

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE AGENTES CORROSIVOS EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Resumo

Foi estudada a aplicação da titulação potenciométrica na determinação de agentes corrosivos em álcool hidratado combustível. As metodologias propostas são mais simples, rápidas, mais sensíveis e proporcionam maior repetibilidade na análise da acidez total e teor de íon cloreto que as normas estabelecidas pela portaria da Agência Nacional do Petróleo.

Palavras-chave: etanol, corrosão, potenciometria, cloreto, acidez

Summary

It was studied the application of potentiometric titration in the determination corrosive agents in fuel ethanol. The proposed methodologies are more simple, fast, sensitive and lead to more repeatability in total acidity and chloride content analysis, than the official methods established by ANP.

Keywords: ethanol, corrosion, potentiometry, chloride, acidity

Introdução

Historicamente, a cana de açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização. Do seu processo de industrialização se obtém como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinho e o bagaço.

O Proálcool, Programa Nacional do Álcool, é o maior programa comercial de utilização de biomassa para produção de energia no mundo. Representou a iniciativa de maior sucesso mundial, na substituição de derivados de petróleo no setor automotivo, mediante o uso do álcool como combustível único nos veículos movidos a álcool hidratado. Ainda hoje há cerca de quatro milhões de veículos que utilizam exclusivamente este derivado da cana como combustível, representando 40% da frota nacional. E não se deve esquecer o importante papel desempenhado na solução do problema da octanagem da gasolina, substituindo o chumbo tetraetila, altamente prejudicial à saúde humana, na mistura gasolina-álcool (gasohol), hoje aceita e usada em praticamente todo o mundo (1).

Em 1975 (1), numa tentativa de amenizar o problema energético, o Proálcool foi criado pelo governo brasileiro com o objetivo de reduzir a importação de petróleo. Naquela época, o mundo vivia o primeiro choque do petróleo. O Brasil comprava 80% do petróleo consumido e com a alta de preços entre 1973 e 1974, o país teve que enfrentar o crescimento dos gastos com

a importação que passou de US\$ 600 milhões para mais de US\$ 22 bilhões. O Programa viabilizou a continuidade do abastecimento de combustíveis automotivos baseados no uso da biomassa, através do incentivo à produção de álcool nas unidades açucareiras e destilarias independentes, e do financiamento ao desenvolvimento de motores apropriados pela indústria automobilística e de uma extensa rede de distribuição do combustível. A produção de carro a álcool e bicombustível proporciona uma grande economia ao país que gasta, atualmente, entre US\$ 6 e 7 bilhões/ano na importação de petróleo e derivados (1).

Posteriormente à baixa dos preços do petróleo, que tornou o álcool pouco competitivo, exigindo subsídios para a manutenção do programa. Atualmente, é baixa a produção de veículos novos a álcool, mas a recente elevação dos preços internacionais do petróleo e a comercialização dos novos veículos bicombustíveis criam perspectivas promissoras para o álcool combustível. Mais ainda porque o álcool tem tido seu reconhecimento na comunidade internacional como uma das possíveis soluções aos problemas ambientais destacando-se como um dos melhores candidatos a ser apoiado com políticas de financiamento (Mecanismos de Desenvolvimento Limpo - MDL), segundo o estabelecido no Protocolo de Quioto (1).

Os Estados Unidos estão investindo pesado no aumento de produção de álcool combustível e podem se tornar principal

*Heluza de Magalhães Avelar e
Paulo Jorge Sanches
Barbeira**

Departamento de Química –
ICEx - UFMG

*Autor para correspondência:
Universidade Federal de
Minas Gerais
ICEx – Departamento de
Química
Av. Antônio Carlos, 6627
CEP 31270-901. Belo
Horizonte. MG
E-mail: barbeira@ufmg.br

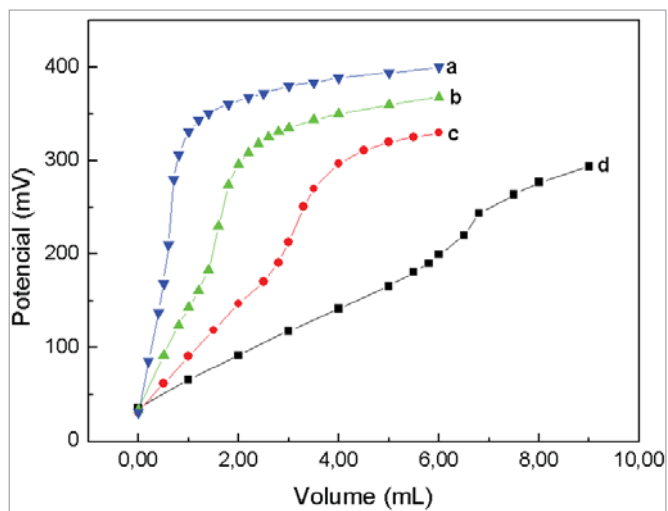


Figura 1. Curvas de titulação potenciométrica para diferentes concentrações de titulante, para uma amostra de 100,0mL de álcool combustivel adicionada de 1,0mL de cloreto de lítio 1,0 mol L⁻¹. a) 0,05; b) 0,02; c) 0,01 e d) 0,005 mol L⁻¹ de NaOH

concorrente direto do Brasil. Segundo maior produtor mundial, os norte-americanos estão atrás do Brasil, que produziu na última safra cerca de 14 bilhões de litros de álcool, sendo 45,4 % de álcool hidratado, de acordo com dados do Ministério da Agricultura (2).

A substituição do mtbe (metil-terci-butil eter) por combustível renovável é um dos principais motivos que levam os norte-americanos a investir na produção de álcool anidro, que utilizam o milho como principal matéria-prima. O país conta com 57 destilarias e outras 16 unidades estão em construção. No Congresso norte-americano, as propostas dos senadores têm girado em torno de uma mistura que varia de 1,5 a 5% até 2016, com uma demanda maior de 19 bilhões até 60 bilhões de litros de álcool (3).

Desta forma, é inegável a grande importância que o álcool combustivel tem na economia do país, não só internamente como externamente. Para que isto se viabilize, é importante a garantia da qualidade produto visando sua utilização como combustivel.

Um dos maiores problemas da utilização do álcool hidratado como combustivel é o seu potencial corrosivo. A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos e pode acontecer desde o tanque de combustivel do posto revendedor, passando pelo tanque de combustivel, sistema de injeção até o motor do automóvel, diminuindo sensivelmente a vida útil destes componentes.

Os principais fatores que favorecem a corrosão do álcool combustivel são a acidez livre, o oxigênio dissolvido e a presença de íons cloreto, sulfato e metálicos (4). A presença destes agentes é devida tanto aos processos de fermentação e destilação do álcool, quanto por contaminações.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da Portaria

Nº 2, de 16 de Janeiro de 2002, estabelece que o álcool utilizado para fins combustiveis deverá atender às especificações relacionadas na Tabela 1. Os ensaios para verificar a conformidade do combustivel são efetuados segundo normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (5).

A determinação da acidez livre (norma NBR9866) (6) descreve uma titulação ácido-base com indicador visual, a a-naftolftaleína, que muda de coloração de róseo a azul, indicando o ponto final da titulação. Alguns problemas de visualização da mudança de coloração da solução ocorrem durante a titulação como a turvação de algumas amostras e a própria mudança de cor que começa num tom esverdeado até se tornar azul, o ponto final da titulação segundo a norma ("permanência da cor azul").

Estes problemas de visualização causam baixas reprodutibilidade e repetitividade nos ensaios afetando, inevitavelmente, a sua exatidão.

A determinação do íon cloreto pode ser feita por duas metodologias a NBR10894, escrita anteriormente, e a NBR10895.

A norma NBR10894 descreve a determinação dos íons sulfato e cloreto pela cromatografia de troca iônica (7). Cerca de 40g de amostra, adicionados de carbonato de sódio, são evaporados até quase à secura. O resíduo é dissolvido em água deionizada, filtrado em membrana e injetado no cromatógrafo líquido com detector condutimétrico. O custo do equipamento, da coluna necessária e sua manutenção, além do elevado tempo de análise, dificultam a sua implementação como método de rotina, quando o número de amostras é elevado.

A norma NBR10895 descreve a determinação do íon cloreto por titulação potenciométrica, utilizando um eletrodo de vidro como eletrodo de referência e o eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo

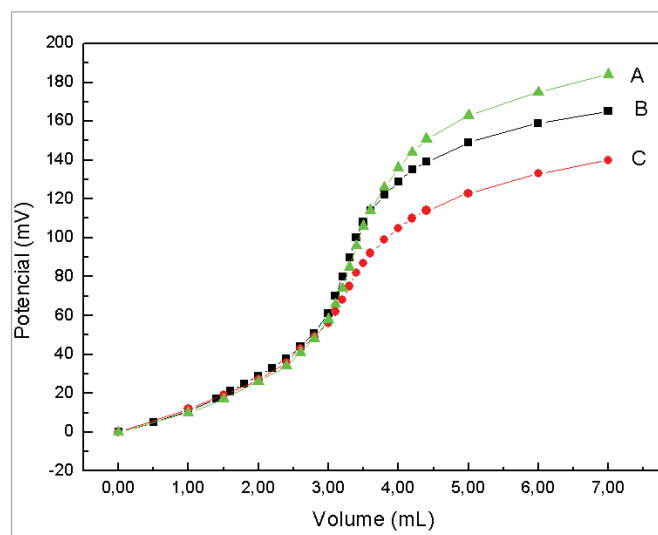


Figura 2. Curvas de titulação potenciométrica para diferentes eletrodos indicadores imersos em uma mesma amostra de álcool combustivel, adicionada de 1,0mL de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹, titulada com solução de AgNO₃ 0,0005 mol L⁻¹. a) eletrodo ion seletivo para cloreto; b) eletrodo fio de prata; c) eletrodo de platina

indicador (8). Uma alíquota da amostra, adicionada de ácido nítrico, é titulada com uma solução padronizada de nitrato de prata. O volume gasto na titulação é obtido por métodos gráficos. No entanto, ela não apresentou resultados satisfatórios na determinação de íon cloreto em álcool hidratado combustível em amostras do Estado de Minas Gerais.

Apesar da titulação com indicador visual ser mais simples, rápida e de baixo custo, a sua limitação a amostras incolores e os problemas de precisão e exatidão, fazem com seja necessário o desenvolvimento de novas metodologias de maior aplicabilidade, precisão e exatidão nestes tipos de análise.

Desta forma, a utilização de ferramentas instrumentais como a potenciometria, não está sujeita a estes tipos de erros provocados quer seja por turvação ou coloração da amostra e erros de visualização da mudança de cor do indicador, no caso de titulações.

Nesta metodologia, é medido o potencial após cada incremento de titulante e, a partir de métodos gráficos, é determinado o volume gasto para se atingir o equilíbrio da reação química, diminuindo os erros do analista no resultado final, levando a análises mais precisas e exatas. Além disso, ambas metodologias podem ser automatizadas, agilizando o processo de análise (9-11).

A implementação destas metodologias em laboratórios é bastante simples, pois utiliza equipamentos disponíveis em qualquer laboratório de análise, principalmente os que fazem controle de qualidade de álcool combustível, pois nos ensaios de pH é utilizado um phmetro ou potenciômetro, normalmente já presentes, não implicando em custos adicionais.

Objetivo

Desenvolver metodologias analíticas para a determinação da acidez livre e cloreto em álcool combustível através de técnica de titulação potenciométrica, comparando os resultados obtidos com os das técnicas atualmente recomendadas pela portaria da Agência Nacional do Petróleo.

Parte Experimental

Para a adição dos incrementos de volume das soluções titulantes foi utilizada uma bureta de pistão da Metrohm modelo E274, com 20,00mL de capacidade e divisões de 0,02mL, e a agitação da solução foi feita com um agitador magnético. Foi utilizado um béquero de vidro com capacidade de 150mL, lavado com detergente neutro, enxaguado com água destilada e desionizada e seco em estufa. Após a secagem e o resfriamento, a amostra foi introduzida diretamente à célula.

Na titulação potenciométrica foi utilizado um potenciômetro (Nova Técnica NT-PHM), com sensor para compensação da variação da temperatura, um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata, com solução de cloreto de potássio saturada, e diferentes eletrodos

de trabalho, como: fio de prata, fio de platina, eletrodo íon seletivo a cloreto (Horiba) e eletrodo combinado de vidro, cujo eletrodo de referência era o Ag/AgCl em KCl saturado (Analion).

As amostras de álcool hidratado combustível foram coletadas nos postos revendedores do Estado de Minas Gerais e armazenadas em frascos apropriados para evitar qualquer tipo de contaminação, onde foram mantidas até o momento da análise.

A água utilizada tanto para o preparo de soluções, quanto para limpeza da célula eletrolítica, foi obtida através da passagem da água destilada pelo deionizador Simplicity 185 da Millipore. Os reagentes utilizados foram de grau P.A.

Uma alíquota conhecida da amostra de álcool combustível foi transferida quantitativamente, com uma pipeta volumétrica apropriada, para a célula de medida e introduzidos a barra magnética, o sensor de temperatura e os eletrodos, ou célula condutimétrica. A solução foi agitada até obter uma leitura constante após cada incremento de titulante (cerca de 30s) e as leituras de potencial, foram anotadas em função do respectivo volume de titulante adicionado.

Na titulação com indicador visual o volume gasto para atingir o ponto final da titulação foi obtido de acordo com o descrito na norma NBR 9866.

Na titulação potenciométrica, o volume gasto para atingir o ponto final da titulação foi obtido segundo o método da segunda derivada do gráfico do potencial em função do volume de titulante. As análises foram feitas em triplicata para a avaliação da precisão e exatidão das metodologias propostas.

Resultados e Discussão

Determinação da acidez total

A determinação da acidez total, segundo a portaria da ANP (5), pode ser efetuada segundo a metodologia referente à norma técnica NBR 9866 (6) comumente adotada em

Tabela 1. Acidez total obtida pelas metodologias potenciométrica e NBR 9866 para diferentes amostras de álcool hidratado combustível

Amostra	Potenciometria (mg L ⁻¹)	NBR 9866 (mg L ⁻¹)
1	17,48 ± 0,10	17,0 ± 1,6
2	20,59 ± 0,82	20,85 ± 0,79
3	18,44 ± 0,36	19,0 ± 1,6
4	25,87 ± 0,34	26,4 ± 3,5
5	18,92 ± 0,10	18,46 ± 0,79
6	16,78 ± 0,36	17,53 ± 2,10
7	13,20 ± 0,54	13,76 ± 0,51
8	11,91 ± 0,58	12,55 ± 0,79
9	6,77 ± 0,40	7,7 ± 1,9
10	5,42 ± 0,22	5,9 ± 1,6

laboratórios especializados no monitoramento da qualidade de combustíveis automotivos.

A norma NBR 9866 descreve uma titulação ácido-base com indicador visual, a α -naftolftaleína, que muda de coloração de amarelo para azul em uma faixa de pH entre 7,3 e 8,7, indicando o ponto final da titulação. Nesta determinação 50,00mL de água destilada, adicionada de três gotas de indicador, são neutralizados com uma solução de hidróxido de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada. Após a mudança de cor do indicador adiciona-se 50,00mL da amostra e prossegue-se a titulação, até a obtenção e permanência da cor azul claro (6).

Alguns problemas de visualização na mudança de coloração da solução ocorrem durante a titulação, como a turvação das amostras após a adição de água e à própria mudança de cor do indicador que começa com um tom amarelado passando por um esverdeado até se tornar azul. A cor azul desaparece com a agitação da solução e a norma estabelece, como ponto final, a permanência da coloração azul e esta coloração se intensificam com o decorrer da titulação. Estes problemas de visualização causam baixa reprodutibilidade e repetitividade nos ensaios afetando, inevitavelmente, a sua exatidão.

Visando a melhoria da reprodutibilidade e repetitividade nos ensaios foi estudado o emprego da titulação potenciométrica utilizando um eletrodo combinado de vidro mantendo, inicialmente, as mesmas condições estabelecidas na norma NBR 9866.

Para estes estudos foi utilizada uma mistura aleatória de diferentes amostras de álcool hidratado combustível, aproximadamente 5L, e a análise potenciométrica foi feita utilizando o método da segunda derivada do gráfico do potencial, em função do volume de titulante adicionado.

Durante a titulação as leituras de potencial apresentaram oscilações, que se mostraram mais freqüentes e, com uma variação maior, no início da titulação (aproximadamente 50mV, para cada incremento de 0,4mL). Após a adição de um volume titulante a oscilação do potencial se mostrava menos freqüente e com uma variação numérica menor.

Estas oscilações do potencial podem estar relacionadas aos baixos valores de condutividade da amostra, resultando em uma concentração iônica muito pequena, que dificulta o transporte de massa da solução para o eletrodo de trabalho. A fim de se eliminar estas oscilações foi estudada a adição de um eletrólito suporte, um composto iônico responsável por manter constante e alta a condutividade da solução. Várias concentrações foram estudadas e a adição de 1,0mL de cloreto de lítio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, proporcionou uma rápida estabilização das leituras de potencial e a conseqüente obtenção de curvas bem definidas tanto para a curva de titulação, quanto para os diferentes métodos gráficos, aumentando a reprodutibilidade das análises, diminuindo os erros e aumentando a confiabilidade nos resultados.

Com o objetivo de diminuir a influência de contaminantes, como a presença de íons interferentes, e simplificar o método analítico, evitando a titulação prévia dos 50,0mL de água, foi estudada a utilização direta de 100,0mL de amostra.

Outro fator de erro foi o pequeno volume gasto no ponto de equivalência, cerca de 0,5mL, o que torna o erro muito grande,

exigindo assim grande cautela na adição dos incrementos, que estão na faixa de limite mínimo da bureta. Este problema é decorrente da baixa acidez encontrada nas amostras, em torno de 15 mg L^{-1} .

A fim de diminuir o erro relativo e facilitar a determinação do ponto final foram feitas diluições do titulante, aumentando assim o volume gasto nas titulações o que leva a uma diminuição dos erros e proporciona maior confiabilidade nas medidas.

Os resultados obtidos foram positivos, como mostra a Figura 1. As primeiras curvas apresentaram um comportamento típico da titulação potenciométrica com uma inflexão bem definida em torno do ponto de equivalência indicando a sua viabilidade, embora o salto de potencial tenha diminuído um pouco, com a diluição do titulante.

A magnitude do salto de potencial depende principalmente da concentração do analito na solução, que está diretamente relacionada com a concentração do titulante adicionado, envolvido no equilíbrio da reação que se passa no interior da célula eletrolítica⁹.

Analisando-se as curvas potenciométricas obtidas quanto ao formato, variação do salto de potencial, tempo de estabilização da leitura do potencial e reprodutibilidade das medições, o titulante de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, foi considerado o mais apropriado levando-se em conta as baixas concentrações de H^+ da grande maioria das amostras analisadas. Para concentrações menores de titulante o formato da curva, a estabilização das leituras e o salto de potencial ficam prejudicados.

Desta forma a utilização de uma solução aquosa de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante e 100,0mL de amostra adicionada de 1,0mL de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ proporciona curvas de titulação potenciométrica bem definidas e reprodutíveis.

As duas metodologias foram aplicadas na determinação da acidez total em 10 diferentes amostras de álcool hidratado combustível, cujos resultados (média de três determinações e respectivos desvios para um intervalo de confiança de 95%) estão apresentados na Tabela 1. Na determinação com indicador visual, foi utilizada a mesma solução titulante para obter volumes com baixos desvios relativos, entre 0,90 a 4,30mL. Os resultados obtidos com o método potenciométrico apresentaram maior repetibilidade, desvio de 3 % em média, que o método do indicador visual, com desvios de 11 % em média, com resultados bastante concordantes entre si, atestando a validade da metodologia proposta. Desta forma, pode-se determinar a acidez total em álcool hidratado combustível até um limite de 3 mg L^{-1} , ao redor de 0,50mL de titulante.

Determinação do cloreto

A norma brasileira comumente adotada para a determinação de íons cloreto em álcool combustível é a NBR 10895, que descreve uma titulação potenciométrica, utilizando um eletrodo de membrana de vidro como eletrodo de referência e o eletrodo de $\text{Ag/AgCl}_{(aq)}$ como eletrodo indicador. Na determinação, utiliza-se 100mL da amostra adicionada de 1,0mL de ácido nítrico $1,0$

Tabela 2. Teor de cloreto, e respectivos desvios (para um intervalo de confiança 95%) obtidos para diferentes amostras de álcool hidratado combustível, através da metodologia proposta e respectivos percentuais de recuperação

Amostra	Teor de Cloreto (mg Kg ⁻¹)	% Recuperação
1	0,597 ± 0,010	105
2	0,706 ± 0,012	98
3	0,3511 ± 0,0086	97
4	0,2757 ± 0,0065	99
5	0,835 ± 0,014	103
6	1,639 ± 0,0037	98
7	0,654 ± 0,017	99
8	0,550 ± 0,012	102
9	0,452 ± 0,011	105
10	0,118 ± 0,012	97

mol L⁻¹, e titula-se com uma solução de nitrato de prata 0,01 mol L⁻¹, em álcool isopropílico, anteriormente padronizada com solução de cloreto de sódio. O volume gasto na titulação é obtido por métodos gráficos. A titulação de uma alíquota de álcool isopropílico faz o papel do branco, cujo volume deve ser diminuído do volume gasto na titulação da amostra (8). É uma metodologia simples e rápida que pode ser utilizada para amostras com concentrações de cloreto maiores que 0,5mg Kg⁻¹.

A aplicação da metodologia NBR 10895 na determinação de cloreto em amostras de álcool combustível coletadas em Minas Gerais, não forneceu resultados satisfatórios, pois o eletrodo de vidro utilizado não proporcionou boa resposta potenciométrica, apresentando oscilações nas leituras de potencial resultando em valores não confiáveis. O salto do potencial durante a titulação apresentou um valor numérico muito pequeno, cerca de 5mV. Além disso, o suposto volume gasto no ponto final da titulação apresenta um valor numérico muito pequeno, cerca de 0,2mL.

Na tentativa de obter valores de potenciais mais estáveis e um volume maior no ponto final da titulação, foi estudada a diluição do titulante. O resultado não foi satisfatório e os valores de potencial permaneceram instáveis, não sendo possível visualizar o salto de potencial e a variação total do potencial permaneceu com um valor numérico muito pequeno, aproximadamente 20mV.

Visando a estabilização da resposta potenciométrica foi efetuada a troca do eletrodo de vidro pelo eletrodo de fio de prata, um típico eletrodo de primeira classe que responde a variação dos seus próprios íons, e manteve-se o eletrodo de Ag/AgCl, KCl_(sat) como eletrodo de referência.

Com o eletrodo de fio de prata, as leituras de potencial não apresentaram as oscilações do eletrodo combinado de vidro e apresentaram uma variação numérica de potencial bem maior no decorrer da titulação, salto de potencial em torno de 250mV. No entanto, apresentaram um valor numérico muito pequeno para o volume gasto até o ponto final, cerca de 0,2mL, tornando

o erro relativo muito grande, afetando a reprodutibilidade das medidas. Este fato é devido aos baixos teores de cloreto encontrado nas amostras.

Para diminuir o erro relativo e facilitar a determinação do ponto final foram estudadas: a diluição da concentração do titulante (para aumentar o volume gasto na titulação), a troca do solvente do titulante de álcool isopropílico para água deionizada (pois este solvente de baixo ponto de ebulição faz com que seja necessária uma padronização quase que diária da solução), a diminuição da concentração do eletrólito suporte e o uso de diferentes eletrodos indicadores.

Durante esses ensaios foram selecionadas amostras com baixo teor de cloreto a fim de obter resultados reprodutíveis com baixo erro relativo e determinar o limite de detecção da nova metodologia proposta.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, com as curvas apresentando um comportamento típico de titulação potenciométrica com uma inflexão bem definida em torno do ponto de equivalência indicando a sua viabilidade.

Através da análise das curvas potenciométricas, tendo como parâmetros o formato da curva, a variação do salto de potencial, o tempo de estabilização das leituras de potencial e a reprodutibilidade das medições, o titulante de concentração 0,0005mol L⁻¹ foi considerado o mais apropriado levando-se em conta as baixas concentrações de cloreto da grande maioria das amostras analisadas. Para concentrações menores de titulante o formato da curva, a estabilização das leituras e o salto de potencial ficam prejudicados. Para concentrações maiores o volume encontrado no ponto final apresenta um valor numérico muito pequeno o que aumenta a possibilidade de erro, e diminui o limite de determinação.

A concentração do eletrólito suporte, o ácido nítrico, também foi diminuída de 1,0mol L⁻¹ para 0,01mol L⁻¹, diminuindo a possibilidade de contaminações. Além disso, a sua adição também impede a precipitação de outros sais de prata, como fosfato e carbonato que poderiam influenciar nos valores de potenciais além de melhorar as características da precipitação e minimizar a adsorção (9).

Portanto, a utilização de um eletrodo de fio de prata, uma solução 0,0005mol L⁻¹ de AgNO₃ em água deionizada e a adição de 1,0mL de solução HNO₃ 0,01mol L⁻¹, proporciona curvas de titulação potenciométrica bem definidas e reprodutíveis, podendo ser utilizadas na determinação do íon cloreto em álcool combustível hidratado.

Foram testados também o desempenho de diferentes eletrodos indicadores: fio de platina e um eletrodo íon seletivo a cloreto (Figura 2). O eletrodo de referência Ag/AgCl foi mantido em todos os experimentos devido a sua boa estabilidade e reprodutibilidade. Os principais fatores que influenciam na escolha de um eletrodo indicador são: a capacidade de responderem a equação de Nernst, o tempo de resposta do eletrodo, a estabilização do eletrodo e a presença de íons interferentes na solução que possam afetar as leituras de potencial (9-11). Comparando as curvas obtidas com os diferentes eletrodos nota-se uma grande proximidade entre os pontos de inflexão das respectivas curvas de titulação, o que

indica que qualquer um deles pode ser utilizado conforme a disponibilidade do laboratório.

O método foi aplicado na análise de dez diferentes amostras de álcool hidratado combustível, apresentando curvas bem definidas com boa repetitividade e reprodutibilidade, com desvios abaixo de 3,0%, para um intervalo de confiança de 95%, conforme Tabela 2.

Para se verificar a exatidão do método, foi efetuado o ensaio de recuperação, onde foi adicionada uma alíquota de padrão, aproximadamente um terço da concentração determinada, efetuando-se uma nova determinação. Os percentuais de recuperação, média de três determinações, estão na Tabela 2. Os volumes gastos variaram de 0,5 a 7,5mL, mostrando ser

possível a quantificação de íons cloreto até uma concentração ao redor de $0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$, cerca de cinco vezes mais sensível, com boa repetibilidade e percentual de recuperação.

Os resultados mostram que a titulação potenciométrica é uma metodologia bastante simples, rápida e eficaz na determinação da acidez total e teor de íons cloreto em álcool hidratado combustível com melhor sensibilidade e repetibilidade que as metodologias indicadas na portaria da Agência Nacional do Petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da ANP através da FINEP/CTPetro.

Referências

1. http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_cana.asp
2. **Produção Brasileira de Álcool**, Informativo do Ministério da Agricultura, 2005.
3. http://www.canaweb.com.br/Noticias/Dezembro/Exclusiva/e28_02.htm
4. Trabanelli G, Mantovani G, Zucchi F, **Sugar Technology Reviews**, 14, 1-27, 1988.
5. Portaria nº2, 16 de Janeiro de 2002, Agência Nacional do Petróleo.
6. **Álcool Etílico – Verificação da Alcalinidade e Determinação da Acidez Total**, NBR 9866, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987.
7. **Álcool Etílico – Determinação dos Íons Cloreto e Sulfato por Cromatografia Iônica**, NBR 10894, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990.
8. **Álcool Etílico – Determinação do Teor de Íon Cloreto por Técnica Potenciométrica**, NBR 10895, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990.
9. Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC. *Vogel – Análise Química Quantitativa*, 5ª Edição, Editora Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 1992.
10. G.W. Ewing, *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Volume 1, 6ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1996.
11. Skoog DA, Leary JJ. *Principles of Instrumental Analysis*, 4ª Edição, Saunders College Publishing, New York, 1992.

Soluções para Controle de Qualidade
Controle de Processo
Pesquisa e Desenvolvimento



Pharmaceuticals

Polymers

Espectrometros Infravermelhos por transformada de Fourier
FT-Near / Mid-IR

Representamos com Exclusividade

Charis Technologies

R. Turiassú, 390 - Cj. 43 - 05005-000 - São Paulo - SP
Tel.: (11) 3875-5787 - Fax: (11) 3875-0903
www.charistech.com.br

Thermo Nicolet

DANTEC
Measurement Technology