



SOLUÇÃO TAMPONANTE A BASE DE ALCOOL CANDIDATA A MATERIAL DE REFERÊNCIA

João V. M.¹; Nathalia A. C.²; Elcio C. O.²; Felipe C. G.³; Ieda P. F.¹; Fernando L. F.¹

1- UNESP – IBILCE; 2- PUC – RJ; 3- SPR Soluções metrológicas.
E-mail : joao.m.rocha@unesp.br

Palavras-Chave: Etanol combustível; pH; Sistema potenciométrico.

Introdução

O etanol é um biocombustível amplamente utilizado no mundo devido ao seu baixo custo, alto rendimento e menor potencial poluente em comparação com outros combustíveis fósseis. O pH é um importante parâmetro de qualidade do etanol, desde a refinaria até o consumidor final. Esse parâmetro é especificado e exigido pela norma brasileira NBR 10891 (11/2017)^[8] e, internacionalmente, pela ASTM D6423:2008-EAC^[1]. Tal regulamentação existe porque o uso de etanol combustível hidratado (ECH) fora dos limites especificados pode ocasionar a corrosão em motores e seus componentes.

O pH do etanol é medido utilizando um sistema de medição potenciométrico (potenciômetro + eletrodo combinado de vidro, ECV)^[3]. Em termos simplificados, o eletrodo mede o que chamamos de diferença de potencial, uma diferença de potencial é gerada entre as interfaces interna e externa da membrana de vidro do eletrodo quando mergulhamos o eletrodo em uma solução; a membrana interna do eletrodo contém uma solução aquosa saturada de KCl no eletrodo externo de referência. A diferença de potencial surge devido às diferenças na atividade dos íons H⁺ dentro e fora do bulbo de vidro. O potenciômetro converte a diferença de potencial gerada nas interfaces em um valor de pH^[4].

Contudo, o ECV foi originalmente desenvolvido para realizar medições de pH em meios aquosos com força iônica $I \leq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O etanol combustível hidratado contém água na faixa de 6,2–7,5% (m/m), enquanto o etanol combustível anidro (ECA) possui teor máximo de água de 0,7% (m/m). Uma solução etanólica deve conter pelo menos 30% de H₂O para ser considerada aquosa. Portanto, tanto o ECH quanto o ECA são classificados como solventes orgânicos.

O potencial de junção líquida surge na interface entre o eletrólito de referência e a amostra. Causado por diferentes velocidades de difusão iônica, ele gera um erro inerente nas medições de pH^[5]. Em eletrodos de vidro combinados, esse potencial é minimizado utilizando cloreto de potássio (KCl) concentrado, cujos íons possuem mobilidades quase idênticas. No entanto, em meios etanólicos, essa minimização convencional torna-se insuficiente, uma vez que as espécies iônicas presentes possuem diferentes mobilidades iônicas, e os mesmos eletrólitos podem estar presentes em concentrações distintas^[2], amplificando o erro de junção.

Com base nessas considerações, surge uma questão fundamental: os eletrodos utilizados para medir o pH do etanol realmente fornecem medições que refletem fielmente o pH do etanol? Para responder a essa pergunta, foi desenvolvida uma solução tamponante a base de etanol para realizar a calibração dos eletrodos antes das leituras em soluções etanólicas, com o objetivo de minimizar o potencial de junção



líquida, reduzindo assim os erros nas leituras. Um Material de Referência Certificado (MRC) é definido pelo Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) como um material homogêneo e estável em relação às propriedades especificadas, estabelecido como adequado para uso pretendido em medição [6]. Para ser reconhecido como um MRC, o material deve ser produzido em conformidade com a norma ISO 17034:2016 [7], que estabelece os requisitos gerais de competência para produtores de materiais de referência, garantindo rastreabilidade metrológica, homogeneidade e estabilidade documentadas, além de incerteza de medição associada ao valor certificado. No Brasil, o INMETRO é o órgão responsável pelo reconhecimento e acreditação de produtores de MRC.

Assim, o objetivo deste trabalho é a preparação de um material de referência candidato (candidato a MRC), baseado em LiAc/HAc em etanol combustível hidratado, para a calibração de sistemas de medição potenciométricos.



Material e Métodos

Inicialmente foi preparada uma solução tampão na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, totalizando 1,1 litro, utilizando carbonato de lítio (MERCK), ácido acético glacial para minimizar ainda mais a quantidade de água presente na solução (LABKEM) e etanol combustível (material cedido por empresa parceira) sem aditivos, obtido oriundo diretamente da refinaria. Após o cálculo das proporções necessárias de cada reagente, a solução foi mantida sob agitação por 20 (vinte) dias utilizando um agitador magnético, em temperatura ambiente ($25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$). O lítio foi escolhido devido à sua melhor solubilidade em meio alcoólico.

Após o período de agitação, para garantir a completa solubilização do carbonato de lítio, a solução foi envasada em três recipientes de plástico tampados, posteriormente selados e armazenados em geladeira a temperatura constante, assegurando a estabilidade química e metrológica do material ao longo do tempo.

Em seguida, foram iniciados os testes de estabilidade e homogeneidade, consistindo em medições diárias do pH e calibrações do sistema pHmetro (ANALION) + eletrodo (Eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl - Analyser) com a solução candidata a material de referência (CMR); em média 10 leituras diárias foram feitas para garantir um padrão de qualidade nas análises.

A concentração de dióxido de carbono e seus efeitos na solução foi avaliada por espectrofotometria. Para os testes, foram adicionados quatro diferentes indicadores ácido-base Verde de bromocresol, Alaranjado de xilenol, Vermelho de metila e Azul de bromofenol (feitos em meio alcoólico)^[2] separadamente a quatro tubos de ensaio com a solução estudada. Como método padrão adotado para a realização dos testes, quatro tubos adicionais com as mesmas características foram previamente submetidos a borbulhamento de nitrogênio para eliminação do CO_2 ; ressalta-se que esse procedimento de borbulhamento de N_2 foi adotado exclusivamente como protocolo dos ensaios de avaliação da interferência do CO_2 , não integrando o processo de preparo da solução CMR. Após o tratamento, as amostras foram transferidas para cubetas e analisadas por UV-VIS (UV-visible Spectrophotometer Evolution 201 – THERMO SCIENTIFIC) para verificar a influência e a interferência do CO_2 nas leituras.

Após os ensaios da solução, iniciaram-se os testes práticos, calibrando-se o eletrodo com a solução tampão a base de álcool e analisando-se diversas amostras coletadas em inúmeros postos de combustíveis da região de São José do Rio Preto.



Resultados e Discussão

Após o período de análise e construção do projeto podemos observar que a solução proposta se comporta de maneira excepcional durante os testes tendo uma baixa variação $\pm 0,01$ e uma ótima estabilidade. Após os testes para a verificação de estabilidade e homogeneidade, colocamos a solução em testes de análises com materiais coletados em situações reais do dia a dia para termos uma verificação mais parecida o possível do cenário proposto para a utilização da mesma.

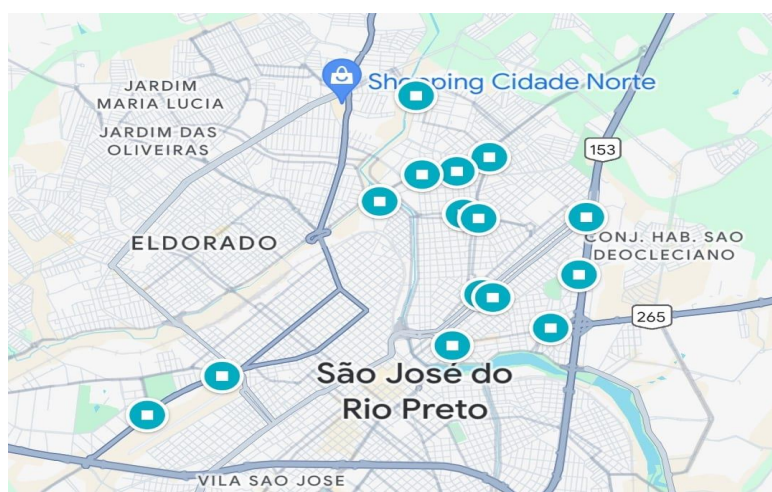


Imagem 1: Mapa dos pontos de coleta do etanol combustível na região de São José do Rio Preto.



Imagem 2: Média do pH do material (etanol combustível) coletado em postos de combustíveis (colunas com a mesma cor indicam os mesmos postos em dias diferentes), linha pontilhada preta indica o ponto de calibração do eletrodo com o CMR, linha pontilhada vermelha indica o limite máximo do pH permitido pela legislação brasileira (pH 6 – 8).

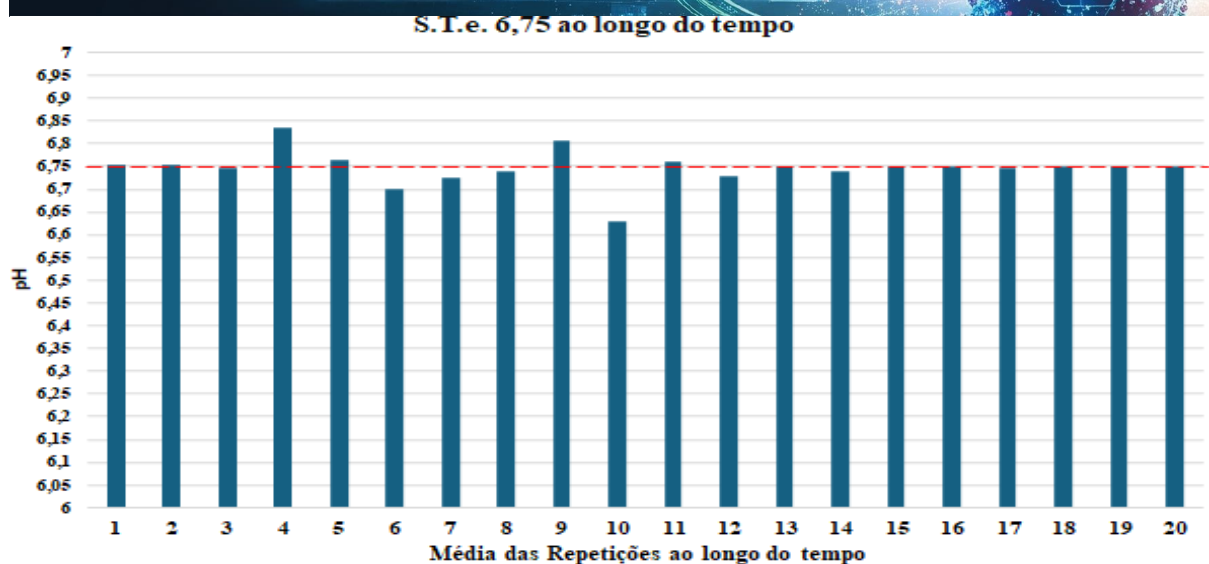


Imagem 3: Gráfico de colunas com as médias dos dados coletados (CMR) ao longo de 20 meses, linha pontilhada demonstra a marca de 6,75, marca que é realizada a calibração do pH da Solução Tamponante a base de Etanol (STe) Candidata a Material de Referência (CMR).

Ao analisarmos a Imagem 3 podemos verificar a estabilidade da STe, que se demonstra muito estável; as colunas 4, 9 e 10 apresentam uma variação maior que pode ser atribuída a fatores como umidade do ar, temperatura ambiente, entre outros. No mais, a estabilidade se mantém com $\pm 0,01$. A Imagem 2 nos mostra o comportamento do eletrodo calibrado com a STe ao medirmos o etanol dos postos de combustível; podemos observar que apenas 3 estouraram a zona de pH estipulada pelas normas nacional e internacional. Como o eletrodo já está calibrado com a STe, entende-se que o potencial de junção líquida já está minimizado ao máximo; portanto, podemos associar estes valores que ultrapassaram pH 8 como amostras possivelmente adulteradas.

	ste	etoH sem calib. STe	ETOH com calib. STe
	pH	pH	pH
	6,71	6,47	7,43
	6,75	6,5	7,47
	6,76	6,48	7,46
	6,75	6,46	7,46
	6,74	6,53	7,45
	6,75	6,5	7,46
	6,75	6,46	7,44
	6,75	6,48	7,45
	6,75	6,5	7,47
	6,76	6,52	7,45
	6,73	6,48	7,45
	6,74	6,51	7,46
	6,75	6,47	7,48
	6,75	6,48	7,47
	6,76	6,52	7,46
	6,74	6,49	7,44
	6,75	6,48	7,46
	6,76	6,5	7,46
	6,76	6,52	7,49
	6,75	6,5	7,44
média	6,75	6,5	7,46
Desvpad.	0,011965	0,020742786	0,014464112

Tabela 1: Tabela referente a diferença entre as leituras realizadas com a calibração proposta e calibração convencional.

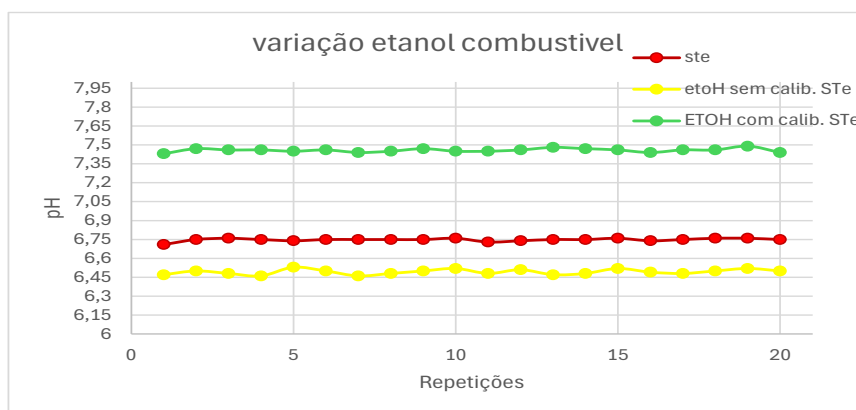


Imagem 4: variação entre as leituras realizadas com a calibração proposta e calibração convencional.

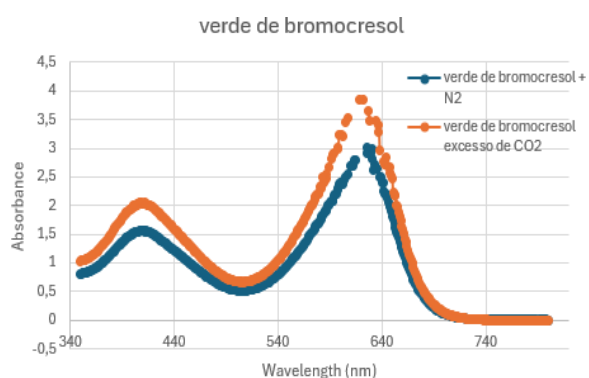
Ao analisarmos a Imagem 3 podemos verificar a estabilidade da STe, que se demonstra muito estável; as colunas 4, 9 e 10 apresentam uma variação maior que pode ser atribuída a fatores como umidade do ar, temperatura ambiente, entre outros. No mais, a estabilidade se mantém com $\pm 0,01$. A Imagem 2 nos mostra o comportamento do eletrodo calibrado com a STe ao medirmos o etanol dos postos de combustível; podemos observar que apenas 3 estouraram a zona de pH estipulada pelas normas nacional e internacional. Como o eletrodo já está calibrado com a STe, entende-se que o potencial de junção líquida já está minimizado ao máximo; portanto, podemos associar estes valores que ultrapassaram pH 8 como amostras possivelmente adulteradas.

Tabela 13. Valores do intervalo de viragem e pKa encontrados para o meio etanólico 93 % (m/m)

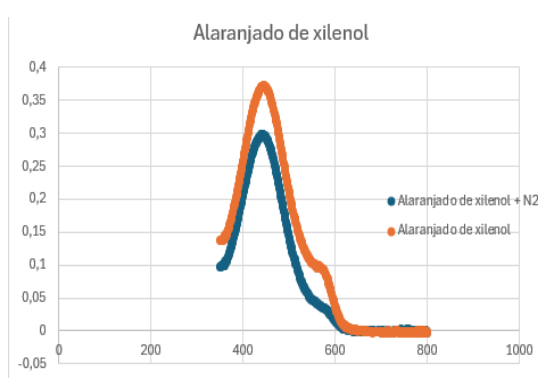
Indicador	Faixa Ácida	pKa	Faixa Básica	Equação
Vermelho de Metila	5,06	6,98	8,29	$A = 0,3099 * pH - 1,5701$
Verde de Bromocresol	6,00	6,92	7,45	$A = 0,5439 * pH - 3,1618$
Alaranjado de Xilenol	6,96	8,60	9,31	$A = 0,4262 * pH - 2,9701$
Azul de Bromofenol	5,14	5,81	7,22	$A = 0,4810 * pH - 2,4746$

Tabela 2: Tabela referente aos dados dos corantes (ATILIO, N.C et.al)^[2]

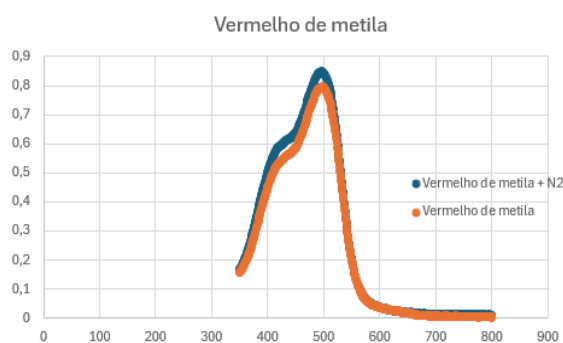
5.a)



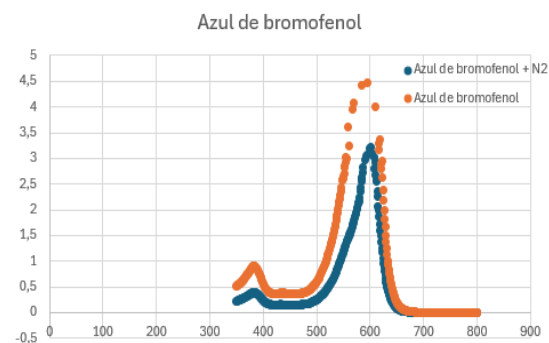
5.b)



5.c)



5.d)



Figuras A, B, C e D testes da influência de CO₂ sob a STe utilizando o UV-VIS.

Como podemos observar nos espectros o CO₂ acaba deixando a solução mais ácida oque pode acabar mascarando os resultados finais.



Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a solução tampão etanólica na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou um comportamento estável ao longo do período de avaliação, mantendo um valor médio de pH de aproximadamente 6,75, com baixa variabilidade entre as medições. A homogeneidade observada entre as diferentes frações e o reduzido desvio padrão indicam que o material preparado possui características adequadas para aplicação como candidato a material de referência em sistemas de medição potenciométricos destinados à determinação de pH em etanol combustível. A calibração do eletrodo utilizando esse meio permitiu a obtenção de medições consistentes em amostras comerciais de etanol combustível coletadas na região de São José do Rio Preto. Os resultados sugerem que o uso de um meio de calibração de natureza etanólica reduz inconsistências associadas à utilização de materiais de referência aquosos, que são comumente empregados em sistemas originalmente desenvolvidos para soluções com maior teor de água.

A avaliação da influência do CO_2 demonstrou que o aumento da concentração desse gás promove o deslocamento do equilíbrio ácido-base da solução, resultando na diminuição do pH. Esse comportamento evidencia a importância do controle das condições de preparação, manuseio e armazenamento, a fim de preservar a estabilidade química e metrológica do material.

De modo geral, os dados indicam que o sistema proposto apresenta potencial para utilização como candidato a material de referência para a calibração de sistemas destinados à medição de pH em etanol combustível. A disponibilidade de materiais dessa natureza pode contribuir para o aumento da confiabilidade das medições e para o fortalecimento da rastreabilidade metrológica no controle de qualidade desse combustível. Estudos adicionais, especialmente aqueles relacionados à caracterização completa e à avaliação interlaboratorial, poderão consolidar sua aplicação como material de referência certificado (MRC).

Agradecimentos

Agradeço a AUIN pelo fomento de bolsa para a realização do projeto juntamente a SPR pelo apoio a pesquisa e o Dr. Pof. Fernando L. Fertonani pela confiança e aprendizados ao longo do projeto .



Referências

- [1] ASTM D 6423 "Standard Test Method for Determination of pH of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol", American Society for Testing and material, 2008.
- [2] ATILIO, N.C., FERTONANI, F.L. and OLIVEIRA, E.C. *Molecules* 27, p. 8048, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27228048>.
- [3] BATES, G. R. *Determination of pH theory and practice*. 1ª ed. John Wiley & Sons. 1964.
- [4] BUCK, R.P. et al. *Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures*. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 11, p. 2169–2200, 2002.
- [5] COVINGTON, A.K.; BATES, R.G.; DURST, R.A. *Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH, and related terminology*. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 531–542, 1985.
- [6] INMETRO. *Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM)*, 3ª ed., 2012. Disponível em: www.inmetro.gov.br.
- [7] ISO 17034:2016 – *General requirements for the competence of reference material producers*. ISO/REMCO.
- [8] NBR10891 DE 11/2017 – *Etanol hidratado combustível – Determinação do pH – Método potenciométrico*.