão, menor desvio padrão relativo, maior volume gasto e melhor perfil de curva

titulométrica. De acordo com os critérios adotados, escolheu-se a composição de 50% etanol e 50% água destilada, como a melhor condição para a análise potenciométrica de IAT. Nesta condição foram obtidos os menores desvios e o maior volume gasto dentre os valores apresentados. Maior número de pontos para a construção da curva de titulação define melhor o seu perfil sigmoidal.

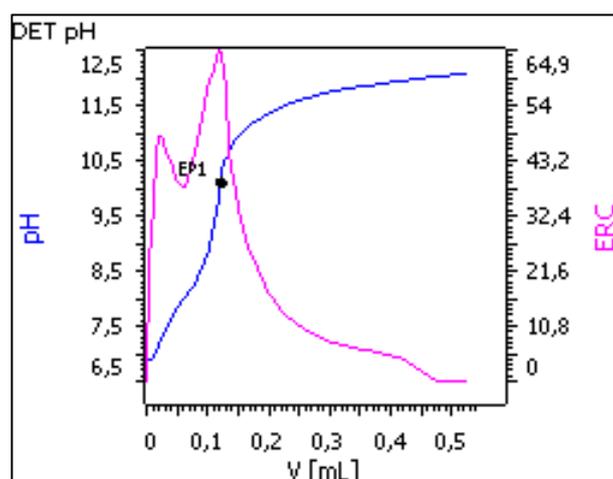
A condição eleita de etanol-água (1:1 v/v) está em acordo com o método visual (ABNT NBR 9866, 2012), fato que deve facilitar a adoção do método potenciométrico pelos usuários do procedimento visual, por manter as mesmas quantidades de etanol e água destilada no procedimento analítico.



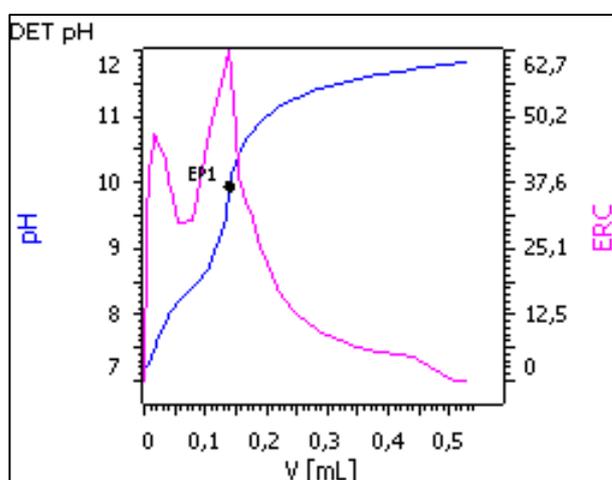
**Figura 16: Gráficos de titulação potenciométrica (a-d) para diferentes frações de etanol em água destilada (20-90%), onde as curvas sigmoidais representam a titulação (pH vs volume) e os perfis em picos representam a derivada de ordem um da titulação (ordenada d da direita, ERC).**



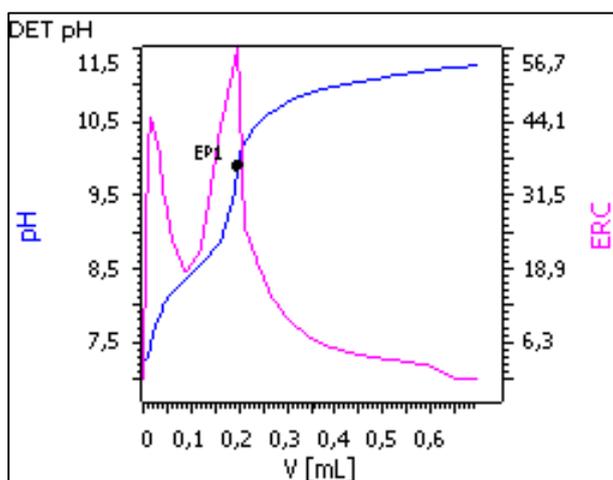
(e) 60% etanol



(f) 70% etanol



(g) 80% etanol



(h) 90% etanol

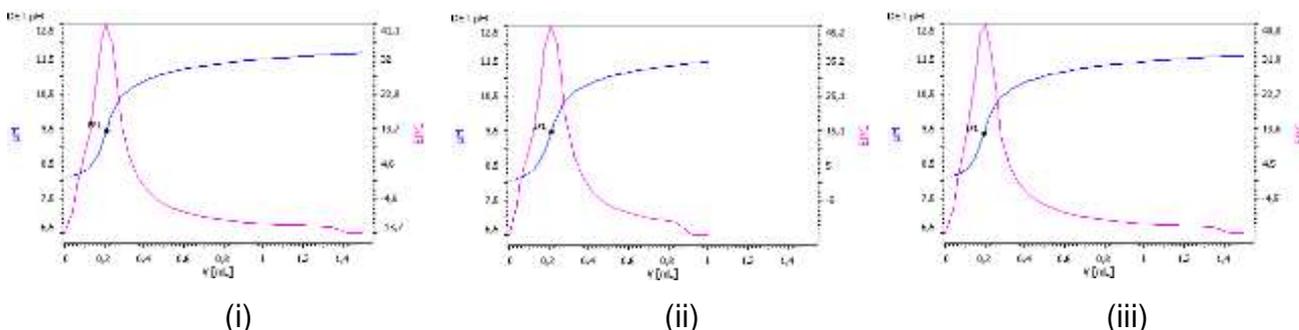
**Figura 17: Gráficos de titulação potenciométrica (e-h) para diferentes frações de etanol em água destilada (20-90%), onde as curvas sigmoidais representam a titulação (pH vs volume) e os perfis em picos representam a derivada de ordem um da titulação (ordenada da direita, ERC).**

Nas curvas diferenciais da Figura 16, à medida que aumenta a quantidade relativa de etanol na mistura etanol-água (principalmente a partir de 60% - gráficos e,f,g,h da Figura 17) vai se definindo um primeiro, embora menor, pico, antes daquele correspondente ao ponto final.

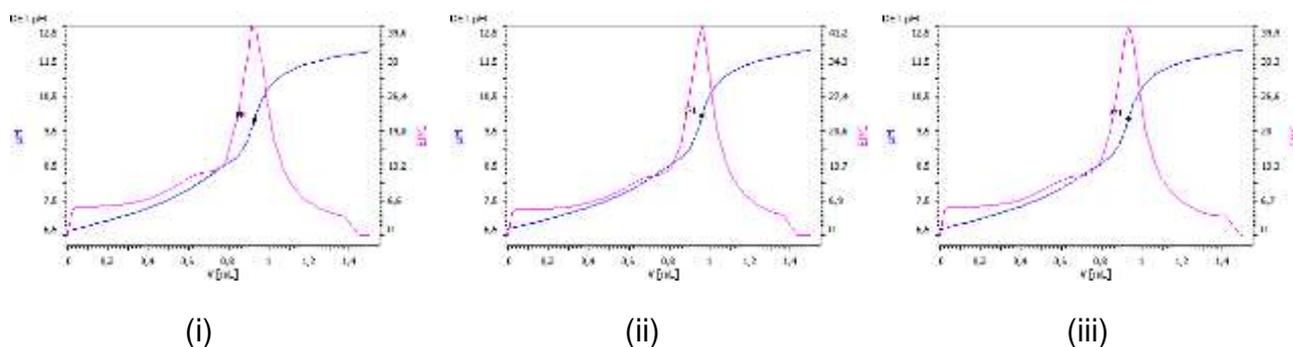
Duas possibilidades de causa foram consideradas: presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido no etanol ou a presença de algum orgânico com  $\text{pK}_a$  menor do que o acético, levando a uma primeira viragem em pH mais baixo.

A primeira investigação feita foi em relação à presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido no etanol. Para tanto, três tipos de etanol foram testados: etanol absoluto P.A.; etanol hidratado P.A.; etanol hidratado desnaturado adquirido em posto de combustível. Elegeu-se a composição 90% etanol (gráfico h, Figura 17) por ser a que apresentou pico de maior intensidade antes do pico correspondente ao ponto final.

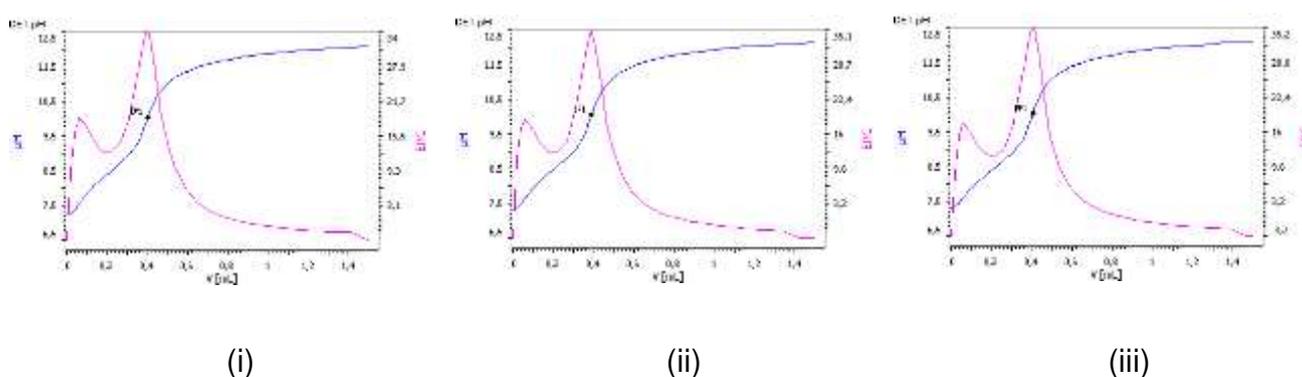
Para cada tipo de etanol, três procedimentos foram executados: (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos. Após cada procedimento, realizou-se a titulação potenciométrica automática. Os gráficos obtidos encontram-se nas figuras 18 a 20.



**Figura 18: Gráficos de titulação potenciométrica com  $\text{NaOH } 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em mistura de 90% etanol absoluto P.A. com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos.**



**Figura 19:** Gráficos de titulação potenciométrica com  $\text{NaOH } 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em mistura de 90% etanol hidratado P.A. com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos.



**Figura 20:** Gráficos de titulação potenciométrica com  $\text{NaOH } 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em mistura de 90% etanol hidratado desnaturado com água destilada v/v (i) com degaseificação, (ii) sem degaseificação e (iii) borbulhando ar por 5 minutos.

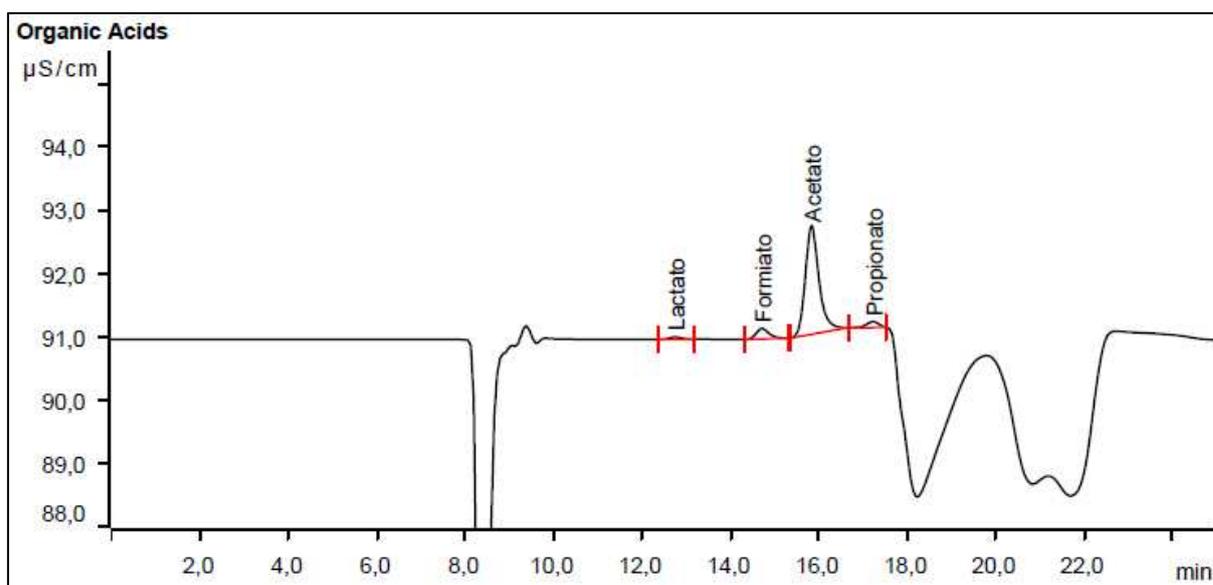
Nas figuras 18 e 19, onde se utilizaram os etanois absoluto e hidratado de grau analítico, não se observa a formação daquele primeiro pico, em investigação, que aparece antes do pico correspondente ao ponto final da titulação para o etanol combustível (desnaturado), em nenhum dos procedimentos (i), (ii) e (iii) realizados.

Já na figura 20, onde se utilizou o etanol hidratado desnaturado proveniente de posto de combustível, nota-se o aparecimento do pico inicial, semelhante aos obtidos anteriormente na Figura 17. Esta primeira investigação aponta que, para a composição de 90% etanol em água destilada v/v, a presença ou ausência de  $\text{CO}_2$  não causa nenhum efeito na titulação do índice de acidez. O motivo de apenas o etanol hidratado desnaturado apresentar o pico inicial antes do ponto final se deve

provavelmente ao aditivo desnaturante adicionado ao combustível, para que esse etanol não seja utilizado para consumo humano. Infelizmente os produtores e transportadores de combustível não informam quais são estes aditivos. Assim, como a identificação de tal, ou tais desnaturantes, implica em procedimento analítico que pode ser prolongado e, também, considerando que a sua presença pouco afeta a acidez total, no presente momento optamos por apenas registrar a presença deles deixando a sua identificação para trabalho futuro.

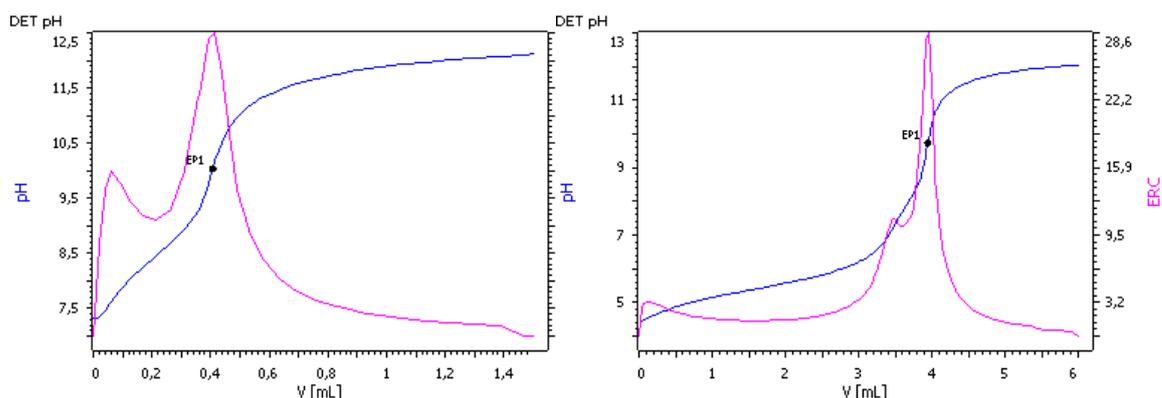
A segunda investigação realizada foi a possibilidade de presença de algum ou ácido orgânico que pudesse estar presente nestas amostras. Para isto, realizou-se uma análise do combustível por cromatografia de íons com detecção por condutividade e coluna para ácidos orgânicos (carboxilatos), buscando a detecção de ânions de ácidos orgânicos como formiato e propionato, além do acetato. O cromatograma obtido pode ser visto na figura 21.

Os picos negativos observados são referentes à diferença do sinal produzido pela matriz da amostra e o eluente no detector de condutividade. O pico negativo observado logo após 8 minutos de corrida relaciona-se a parte da matriz que não interage, ou interage pouco, com a fase estacionária, enquanto que os picos negativos que eluem posteriormente, entre 18 a 22 minutos, correspondem à parte da matriz que foram submetidos a fenômenos secundários de interação com o substrato orgânico da coluna.



**Figura 21: Cromatograma obtido por cromatografia de exclusão iônica na análise de ácidos orgânicos em amostra de etanol hidratado desnaturado. Foi possível identificar lactato; formiato; acetato e propionato.**

Os resultados da análise cromatográfica mostram que há a presença de outros ácidos orgânicos, porém em quantidades muito inferiores às do acetato (ácido acético). Levando em conta a proximidade dos valores dos pKas destes ácidos orgânicos, considerou-se que os mesmos são titulados juntamente com o ácido acético na titulação potenciométrica. Para comprovar esta afirmação, decidiu-se adicionar ácido fórmico ao etanol hidratado desnaturado e realizar a titulação potenciométrica automática. Na figura 22, se visualizam os gráficos de titulação do etanol hidratado desnaturado (esquerda) e etanol desnaturado hidratado com a adição de 2 µL de ácido fórmico P.A. (direita).



**Figura 22: Gráficos de titulação potenciométrica do etanol hidratado desnaturado (esquerda) e etanol desnaturado hidratado com a adição de 2 µL de ácido fórmico P.A. (direita).**

Com a adição do ácido fórmico à amostra, o que ocorreu foi apenas o deslocamento do ponto final da curva de titulação, em relação ao volume adicionado de titulante, mas não se observou nenhuma distinção de uma inflexão na curva que pudesse representar o ácido adicionado, além da que já se visualizava no etanol desnaturado hidratado sem a adição.

Ácidos orgânicos são considerados fracos em relação a outros ácidos como os minerais, por exemplo. O ácido acético possui constante de dissociação de  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  a 25°C, em meio aquoso. Conforme se aumenta a fração de etanol na mistura, sua dissociação diminui mais ainda, comportando-se com um ácido ainda mais fraco do que se estivesse em meio aquoso. É possível verificar as diferentes dissociações observando o pH inicial das curvas de titulação da Figura 16, onde em (a) o pH ~ 4,7 e em (h) o pH ~ 7,3. A tabela 4 apresenta as constantes de dissociação do ácido acético em diferentes composições de etanol e água. Pode-se supor que os demais ácidos orgânicos identificados por cromatografia de íons apresentem comportamento semelhante ao acético, a se julgar por suas constantes de dissociação em água. A titulação potenciométrica não é técnica analítica adequada para identificar e quantificar estes ácidos em separado. O que se obtém é o índice de acidez total da mistura dos eventuais ácidos presentes. Concluiu-se, portanto, que a provável causa do pico inicial detectado em algumas titulações é devido a algum composto desnaturante adicionado ao etanol.

**Tabela 4: Constantes de dissociação do ácido acético em diferentes frações etanol-água m/m, a 25°C (Grunwald, 1951).**

% Etanol m/m	pKa	Ka
0,0	4,76	$1,78 \times 10^{-5}$
20,3	5,13	$7,41 \times 10^{-6}$
35,0	5,43	$3,72 \times 10^{-6}$
50,1	5,84	$1,45 \times 10^{-6}$
65,1	6,29	$5,13 \times 10^{-7}$
79,9	6,87	$1,35 \times 10^{-7}$
100,0	10,32	$1,79 \times 10^{-11}$

#### 4.2.2. Teste da influência do CO<sub>2</sub>

A seguir são apresentados os resultados de titulação visual, (3.2.1., titulando soluções formadas por 50 mL de água destilada mais 50 mL de etanol), obtidos pelos três laboratórios participantes. Foram tituladas diferentes alíquotas das mesmas amostras de etanol combustível anidro (A1; A2; A3) e de etanol hidratado (H1; H2; H3) sem a realização da degaseificação (Tabela 5) e, também, com o procedimento de degaseificação realizado durante quinze minutos com o aparelho de ultrassom (Tabela 6). Na Tabela 7 estão expostos os resultados das titulações, representados pelas médias de três determinações.

**Tabela 5: Resultados de IAT em mg<sub>HAc</sub> L<sup>-1</sup> para amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual sem degaseificação.**

Labs	A1 (n=3) IAT	A2 (n=3) IAT	A3 (n=3) IAT	Labs	H1 (n=3) IAT	H3 (n=3) IAT	H5 (n=3) IAT
Lab 1	6,24±0,42	14,06±0,06	23,69±1,62	Lab 1	4,25±0,43	9,89±0,53	22,58±0,12
Lab 2	6,51±0,27	14,97±0,36	25,01±0,36	Lab 2	3,92±0,27	10,35±0,24	22,97±0,14
Lab 3	8,20±0,66	14,11±0,70	22,62±0,48	Lab 3	4,52±0,48	10,81±0,46	21,62±0,46
Média	6,98±1,06	14,38±0,51	23,77±1,20	Média	4,23±0,30	10,35±0,46	22,39±0,69
DPR* (%)	15,2	3,6	5,0	DPR* (%)	7,1	4,4	3,1

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

**Tabela 6: Resultados de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual após degaseificação via ultrassom por quinze minutos.**

Labs	A1 (n=3) IAT	A2 (n=3) IAT	A3 (n=3) IAT
Lab 1	5,85±0,16	13,61±0,48	21,37±0,42
Lab 2	6,04±0,14	14,58±0,24	23,91±0,49
Lab 3	6,36±0,13	13,88±0,27	21,77±0,48
Média	6,08±0,26	14,02±0,50	22,35±1,37
DPR* (%)	4,2	3,6	6,1

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

Labs	H1 (n=3) IAT	H3 (n=3) IAT	H5 (n=3) IAT
Lab 1	3,96±0,67	11,39±1,46	22,15±0,33
Lab 2	3,92±0,14	9,96±0,27	22,81±0,24
Lab 3	3,53±0,35	9,81±0,48	21,77±0,48
Média	3,81±0,24	10,39±0,87	22,24±0,53
DPR* (%)	6,3	8,4	2,4

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

**Tabela 7: Comparativo das médias de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  (Tabelas 5 e 6) para amostras Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D).**

Média	A1 (n=3)	A2 (n=3)	A3 (n=3)	H1 (n=3)	H2 (n=3)	H3 (n=3)
Labs	IAT	IAT	IAT	IAT	IAT	IAT
Não degas. (ND)	6,98±1,06	14,38±0,51	23,77±1,20	4,23±0,30	10,35±0,46	22,39±0,69
Degas. (D)	6,08±0,26	14,02±0,50	22,35±1,37	3,81±0,24	10,39±0,87	22,24±0,53

Na análise estatística dos resultados obtidos, foram empregados os testes *F* de Snedecor para comparar as variâncias e o *t* pareado de Student, de modo a avaliar a concordância entre os dois conjuntos de resultados, para cada amostra de etanol anidro e de etanol hidratado analisada, com ou sem degaseificação via ultrassom. Todos os valores obtidos encontram-se na tabela 8.

**Tabela 8: Resultados de *F* e *t* ( $\alpha = 0,05$ ) aplicados às médias dos resultados obtidos nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D). *F* tabelado = 19,00; *t* tabelado = 2,78; N° de observações = 3 (grau de liberdade  $\nu = n_1 + n_2 - 2 = 4$ ).**

Média	A1	A2	A3	H1	H2	H3
3 Labs	(ND/D)	(ND/D)	(ND/D)	(ND/D)	(ND/D)	(ND/D)
<i>F</i> calculado	16,62	1,04	0,77	1,56	0,28	1,69
<i>t</i> calculado	1,17	0,71	1,10	1,55	0,06	0,24

Obs.: Nível de confiança de 95%.

Observando a Tabela 8, onde são comparados resultados das análises das mesmas amostras não degaseificadas e degaseificadas, nota-se que para todos os casos,  $F_{calculado} < F_{tabelado}$ , indicando que as variâncias dos grupos de dados comparados são equivalentes.

Para todos os casos, os dois grupos de dados foram comparados utilizando o teste t pareado presumindo-se variâncias equivalentes. Nota-se que para todos os casos,  $t_{calculado} < t_{tabelado}$ , indicando que as médias dos grupos de dados comparados são equivalentes.

**Tabela 9: Resultados de F e t ( $\alpha = 0,1$ ) aplicados às médias dos resultados obtidos nas amostras de etanol combustível anidro e de etanol hidratado por titulação visual Não-Degaseificadas (ND) e Degaseificadas (D). F tabelado = 2,59; t tabelado = 1,75; n° de observações = 3 (grau de liberdade  $\nu = n1 + n2 - 2 = 4$ ).**

Média 3 Labs	A1 (ND/D)	A2 (ND/D)	A3 (ND/D)	H1 (ND/D)	H2 (ND/D)	H3 (ND/D)
<i>F calculado</i>	1,85	1,28	1,17	1,00	0,25	1,38
<i>t calculado</i>	1,85	1,35	2,32	2,07	1,23	0,51

Obs.: Nível de confiança de 90%.

Observando a Tabela 9, onde são comparados resultados das análises das mesmas amostras não degaseificadas e degaseificadas em nível de confiança de 90%, nota-se que para todos os casos,  $F_{calculado} < F_{tabelado}$ , indicando que as variâncias dos grupos de dados comparados são equivalentes.

Para todos os casos, os dois grupos de dados foram comparados utilizando o teste t pareado presumindo-se variâncias equivalentes. Nota-se que para as amostras A1, A3 e H1 todos os casos,  $t_{calculado} > t_{tabelado}$ , indicando que as médias dos grupos de dados comparados não são equivalentes.

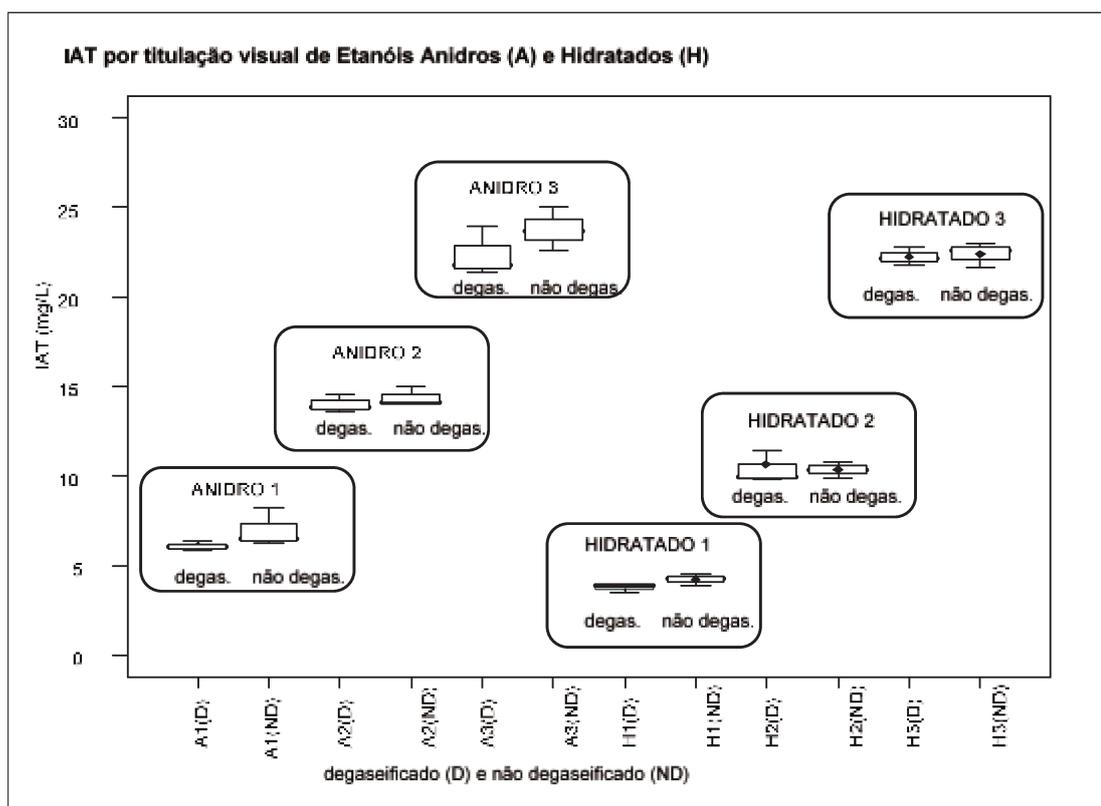
Embora este estudo comparativo de titulação visual do índice de acidez em etanol, degaseificado e sem degaseificação, tenha mostrado que houve precisão e exatidão equivalentes, entre cada dois conjuntos de análises, para o intervalo de confiança de 95%, para o intervalo de confiança de 90% metade dos resultados das amostras não apresentaram equivalência. Pode-se observar pela Figura 23, que há

tendência dos resultados das amostras de etanol degaseificadas apresentarem valores menores dos que as médias das mesmas amostras sem degaseificação. De fato, das seis amostras testadas, cinco amostras degaseificadas apresentaram médias inferiores às das amostras não degaseificadas. A Figura 23 representa graficamente os dados das tabelas 5 e 6.

A preocupação da influência do CO<sub>2</sub> na determinação em avaliação é citada na NBR 10647:2012: *“Recomenda-se que possíveis fontes externas de CO<sub>2</sub> sejam excluídas do ambiente de laboratório, de modo a minimizar interferências positivas (aumento no resultado de acidez total)”*.

A norma ASTM D7795:2015 recomenda evitar a exposição do etanol ao ar para minimizar a contaminação por dióxido de carbono. Ainda, determina purgar a amostra de etanol com nitrogênio a um fluxo de 400 mL/minuto por 120 segundos antes da titulação, mantendo o fluxo durante toda a análise.

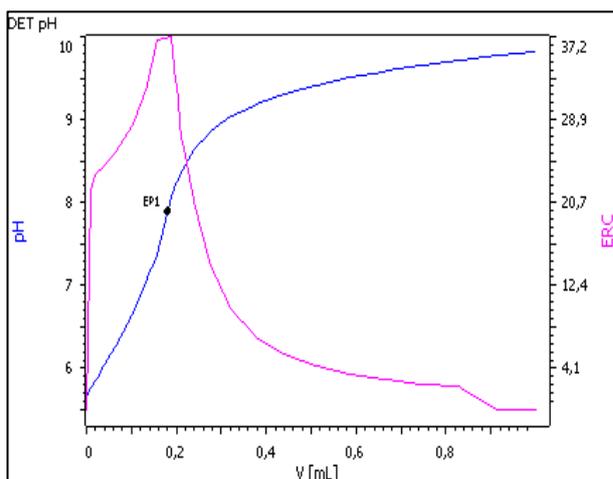
Considerando que o objetivo desta etapa do trabalho foi desenvolver o método de titulação potenciométrica automática para determinar o índice de acidez total em etanol, comparando a eficiência do eletrodo combinado de vidro comum com o eletrodo combinado de vidro de membrana especial para etanol, decidiu-se por manter o procedimento de degaseificação por ultrassom, para evitar que uma suposta contaminação de CO<sub>2</sub> possa interferir na avaliação de desempenho dos diferentes sensores em análise.



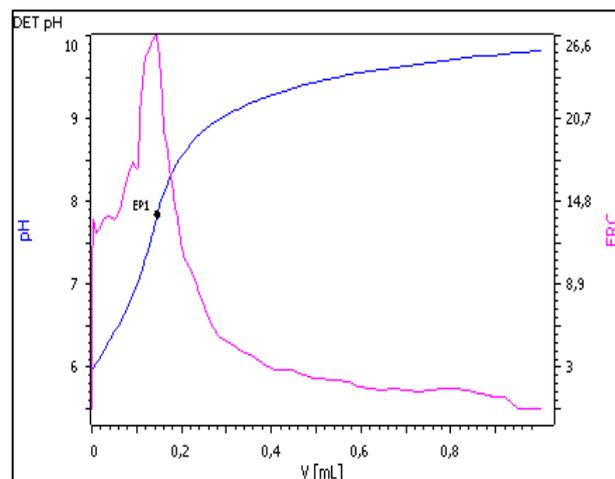
**Figura 23:** Gráfico tipo “boxplot” das determinações de IAT pelo método visual a partir das médias obtidas pelos três laboratórios em amostras de etanol anidro (A) e hidratado (H) não degaseificadas (ND) e degaseificadas (D).

#### 4.2.3. Determinação da acidez da água destilada (branco) por titulação potenciométrica automática

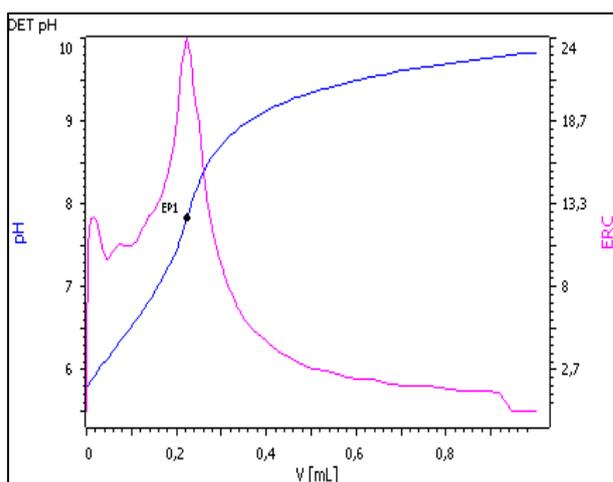
Cada laboratório utilizou sua própria fonte de água destilada, titulando 200 mL da mesma em triplicata. O valor médio do volume gasto foi dividido por quatro para representar a acidez em 50 mL da água destilada que foram utilizados na determinação potenciométrica da acidez do etanol combustível. Os valores obtidos foram utilizados nos cálculos como  $V_b$  na Equação 1.10. Na figura 24 é possível visualizar as curvas de titulação da acidez de 200 mL de água destilada, para cada laboratório participante, bem como uma sobreposição das curvas obtidas pelos diferentes laboratórios.



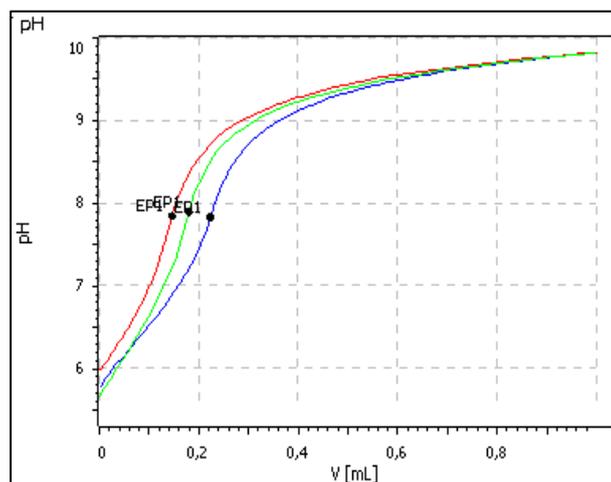
(lab a)



(lab b)



(lab c)

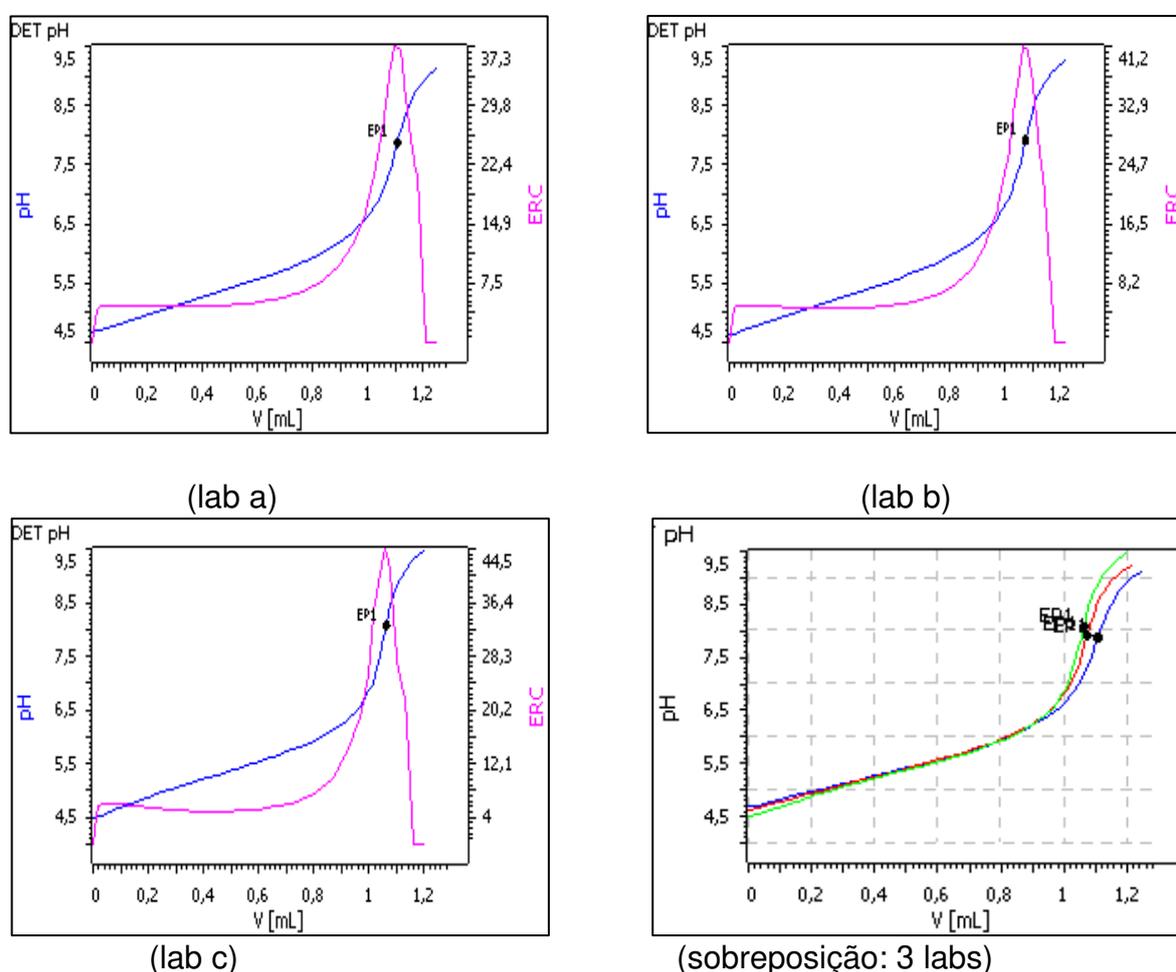


(sobreposição: 3 labs)

**Figura 24: Gráficos de titulação potenciométrica da acidez da água destilada (branco) para diferentes laboratórios, utilizando o eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.**

#### 4.2.4. Padronização da solução titulante NaOH $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

A partir de solução preparada de padrão de hidrogenoftalato de potássio  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , pipetou-se, com micropipeta calibrada, alíquotas de  $1000 \mu\text{L}$  por determinação. Realizou-se titulação em triplicata e o valor médio foi adotado como concentração média experimental da solução de NaOH. Utilizou-se o eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução de KCl  $3 \text{ mol L}^{-1}$  aquosa em todos os casos. Na figura 25, é possível visualizar as curvas de titulação das padronizações da solução de NaOH para cada laboratório participante, bem como uma sobreposição de gráficos.



**Figura 25:** Gráficos de titulação potenciométrica da padronização das soluções aquosas de NaOH nos diferentes laboratórios, utilizando o eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução de KCl  $3 \text{ mol L}^{-1}$  aquosa.

#### ***4.2.5. Determinação do índice de acidez total em etanol combustível por titulação potenciométrica automática***

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados de acidez total por titulação potenciométrica dos etanóis anidros e hidratados. Foram utilizados tanto os eletrodos de vidro comum de junção simples como os de junção dupla com membrana especial para etanol. Foram feitos tratamentos estatísticos comparando os eletrodos e também os resultados obtidos nas mesmas amostras pelos métodos visual e potenciométrico. Os resultados de acidez obtidos para as amostras de etanol combustível anidro e etanol hidratado podem ser visualizados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Estão apresentadas as médias obtidas para cada um dos três laboratórios utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 10: Resultados de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  para etanol anidro (A) (degaseificado) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples, preenchido com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ .**

Índice de Acidez Total ( $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ )					
Eletrodo de vidro comum					
	A1 (n=5)	A2 (n=5)	A3 (n=5)	A4 (n=5)	A5 (n=5)
Lab 1	3,35±0,22	5,43±0,34	13,14±0,25	18,24±0,16	21,92±0,13
Lab 2	2,96±0,38	4,61±0,97	13,51±0,30	18,11±0,84	21,83±0,32
Lab 3	2,44±0,13	4,30±0,18	13,29±0,08	18,00±0,15	21,49±0,25
Média	2,92±0,46	4,78±0,58	13,31±0,19	18,12±0,12	21,75±0,23
DPR* (%)	15,6	12,2	1,4	0,7	1,0
Índice de Acidez Total ( $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ )					
Eletrodo de vidro com membrana especial para etanol					
	A1 (n=5)	A2 (n=5)	A3 (n=5)	A4 (n=5)	A5 (n=5)
Lab 1	3,26±0,07	5,70±0,81	13,49±0,17	18,18±0,18	21,73±0,06
Lab 2	3,14±0,21	4,11±0,08	13,75±0,52	19,01±0,93	22,83±1,28
Lab 3	2,73±0,30	4,65±0,08	13,69±0,14	18,14±0,19	21,75±0,21
Média	3,04±0,28	4,82±0,81	13,64±0,14	18,44±0,49	22,10±0,63
DPR* (%)	9,1	16,8	1,0	2,7	2,8

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

**Tabela 11: Resultados de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  para etanol hidratado (H) (degaseificado) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples preenchido com solução aquosa de KCl 3 mol  $\text{L}^{-1}$  e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de KCl 3 mol  $\text{L}^{-1}$ .**

Índice de Acidez Total ( $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ )					
Eletrodo de vidro comum					
	H1 (n=5)	H2 (n=5)	H3 (n=5)	H4 (n=5)	H5 (n=5)
Lab 1	2,21±0,28	5,00±0,17	8,30±0,35	14,95±0,29	20,30±0,29
Lab 2	2,58±0,23	3,74±0,05	7,35±0,28	14,56±0,13	20,93±0,03
Lab 3	2,47±0,06	4,11±0,11	7,90±0,29	13,88±0,13	20,09±0,08
Média	2,42±0,19	4,28±0,65	7,85±0,48	14,46±0,54	20,44±0,44
DPR (%)	7,8	15,1	6,1	3,7	2,1
Índice de Acidez Total ( $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ )					
Eletrodo de vidro com membrana especial para etanol					
	H1 (n=5)	H2 (n=5)	H3 (n=5)	H4 (n=5)	H5 (n=5)
Lab 1	2,38±0,06	4,56±0,13	8,46±0,33	14,19±0,05	19,70±0,20
Lab 2	2,67±0,02	3,74±0,05	7,61±0,09	15,27±0,18	21,56±0,29
Lab 3	2,65±0,28	3,63±0,20	7,26±0,11	13,89±0,33	20,01±0,20
Média	2,57±0,16	3,98±0,51	7,78±0,62	14,45±0,73	20,42±1,00
DPR (%)	6,3	12,8	7,9	5,0	4,9

\*DPR = Desvio Padrão Relativo.

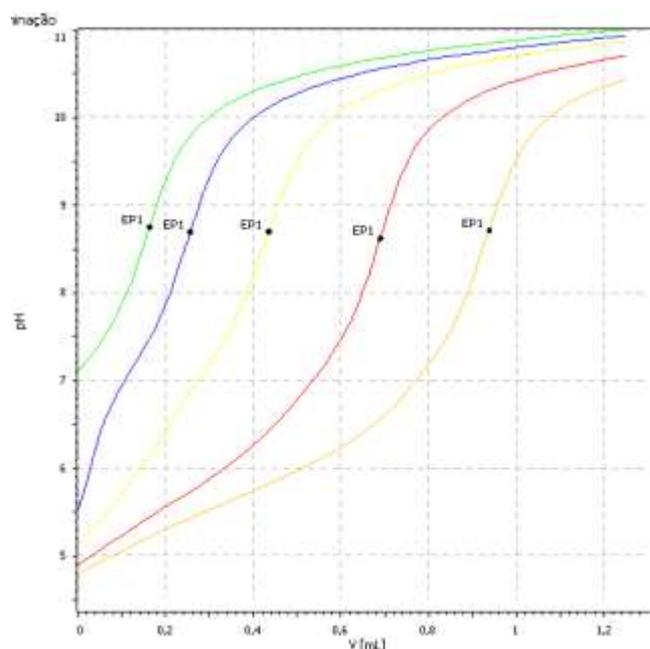


Figura 26: Gráficos sobrepostos de titulação potenciométrica automática na determinação do índice de acidez total em etanol anidro, onde — 3  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 5  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 13  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 18  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 22  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ . EP = *End Point*, obtido através do ponto máximo da 1ª derivada do gráfico da titulação.

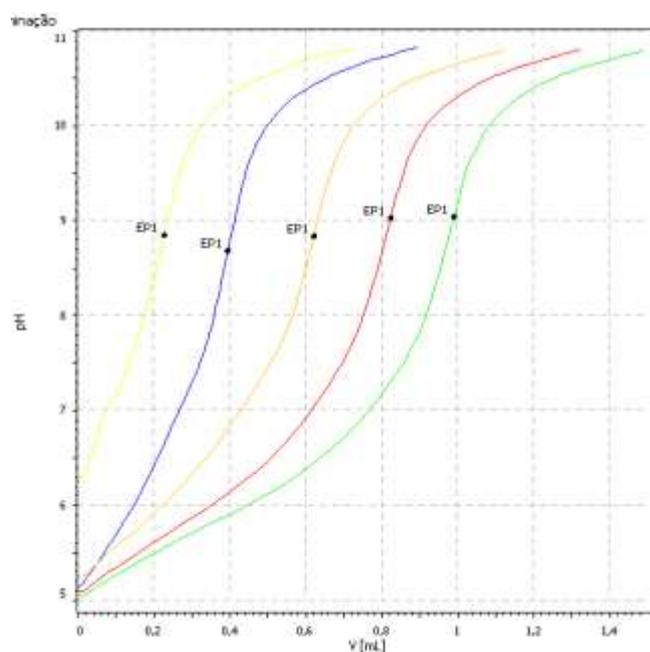


Figura 27: Gráficos sobrepostos de titulação potenciométrica automática na determinação do índice de acidez total em etanol hidratado, onde — 2  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 4  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 8  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 14  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ ; — 20  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$ . EP = *End Point*, obtido através do ponto máximo da 1ª derivada do gráfico da titulação.

A Tabela 12 apresenta o comparativo das médias do índice de acidez total para etanol anidro e hidratado, utilizando os dois eletrodos em avaliação.

**Tabela 12: Comparativo das médias obtidas pelos três laboratórios de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  para etanol anidro (A) e hidratado (H) (degaseificados) utilizando eletrodo combinado de vidro comum e sistema de referência de compartimento simples, preenchido com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  e, também, eletrodo combinado de vidro com membrana especial para etanol e sistema de referência de duplo compartimento, ambos preenchidos com solução aquosa de  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  (Tabelas 10 e 11).**

Eletrodo	A1 (n=15)	A2 (n=15)	A3 (n=15)	A4 (n=15)	A5 (n=15)
	IAT	IAT	IAT	IAT	IAT
De vidro comum	2,92±0,46	4,78±0,58	13,31±0,19	18,12±0,12	21,75±0,23
De vidro com membrana especial para etanol	3,04±0,28	4,82±0,81	13,64±0,14	18,44±0,49	22,10±0,63

Eletrodo	H1 (n=15)	H2 (n=15)	H3 (n=15)	H4 (n=15)	H5 (n=15)
	IAT	IAT	IAT	IAT	IAT
De vidro comum	2,42±0,19	4,28±0,65	7,85±0,48	14,46±0,54	20,44±0,44
De vidro com membrana especial para etanol	2,57±0,16	3,98±0,51	7,78±0,62	14,45±0,73	20,42±1,00

Na análise estatística dos resultados obtidos, foram empregados os testes *F* de Snedecor para comparar as variâncias e *t* pareado de Student para avaliar a concordância entre dois conjuntos de medidas para cada amostra de etanol anidro e hidratado analisada pelos dois eletrodos em avaliação (Tabela 13).

**Tabela 13: Resultados de F e t ( $\alpha=0,05$ ) aplicados às médias obtidas de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  nas amostras de etanol combustível anidro e hidratado (degaseificados) para comparação do desempenho dos eletrodos em avaliação (dados referentes às tabelas 11 e 12). F tabelado = 19,00; t tabelado = 4,30; número de observações = 3 (grau de liberdade = 2).**

Etanol	A1	A2	A3	A4	A5	H1	H2	H3	H4	H5
<i>F calculado</i>	2,70	1,95	1,84	16,75	7,50	1,41	1,62	1,67	1,83	5,17
<i>t calculado</i>	0,32	0,06	1,98	0,89	0,74	0,85	0,51	0,13	0,02	0,03

Obs.: nível de confiança de 95%

Observando a Tabela 13, nota-se que para todos os casos, ao nível de confiança de 95%,  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ , indicando que as variâncias dos grupos de dados comparados são equivalentes. Para todos os casos, os grupos de dados foram comparados utilizando o teste *t* pareado presumindo-se variâncias equivalentes. Nota-se que para todos os casos,  $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ , indicando que as médias dos grupos de dados comparados são equivalentes para o nível de confiança de 95%.

Os dados estatísticos indicam que os eletrodos de membrana comum de junção simples e os eletrodos de membrana especial para etanol com dupla junção apresentaram desempenhos equivalentes, seja para determinação do índice de acidez total em etanol anidro, seja para o etanol hidratado.

#### **4.2.6. Repetibilidade e reprodutibilidade pela ISO 5725**

Utilizando os resultados apresentados no item 4.2.5. - tabelas 11 e 12, foram calculadas a repetibilidade e a reprodutibilidade alcançadas na determinação do índice de acidez total por titulação potenciométrica automática para os dois eletrodos avaliados. Os resultados foram comparados com a titulação visual ABNT NBR 9866: 2012 e com a titulação potenciométrica automática ABNT NBR 16047:2012 que titula diretamente o etanol, ao invés da mistura etanol-água 1:1 v/v conforme proposto neste presente trabalho. Os resultados estão apresentados na tabela 14.

**Tabela 14: Limites de repetibilidade e reprodutibilidade dos métodos titulométricos de determinação do IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  em etanol anidro e hidratado, comparando com os limites das metodologias vigentes ( $\alpha = 0,05$ ).**

Método	Limites de Repetibilidade	Limites de Reprodutibilidade
Titulação potenciométrica automática com eletrodo de vidro comum*	0,9	1,4
Titulação potenciométrica automática com eletrodo especial para etanol*	1,3	1,9
Titulação visual segundo a NBR 9866: 2012	1,5	6,0
Titulação potenciométrica automática segundo a NBR 16047:2012	0,9	3,4

\* Presente trabalho.

Os desvios padrão referentes à repetibilidade ( $s_r$ ) e reprodutibilidade ( $s_R$ ) dos métodos foram calculados segundo as equações 1.11 e 1.12, com o auxílio das equações 1.13 a 1.15.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad \text{Equação 1.11}$$

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad \text{Equação 1.12}$$

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad \text{Equação 1.13}$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2$$

**Equação 1.14**

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[ \sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right]$$

**Equação 1.15**

onde:

- $n_i$  = número de repetições de cada método
- $p$  = número total de métodos
- $\bar{y}$  = média total dos métodos
- $y_i$  = média de cada método
- $s_i$  = desvio padrão de cada método
- $s_r$  = desvio padrão referente à repetibilidade
- $s_R$  = desvio padrão referente à reprodutibilidade

Os limites de repetibilidade ( $r$ ) e reprodutibilidade ( $R$ ) foram calculados de acordo com as equações 1.16 e 1.17.

$$r = 2,8 \times s_r$$

**Equação 1.16**

$$R = 2,8 \times s_R$$

**Equação 1.17**

De todas as metodologias, o método de titulação visual apresenta os limites de repetibilidade e de reprodutibilidade mais elevados do que todos os outros métodos avaliados, o que era de se esperar, considerando os erros analíticos envolvidos neste método.

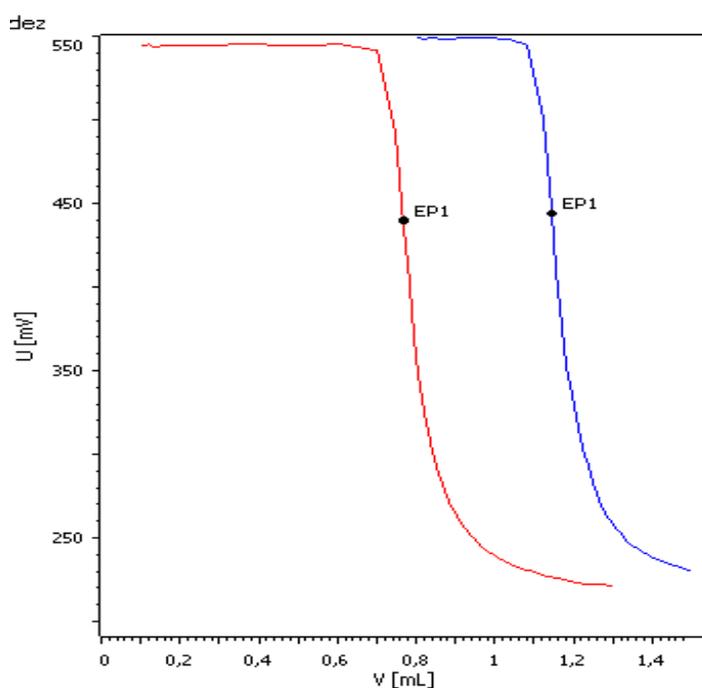
Comparando os métodos de titulação potenciométrica automática, o procedimento segundo NBR 16047 e o método proposto utilizando eletrodo de vidro comum apresentam repetibilidade equivalente. Já o método proposto utilizando eletrodo especial para etanol apresenta repetibilidade ligeiramente superior aos métodos potenciométricos anteriormente citados.

Em relação à reprodutibilidade, os dois tipos de eletrodo utilizados neste trabalho apresentam valores inferiores aos citados na NBR 16047.

Considerando a repetibilidade e a reprodutibilidade para os dois eletrodos avaliados no presente trabalho, o eletrodo combinado de vidro comum mostrou os melhores valores. Ficou demonstrado, portanto, que não é necessário utilizar um eletrodo especial para esta determinação, pois o emprego do meio misto etanol-água 1:1 v/v favorece o desempenho de eletrodos com membrana de vidro comum.

#### 4.3. Comparativo de metodologias para determinação do índice de acidez total em etanol combustível

Para cada amostra, seis alíquotas foram analisadas pelos três métodos titulométricos e, também, fazendo uso da escala acética de pH (figuras 14 e 15). Os resultados compilados estão apresentados nas tabelas 15 e 16. Exemplos de curvas fotométricas automáticas podem ser visualizadas na figura 28.



**Figura 28: Gráficos sobrepostos de titulação fotométrica automática referentes às amostras 'Anidro 2' e 'Hidratado 3'. EP corresponde ao *End Point* ou ponto final, obtido através do ponto máximo da 1ª derivada do gráfico da titulação.**

**Tabela 15: Resultados de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  para etanol anidro (não degaseificado) obtidos por todas as metodologias utilizadas nos experimentos comparativos.**

Método	Anidro 1 (n=6)	Anidro 2 (n=6)	Anidro 3 (n=6)
1 - Titulação potenciométrica automática	5,78±0,19	19,82±0,51	27,58±0,80
2 - Titulação fotométrica automática	4,55±0,29	18,43±0,54	27,57±0,42
3 - Titulação visual	4,88±0,12	20,50±0,65	29,34±0,31
4 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum	4,26±0,17	15,49±0,30	22,60±0,63
5 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol	3,91±0,16	15,61±0,29	22,68±0,76
6 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl	4,21±0,11	15,96±0,26	24,69±0,60
7 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum	6,52±0,21	23,45±0,20	24,96±0,28
8 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol	6,05±0,25	23,30±0,11	24,94±0,10
9 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl	6,69±0,32	25,24±0,14	26,67±0,09

**Tabela 16: Resultados de IAT em  $\text{mg}_{\text{HAc}} \text{L}^{-1}$  para etanol hidratado (não degaseificado) obtidos por todas as metodologias utilizadas nos experimentos comparativos.**

Método	Hidratado 1 (n=6)	Hidratado 2 (n=6)	Hidratado 3 (n=6)
1 - Titulação potenciométrica automática	7,82±0,23	18,65±0,34	31,83±0,48
2 - Titulação fotométrica automática	8,35±0,21	17,87±0,33	30,67±0,65
3 - Titulação visual	6,77±0,21	18,34±0,58	32,42±0,26
4 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum	4,72±0,06	16,25±2,85	24,96±1,68
5 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol	4,49±0,25	13,58±1,68	23,85±1,57
6 - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl	4,59±0,05	12,32±0,52	21,40±1,70
7 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum	8,19±0,20	19,27±0,20	30,47±0,62
8 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol	8,11±0,12	19,04±0,36	30,36±0,87
9 - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl	7,96±0,17	18,73±0,20	30,81±0,42

Na figura 29, estão compilados graficamente os resultados das tabelas 16 e 17. As tabelas 18- 23 apresentam os resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os 9 métodos utilizados, cujas médias e desvios padrão foram apresentados nas tabelas 16 e 17, referentes às 3 amostras de etanol anidro e 3 amostras de etanol hidratado, descritos em 3.3.1.

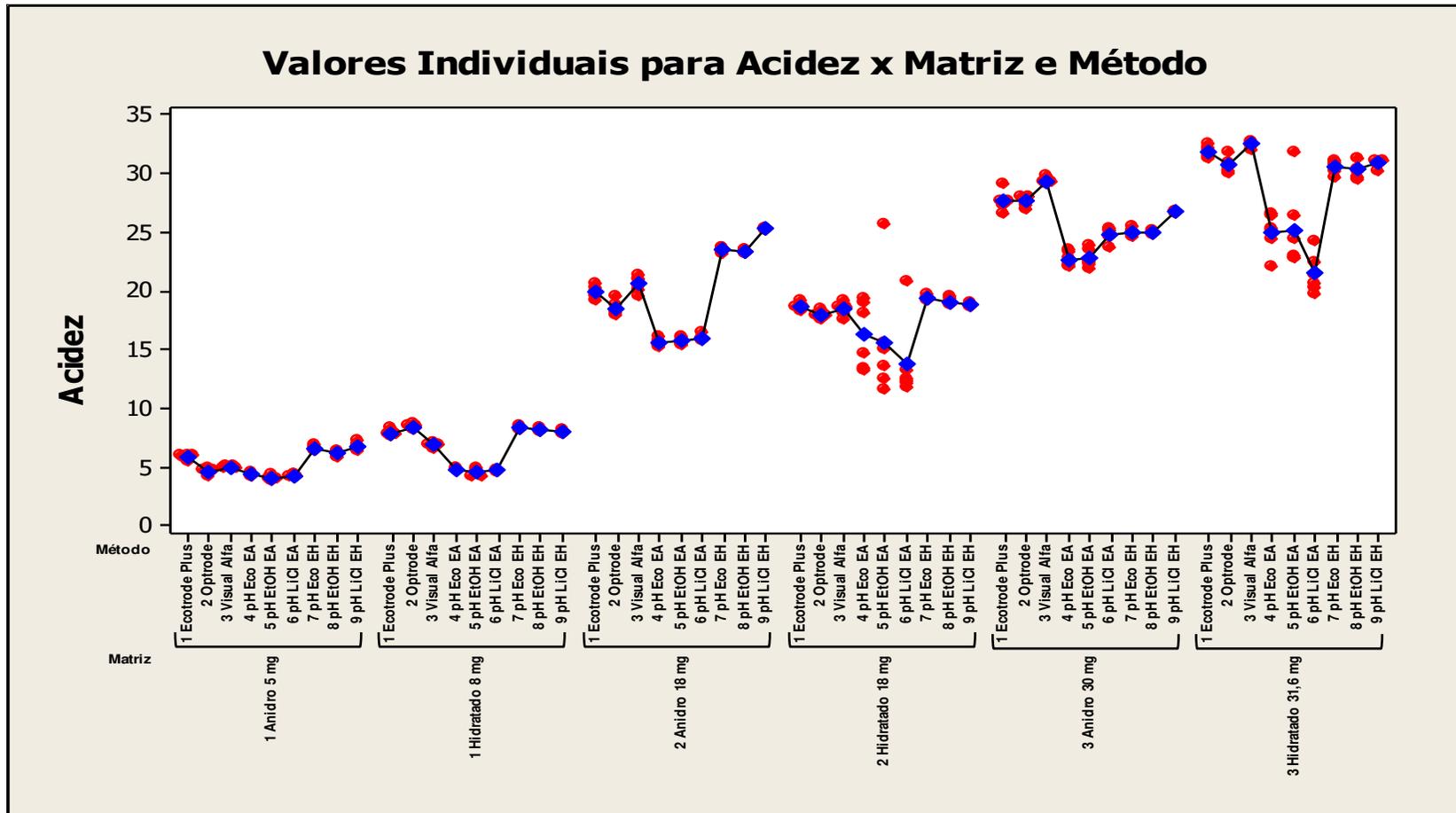


Figura 29: Resultados de todas as replicatas (● círculos) e médias (◆ losangos) compiladas para todos os métodos e matrizes do comparativo de metodologias. ‘1 Ecotrode plus’ = o eletrodo comum; ‘2 Optrode’ = sensor fotométrico; ‘3 Visual Alfa’ = titulação visual; ‘4 pH Eco EA’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum; ‘5 pH EtOH EA’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo especial; ‘6 pH LiCl EA’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum com LiCl; ‘7 pH Eco EH’ = escala acética com etanol anidro e eletrodo comum; ‘8 pH EtOH EH’ = escala acética com etanol hidratado e eletrodo especial; ‘9 pH LiCl EH’ = escala acética com etanol hidratado e eletrodo comum com LiCl.

**Tabela 17: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $8,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 1' (tabela 15).**

Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23. Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.

Amostra de etanol 'Anidro 1' com $8,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	2,31	2,73	1,25	1,43	3,05	1,03	1,37	2,20
t	7,81	8,91	13,11	16,54	15,71	6,07	2,02	5,83
Método (2) versus								
F		6,30	2,88	3,30	7,04	2,37	1,68	1,05
t		2,32	1,92	4,24	2,40	12,54	9,02	11,60
Método (3) versus								
F			2,19	1,91	1,12	2,66	3,75	6,00
t			6,65	10,80	9,23	16,35	10,24	13,01
Método (4) versus								
F				1,14	2,44	1,22	1,72	2,75
t				3,25	0,48	19,60	14,03	16,17
Método (5) versus								
F					2,14	1,39	1,96	3,14
t					3,42	23,25	17,13	18,79
Método (6) versus								
F						2,97	4,19	6,70
t						23,33	16,26	17,95
Método (7) versus								
F							1,41	2,26
t							3,54	1,06
Método (8) versus								
F								1,60
t								3,87

(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

**Tabela 18: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 2' (tabela 15)**

Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $v = (2 \times n) - 2 = 10$ . Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23. Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.

Amostra de etanol 'Anidro 2' com $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	1,14	1,62	2,82	3,11	3,80	7,69	24,63	17,11
t	4,16	1,86	16,39	16,12	15,11	15,06	15,05	23,22
Método (2) versus								
F		1,42	3,23	3,56	4,34	8,80	28,17	19,57
t		5,47	10,61	10,28	9,18	19,59	19,71	27,35
Método (3) versus								
F			4,59	5,05	6,17	12,49	40,01	27,80
t			15,70	15,44	14,55	9,82	9,57	16,10
Método (4) versus								
F				1,10	1,34	2,72	8,72	6,06
t				0,66	2,66	50,43	54,81	66,90
Método (5) versus								
F					1,22	2,47	7,92	5,50
t					2,02	51,42	56,32	68,83
Método (6) versus								
F						2,03	6,49	4,51
t						52,61	58,66	72,06
Método (7) versus								
F							3,20	2,23
t							1,59	18,15
Método (8) versus								
F								1,44
t								27,13

(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

**Tabela 19: Tabela 19: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol anidro absoluto com índice de acidez total de  $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , denominado 'Anidro 3' (tabela 15). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ .**

**Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23.**

**Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.**

Amostra de etanol 'Anidro 3' com $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	3,70	0,14	1,63	1,14	1,78	10,29	85,42	104,83
t	0,04	4,56	10,92	9,95	6,45	6,96	7,30	2,54
Método (2) versus								
F		0,53	2,26	3,24	2,07	2,78	23,11	28,36
t		7,65	14,71	12,69	8,79	11,95	13,74	4,73
Método (3) versus								
F			4,25	6,07	3,89	1,48	12,32	15,12
t			21,55	18,33	15,41	24,78	30,96	18,95
Método (4) versus								
F				1,43	1,09	6,30	52,31	64,20
t				0,19	5,36	7,80	8,25	14,35
Método (5) versus								
F					1,56	9,01	74,80	91,80
t					4,65	6,43	6,68	11,78
Método (6) versus								
F						5,77	47,88	58,77
t						0,94	0,94	7,29
Método (7) versus								
F							8,30	10,19
t							0,15	14,52
Método (8) versus								
F								1,23
t								32,90

(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

**Tabela 20: Tabela 20: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $1,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, denominado 'Hidratado 1' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ . Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23. Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.**

Amostra de etanol 'Hidratado 1' com $1,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	1,25	1,16	16,50	1,19	18,12	1,68	4,67	2,23
t	3,84	7,44	29,00	21,68	30,34	2,87	2,58	1,12
Método (2) versus								
F		1,07	13,22	1,49	14,52	1,34	3,74	1,78
t		11,87	37,71	26,38	39,24	1,29	2,28	3,40
Método (3) versus								
F			14,16	1,39	15,55	1,44	4,01	1,91
t			20,57	15,33	21,99	11,42	12,54	10,05
Método (4) versus								
F				19,65	1,10	9,84	3,54	7,41
t				1,99	3,81	41,33	62,39	43,70
Método (5) versus								
F					21,58	2,00	5,56	2,65
t					0,83	26,72	29,47	26,11
Método (6) versus								
F						10,80	3,88	8,14
t						43,10	65,51	45,76
Método (7) versus								
F							2,78	1,33
t							0,87	2,23
Método (8) versus								
F								1,03
t								1,84

(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

**Tabela 21: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $3,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, denominado 'Hidratado 2' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $\nu = (2 \times n) - 2 = 10$ .**

**Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23.**

**Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.**

Amostra de etanol 'Hidratado 2' com $3,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	1,04	2,97	70,75	228,83	106,12	3,77	1,13	3,56
t	3,69	1,02	1,87	1,33	3,13	3,63	1,87	0,45
Método (2) versus								
F		3,08	73,53	237,79	110,27	3,63	1,09	3,42
t		1,58	1,26	0,99	2,63	8,34	5,69	5,09
Método (3) versus								
F			23,84	77,10	35,76	11,18	3,35	10,55
t			1,61	1,19	2,91	3,39	2,34	1,40
Método (4) versus								
F				3,23	1,50	266,66	79,84	251,63
t				0,25	1,25	2,36	2,17	1,94
Método (5) versus								
F					2,16	862,41	258,20	813,81
t					0,67	1,60	1,50	1,37
Método (6) versus								
F						399,94	119,74	377,40
t						3,54	3,38	3,19
Método (7) versus								
F							3,34	1,06
t							1,40	4,83
Método (8) versus								
F								3,15
t								1,91

(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

**Tabela 22: Resultados F de Snedecor calculado e t pareado de Student calculado para os nove métodos utilizados nos comparativos das determinações do IAT no etanol hidratado desnaturado com índice de acidez total de  $5,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, denominado 'Hidratado 3' (tabela 16). Número de observações = 6 para cada amostra, grau de liberdade  $v = (2 \times n) - 2 = 10$ .**

**Para nível de confiança 95% ( $\alpha = 0,05$ ), F tabelado = 4,28; t tabelado = 2,23.**

**Para nível de confiança 99% ( $\alpha = 0,01$ ), F tabelado = 8,47; t tabelado = 3,17.**

Amostra de etanol 'Hidratado 3' com $5,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido acético								
Comparação entre os métodos de titulação								
Método (1) versus								
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
F	1,88	3,40	12,40	53,98	12,68	1,37	2,70	1,58
t	3,23	2,44	8,82	4,23	13,24	4,16	3,59	3,75
Método (2) versus								
F		6,40	6,59	28,68	6,74	1,37	1,43	2,97
t		5,60	7,09	3,46	11,40	0,51	0,67	0,43
Método (3) versus								
F			42,16	183,60	43,14	4,66	9,17	2,16
t			9,84	4,63	14,37	7,12	5,60	7,85
Método (4) versus								
F				4,35	1,02	9,05	4,60	19,53
t				0,11	3,34	6,97	6,53	7,61
Método (5) versus								
F					4,26	39,43	20,03	85,06
t					2,16	3,35	3,25	3,59
Método (6) versus								
F						9,26	4,71	19,99
t						11,36	10,73	12,11
Método (7) versus								
F							1,97	2,16
t							0,25	1,14
Método (8) versus								
F								4,25
t								1,16

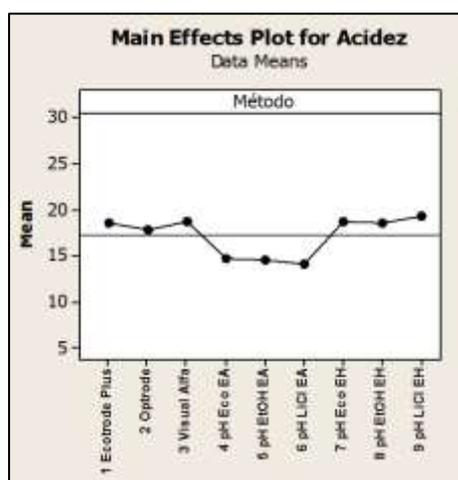
(1) - Titulação potenciométrica automática. (2) - Titulação fotométrica automática. (3) - Titulação visual. (4) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum. (5) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (6) - Escala acética de pH em etanol anidro utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl. (7) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum. (8) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol. (9) - Escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum com LiCl.

Na tabela 23, estão resumidos os fatores estatísticos F-Snedecor e t de Student

apresentados nas tabelas 17 a 22.

**Tabela 23: Resumo dos resultados estatísticos dos fatores F-Snedecor e t de Student para os nove métodos nas três amostras de etanol anidro e três amostras de etanol hidratado, apresentados nas tabelas 17 a 22.**

Amostra	$F < F_{\text{crítico}}$ (intervalo de 95%)	$F < F_{\text{crítico}}$ (intervalo de 99%)	$t < t_{\text{crítico}}$ (intervalo de 95%)	$t < t_{\text{crítico}}$ (intervalo de 99%)
Etanol 'Anidro 1' Tabela 17	89% (32 de 36)	100% (36 de 36)	11% (5 de 36)	17% (6 de 36)
Etanol 'Anidro 2' Tabela 18	47% (17 de 36)	75% (27 de 36)	11% (4 de 36)	14% (5 de 36)
Etanol 'Anidro 3' Tabela 19	50% (18 de 36)	58% (21 de 36)	14% (5 de 36)	17% (6 de 36)
Etanol 'Hidratado 1' Tabela 20	58% (21 de 36)	72% (26 de 36)	19% (7 de 36)	28% (10 de 36)
Etanol 'Hidratado 2' Tabela 21	44% (16 de 36)	44% (16 de 36)	58% (21 de 36)	72% (26 de 36)
Etanol 'Hidratado 3' Tabela 22	39% (14 de 36)	58% (21 de 36)	22% (8 de 36)	25% (9 de 36)



Método	Média IAT (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão Agrupado (95%)
1 Ecotrode P	18,5806	(-*)
2 Optrode	17,9056	(-*)
3 Visual Alf	18,7083	(-*)
4 pH Eco EA	14,7129	(-*)
5 pH EtOH EA	14,5725	(-*)
6 pH LiCl EA	14,0968	(-*)
7 pH Eco EH	18,8152	(--*)
8 pH EtOH EH	18,6355	(-*)
9 pH LiCl EH	19,3485	(-*)

14,4      16,0      17,6      19,2

**Figura 30: Resultados das médias em todas as matrizes com todos os métodos utilizados no comparativo de metodologias.**

#### 4.4. Considerações gerais

As tabelas 17 e 20 apresentaram os resultados comparativos dos nove métodos avaliados para as amostras 'Anidro 1', e 'Hidratado 1', que continham, respectivamente, 5 e 8 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético.

Devemos lembrar que as concentrações de ácido que foram tituladas nesses experimentos são, sempre, muito baixas. Isto significa que pequenas diferenças na adição de titulante podem levar à grandes diferenças tanto no que se refere à precisão como no valor do título. Assim, os resultados obtidos devem ser sempre examinados dentro desta percepção. Além do mais, os fins aos quais se destinam estes tipos de titulação visam determinar a concentração de ácido acético, cujo limite máximo admitido pelas normas vigentes, no presente momento, é de 30 mg L<sup>-1</sup> ( $50 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), ou seja, de valor aproximadamente de 6 vezes maior do que aqueles encontrados no presente trabalho. Assim, as imprecisões apresentadas por qualquer dos métodos aqui usados, e mesmo as exatidões obtidas, somente passarão a apresentar importância quando a acidez estiver muito próxima ao estabelecido pelas normas, acima ou abaixo, situação em que, certamente, pela maior concentração de ácido acético, espera-se resultados ainda mais precisos e mais exatos do que os obtidos em concentrações mais baixas.

As tabelas 18 e 21 correspondem aos resultados das amostras 'Anidro 2' e 'Hidratado 2' que continham, ambas, 18 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético. Esta pode ser considerada faixa intermediária de medição, levando em conta o limite de especificação. Nestes casos, os teores obtidos representam a metade do valor limite estabelecido pela norma.

Nas tabelas 19 e 22, foram apresentados os resultados obtidos nas amostras 'Anidro 3' e 'Hidratado 3' que continham, respectivamente, 30 e 32 mg L<sup>-1</sup> de ácido acético. Estes teores estão na região limite da especificação para o índice de acidez total em etanol combustível, de 30 mg L<sup>-1</sup> ( $50 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>). Para estas situações, a precisão e a exatidão dos resultados representam maior importância do que nos casos em que a concentração acética é mais baixa, visto que um produto

pode ou não ser aceito como estando dentro das especificações. Certamente, nesses casos, é necessário olhar mais crítico diante dos resultados obtidos.

#### **4.4.1. Desempenho considerando as matrizes**

Analisando o resumo dos resultados estatísticos apresentados da tabela 23, nota-se que o desempenho dos nove métodos não apresentou tendência de melhora na precisão e exatidão conforme os índices de acidez total das amostras foram se aproximando do limite de especificação.

#### **4.4.2.- Etanol Anidro**

Considerando as duas matrizes das amostras de etanol avaliadas, nas de etanol anidro (Anidro 1, 2 e 3), observou-se que 70% das comparações produziram variâncias equivalentes. Contudo, as médias para este tipo de amostra mostraram-se equivalentes em apenas 14% das comparações. O etanol anidro (teor de água máximo 0,7% m/m) é um meio que dificulta a membrana de vidro em estabelecer o equilíbrio iônico em sua interface, refletindo em maior dispersão dos valores médios de pH, mesmo considerando membranas de diferentes composições químicas e sistemas de referência com eletrólitos distintos.

#### **4.4.3. Etanol Hidratado**

Para as amostras de etanol hidratado (Hidratado 1, 2 e 3), observou-se que 52% das comparações produziram variâncias equivalentes, enquanto que as médias para este tipo de amostra mostraram-se equivalente em 37% das comparações. O etanol hidratado (teor de água máximo 7,5% m/m), apresenta aos eletrodos uma condição menos desfavorável, em comparação ao etanol anidro. De fato, neste meio com maior teor de água, quase o triplo das comparações das médias (teste *t*) mostrou-se equivalente, em relação às médias do etanol anidro.

#### **4.4.4. Desempenho considerando a titulação visual como referência, para etanol anidro**

Tomando o método (3) de titulação visual como referência e comparando aos métodos (1) (titulação potenciométrica automática), método (7) (escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum) e (8) (escala acética de

pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol), para as três amostras de etanol anidro, para intervalo de confiança de 95%,  $F < F_{\text{crítico}}$  em 56% dos casos (5 de 9), e em 67% dos casos (6 de 9) para intervalo de confiança de 99%. Comparando as médias,  $t < t_{\text{crítico}}$  em 22% dos casos (2 de 9) para os intervalos de confiança de 95% e 99%.

#### **4.4.5. Desempenho considerando a titulação visual como referência, para etanol hidratado**

Tomando o método (3) de titulação visual como referência e comparando aos métodos (1) (titulação potenciométrica automática), método (7) (escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum) e (8) (escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol), nas três amostras de etanol hidratado, obtém o maior número de casos onde  $F < F_{\text{crítico}}$  e  $t < t_{\text{crítico}}$ .

Entre os quatro métodos citados, para intervalo de confiança de 95%,  $F < F_{\text{crítico}}$  em 89% dos casos (8 de 9), e em 100% dos casos (9 de 9) para intervalo de confiança de 99%. Comparando as médias,  $t < t_{\text{crítico}}$  em 22% dos casos (2 de 9) para intervalo de confiança de 95%, e em 67% dos casos (6 de 9) para intervalo de confiança de 99%.

Em face dos resultados observados, os métodos mais indicados para a determinação de ácido acético em etanol, seja anidro ou hidratado são:

- (1) (titulação potenciométrica automática)
- (3) (titulação visual)
- (7) (escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro comum)
- (8) (escala acética de pH em etanol hidratado utilizando eletrodo de vidro especial para etanol)

## 5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, a escala de pH acética em etanol pode ser uma adequada ferramenta analítica para a rápida avaliação do índice de acidez total em etanol, seja anidro ou hidratado.

No presente trabalho foi proposta a medição do pH e a determinação do índice de acidez total baseado na escala de pH acética em etanol hidratado. Esta escala foi desenvolvida utilizando eletrodo especial para etanol. Observou-se que os resultados obtidos foram estatisticamente equivalentes aos da titulação visual e aos da titulação potenciométrica automática. No momento, enquanto não for normatizado, este método não substitui o método oficial de titulação, utilizada para especificação de produto, mas pode ser utilizada na análise da acidez em um controle intermediário de processo ou mesmo em um grande lote de amostras à serem analisadas, indicando quais estão mais próximas do limite de especificação e requerem maior atenção entre as demais.

O método de titulação potenciométrica automática proposto para determinação do índice de acidez total em etanol combustível mostrou-se mais preciso e reprodutível em relação ao método de titulação visual normatizado NBR 9866:2012. Comparado ao método normatizado de titulação potenciométrica automática NBR 16047:2012, que utiliza como amostra apenas o etanol puro, sem adição de água, o método proposto mostrou-se mais reprodutível e com repetibilidade equivalente.

Em relação aos eletrodos avaliados, comprovou-se não ser necessário utilizar eletrodos especiais construídos para meios não aquosos, mesmo considerando que a titulação se dá em meio misto etanol-água. O procedimento analítico proposto é semelhante ao método titulométrico visual, tanto no que se refere à titulação da acidez da água destilada e, em seguida, do etanol. Portanto uma eventual adoção do método pelos laboratórios das usinas de etanol e prestadores de serviços de análise seria facilitada no ponto de vista do analista realizar etapas semelhantes às já utilizadas.

Sabendo-se que a titulação visual para determinação do índice de acidez em etanol é o método mais amplamente utilizado atualmente pelos laboratórios de usinas, por prestadores de serviços de análise e por laboratórios de transportadoras de combustível, o método automático de titulação potenciométrica pode trazer diversas vantagens em relação aos resultados analíticos gerados para controle de qualidade deste combustível, uma vez que o método independe do analista para a determinação do ponto final e até mesmo para o cálculo do índice de acidez total. Adicionalmente, é possível automatizar o método automático.

A titulação fotométrica automática apresentou desempenho dentro do limite de reprodutibilidade do método de titulação visual. Este método também pode vir a ser avaliado, junto à ABNT, como método alternativo. Este método traz a vantagem de reduzir custos com eletrodos, já que o sensor fotométrico é fisicamente mais robusto e apresenta maior vida útil do que os eletrodos de membrana de vidro.

## 6. Perspectivas

Pretende-se sugerir, em um futuro próximo, a normatização do método de titulação potenciométrica automática desenvolvido neste trabalho, aos representantes da ABNT no intuito de torná-lo método alternativo oficial a ser adicionado às normas vigentes.

Quanto à escala de pH acética em etanol, sugere-se para estudos futuros avaliar o desempenho de eletrodos de vidro em um número maior de amostras de etanol anidro e de hidratado, buscando melhora na precisão e na exatidão do método, bem como desenvolver estudo para avaliar a estabilidade dos padrões de etanol com ácido acético preparados construir a curva analítica. Sugere-se, também, estudar diferentes formas de condicionamento e de recuperação da hidratação das membranas de vidro, uma vez que o método proposto se mostrou sensível a estes procedimentos.

## 7. Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9866. *Ethyl alcohol - Total acidity determination*. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 16047. *Etanol combustível – Determinação de acidez total por titulação potenciométrica*. Rio de Janeiro, 2012.
- AGÊNCIA PETROBRÁS DE NOTÍCIAS. ETANOL. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/etanol>. Acesso em: 28 de jul. 2014.
- ANTONINI D, FALCIOLA L, MUSSINI PR, MUSSINI T, Medium Effects and Determination of Primary and Secondary Standards for pH Measurements in (Glycerol + Water) Solvent Media at Normal and Subzero Temperatures, With Characterization of Appropriate Salt Bridges. *J Electroanal Chem.*, v. 503, p. 153–158, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1613. *Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products*. West Conshohocken, PA, USA. 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D4806. *Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*. West Conshohocken, PA, USA. 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D6423. *Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol and Fuel Ethanol*. West Conshohocken, PA, USA. 2008.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM D7795. *Standard Test Method for Acidity in Ethanol and Ethanol Blends by Titration*. West Conshohocken, PA, USA. 2015.
- AVELAR, H.M., BARBEIRA, P.J.S., Conductometric determination of total acidity and chloride content in automotive fuel ethanol. *Fuel*, v. 86, p. 299–302, 2007.
- BATES, R.G., PAABO, M, ROBINSON, R.A., Interpretation of pH measurements in alcohol-water solvents. *J. Phys. Chem.*, v. 67, p. 1833–1838, 1963.
- BAUCKE, F. G. K. The modern understanding of the glass electrode response. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, v. 349, n. 8, p. 582-596, 1994.
- BELYUSTING, A.A., The centenary of glass electrode: from Max Cremer to F.G.K. Baucke. *J. Solid State Electrochem.*, v. 15, n. 1, p. 47-65, 2011.
- BROWN, R.J.C., KEATES, A.C., BREWER, P.J., Sensitivities of a Standard Test Method for the Determination of the pHe of Bioethanol and Suggestions for Improvement. *Sensors*, v.10, p. 9982-9993, 2010.
- BURGESS, J. Metal ions in solution. New York: Halsted Press, 1978. 481 p.
- CTBE: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. Bioetanol. Disponível em: <http://www.bioetanol.org.br/interna/index.php?chave=bioetanol>. Acesso em: 24 de out. 2013.
- D.A. BUI, P.C. HAUSER, Analytical devices based on light-emitting diodes – a review of the state-of-the-art. *Anal. Chim. Acta*, v. 853, p. 46-58, 2014.
- ECKSCHLAGER, K. Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis (Analysis Chemistry). Virgínia: Van Nostrand Reinhold Inc., 1969. 160 p.
- FRAGA I.C.S., RIBEIRO C.M. *et al*, Certified reference material of bioethanol for metrological traceability in electrochemical parameters analyses. *Talanta*, v. 99, p. 99-103, 2012.

FRITZ, J. S., *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*. Boston: Allyn and Bacon, 1973. 142 p.

GONÇALVES, M.A., GONZAGA, F.B. *et al*, Avaliação de laboratórios brasileiros na determinação de alguns parâmetros de qualidade de biocombustíveis, *Quim. Nova*, v. 36, n. 3, p. 393-399, 2013.

GONÇALVES, M.A., GONZAGA, F.B. *et al*, Evaluation study of different glass electrodes by an interlaboratory comparison for determining the pH of fuel ethanol, *Sensors and Actuators B*, v. 158, p. 327–332, 2011.

GONZAGA, F.B., GONÇALVES, M.A. *et al*, A new method for determining the acid number of ethanol fuel using coulometric titration. *Fuel*, v. 94, p. 70–74, 2012.

GRUNWALD, ERNEST, AND BENJAMIN J. BERKOWITZ. The Measurement and Correlation of Acid Dissociation Constants for Carboxylic Acids in the System Ethanol-Water. Activity Coefficients and Empirical Activity Functions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n.10, p.4939-4944, 1951.

HARNED, H. S.; OWEN, B. B. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3<sup>a</sup> edição. ACS Monograph Series 137. New York: Reinhold Publishing, 1957. 161 p.

HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 7<sup>a</sup> edição. New York: Freeman, 2006. 1008 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. ISO 5725:1994. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*. Geneva, Switzerland, 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. ISO 17315:2014. *Petroleum products and other liquids - Ethanol - Determination of total acidity by potentiometric titration*. Geneva, Switzerland, 2014.

- JOSEPH JR., H. Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para Produtividade Sustentabilidade. Cortez, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2010. cap. 22, parte 4.
- LOU, X., SINGH, P.M., Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2303–2315, 2010.
- METROHM AG. Metrohm Instruction Manual for 807 Dosing Unit: 8.807.1013. Herisau, Suíça. p. 14, 2006.
- MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://sintse.tse.jus.br/documentos/2013/Mar/1/resolucao-no-1-de-28-de-fevereiro-de-2013>. Acesso em: 29 de out. 2013.
- MEITES, L., THOMAS, H. C. *Advanced Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1958.
- MENDDHAM, J. DENNEY, R.C., BARNES, J. D., THOMAS, M.J.K. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 6ª edição. Singapore: Addison Wesley Publishing Co., 2000. 836 p.
- MUNOZ RAA, RICHTER EM, DE-JESUS DP, DO-LAGO CL, ANGNES L. Determination of inorganic ions in ethanol fuel by capillary electrophoresis. *JBrazil Chem Soc*, v. 15, p. 523-526, 2004.
- NOVACANA, Processos de fabricação do etanol. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 16 de mai. 2017.
- REN21 – Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> century. REN21 Secretariat. *Renewables 2015 Global Status Report*. Paris, 2015.
- SCHOLZ, F. *Electroanalytical methods – Guide to Experiments and Applications*. 17ª edição. Mumbai: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 359 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8ª edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999 p.

SPITZER, P., FISICARO P., SEITZ, S. *et al*, pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol. *Accred Qual Assur* , v. 14, p. 671–676, 2009.

SANTOS, WILLY G., ÉDER TG CAVALHEIRO. Assembling and Using an LED-Based Detector to Monitor Absorbance Changes during Acid–Base Titrations. *Journal of Chemical Education*, v. 92, n. 10 , p. 1709-1715, 2015.