

## A MEDIÇÃO DE pH EM ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL UTILIZANDO DIFERENTES ELETRODOS

*Paulo Paschoal Borges, Isabel Cristina Sertá Fraga, Vanderléa de Souza, Júlio Cesar Dias,  
Bianca Souza Rossini Marques e Thales de Paula Barbosa*

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro  
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci  
Divisão de Metrologia Química - Dquim  
Av. Nossa Senhora das Graças 50, Xerém, Duque de Caxias, RJ  
e-mail: ppborges@inmetro.gov.br

**Resumo:** O pH é um dos parâmetros do álcool etílico anidro combustível (AEAC) que é especificado em Normas internacionais, entre elas a ASTM, sendo de primordial importância em função das características corrosivas que esse combustível pode apresentar para os motores automotivos. Considerando a dificuldade em se medir o valor de pH em matrizes não aquosas, a necessidade de resultados de medições rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI) e com confiabilidade metrológica, que são barreiras que podem ser superadas através do uso de materiais de referência certificados (MRC), o Inmetro iniciou os estudos para o desenvolvimento e produção de MRC para AEAC. Este trabalho visa apresentar os estudos de medição de pH com o uso de diferentes eletrodos e variação da temperatura. O tempo de medição utilizado foi de 30 s com a condição de agitação da amostra antes da medição. Pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores de pH apresentados pelos eletrodos utilizados, bem como o efeito da mudança da temperatura e da interação temperatura *versus* eletrodo, para um nível de confiança de 95%. É importante ressaltar que esses resultados fazem parte de uma das etapas necessárias ao desenvolvimento do MRC de AEAC.

**Palavras-chave:** medição de pH, álcool etílico anidro combustível, material de referência certificado.

### 1. INTRODUÇÃO

Em novembro de 1975, o governo brasileiro criou o programa nacional do álcool – PROÁLCOOL, que tinha como objetivo a produção de álcool combustível para minimizar o efeito na balança de pagamentos entre importação e exportação e diminuir a vulnerabilidade energética do País.

O resultado inicial do PROÁLCOOL foi a produção de etanol anidro usado como componente da gasolina. Posteriormente, ele passou também a ser usado na forma

hidratada como único combustível de motores a explosão, abrindo assim o espaço para uma nova matriz energética proveniente de uma fonte renovável.

Embora o uso do álcool tenha tido como meta inicial a solução de um problema econômico, indiretamente algumas vantagens ambientais resultaram do uso do produto, podendo ser citada como principal vantagem a eliminação do uso de aditivos à base de chumbo, já que o etanol é um combustível com alto poder de compressão. Comparado à gasolina, o uso do etanol reduz as emissões de SO<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos e por ser um combustível proveniente de fonte renovável e considerando-se o processo global de plantio, produção e uso que resulta em ciclo fechado para o elemento carbono, seu uso não contribui efetivamente para aumento do estoque de carbono atmosférico [1-5].

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), responsável pela fiscalização da qualidade dos biocombustíveis regula através de especificações os limites para vários parâmetros destacando-se entre eles a medição de pH, que é um dos requisitos contemplados na especificação americana do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e que é regulada pela ANP para o álcool hidratado, segundo a Norma da ABNT 10891 (2006) Álcool etílico hidratado - Determinação do pH, enquanto que para o álcool anidro é utilizada a Norma ASTM D 6423-99 (2004) - “Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol and Fuel Ethanol” [8-10]. Este parâmetro é importante devido às características corrosivas que esse combustível pode causar para os motores automotivos. Tendo em vista a dificuldade em se medir o valor de pH em matrizes não aquosas, a necessidade de resultados de medições rastreáveis ao SI e com confiabilidade metrológica, a Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro iniciou os estudos para o desenvolvimento e produção de MRC para AEAC.

Atualmente, a produção de MR para AEAC é uma necessidade mundial, principalmente no que diz respeito à

uniformidade das medições, visando ainda ao aumento das exportações de álcool etílico e à diminuição de barreiras técnicas, as quais são impostas pelas diferentes especificações de cada País. O crescente uso do etanol no panorama brasileiro e mundial seja como combustível automotivo ou matéria-prima para indústrias, justifica um rígido controle da qualidade do álcool vendido tanto no atacado como no varejo, porque a produção de álcool no Brasil, que é da ordem de 15 bilhões de litros por safra é feita por inúmeras destilarias de álcool espalhadas no país, fato que dificulta a padronização do produto final [4]. Dessa forma, o desenvolvimento de material de referência (MR) de álcool combustível torna-se primordial. O objetivo deste trabalho é apresentar os estudos de medição de pH resultantes de diferentes eletrodos e com variação da temperatura e a condição de agitação da amostra antes da medição de pH.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados nas medições de pH: banho termostático (Marconi), medidor de pH (Metrohm) acoplado a diferentes eletrodos (Orion *Sure-flow* e Mettler Toledo (com solução interna de KCl 3 mol.L<sup>-1</sup>); Digimed e Metrohm (solução interna de LiCl saturada em etanol)), MRC pH 4,005 e pH 6,865 (Radiometer).

Primeiramente, foram selecionadas amostras representativas de AEAC proveniente de um produtor nacional, que foram envasadas e identificadas para iniciar o estudo de homogeneidade. Em seguida fez-se um estudo preliminar de medição de pH adequando os procedimentos descritos nas Normas ABNT e ASTM, pois não há Normas no Brasil para medição de pH em AEAC, até o momento.

O tempo de medição utilizado foi de 30 s com a condição de agitação da amostra antes da medição de pH. Aplicando-se a técnica de planejamento de experimentos através de dois planejamentos fatoriais a dois níveis, realizou-se um estudo de medição de pH do AEAC nas temperaturas de 20 e 25 °C com quatro tipos diferentes de eletrodos de pH. A verificação intermediária do medidor de pH deve ser feita toda vez que o mesmo for utilizado ou o eletrodo for trocado para garantir a correta medição de pH.

O estudo da homogeneidade [6-7] da amostra foi realizado por ser um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado e que pode ser demonstrado através da homogeneidade dos grupos de medições em dias diferentes.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudos de Homogeneidade

As medições de pH para o estudo de homogeneidade foram realizadas sob constante agitação e na temperatura de 22 °C, sendo feitas 7 medições em 3 dias diferentes. Os resultados das 21 leituras das medições de pH obtidos para esse estudo estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Medições de pH para o estudo de homogeneidade

Data	Repetição das medições de pH						
	14/09	5,150	4,566	4,528	4,877	4,130	4,42
15/09	4,572	4,192	4,587	5,607	5,436	4,526	4,155
19/09	4,990	4,604	4,677	4,261	5,266	3,920	4,899

Utilizando-se os resultados da Tabela 1 para a verificação da homogeneidade da amostra de AEAC, foi efetuado o teste estatístico de análise de variância (ANOVA), cujos resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Análise de variância para verificação da homogeneidade

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F <sub>calculado</sub>	Valor de P	F <sub>tabelado</sub>
Entre grupos	6	1,178779	0,196463	1,010	0,45719	2,848
Dentro dos grupos	14	2,722914	0,194494			
Total	20	3,901693				

Verifica-se, pela Tabela 2, que, o  $F_{calculado}$  equivalente a 1,010 é menor que o  $F_{tabelado}$  igual a 2,848, sendo a amostra, portanto, considerada homogênea.

### 3.2 Estudos Preliminares

Realizou-se um estudo para escolher as melhores condições para se medir o pH do álcool combustível anidro, levando-se em consideração as determinações tanto da Norma ASTM D 6423-99/2004 quanto da ABNT NBR 10891/1990, com o uso de quatro diferentes eletrodos, denominados A, B, C e D. O estudo baseou-se no tempo de medição e na variável agitação. Pode-se observar pelas Tabelas 3 e 4 que nos experimentos realizados sem agitação, os desvios padrão são maiores que os obtidos dos experimentos realizados com agitação, exceto no caso do eletrodo D.

Tabela 3. Resultados de medição de pH a 30s

Eletrodo	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
A	5,182	0,243	5,486	0,652
B	3,743	0,002	4,015	0,515
C	3,166	0,022	3,840	1,156
D	4,734	0,038	4,643	0,248

Tabela 4. Resultados de medição de pH a 120s

Eletrodo	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
A	5,230	0,185	5,638	0,612
B	3,900	0,001	4,097	0,443
C	3,158	0,040	3,883	1,351
D	4,490	0,112	4,378	0,067

Tomando-se por base os resultados desse estudo, conforme mostrados nas Tabelas 3 e 4, foram calculados os coeficientes de variação do pH para cada grupo de variável estudada, cujos valores estão indicados na Figura 1. Observa-se, de acordo, com a Figura 1 que os maiores coeficientes de variação ocorreram nos experimentos sem agitação para a maioria dos eletrodos utilizados, alcançando acima de 30% de variação no valor de pH, com exceção do eletrodo D, cuja menor variação foi obtida sem agitação e no tempo de 120 s, no entanto, com esse mesmo eletrodo, obteve-se uma variação de somente 0,8% no experimento a 30 s e com agitação. Verifica-se que o eletrodo C apresentou os maiores coeficientes de variação nos experimentos realizados sem agitação.

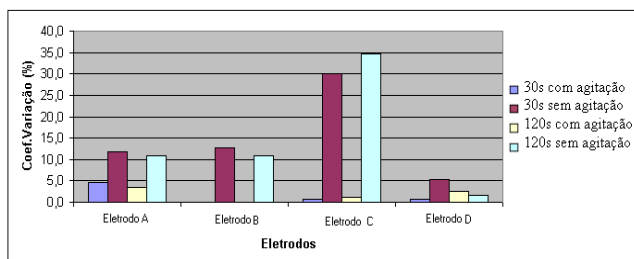


Figura 1. Coeficiente de variação para a medição de pH em função do tempo e da agitação para os eletrodos estudados

As melhores condições para as medições de pH em álcool combustível anidro escolhidas para o desenvolvimento desse trabalho, de acordo com os estudos preliminares mencionados acima, foram o tempo de 30s e medição executada com agitação da amostra, pois nessas condições obtém-se, em geral, um menor coeficiente de variação de pH na amostra medida. Embora os eletrodos A e B tenham apresentado coeficientes de variação um pouco menor no experimento realizado a 120 s, optou-se pelo menor tempo de exposição da membrana do eletrodo de vidro na solução alcoólica para evitar a rápida deterioração do eletrodo.

### 3.3 Planejamento de Experimentos

Definidas as melhores condições de tempo e agitação para a medição de pH, fez-se um estudo de planejamento de experimentos para selecionar o tipo de eletrodo que apresentasse o melhor resultado para a medição de pH em amostras de álcool combustível anidro, bem como a melhor temperatura para o ensaio. Baseando-se nas Normas ASTM e ABNT foram escolhidas duas temperaturas para a realização do experimento, 20 e 25 °C.

Através de planejamentos de experimentos, tendo-se escolhidos 2 eletrodos de cada vez, foram realizados os experimentos em ordem aleatória e com duplicata em dias diferentes. A Tabela 5 mostra a média dos resultados das medições realizadas com os eletrodos A e B, segundo o planejamento fatorial  $2^2$ , na qual pode ser verificado que o eletrodo A apresentou resultados superiores. A Tabela 6 mostra a média dos resultados das medições realizadas com os eletrodos C e D, segundo o planejamento fatorial  $2^2$ . Pode-se observar através das Tabelas 5 e 6 que dos eletrodos estudados o que apresentou o menor valor de pH foi o eletrodo D.

Tabela 5. Resultados do planejamento fatorial  $2^2$  para estudar o efeito da temperatura e dos eletrodos A e B no valor de pH

Ensaio	Temperatura (°C)	Eletrodo	pH		Média
1	20	A	5,169	5,432	5,301
2	25	A	4,950	5,308	5,129
3	20	B	4,050	4,998	4,524
4	25	B	4,000	4,830	4,415

Tabela 6. Resultados do planejamento fatorial  $2^2$  para estudar o efeito da temperatura e dos eletrodos C e D no valor de pH

Ensaio	Temperatura (°C)	Eletrodo	pH		Média
5	20	C	3,437	5,023	4,230
6	25	C	4,938	5,224	5,081
7	20	D	3,238	3,257	3,248
8	25	D	3,491	5,334	4,413

### 3.4 Medições de pH: Eletrodo A versus Eletrodo B

Os resultados do planejamento fatorial com os eletrodos A e B estão mostrados na Tabela 7. Verifica-se que a maior variação ocorreu quando se utilizou o eletrodo B.

Tabela 7. Planejamento fatorial  $2^2$  com os eletrodos A e B

Temperatura (°C)	Eletrodo	pH		Média	Desvio Padrão	Variância
20	A	5,169	5,432	5,300	0,1856	0,03445
25	A	4,950	5,308	5,129	0,2527	0,0639
20	B	4,050	4,998	4,524	0,6699	0,4488
25	B	4,000	4,830	4,415	0,5872	0,3448

Na Figura 2, observa-se a variação do valor de pH do álcool anidro em função da variação da temperatura e dos eletrodos utilizados nos experimentos. Nota-se que, com o eletrodo A, ao mudar a temperatura de 20 °C para 25 °C, o valor do pH diminui 0,109 unidades; com o eletrodo B, ao mudar a temperatura de 20 °C para 25 °C, o valor do pH diminui 0,172 unidades. Quando troca-se o eletrodo A pelo eletrodo B a 20 °C, o valor do pH diminui 0,777 unidades, enquanto ao trocá-los na temperatura de 25 °C, o valor de pH diminui 0,714 unidades.

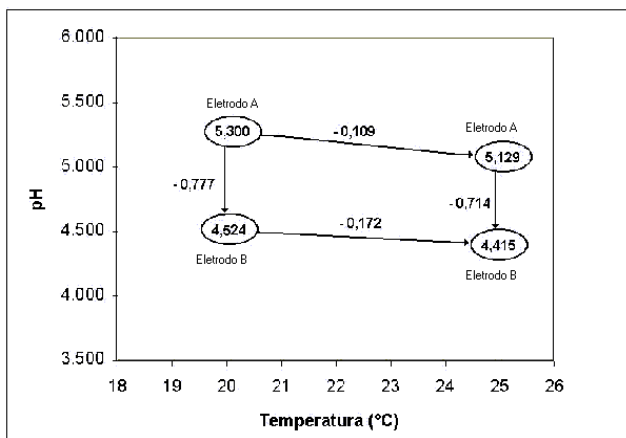


Figura 2. Interpretação dos resultados em função da temperatura e dos eletrodos A e B (os valores dos vértices do quadrilátero são os valores médios de pH)

A Tabela 8 mostra os efeitos que cada variável apresentou sobre o valor de pH medido e o erro padrão do efeito. Pode-se observar que com relação ao efeito da variação de temperatura sobre os eletrodos e ao efeito da interação entre a temperatura e os eletrodos que os resultados apresentados são inferiores ao valor do erro padrão do efeito, sugerindo que embora não haja uma variação significativa no valor de pH, o mesmo varia -0,14 unidades de pH em relação à temperatura. Quando se muda a temperatura de 20 para 25 °C, no entanto, o erro desta medição é mais elevado (0,33 unidade de pH), sugerindo a dificuldade encontrada para se medir corretamente o pH em matriz alcoólica, conforme detectado por Kuselman & Shenhar [13]. O mesmo fenômeno acontece na interação temperatura *versus* eletrodo.

Tabela 8. Efeitos do planejamento fatorial para os eletrodos A e B

	Estimativa ± Erro padrão
<b>Media Global</b>	4,842 ± 0,17
<b>Efeitos principais:</b>	
Temperatura	-0,14 ± 0,33
Eletrodo	-0,75 ± 0,33
<b>Efeitos de interação:</b>	
Temperatura <i>versus</i> Eletrodo	0,03 ± 0,33

Com o erro padrão, podem-se obter intervalos de confiança para os valores dos efeitos, usando-se a distribuição de Student [14-15]. Desta forma, somente se considera significativo, com 95% de confiança, um efeito cujo valor absoluto for superior a  $t_4 \times s(\text{efeito})$  [11-12], para este caso  $2,776 \times 0,33 = 0,9$  unidade de pH. Aplicando-se este critério aos valores da Tabela 8, verifica-se que todos os efeitos são não significativos. Portanto, com 95% de confiança, pode-se afirmar que tanto a mudança de temperatura, quanto a troca dos eletrodos não provocam efeitos significativos no valor do pH.

### 3.5 Medições de pH: eletrodo C *versus* eletrodo D

Os resultados do planejamento fatorial  $2^2$  entre os eletrodos C e D estão mostrados na Tabela 9 onde pode ser verificado que a maior variação ocorre a temperatura de 20 °C e que o eletrodo C apresenta menor desvio padrão e variância em relação ao eletrodo D a temperatura de 25 °C.

Tabela 9. Planejamento fatorial  $2^2$  para estudar o efeito da temperatura e dos eletrodos C e D

Temperatura (°C)	Eletrodo	pH	Média	Desvio padrão	Variância	
20	C	3,437	5,023	4,230	1,12112	1,25691
25	C	3,238	3,257	3,248	0,01344	0,00018
20	D	3,491	5,334	4,413	1,30320	1,69833
25	D	4,939	5,224	5,081	0,20153	0,04061

Na Figura 3, pode ser observada a variação do valor de pH do álcool anidro em função da variação da temperatura e dos eletrodos utilizados no experimento. Nota-se que ocorreu maior variação do valor de pH quando o eletrodo C é trocado pelo eletrodo D na temperatura de 25 °C. Por outro lado, quando os eletrodos foram trocados a temperatura de 20 °C, ocorreu a menor variação. O eletrodo D apresentou menor variação no valor de pH em função da temperatura do que o eletrodo C.

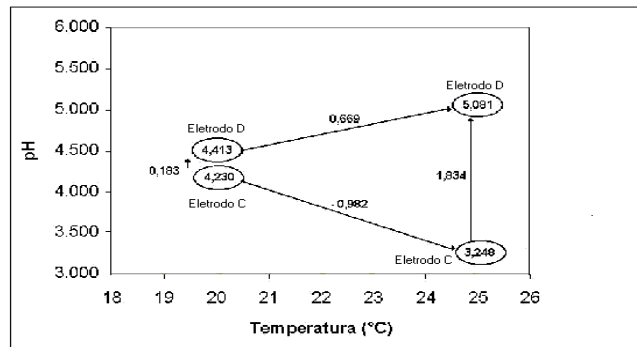


Figura 3. Interpretação dos resultados em função da temperatura e dos eletrodos C e D (os valores dos vértices do quadrilátero são os valores médios de pH)

Ainda na Figura 3 pode-se verificar a variação do valor de pH do álcool anidro em função da variação da temperatura e dos eletrodos utilizados no experimento. Nota-se que o valor de pH aumenta 0,183 unidades de pH quando se troca o eletrodo C pelo eletrodo D na temperatura de 20 °C, e aumenta 1,834 unidades de pH a 25 °C. O efeito observado com a mudança de temperatura de 20 °C para 25 °C, utilizando o eletrodo C, é que o valor do pH diminui 0,982 unidades, enquanto que utilizando o eletrodo D para a mesma mudança de temperatura, o valor do pH aumenta 0,669 unidades. A Tabela 10 mostra os efeitos principais de interação e o erro padrão do efeito obtido quando se utilizou os eletrodos C e D.

Tabela 10. Efeitos do planejamento fatorial para os eletrodos C e D

	Estimativa ± Erro padrão
<b>Media Global</b>	4,243 ± 0,31
<b>Efeitos principais:</b>	<b>Estimativa ± Erro padrão</b>
Temperatura	-0,16 ± 0,61
Eletrodo	-1,01 ± 0,61
<b>Efeitos de interação:</b>	
Temperatura <i>versus</i> Eletrodo	-0,83 ± 0,61

Com 95% de confiança considera-se significativo, em relação à Tabela 10, apenas um efeito cujo valor absoluto é superior a  $t_4 \times s(\text{efeito}) = 2,776 \times 0,61 = 1,7$  unidades de pH [11–12]. Aplicando-se este critério aos valores da Tabela 10, verifica-se que nenhum dos efeitos é significativo, podendo-se afirmar então que, com 95% de confiança, tanto a mudança de temperatura quanto a troca dos eletrodos não provocam efeitos significativos no valor de pH.

#### 4. CONCLUSÕES

Com os estudos preliminares de medição de pH em álcool combustível anidro utilizando-se quatro tipos diferentes de eletrodos, pôde-se definir as melhores condições para o experimento como sendo o tempo de medição de 30 s e agitação da solução, já que nessas condições foram obtidos os menores coeficientes de variação do valor de pH na amostra. Em relação aos eletrodos empregados neste estudo nas condições definidas e nas temperaturas estudadas, não foi observada nenhuma diferença significativa entre os valores de pH apresentados, mostrando-se adequados para medição de pH do álcool combustível. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que todos os eletrodos estudados nas temperaturas de 20 e 25 °C, com tempo de medição de 30 s e com agitação da amostra, mostraram-se adequados para a medição de pH do álcool combustível, não havendo diferença significativa entre os valores de pH apresentados. Vale ressaltar que, nesse estudo, as medições de pH em matriz alcoólica não têm relação com o valor de pH obtido numa matriz aquosa, já que há falta de pesquisas científicas nesse campo de conhecimento. Este estudo vem contribuir para um melhor entendimento das medições de pH em matriz alcoólica, fornecendo confiabilidade às medições, as quais serão necessárias para o efetivo desenvolvimento de MRC para AEAC.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FINEP e Inmetro pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] L.R. Lima, A.A. Marcondes, “Álcool Carburante uma Estratégia Brasileira”, Curitiba, UFPR, 2002.
- [2] <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/natural/index.html&conteúdo=/natural/clima.html>, acessado em outubro de 2006.
- [3] C. Baird, “Química Ambiental”, trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera, 2ª. edição, Porto Alegre, Bookman, 2002.
- [4] <http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>, acessado em outubro de 2006.
- [5] [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000100014](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100014), acessado em outubro de 2006.
- [6] “Reference materials – General and statistical principles for certification”, ISO GUIDE 35, 2006.
- [7] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.
- [8] American Society for Testing and Materials Standards ASTM Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol and Fuel Ethanol, D 6423-99, 2004.
- [9] Álcool etílico hidratado - Determinação do pH, ABNT NBR 10891, 1990.
- [10] I. C. S. Fraga, M. A. Getrouw, “A Importância das Medições de pH em Soluções Aquosas”, Apostila de Curso, São Paulo, Enqualab 2002.
- [11] NETO, B.B., BRUNS, R.E., SCARMINO, “Como fazer Experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, 2ª. edição, Campinas, UNICAMP, 2003.
- [12] R. Bruns, “Planejamento e Otimização de Experimento”, Apostila de Curso, Inmetro, 2005.
- [13] I. Kuselman, A. Shenhar, “Uncertainty in Chemical Analysis and Validation of the Analytical Method: Acid Value Determination in Oils”, Accreditation and Quality Assurance. v.2, pp.180-185, 1997.
- [14] J. C. V. Oliveira, P. R. G. Couto, “Estimativa de Incerteza na Análise Química”, Convênio Inmetro/UF RJ, Escola de Química, Maio 2001.
- [15] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª. edição Brasileira em Língua Portuguesa, Rio de Janeiro, ABNT/Inmetro, 2003.