



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**



**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JORGE SANTOS DE ALMEIDA**

**Determinação Espectrofotométrica Indireta de Sulfato em Álcool  
Etílico Combustível Empregando Dibromosulfonazo III**

**Salvador, Bahia – Brasil**

**Dezembro de 2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Determinação Espectrofotométrica Indireta de Sulfato em Álcool  
Etílico Combustível Empregando Dibromosulfonazo III**

**JORGE SANTOS DE ALMEIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

**Salvador, Bahia – Brasil**

**Dezembro de 2012**

Almeida, Jorge Santos De;

Determinação Espectrofotométrica Indireta de Sulfato em Álcool Etílico  
Combustível Empregando Dibromosulfonazo III/Almeida, 2011.

Dissertação – (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia,  
2012.

Palavras chave: Sulfato, Álcool Etílico Combustível, Dibromosulfonazo III.

Catálogo

*De forma imensurável agradeço primeiramente a Deus pela realização deste trabalho. A Ele rendo graças e dedico o resultado desta dissertação.*

## AGRADECIMENTOS

Mais uma vez a Deus, por tudo!

Aos meus pais, Sr. João Almeida e Sra. Janete Elza, meus irmãos e demais familiares pela compreensão nos momentos de ausência familiar;

À toda a minha família;

Ao professor Leonardo Sena Gomes Teixeira pela grande amizade e excelente orientação no presente trabalho;

Ao professor Alaílson Falcão Dantas pelas oportunidades de esclarecimento de diversas questões neste trabalho;

Ao professor Mauro Korn por me promover o interesse pela Química Analítica e pela oportunidade e confiança fornecida com a iniciação científica;

Aos meus amigos Gabriel, Geovani, Zé Tiago, Cláudio, Geraldo e Neto por tudo;

Ao momentâneo e eterno amigo Mauro Guida (*in memoriam*) pelos momentos de discussão e ensinamentos na busca por paciência;

A todos os integrantes do grupo de Investigação, Desenvolvimento e Inovação Analíticas (IDEIA);

Aos alunos do GRPQQ pela amizade e auxílio;

A todos os professores do Curso de Licenciatura em Química da UNEB e do Instituto de Química da UFBA, pela grande contribuição na minha formação;

A todos os funcionários do Instituto de Química da UFBA;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudo;

Ao Programa de Pós – Graduação em Química da UFBA pela oportunidade;

A todos os meus amigos que torceram e torcem pelo meu sucesso e ainda àqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho;

Muito Obrigado.

“A vida de um individuo só faz sentido se ajuda a tornar a das demais criaturas mais nobre e mais bela... Viver é como andar de bicicletas, para manter o equilíbrio é preciso continuar se movimentando.”

Albert Einstein (1879 – 1955)

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xi
<b>Capítulo 1</b> .....	12
1.0 Apresentação .....	13
1.1 O álcool etílico combustível.....	14
1.2 Qualidade do álcool etílico combustível.....	18
1.3 Presença de sulfato no álcool etílico combustível.....	22
1.4 Métodos analíticos para determinação de sulfato em álcool etílico combustível.....	23
<b>Capítulo 2 - Determinação Espectrofotométrica Indireta de Sulfato em Álcool Etílico Combustível empregando Dibromosulfonazo III.....</b>	<b>35</b>
2.1 Introdução .....	36
2.2 Princípio do Método .....	37
<b>3.0 Experimental</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1 Reagentes e soluções</b> .....	<b>41</b>
3.2 Equipamentos .....	42
3.3 Procedimento para determinação espectrofotométrica empregando DBSA-Ba <sup>2+</sup> .....	43
3.4 Procedimento de validação do método proposto empregando cromatografia de íons.....	44
<b>4.0 Resultados e Discussão</b> .....	<b>44</b>
4.1 Testes iniciais para avaliação da reação entre o Dibromosulfonazo (III) - DBSA(III) <sub>(aq)</sub> e o íon Ba <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> .....	44

4.2 Efeito do pH sobre o complexo Ba <sup>2+</sup> -DBSA(III) .....	46
4.3 Avaliação da presença de íons Ba <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> para a formação do complexo Ba <sup>2+</sup> -DBSA(III) .....	47
4.4 Avaliação da presença de agentes tensoativos .....	49
4.5 Avaliação de interferentes .....	51
<b>5.0 Características analíticas do método e aplicação .....</b>	<b>52</b>
<b>6.0 Conclusão .....</b>	<b>56</b>
<b>7.0 Perspectivas futuras .....</b>	<b>57</b>
<b>8.0 Referências .....</b>	<b>58</b>

## RESUMO

Dentre os combustíveis alternativos aos derivados de petróleo, o álcool etílico combustível (AEC) tem se destacado no Brasil e, atualmente, vem sendo utilizado em misturas com a gasolina automotiva ou em automóveis bicombustíveis. No presente trabalho, propõe-se um método espectrofotométrico para determinação indireta de sulfato em amostras de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) explorando a capacidade de complexação entre o reagente Dibromosulfonazo (III) – DBSA III e o íon bário em pH 2,5. O princípio químico da determinação baseia-se na redução dos sinais de absorvância em 649 nm do complexo DBSA(III)-Ba<sup>2+</sup>, desfeito na presença de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. O procedimento proposto apresentou boa repetibilidade numa faixa dinâmica linear de 0,45 à 6,5 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, LD (3s/S) de 0,14 mg L<sup>-1</sup> e RSD < 5,0%. Ensaio de adição e recuperação foram realizados e os resultados variaram entre 91 e 112%. O procedimento foi aplicado na determinação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em amostras de AEHC sem a necessidade de tratamento prévio na matriz e os resultados foram comparados com um método de referência empregando cromatografia de íons. Com a aplicação de teste *t* pareado, verificou-se que os valores encontrados não apresentaram diferença significativa para um nível de 95% de confiança.

**Palavras chave:** Sulfato, Álcool Etílico Combustível, Dibromosulfonazo III.

## ABSTRACT

The ethanol is an alternative fuel to gasoline and has employed in Brazil as fuel in a hydrated form or an additive in gasoline. The present work proposes an indirect spectrophotometric method for the determination of sulfate in hydrated ethanol fuel samples exploring the ability of complexation between the reagent Dibromosulfonazo (III) - DBSA III and barium ion at pH 2.5. The chemical principle of the determination was based on the reduction of absorbance signal at 649 nm of DBSA (III)-Ba<sup>2+</sup> complex, consumed in the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The proposed procedure showed good repeatability with a linear dynamic range of 0.42 to 6.43 mg L<sup>-1</sup> of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, LOD (3s/S) of 0.14 mg L<sup>-1</sup> and RSD < 5.0%. The recovery tests were performed and the results were between 91% and 112%. The procedure was applied to the determination of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in ethanol fuel samples without a pretreatment step and the results were compared with a reference method using ion chromatography. The results obtained by proposed method were compared with reference method employing paired t-test, and it was found that the values obtained showed no significant difference for a confidence level of 95%.

**Keywords:** *Sulfate, Fuel ethanol, Dibromosulfonazo III.*

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Esquema de tratamento ácido do sal  $\text{PDA}_2(\text{SO})_4$ ..... 29
- FIGURA 2** - Reação entre o íon sulfato e o complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA (III)..... 38
- FIGURA 3** – Espectros de absorção: (a) do reagente DBSA III e (b) do complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA III em pH 2,5..... 46
- FIGURA 4** – Avaliação da concentração de íons  $\text{Ba}^{2+}$  em solução. Condições: 0,09451 mmol L<sup>-1</sup> de DBSA (III) tamponado em pH 2,5 em sistema ácido cítrico/citrato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup>;  $\lambda = 649$  nm..... 48
- FIGURA 5** – Avaliação da presença de agentes tensoativos sobre a adição de sulfato no complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA (III)<sub>(aq)</sub>. Condições: [DBSA(III)] = 0,09451 mmol L<sup>-1</sup>; [Ba<sup>2+</sup>] = 0,066 mmol L<sup>-1</sup>; 50 % de teor alcoólico, submetido à condição de tamponamento ácido cítrico / citrato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup> previamente ajustado em 2,5..... 50
- FIGURA 6** – Curva analítica para diferentes concentrações de sulfato..... 54

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - Especificações para comercialização do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC) preconizadas pela ANP.....	19
<b>TABELA 2</b> - Ensaio realizados para avaliação da qualidade do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC).....	21
<b>TABELA 3</b> – Métodos espectrofotométricos para a determinação indireta de sulfato em diferentes matrizes.....	27
<b>TABELA 4</b> – Métodos alternativos para a determinação de sulfato em diferentes matrizes.....	31
<b>TABELA 5</b> – Parâmetros analíticos de resposta à adição de agentes tensoativos.....	51
<b>TABELA 6</b> - Limite de tolerância de íons para determinação espectrofotométrica indireta de sulfato com DBSA III na presença de EDTA.....	52
<b>TABELA 7</b> – Determinação de sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em álcool etílico hidratado combustível por meio de testes de adição e recuperação de $2,58 \text{ mg L}^{-1}$ do analito aplicando-se o métodos proposto comparativo ( $n=3$ ).....	55

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis;
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool;
MTBE	Éter metil-terc-butílico;
AEC	Álcool etílico combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível;
AEAC	Álcool etílico anidro combustível;
MAPA	Ministério Estadual da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Normas Brasileiras Regulamentadoras
ASTM	Do inglês: <i>American Society for Testing and Materials</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama
DBSA (III)	Dibromosulfonazo III
Dibromosulfonazo III	Ácido 3,6-di(p-bromo-o-sulfofenilazo)-4,5 dihidroxi-2,7 naftaleno dissulfônico
Thorin	Ácido I-(o-arsenofenilazo)-2-naftol-3,6 dissulfônico
sulphonazo III	Ácido (4,5-dihidroxi-3,6-di(o-sulfofenilazo)-2,7 naftaleno dissulfônico)
Dimetilsulphonazo III	Ácido 4,5-dihidroxi - 3,6-di(p-metil -o-sulfofenilazo)-2,7 naftaleno dissulfônico)
LOD	do inglês: <i>Limit of Detection</i> . Limite de Detecção
Std	do inglês: <i>absolute standard deviation</i> . desvio padrão absoluto

# *Capítulo 1*

---

## *Introdução*

---

# Capítulo 1

## 1.0 Apresentação

Frente aos avanços na produção de novos produtos e às crescentes preocupações com os a qualidade destes para as populações, houve um aumento da necessidade do controle de qualidade, nos mais diversos setores, para atender aos anseios de uma população cada vez mais exigente. Como consequência a este crescimento, tem-se observado um aumento significativo na demanda por métodos analíticos rápidos e que forneçam resultados cada vez mais confiáveis. Os combustíveis se enquadram então numa categoria de amostras de extrema necessidade aos avanços social e econômico das populações e exigem cada vez mais atenção dos órgãos fiscalizadores da qualidade deste produto. No que tange os critérios de produção e comercialização de álcool etílico combustível (AEC), a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível (ANP), agência que fiscaliza e regulamenta os padrões de qualidade dos combustíveis no Brasil, estabelece o teor máximo de sulfato nesta matriz como sendo  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  (ANP, 2011).

Na primeira parte deste trabalho faz-se uma abordagem sobre o AEC e os métodos de determinação de sulfato em variadas amostras. No entanto, poucos são os procedimentos encontrados para determinação de sulfato em amostras de etanol combustível. Com o intuito de apresentar um método espectrofotométrico alternativo para determinação de sulfato em amostras de AEC, neste trabalho propõe-se o estudo de um procedimento espectrofotométrico rápido, prático e de baixo custo

para determinação de sulfato em amostras de AEC. Dessa forma, nos capítulos subsequentes à introdução é apresentada a parte experimental, bem como, os resultados e discussão dos mesmos.

## **1.1 O álcool etílico combustível**

A demanda global por energia continua a crescer devido à rápida expansão da população humana e aumento da prosperidade industrial nos países emergentes. Esta demanda ainda pode ser respondida pelo fornecimento do estoque mundial dos combustíveis derivados de origens fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. No entanto, a utilização de combustíveis fósseis aumentou o nível de gases de efeito estufa na atmosfera da Terra nos últimos anos, trazendo consequências severas para a população (BALLESTEROS *et al.*, 2006). Este fato, juntamente com o inevitável esgotamento da oferta de energia derivada de petróleo no mundo, e conseqüentemente o instável mercado internacional do petróleo, renovaram o interesse da sociedade na busca de combustíveis alternativos aos derivados de petróleo. Neste caso, o etanol tem sido considerado como uma alternativa adequada aos combustíveis derivados de petróleo, quer como combustível único nos automóveis com motores movidos exclusivamente com este combustível, ou como um aditivo em misturas de combustíveis sem exigência de modificação do motor quando misturado em até 30% (v v<sup>-1</sup>) (TALEBNIA & KARAKASHEV & ANGELIDAKI, 2010).

Atualmente, o bioetanol é o biocombustível mais usado nacional e internacionalmente e sua produção global mostrou uma tendência de crescimento ao

longo dos últimos 25 anos, com um forte aumento a partir do ano 2000. A capacidade de produção mundial do bioetanol em 2005 e 2006 era de cerca de 45 e 49 bilhões de litros por ano, respectivamente, com previsão de produção total em 2015 de 115 bilhões de litros, sendo o açúcar e amido as matérias-primas mais comumente utilizadas para produção (LICHT, 2006). No entanto, uma rota alternativa de produção, que utiliza matérias-primas lignocelulósicas, tem sido estudada e se apresentado como opção viável sócio-economicamente para a produção deste biocombustível. Adicionalmente, a crescente demanda para a alimentação humana, justifica o aumento nas pesquisas com o uso de matérias-primas lignocelulósicas, que faz uso principalmente da biomassa residual do processo de moagem da cana-de-açúcar, para aplicação na produção de bioetanol (TAHERZADEH & KARIMI, 2007).

Convém ressaltar que nos procedimentos de produção de etanol, tanto por processo fermentativo de carboidratos quanto por processos de hidrólise de matérias lignocelulósicas por rotas ácidas ou alcalinas, há uma extrema necessidade do controle do pH do meio reacional. Este controle é seguido geralmente pela adição de ácido sulfúrico concentrado ou diluído, sem preocupações momentâneas com as consequências futuras que serão geradas pela ação dos íons sulfato livres no combustível (GALBE & ZACCHI, 2002). No Brasil, a qualidade dos combustíveis é estabelecida por Lei e reforçada por especificações técnicas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) (ANP, 2011). A ANP exige a execução de uma série de ensaios para verificação de um grupo de parâmetros físico-químicos que permitem caracterizar a adequação do álcool etílico

combustível (AEC) comercializado no país, por distribuidores e revendedores, para o uso a que são destinados.

O álcool etílico combustível passou a ser ponto de destaque na economia brasileira por volta dos anos 70, quando houve a primeira crise do petróleo em 1973, e o governo brasileiro passou a buscar formas alternativas para reduzir a dependência do país ao combustível fóssil e amenizar os efeitos da crise na economia brasileira. Com o aumento da inflação, causada pelo preço elevado do petróleo, o Brasil, que importava 80 % da sua necessidade, viu-se obrigado a buscar formas alternativas de combustível renováveis. Dentre os vários programas propostos, o que obteve maior êxito foi o Programa Nacional do Álcool – Proálcool, lançado em 1975, que visava a produção de álcool anidro de cana-de-açúcar, em destilarias anexas às usinas, para ser adicionado à gasolina. Com a segunda crise do petróleo em 1979, o programa foi ampliado, visando nessa fase a produção de álcool como combustível substituto à gasolina, sendo aqui priorizada a produção de álcool hidratado, produzido em destilarias autônomas e anexas às usinas (MICHELLON & ARACELLY & SANTOS, 2008).

O etanol combustível era para ser utilizado inicialmente como aditivo de gasolina. Mais tarde, foi também aplicado na sua forma hidratada como fonte de combustível para os motores de explosão, que se transformou em uma fonte renovável no novo cenário energético mundial. O uso inicial de etanol como combustível alternativo tinha fins econômicos, além também de ser ambientalmente vantajoso porque: (1) eliminou a necessidade da adição de aditivos à base chumbo e compostos oxigenados tóxicos, tal como o éter metil-terc-butílico (MTBE); (2) reduziu as emissões de SO<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos; (3) é renovável; (4) resulta em

um ciclo fechado de emissões de carbono, o que não contribui para o nível de carbono na atmosfera; (5) se apresenta como um excelente aditivo na gasolina, conduzindo assim a uma considerável diminuição da emissão de poluentes, e proporcionando maior desempenho motor e tempo de vida (OLIVEIRA & SACZK & OKUMURA, 2009). Dessa forma, o Brasil utiliza desde a década de 70 o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves na sua forma hidratada (AEHC – álcool etílico hidratado combustível) e o álcool etílico anidro combustível (AEAC) na proporção de até 25 ( $\pm 1$ ) % na gasolina, conforme portaria do Ministério Estadual da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) nº 143 de 27/06/2007 e resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007. Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool do mundo. Na safra brasileira de 2007/2008, foram produzidos 22 bilhões de litros de álcool. Em 2006, dos 51 bilhões de litros de etanol produzidos no mundo, 35% foram produzidos no Brasil, 37% nos Estados Unidos, 8% na China, 4% na Índia e 16% em outros países (AMBROZIN & MONTEIRO, 2009). Diante da importância do AEHC no cenário mundial, é importante o desenvolvimento de métodos alternativos de análise rápidos, simples e confiáveis para verificação constante da qualidade do combustível.

As características essenciais para que os combustíveis automotivos apresentem um bom funcionamento do motor está na necessidade deste apresentar ignição em qualquer temperatura, aquecimento rápido do motor, estabilidade durante o armazenamento, baixa tendência a formar precipitados e, também, características importantíssimas como baixas concentrações de metais e metaloides, além de outros elementos contaminantes, sendo desejável principalmente que na queima deste biocombustível não haja excessiva emissão de poluentes gasosos

para a atmosfera (CAMPOS & LEONTSINIS, 1990; FARAH, 1985). Dentre estes fatores, sabe-se que a presença de sulfato livre em álcool etílico combustível (AEC) acarreta em um processo acelerado de oxidação de partes metálicas de motores automotivos além de promoverem a liberação de gases tóxicos para a atmosfera. Dessa forma, é necessário que haja um rígido controle da qualidade desses combustíveis para manter os níveis de cada elemento dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela ANP e atender aos anseios dos consumidores.

## ***1.2 Qualidade do álcool etílico combustível***

Na **Tabela 1** são mostradas as principais características que devem ser atendidas para comercialização do AEC em território nacional e parâmetros como presença e composição máxima de algumas espécies químicas que podem ser encontradas nesta matriz, além da indicação de alguns métodos oficiais, nacional e internacional que podem ser aplicados para identificação e quantificação de tais elementos apresentados pela ANP como contaminantes.

Apesar dos métodos de análise de combustíveis preconizados pela ANP apresentarem resultados confiáveis, a baixa frequência analítica para alguns destes procedimentos ou em muitos casos a necessidade de pessoal qualificado para realização destas análises, faz com que estes métodos não acompanhem adequadamente a crescente demanda a que são submetidos.

**Tabela 1** - Especificações para comercialização do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC) preconizadas pela ANP.

Características	Especificações		Métodos	
	AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM
Cor	*Incolor			
Aspecto	Límpido e isento de impurezas		Inspeção visual	
Acidez total como ácido acético, mg L <sup>-1</sup> , máx.	30	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, µS m <sup>-1</sup> , máx.	350	350	10547	D 1125
Massa específica a 20 °C, kg m <sup>-3</sup>	791,5 máx	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D 4052
Teor alcoólico, g / 100 g (INPM)	99,3 mín.	92,5 a 93,8	5992	-
pH	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, mg / 100 mL, Max	5	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, %v v <sup>-1</sup> , máx.	3,0	3,0	13993	-
Cloreto, mg kg <sup>-1</sup> , máx.	1	1	10894 10895	D 512
Teor de etanol, %v v <sup>-1</sup> , min	98	94,5	-	D 5501
Sulfato, mg kg <sup>-1</sup> , máx.	4	4	10894 12120	D7328 D7319
Ferro, mg kg <sup>-1</sup> , máx.	5	5	11331	-
Sódio, mg kg <sup>-1</sup> , máx.	2	2	10422	-
Cobre, mg kg <sup>-1</sup> , máx.	0,07	-	10893	-

**Fonte:** RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011.

\*Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV do regulamento técnico encontrado na RESOLUÇÃO ANP Nº 7

Alguns dos métodos listados na **Tabela 2**, por exemplo, apresentam intervalos de análises e tempos de conclusão dos resultados excessivamente longos. No caso das análises realizadas por cromatografias, por exemplo, algumas análises podem chegar a 20 minutos por determinação. A baixa frequência analítica, acompanhada pelo número crescente de estabelecimentos de revenda de combustíveis pode, em última análise, conduzir a falhas no controle de qualidade do AEC nas etapas de produção, estocagem ou armazenamento do combustível.

No Brasil, o álcool etílico combustível é obtido principalmente por fermentação da cana-de-açúcar e, no seu processo final de produção, este combustível apresenta-se com pureza na faixa de 92,6 a 94,7 % de etanol (DELGADO & ARAÚJO & FERNANDES, 2007). No início da sua utilização como combustível automotivo, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados com intuito de verificar qual a melhor composição do aço, presente em motores, capazes de resistir às possíveis oxidação provocada por este combustível. Em alguns destes estudos verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de determinados aditivos (HANSEN & ZHANG & LYNE, 2005).

**Tabela 2 - Ensaio realizados para avaliação da qualidade do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC).**

	Método
NBR 5992	Determinação da massa específica e do teor alcoólico do Álcool Etílico e suas misturas com água
NBR 8644	Álcool Etílico Combustível - Determinação do resíduo por evaporação
NBR 9866	Álcool Etílico - Verificação da alcalinidade e determinação da acidez total
NBR 10422	Álcool Etílico - Determinação do teor de sódio por fotometria de chama
NBR 10547	Álcool Etílico - Determinação da condutividade elétrica
NBR 10891	Álcool Etílico Hidratado - Determinação do pH
NBR 10893	Álcool Etílico - Determinação do teor do cobre por espectrofotometria de absorção atômica
NBR 10894	Álcool Etílico - Determinação dos íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica
NBR 10895	Álcool Etílico - Determinação do teor de íon cloreto por técnica potenciométrica
NBR 11331	Álcool Etílico - Determinação do teor de ferro por espectrofotometria de absorção atômica
NBR 12120	Álcool Etílico - Determinação do teor de sulfato por volumetria
NBR 13993	Álcool Etílico – Determinação do teor de hidrocarbonetos
ASTM D512	Cloreto em água
ASTM D1125	Condutividade elétrica e resistividade em água
ASTM D1613	Acidez em solventes voláteis e intermediários químicos usados em tintas, verniz e produtos relacionados
ASTM D4052	Densidade absoluta e densidade relativa de líquidos por medida com aparelho digital
ASTM D5501	Determinação do teor de etanol ou Etanol Combustível desnaturado por Cromatografia Gasosa

**Fonte:** RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011.

### ***1.3 Presença de sulfato no álcool etílico combustível***

Um dos grandes problemas provocados pela utilização de AEHC como combustível é sua característica corrosiva ao aço (CAVALCANTI & WANDERLEY & MIRANDA, 1987). Os principais fatores que potencializam a corrosão do álcool combustível são: O teor de água, acidez livre, oxigênio dissolvido, a presença de íons, como cloreto e sulfato e a presença de micro-organismos. Dentre todos estes fatores, a presença de sulfato age como maior agravante, pois os íons sulfato potencializam a condutividade do meio e aumentam a força iônica da solução, favorecendo a capacidade de transferência de carga elétrica, elevando a capacidade de oxidação de partes metálicas dos motores movidos com uso deste combustível (PRADA & GUEKEZIAN & SUÁREZ, 1998).

Diversos trabalhos demonstraram que a presença de sulfato em álcool etílico combustível acelera o processo de ataque eletroquímico do aço. A origem dos íons sulfato em álcool etílico combustível está na necessidade de ajuste do pH do meio fermentativo durante o processo de produção de etanol, onde geralmente se faz com adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. A presença destes íons no combustível ou outros contaminantes podem também estar atribuídos a problemas de contaminação da matéria-prima, armazenagem ou de transporte do etanol (TRABANELLI & MANTOVANI & ZUCCHI, 1998).

A presença de micro-organismos potencializa a oxidação de partes metálicas de motores por ataque dos íons sulfato. Uma explicação para a oxidação provocada por micro-organismos associada aos íons sulfato é que na presença de bactérias redutoras estes íons atuam como receptores de elétrons. Assim, estas

bactérias têm uma participação direta na de cinética de corrosão, produzindo íons sulfetos em solução, a partir de processos metabólicos, conduzindo a uma precipitação imediata de íons metálicos no álcool sob a forma de sulfetos metálicos pouco solúveis, ocasionando a oxidação do metal (GENTIL, 1996). O sulfeto metálico formado por essas bactérias é convertido a enxofre elementar, que é corrosivo ao ferro, o principal componente do aço (PRADA & GUEKEZIAN & SUÁREZ, 1998).

#### **1.4 Métodos analíticos para determinação de sulfato em álcool etílico combustível**

O teor máximo de sulfato estabelecido pela ANP no AEC é de  $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$  e para a quantificação deste analito, deve-se aplicar o método NBR10894 que utiliza a cromatografia de íons como técnica de separação do analito para conseqüente detecção (ABNT NBR 10894). Diversos procedimentos são sugeridos na literatura para a determinação de sulfato em diferentes matrizes, além da determinação em deste analito em álcool combustível (TEIXEIRA *et al.*, 2009; DE OLIVEIRA & KORN, 2006). A própria ANP preconiza através da norma NBR 12120 um método alternativo para determinação de íons sulfato através da titulação com perclorato de bário, utilizando dimetilssulfonazo (III) como indicador (ABNT NBR 12120). No procedimento, 100 mL de amostra é submetida a evaporação em frascos Schoninger até próximo à *secura*; posteriormente é adicionada uma pequena quantidade de água e acetona numa proporção 1:1. Por fim, a solução é titulada com perclorato de bário utilizando o dimetilsulfonazo III como indicador para

visualização do ponto final da reação. O método ABNT NBR 12120 explora a capacidade de complexação entre o reagente dimetilsulfonazo (III) pelos íons  $Ba^{2+}$  em solução, de forma que o complexo apresenta coloração azul e o reagente apresenta coloração vinho quando livre do  $Ba^{2+}$ . A reação é conduzida em pH entre tamponado 3,5 e 5,5, geralmente com sistema ácido acético/acetato de sódio. A sensibilidade do método é aumentada pela adição de água:acetona (1:1), pois a adição destes solventes, nesta proporção, favorece a diminuição da solubilidade do sulfato de bário e conduz ao aumento da formação do complexo desejado (BUDESINSKY & VRZALOVÁ, 1966). Alguns íons metálicos como  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e, sais de cloreto geralmente se apresentam como interferentes neste método. Alguns trabalhos apresentam como estratégia para eliminação destes interferentes, uma necessidade prévia da passagem da amostra por uma coluna de troca catiônica para remoção dos elementos que potencialmente poderiam vir a conduzir a erros na determinação do analito (MENESES & MANIASSO & ZAGATTO, 2005). Outros interferentes como carbonatos e fosfatos podem ser eliminados pelo próprio ajuste do pH do meio reacional para uma região mais ácida, sem que haja prejuízos para a reação (REIJINDERS & VAN STANDEN & GRIEPINK, 1979; KONDO & MIYATA, 1982).

Desde o primeiro trabalho apresentado por Budesinsky que utilizava os reagentes da família dos sulfonazos (sulfonazo III, dimetilsulfonazo III e dibromosulfonazo III) (BUDESINSKY & VRZASLOVA, 1966) para determinação volumétrica de sulfato, diversos autores exploraram a capacidade de complexação destes reagentes e propuseram procedimentos de quantificação tanto de metais quanto a determinação indireta de sulfato em diferentes matrizes (MENESES &

MANIASSO & ZAGATTO, 2005; DE OLIVEIRA & KORN, 2006; DEL RÍO & LARRECHI & CALLAO, 2010). Em um dos primeiros trabalhos, Budesinsky e Vrzaslova demonstraram a possibilidade de determinação de sulfato por titulação com o uso destes reagentes aplicando em diversas matrizes após procedimento de decomposição da matriz em recipientes de combustão apropriados (BUDESINSKY & VRZASLOVA, 1966). Posteriormente, diversos autores aplicaram o reagente dimetilsulfonazo III para determinação espectrofotométrica indireta de sulfato em amostras de solos, águas naturais, de caldeira, de rios e ainda em AEC (**Tabela 3**).

O beryllon II é um reagente derivado da família dos sulfonazos que apresenta como principal vantagem a possibilidade de determinação titulométrica de sulfato numa ampla faixa de pH. Uma desvantagem no uso do beryllon como reagente está na interferência de vários íons metálicos e ânions (fosfatos e carbonatos), quando utilizado para determinação de sulfato em faixas de pH mais alcalinas. Hwang e colaboradores compararam as diferenças entre as sensibilidades e as características químicas entre o beryllon e o thorin nas mesmas condições de análises e aplicaram o método na determinação de sulfato em amostras de rio e de lago. Os autores concluíram que foi muito mais fácil detectar o ponto final quando foi utilizado o beryllon, pois este apresentava uma mudança mais nítida do ponto final da titulação com os íons  $Ba^{2+}$  para determinação indireta de sulfato, apresentando também menores interferências a ação de outros íons (HWANG & DASGUPTA, 1984).

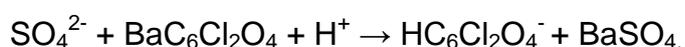
Diversos métodos são relatados na literatura para a determinação de ânions inorgânicos em solução aquosa empregando técnicas gravimétricas (ROSSETE & BENDASSOLLI & TRIVELIN, 2008; MELCHERT & ROCHA, 2008;

MORAISA *et al.*, 2003), titulométricas (BUDESINSKY & VRZALOVÁ, 1966; BUDESINSKY & KRUMLOVA, 1967), espectrofotométricas (MANIASSO & JACINTHO & GINÉ, 1995; DASGUPTA & HANLEY & WEST, 1978), eletroanalíticas LOMAKO *et al.*, 2006; MORIGI *et al.*, 2001) e cromatográficas (MORALES & DE GRATEROL & MESA, 2000; KUMAR & MAITI & MATHUR, 2001); e, alguns destes métodos têm sido adaptados para matrizes alcoólicas (TEIXEIRA *et al.*, 2009; DE OLIVEIRA & KORN, 2006). No entanto, alguns destes métodos são pouco sensíveis e envolvem procedimentos bastante laboriosos na preparação da amostra (PEREIRA *et al.*, 2004). Sendo assim, a depender da concentração do analito na matriz, torna-se necessário a aplicação de um método suficientemente sensível, rápido e de fácil automação para a quantificação direta da espécie química, evitando etapas de manipulação e possível contaminação da amostra. Na **Tabela 3** são listados alguns procedimentos espectrofotométricos que utilizam reagentes químicos que podem ser aplicados para determinação de sulfato em diferentes matrizes e algumas figuras de mérito associadas aos respectivos métodos.

**Tabela 3** – Métodos espectrofotométricos para a determinação indireta de sulfato em diferentes matrizes.

Reagente	Amostra	LD, mg L <sup>-1</sup>	Faixa Linear, mg L <sup>-1</sup>	RSD, %	Referência
Dibromossulfonazo (III)	Álcool etílico hidratado combustível	0,14	0,45 – 6,50	2	Esse trabalho
Borato de Th/Amarante	Águas de rio	–	até 400	–	Lambert & Yasuda & Grotheer 1955
Cloranilato de Bário	Águas e Óleos combustíveis	–	até 400	1	Bertolacini & Barney, 1957
Azul de metiltimol	Águas de rio e de Poço	0,5	até 20	2	Maniasso & Jacintho & Giné, 1995
Dimetilsulfonazo (III)	Solos	0,1	até 5	2	Meneses & Maniasso & Zagatto, 2005
Dimetilsulfonazo (III)	Álcool etílico hidratado combustível	0,27	até 10	2,5	De Oliveira & Korn, 2006
Cloranilato de Bário	Águas de Rio	2,0	até 40	2	Crnkovic & Jacintho, 2002
Azul de metiltimol	Águas de Rio	–	até 6	4,1	Madsen & Murphy, 1981
Dimetilsulfonazo (III)	Águas de torneira, mineral e de rio	0,03	–	1,2	Burakham <i>et al.</i> , 2004
Dimetilsulfonazo (III)	Águas naturais e residuais e biodiesel	1,42	até 15	–	Del Río & Larrechi & Callao, 2010
Cloranilato de Bário	Efluentes	0,039	10 – 1000	0,26	Roy & Kanti & Bhattacharya 2011
Cloroanilato de Bário	Águas naturais	–	5 - 10	5	Ueno <i>et al.</i> , 1992
Cloroanilato de Bário	Águas naturais	0,1	2,5-40	–	Bonifácio <i>et al.</i> , 2011
1,10-fenantrolina	Fertilizantes	–	0,1-0,5	0,82	Yasmin & Anwar & Zaman, 2000

Os métodos espectrofotométricos, que utilizam o cloranilato de bário como reagente químico para determinação de sulfato, partem do princípio de que o ácido cloranílico forma compostos pouco solúveis com diferentes metais. Sendo assim, o íon cloranilato, produto da dissociação do cloranilato de bário, pode ser monitorado para determinação de sulfato empregando-se cloranilato de bário para determinação de sulfato. A reação entre o íon sulfato e o cloranilato de bário em meio ácido pode ser esquematizada pela seguinte equação:

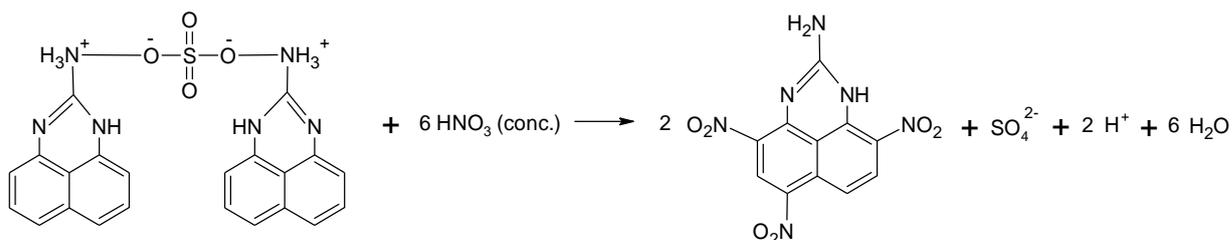


Na reação, a liberação do íon cloranilato pode ser detectado por espectrofotometria em aproximadamente 528 nm (CRNKOVIC & JACINTHO, 2002).

Com o uso de colunas contendo cloranilato de bário foi possível o desenvolvimento de sistemas em fluxo para análise de sulfato com até 30 determinações por hora em amostras de águas naturais (UENO *et al.*, 1992). O uso de uma solução 50 % etanol proporciona o aumento da sensibilidade do método. O mesmo apresenta como principal desvantagem a interferência de diversos cátions e ânions, havendo a necessidade de uma etapa prévia de preparo da amostra, pela passagem através de uma coluna de troca iônica (BERTOLACINI & BARNEY, 1957).

O uso do brometo de pirimidil amônio possibilita sensibilidade adequada para determinação espectrofotométrica de sulfato. O método baseia-se na formação de um composto pouco solúvel, o sulfato de pirimidil amônio,  $(\text{PDA})_2\text{SO}_4$ , que pode ser formado a partir da reação dos íons sulfato com o 2-brometo de pirimidil amônio. Os íons brometo em excesso são removidos e a parte orgânica que contém a amina permanece ligada na forma de sal de sulfato. Posteriormente, a amostra é

submetida a um tratamento ácido e então, ocorre a conversão do sal no composto químico 2-amino-4,6,9-trinitro pirimidina. O composto colorido pode ser então monitorado em solução ácida a 420 nm (DASGUPTA & HANLEY & WEST, 1978). A **Figura 1** mostra o esquema da reação que permite a quantificação de sulfato a partir do sal  $(\text{PDA})_2\text{SO}_4$ .



**Figura 1** – Esquema de tratamento ácido do sal  $\text{PDA}_2(\text{SO})_4$ .

O reagente azul de metiltimol também tem se apresentado como reagente alternativo para determinação espectrofotométrica de sulfato. O método espectrofotométrico empregando azul de metiltimol baseia-se na capacidade do sulfato agir nas formas polimerizadas de soluções de zircônio (aquo-complexos), produzindo um efeito catalítico sobre a reação de complexação do zircônio pelo azul de metiltimol (MANIASSO & JACINTHO & GINÉ, 1995). Madsen e Murphy (1981) aplicaram o procedimento em fluxo na determinação de sulfato em soluções de NaOH, tendo sido constatada uma frequência analítica de 30 determinações por hora (MCSWAIN & WATROUS & DOUGLAS, 1974). Mais tarde, Maniasso e colaboradores (1995) aplicaram a reação na determinação de sulfato em águas de rio e de poço utilizando um procedimento em fluxo. O método se apresentou bastante sensível possibilitando a determinação de até 40 amostras por hora, desvio padrão relativo de 2% e limite de detecção de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Outro reagente químico pertencente a família dos sulfonazos e comumente aplicado para determinação de sulfato é o amarante. A aplicação deste reagente em sua forma complexada com o tório permite a determinação indireta de sulfato a partir da precipitação do sal sulfato com o tório. O princípio químico da reação entre o sulfato com borato de tório-amarante é semelhante ao do cloranilato de bário, sendo que os íons sulfato promovem a liberação do corante amarante após a etapa de precipitação do sulfato com o tório previamente complexado ao reagente, sendo possível a determinação espectrofotométrica do reagente em sua forma livre em 521 nm. Lambert e colaboradores mostraram que a ampla faixa linear do método, chegando até a 400 mg L<sup>-1</sup>, permitiu a aplicação do procedimento na determinação de sulfato em amostras de águas de rio (LAMBERT & YASUDA & GROTHEER, 1955). A literatura descreve diversos métodos alternativos para determinação de sulfato em diferentes matrizes. Na **Tabela 4** são listados alguns outros métodos alternativos para determinação deste analito em diferentes amostras.

**Tabela 4** – Métodos alternativos para a determinação de sulfato em diferentes matrizes.

Método	Amostra	LD, mg L <sup>-1</sup>	Faixa Linear, mg L <sup>-1</sup>	Precisão, %	Referência
Cromatografia	Água potável	0,05	0,1 – 10	2	MORALES & DE GRATEROL & MESA, 2000
Cromatografia	Sais	0,05	0,5 – 10	0,6	KUMAR & MAITI & MATHUR, 2001
Cromatografia	Águas industriais	-	5 – 400	3,5	BRUNT, 1985
Cromatografia	Águas naturais	0,01	-	5	MONTEGROSSI <i>et al.</i> , 2006
Turbidimetria	Água de chuva	0,15	20 – 200	3	MELCHERT & ROCHA, 2008
Turbidimetria	Águas residuais	10	16 – 100	1,6	MORAIS <i>et al.</i> , 2003
Turbidimetria	Água de torneira	10	10 -200	3,9	VAN STADEN & TALJAARD, 1996
Turbidimetria	Águas naturais	1,3	1,3 – 100	2	FORTES & FERES & ZAGATTO, 2008
Turbidimetria	Águas residuais	1	5 – 200	1,5	LAPA & LIMA & PINTO, 2000
Turbidimetria	Águas de chuva	0,1	0,1 – 2	2	MENEZES <i>et al.</i> , 1993
Turbidimetria	Águas de torneira	26	26 – 2000	4	LIU & DASGUPTA, 1996.
Turbidimetria	Águas de torneira	1	0 – 900	1,8	MORANTE <i>et al.</i> , 1991
Turbidimetria	Água potável	0,45	1 – 100	4,5	MARSDEN & TYSON, 1989
Turbidimetria	Águas residuais	30	30 – 200	2	VAN STADEN & FRESENIUS, 1987
Turbidimetria	Águas naturais	5	10 – 120	1,4	MORAIS & RANGEL & SOUTO, 2001
Potenciometria	Água mineral	0,5	1 – 2160	-	EGOROV <i>et al.</i> , 2006
Potenciometria	Água de mar e mineral	0,1	0,3 – 1920	6	NAZAROV <i>et al.</i> , 2006
Potenciometria	Água mineral	3	3,84 – 3840	-	TONELLI <i>et al.</i> , 2001
F AAS	Águas naturais	1	0 – 500	-	SIEMER <i>et al.</i> , 1977
F AAS	Rochas	-	9,6 – 19,2	2,3	CAMPBELL <i>et al.</i> , 2009
F AAS	Águas naturais e residuais	1	5 – 60	-	VARGAS <i>et al.</i> , 1983

As técnicas cromatográficas têm se apresentado como alternativas promissoras na determinação de sulfato, especialmente em álcool etílico combustível, por apresentarem adequadas características analíticas como alta sensibilidade e seletividade, além da possibilidade de determinação multielementar (ABNT NBR 10894; MORALES & GRATEROL & MESA, 2000; ZHOU & GUO, 2000; FERNÁNDEZ & ALONSO, 2001).

A própria ANP recomenda o uso da técnica de cromatografia de íons para a determinação de sulfato em álcool etílico combustível (ABNT NBR 10894; ASTM D7319-09). No procedimento ASTM para determinação de sulfato total, 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % é adicionado a 9,5 mL de etanol e injetado diretamente no cromatógrafo de íons. Segundo a norma, algumas interferências podem ser causadas por substâncias que apresentam tempo de retenção similares, principalmente se a concentração destas substâncias forem maiores que a do analito de interesse. Para evitar possíveis interferências ao método, um prévio procedimento de diluição pode ser recomendado, caso haja necessidade de tal medida. Uma grande desvantagem para este método consiste no fato de que, quando se compara o tempo de retenção do íon sulfato com o de outros analitos, a exemplo de íons fluoretos, cloretos, brometos e nitratos, estes apresentam tempo de retenção menor que 10 minutos, enquanto que a determinação completa de sulfato necessita de um tempo mínimo de 15 minutos, o que diminui bastante a frequência analítica do método (ASTM D7319-09).

A determinação de sulfato por turbidimetria é comumente apresentada na literatura. Apesar de este método oferecer diversas vantagens como ampla faixa linear, limites de detecção relativamente baixos, percebe-se uma extrema dificuldade

em aplicar os procedimentos sugeridos para determinação do analito em amostras alcoólicas. As dificuldades para aplicação dos procedimentos em matrizes alcoólicas estão basicamente nas complicações encontradas para homogeneização e consequente controle da formação dos precipitados de sulfato de bário. Algumas destas dificuldades têm sido contornadas pela aplicação do método associados às técnicas em fluxo (VIEIRA *et al.*, 1998; FORTES & FERES & ZAGATTO, 2008). Como se trata de uma reação onde há formação de precipitados, alguns autores propõem algumas estratégias analíticas que utilizam adição de agentes tensoativos para limpeza dos canais de fluxo ou efetuam lavagem com EDTA e solução de NaOH para evitar entupimento dos canais (MELCHERT & ROCHA 2008). No trabalho anteriormente citado, MELCHERT & ROCHA 2008, mostraram que há uma melhora considerável nos sinais transientes quando são introduzidos agentes tensoativos no meio reacional. Com uso de soluções de EDTA em meio alcalino na etapa de lavagem, os autores mostraram que houve uma melhora na estabilização da linha de base, diminuindo os desvios para cada determinação.

Outros trabalhos para determinação de sulfato são apresentados na literatura com o uso da técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (F AAS) (VARGAS & MILLA & PEREZBUSTAMANTE, 1983; CAMPBELL & TIOH, 1978; SIEMER & WOODRIFF, 1977). VARGAS e colaboradores (1983) mostraram a possibilidade de determinação indireta de diversos analitos, utilizando F AAS. Neste trabalho, o sulfato foi determinado indiretamente pela determinação do bário que reagiu de uma solução mãe de concentração conhecida. A quantidade livre do metal em solução pode ser determinada por F AAS e a quantidade de sulfato foi calculada de forma indireta, a

partir do conhecimento do sulfato que reagiu com a quantidade de bário previamente calculada (VARGAS & MILLA & PEREZBUSTAMANTE, 1983; CAMPBELL & TIOH, 1978).

Os diversos métodos listados apresentam vantagens consideradas, no entanto, percebe-se uma extrema necessidade do desenvolvimento de novos procedimentos analíticos que apresentem características como simplicidade e facilidade de automação e rapidez para acompanhar a crescente demanda de produção e garantir a qualidade do etanol produzido e comercializado. Sendo assim, neste trabalho é apresentado um procedimento alternativo que apresenta tais vantagens.

# *Capítulo 2*

---

*Determinação Espectrofotométrica Indireta  
de Sulfato em Álcool Etílico Combustível  
Usando Dibromosulfonazo III*

---

## Capítulo 2

### ***Determinação Espectrofotométrica Indireta de Sulfato em Álcool Etílico Combustível Usando Dibromosulfonazo III.***

#### **2.1 Introdução**

Dentre os reagentes utilizados para determinação espectrofotométrica de sulfato, destacam-se os da família dos sulfonazos. Os reagentes desta família formam complexo com diversos íons em diferentes faixas de pH, possibilitando estratégias de determinação direta de íons metálicos e indireta de ânions (PAUL & KEMP, 1973). Diferentes reagentes desta família têm sido recomendados para determinação de sulfato em variadas matrizes por titulação ou por espectrofotometria com íons de bário. Dentre estes, podemos citar o ácido (1-(*o*-arsenofenilazo)-2-naftol-3,6 dissulfônico) também conhecido como thorin, aplicado para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  em águas de caldeiras (HAARTZ & PETER & RICHARD, 1979), o sulfonazo III (4,5-dihidroxi - 3,6-di(*o*-sulfofenilazo)-2,7 naftaleno dissulfônico), aplicado em diferentes amostras após um procedimento de combustão da matriz (ARCHER & WHITE & MACKINSON, 1971) e o 4,5-dihidroxi - 3,6-di(*p*-metil -*o*-sulfofenilazo)-2,7 naftaleno dissulfônico) conhecido como dimetilsulfonazo III, aplicado para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  em matrizes alcoólicas (DE OLIVEIRA & KORN, 2006).

Conforme já foi citado, a ANP estabelece que a concentração máxima de sulfato permitida para o AEC deve ser de  $4 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo a cromatografia de íons a técnica a ser empregada nesta determinação (ANP, 2011). Embora a cromatografia

iônica se apresente como uma técnica bastante sensível e seletiva, os métodos cromatográficos são caracteristicamente mais demorados e caros, exigindo geralmente pessoal qualificado para a manipulação de reagentes e dos equipamentos (TEIXEIRA *et al.*, 2009). Em contrapartida, o uso de técnicas espectrofotométricas surge como estratégia simples, rápida e de fácil aplicação em diversos laboratórios de pesquisa (MARQUES *et al.*, 2012).

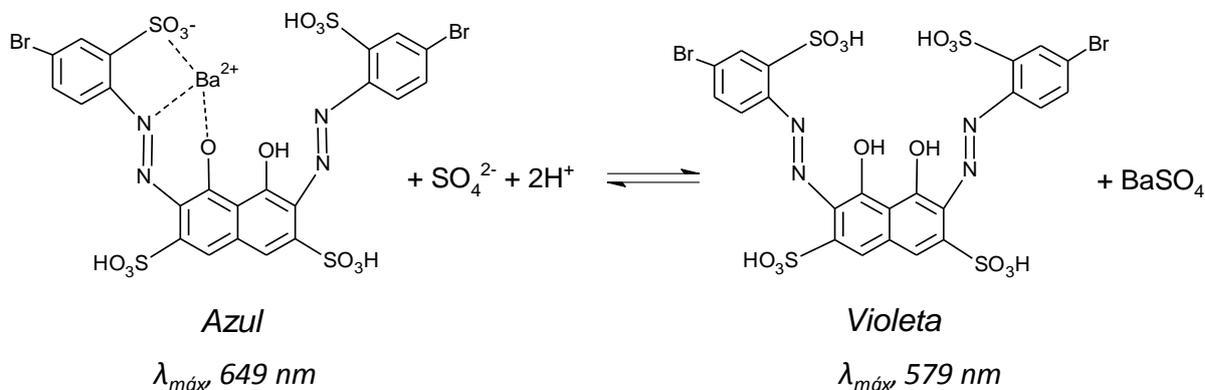
No presente trabalho, é apresentado um método espectrofotométrico alternativo baseado na determinação indireta de sulfato em solução alcoólica, empregando o reagente da família dos sulfonazos 3,6-di(p-bromo-o-sulfofenilazo)-4,5 dihidroxi-2,7 naftaleno dissulfônico, simplificada e chamado de dibromosulfonazo III ou DBSA III. No procedimento, o decréscimo dos sinais de absorvância do complexo  $Ba^{2+}$ -DBSA(III) são monitorados em 649 nm, quando na presença de íons sulfato. O baixo limite de detecção para o método é uma das vantagens associadas ao uso de DBSA III, quando comparado aos demais reagentes da família, apresentando-se como um reagente alternativo para determinação de sulfato em baixas concentrações.

## 2.2 Princípio do Método

O princípio químico da reação está relacionado com a capacidade de precipitação dos íons sulfato livres em solução com o metal bário presente no complexo bário-dibromosulfonazo (III) –  $Ba^{2+}$ -DBSA(III)<sub>(aq)</sub>, previamente formado em meio tamponado pH 2,5. A presença de íons  $SO_4^{2-}$ <sub>(aq)</sub> promove o deslocamento dos íons  $Ba^{2+}$ <sub>(aq)</sub> do complexo, precipitando os íons na forma de  $BaSO_4$ <sub>(s)</sub>, deixando o

reagente livre em solução na forma DBSA (III), conforme reação mostrada na **Figura 2**. A diminuição da concentração do complexo  $Ba^{2+}$ -DBSA(III) pode ser monitorada espectrofotometricamente pelo decréscimo da intensidade de absorção da radiação no comprimento de onda de máxima absorção do complexo (649 nm). Deste modo, o complexo é monitorado de modo que a resposta analítica seja inversamente proporcional ao aumento da concentração de  $SO_4^{2-}$  (aq) presente no meio reacional.

A elevada eficiência da resposta analítica do procedimento em questão é garantida em virtude da alta absorvidade molar do complexo formado entre o DBSA (III) e o bário (BUDESINSKY & KRUMLOVA, 1967) e pela extrema labilidade do quelato formado (capacidade em liberar os íons bário na presença de  $SO_4^{2-}$  (aq)), garantindo com isso baixos valores de limite de detecção e elevada resposta analítica.



**Figura 2** - Reação entre o íon sulfato e o complexo  $Ba^{2+}$ -DBSA (III).

Por se tratar de um método espectrofotométrico, é importante salientar que o princípio envolve a formação de um sal pouco solúvel  $BaSO_4$  ( $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ ) e que as condições do sistema reacional devem ser ajustadas de tal forma que a

precipitação dos cristais ocorram, sem que haja prejuízos ou interferências causadas pela turvação da solução e consequente espalhamento da radiação.

O crescimento dos cristais de BaSO<sub>4</sub> e conseqüentemente, a relativa turvação da solução, não proporcionam maiores problemas ao método de determinação de sulfato, quando empregado reagentes da família do DBSA III (sulfonazos). Estudos mostram que a velocidade de nucleação dos cristais de BaSO<sub>4</sub> é relativamente tão lentas que não influencia negativamente na determinação do analito (MENESES & MANIASSO & ZAGATTO, 2005; BRIENZA & SARTINI & ZAGATO, 2005). Em contrapartida, adições de quantidades controladas de solventes orgânicos, como, por exemplo, etanol, dimetilsulfóxido ou acetona, favorecem a eficiência da reação, pois proporcionam uma diminuição da solubilidade do precipitado, favorecendo a reação (BUDESINSKY, 1965; BUDESINSKY & KRUMLOVA, 1967).

A adição destes solventes orgânicos pode influenciar na velocidade de formação e tamanho dos cristais de BaSO<sub>4</sub>, alterando a velocidade de turvação da solução (KOLTHOFF, 1969). Em contrapartida, a presença destes solventes orgânicos deve ser controlada rigorosamente, pois, a adição de quantidades excessivas promove a diminuição da sensibilidade do método, por diminuir a taxa de formação do complexo com o bário (MENESES & MANIASSO & ZAGATTO, 2005). Outro fator importante no controle da formação dos cristais de BaSO<sub>4</sub> consiste na adição de quantidades controladas de íons potássio na solução. No momento da formação dos cristais, o potássio é adsorvido, impedindo que o fenômeno de adsorção ocorra com os íons Ba<sup>2+</sup>, ocasionando assim alteração na estequiometria da reação. Desta forma, alguns autores recomendam a adição de nitrato de potássio

para minimizar os efeitos de adsorção ao bário (REIJNDERS & VAN STANDEN & GRIEPINK, 1979; KONDO & MIYATA & THEI, 1982).

Outro aspecto a ser investigado consiste na possível interferência causada por cátions metálicos na determinação de sulfato quando são empregados métodos espectrofotométricos que utilizam reagentes da família dos sulfonazos. Alguns íons metálicos como estrôncio, lantânio, paládio e rutênio (IV) impossibilitam a determinação de alguns metais ou de sulfato sem que haja remoção prévia desses interferentes empregando resinas trocadoras catiônicas (BUDESINSKY & KRUMLOVA, 1967). Similarmente, cátions como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , e  $\text{Cu}^{2+}$  precisam ser removidos ou mascarados da matriz antes da determinação do analito. Geralmente, as possíveis interferências podem ser minimizadas ou eliminadas pela adição de quantidades de EDTA no meio reacional (MANNA & CHIMENTI & BOLASCO, 1992; BUDESINSKY & KRUMLOVA, 1967). Convém salientar que a interferência provocada por alguns cátions citados como potenciais interferentes na determinação de sulfato em amostras de álcool combustível, a princípio não trazem ao método complicações rigorosas, uma vez que alguns destes cátions interferentes não estão presentes em amostras de AEC e outros se apresentam em concentrações suficientemente baixas para que a interferência provocada por eles não seja significativa.

### 3.0 Experimental

#### 3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau de pureza analítica e água desionizada ultrapura, com resistividade  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , oriunda de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, EUA). As vidrarias e frascos utilizados foram previamente colocados em banho ácido contendo solução de  $\text{HNO}_3$  10 % (v v<sup>-1</sup>), por no mínimo 24 h, e, então, lavados com água desionizada antes do uso.

A solução estoque de sulfato  $0,1033 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada a partir da dissolução de 1,3956 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Merck, Brasil), previamente seco por 2 h à  $120^\circ\text{C}$ , em 100,0 mL de água. A solução estoque de DBSA III (J.T. Baker, México) foi preparada numa concentração de 0,10 % (m v<sup>-1</sup>) ( $1,1814 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) pela dissolução de 0,1000 g do reagente em 100 mL de água. Uma solução estoque de íons bário ( $0,1015 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada pela solubilização de 2,6530 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Merck, Brasil) em 100 mL de água. A solução de Tergitol XD (1-[2-[2-(3-methoxypropoxy)propoxy]ethoxy]butane) 5 %, (m v<sup>-1</sup>) foi preparada pela solubilização do tensoativo numa solução tampão de citrato de sódio/ácido cítrico (Merck)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente ajustado para pH 2,5. Foi utilizada solução de EDTA (Merck)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  preparada pela dissolução de 14,61 gramas do sal em 100,0 mL de água.

As soluções dos sais ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) para a avaliação dos interferentes foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico de pureza. Os sais

utilizados nos testes de interferência foram:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Merck),  $\text{KNO}_3$  (Merck),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Fluka),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Fluka),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Quemis),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Quemis).

Para o estudo da acidez, o pH foi variado de 2 a 12 com a adição de soluções tampões aquosas  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  preparados a partir de citrato de sódio/ácido nítrico (pH 2,0 a 3,5); acetato de sódio/ácido acético (pH 3,8 a 5,7); hexamina/ácido clorídrico (pH 6,0 a 7,0), tris/ácido clorídrico (pH 7,5 a 9,0) e borato de sódio/ácido bórico (9,5 a 12).

Para ajuste do teor alcoólico das soluções de referências, utilizou-se álcool etílico hidratado P.A. (Merck, min. 95,1 %).

As amostras de AEHC foram coletadas em postos revendedores de combustíveis em Salvador-BA e armazenadas em recipientes PET (âmbar) à  $4^\circ \text{C}$  até o momento das análises.

### **3.2 Equipamentos**

Todas as pesagens foram realizadas utilizando uma balança analítica Sartorius, modelo TE214 S, com precisão de  $\pm 0,1 \text{ mg}$ .

As medidas de absorvância foram realizadas empregando um espectrofotômetro USB 2000 (Ocean Optics, EUA) equipado com cela de quartzo com 10 mm de caminho óptico. O *software* operacional *Spectra Suite* (Ocean Optics) foi utilizado na aquisição dos dados.

Os ajustes de pH foram realizados empregando um potenciômetro 827 pH LAB (Metrohm, Suíça), acoplado a um eletrodo de vidro com eletrodo de referência interna Ag/AgCl. O pHmetro foi calibrado com tampões aquosos.

As determinações cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade Dionex (São Paulo, Brasil) modelo ICS-1100 com injetor automático modelo AS-DV 40 e sistema de regeneração eluente (ASRS 2 mm com corrente 68 mA). As colunas utilizadas neste sistema foram a ÍonPac AS11-HC 2 x 250 mm e IonPac AG11-HC *guard column* 2 x 50 mm (Dionex).

### **3.3 Procedimento para determinação espectrofotométrica empregando**

#### **DBSA-Ba<sup>2+</sup>**

Para as determinações espectrofotométricas, transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL uma alíquota de 650 µL de uma solução  $1,015 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 mL de etanol hidratado P.A., 800 µL da solução de DBSA III 0,10 % (m v<sup>-1</sup>) e alíquotas da solução de sulfato de modo que a concentração final do analito estivesse na faixa entre 0 a 6,5 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente, completou-se o volume do balão com solução de Tergitol tamponado em pH 2,5, agitou-se e mediu-se a absorvância do complexo em 649 nm. Utilizou-se um branco do reagente, preparado da mesma forma, no entanto, sem adição de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou sulfato. Para a preparação das soluções para análise das amostras de AEHC, substituiu-se a adição do etanol hidratado P.A. por 5 mL de amostra. Testes de recuperação foram realizados em cinco amostras de AEHC por meio da adição de 2,58 mg L<sup>-1</sup> de sulfato nessas amostras, seguida da adição de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DBSA III e Tergitol, conforme descrito anteriormente.

### **3.4 Procedimento de validação do método proposto empregando cromatografia de íons**

Como método comparativo, empregou-se o método NBR 10894 que utiliza a cromatografia de íons, preconizado pela ANP para determinação de sulfato em amostras de AEC (ABNT NBR 10894, 2012). Nas determinações, 25 µL de cada amostra foram injetados sem diluição com o auxílio de injetor automático. A eluição foi realizada em modo gradiente, empregando-se entre 1 e 65 mmol L<sup>-1</sup> de KOH a uma vazão de 0,38 mL min<sup>-1</sup> com tempo total de corrida de 28 min.

A curva de calibração foi feita empregando padronização externa. As soluções padrões do analito foram preparadas em uma faixa de concentração entre 10 e 1000 µg L<sup>-1</sup>.

## **4.0 Resultados e Discussão**

### **4.1 Testes iniciais para avaliação da reação entre o Dibromosulfonazo**

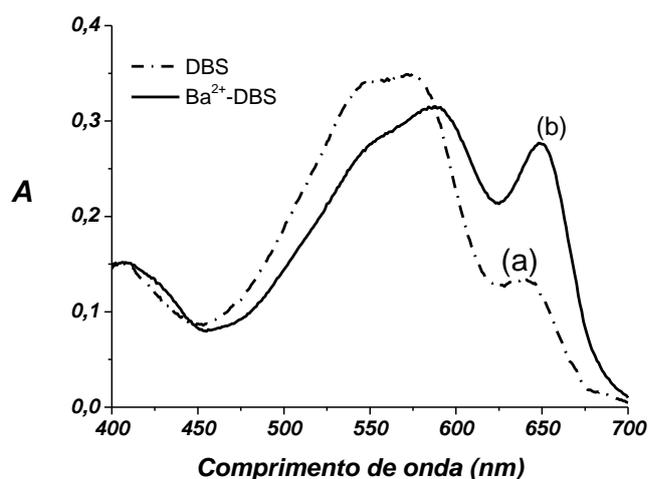
#### **(III) - DBSA(III)<sub>(aq)</sub> e o íon Ba<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>**

O DBSA III é um reagente da família dos sulfonazos com massa molecular de 846,44 g mol<sup>-1</sup> que possui coloração violeta em solução aquosa com máximo de absorção em 579 nm e inicialmente, foi empregado como indicador visual em titulações de sulfato (BUDESINSKY & VRZALOVÁ, 1966). O princípio químico da reação empregada para determinação espectrofotométrica de sulfato está relacionado com a capacidade de precipitação do analito, presente na solução da amostra, com o bário presente no complexo Ba<sup>2+</sup>-DBSA III, formado previamente

em meio tamponado em pH 2,5. A presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  provoca o deslocamento dos íons  $\text{Ba}^{2+}$  do complexo, deixando em solução o reagente livre na forma DBSA III, conforme reação esquematizada na **Figura 2**.

Os espectros da solução do reagente, bem como do complexo formado com o bário, foram traçados contra um branco de água desionizada. Conforme pode ser observado na **Figura 3**, em pH ácido, o reagente cromogênico DBSA III possui absorção máxima em 579 nm, enquanto que o complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA III possui absorção máxima em 649 nm. No presente trabalho, a diminuição da concentração do complexo foi monitorada espectrofotometricamente pelo decréscimo da intensidade dos sinais de absorvância do complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA III, sendo a resposta analítica inversamente proporcional ao aumento da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente no meio reacional.

O DBSA III, pertencente à família dos sulfonazos, reage por complexação com diversos íons metálicos, de forma seletiva em diferentes valores de pH (PAUL & WILLIAMS, 1973), possibilitando assim o desenvolvimento de estratégias para determinação direta de íons metálicos e indireta de ânions (DE OLIVEIRA & KORN, 2006) pelo ajuste do pH do meio reacional.



**Figura 3** – Espectros de absorção: (a) do reagente DBSA III e (b) do complexo  $Ba^{2+}$ -DBSA III em pH 2,5.

#### **4.2 Efeito do pH sobre o complexo $Ba^{2+}$ -DBSA(III)**

A necessidade do controle de pH nas diversas reações com ligantes da família dos sulfonazos são extremamente importantes para adequar a seletividade da complexação com diferentes íons metálicos (ROHWER & HOSTEN, 1997a). Além disso, a absorvidade molar de um determinado complexo pode variar com a mudança de pH do meio, o que pode acarretar numa variação da sensibilidade de um método analítico (ROHWER & HOSTEN, 1997b). Sendo assim, é importante se investigar a influência da acidez no sistema.

A avaliação da influência da acidez na formação do complexo entre bário e DBSA III foi avaliada em pH entre 2 e 12, com a adição das respectivas soluções tampões. Verificou-se que os pH resultantes das amostras e soluções padrão alcoólicas apresentaram valores próximos aos valores nominais de pH das soluções

tampões adicionadas, quando manteve-se as razões volumétricas dessas soluções fixas, conforme procedimento experimental.

Os testes foram realizados com uma solução de DBSA III com concentração final de  $0,09451 \text{ mmol L}^{-1}$  na presença de excesso de bário. Percebeu-se que para valores de pH acima de 9,0, houve o desaparecimento do pico de absorção em 649 nm, sendo constatado apenas o pico de absorção referente ao reagente DBSA III.

Os melhores sinais de absorvância foram observados em pH entre 2,0 e 3,0. Os testes seguintes foram realizados em pH 2,5, com tamponamento do meio com solução ácido cítrico/citrato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , devido à melhor sensibilidade observada. Além disso, nesse pH existe a possibilidade de eliminação de interferentes metálicos e interferentes aniônicos como carbonatos e fosfatos (DE OLIVEIRA & KORN, 2006).

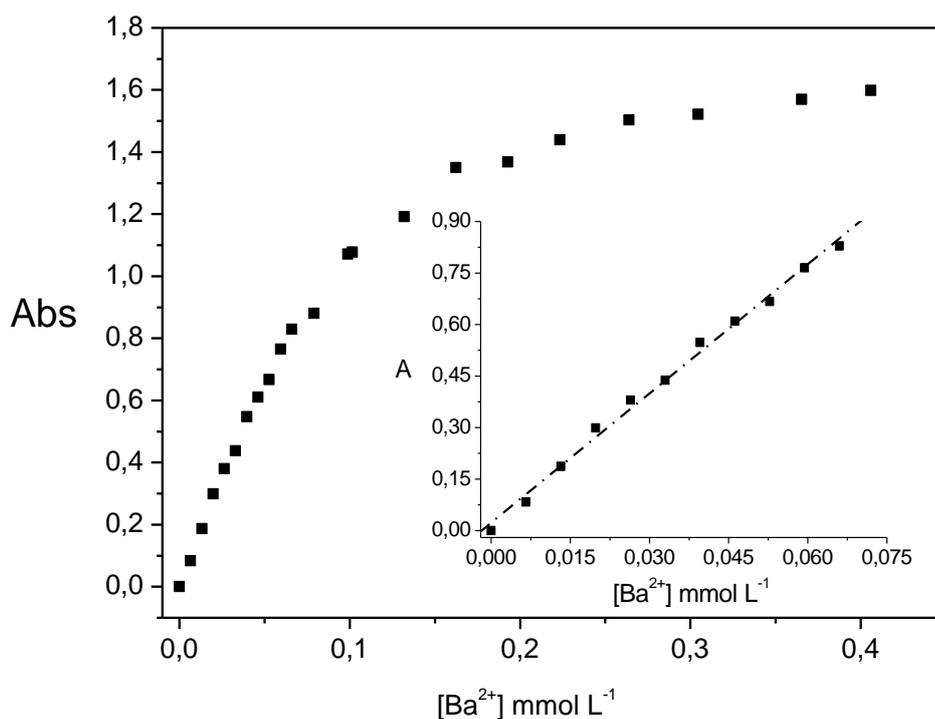
#### ***4.3 Avaliação da presença de íons $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$ para a formação do complexo***

##### ***$\text{Ba}^{2+}$ - DBSA(III)***

No intuito de estudar a formação do complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA III para determinação indireta de sulfato, a concentração do íon  $\text{Ba}^{2+}$  foi avaliada na faixa entre  $6,6 \times 10^{-6}$  à  $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se a concentração do DBSA III em  $0,0945 \text{ mmol L}^{-1}$  no sistema reacional. Na **Figura 4** é possível perceber um aumento linear dos sinais de absorvância medidos em 649 nm, referentes à formação do complexo, na medida em que íons  $\text{Ba}^{2+}$  foram adicionados até concentrações próximas de  $0,066 \text{ mmol L}^{-1}$ . Para concentrações de bário variando de 0 a  $0,066 \text{ mmol L}^{-1}$  (0 a  $9,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), a equação analítica obtida que descreve a relação entre

concentrações e sinais de absorvância foi:  $A = 12,65 C + 0,009$ ; ( $r = 0,9993$ ), onde  $A$  é absorvância e  $C$  é a concentração de bário em  $\text{mg L}^{-1}$ .

A presença de bário livre no sistema reacional pode acarretar em precipitação de  $\text{BaSO}_4$  sem alteração na coloração da solução, conseqüentemente sem alteração no sinal analítico. Dessa forma, considerando que um pequeno excesso de DBSA III em relação ao  $\text{Ba}^{2+}$  é necessário para garantir que o cátion metálico permaneça na forma complexada  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA III, manteve-se a concentração de bário em  $0,066 \text{ mmol L}^{-1}$  para os estudos posteriores.



**Figura 4** – Avaliação da concentração de íons  $\text{Ba}^{2+}$  em solução. Condições:  $0,09451 \text{ mmol L}^{-1}$  de DBSA (III) tamponado em pH 2,5 em sistema ácido cítrico/citrato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\lambda = 649 \text{ nm}$ .

#### **4.4 Avaliação da presença de agentes tensoativos.**

A adição de agentes tensoativos é normalmente exigida em procedimentos nos quais ocorre formação de algum precipitado. A presença destes componentes surge como estratégia para garantir uma nucleação uniforme dos cristais formados, favorecendo a precipitação destes cristais, culminando em uma melhor repetibilidade nas medições (MELCHERT & ROCHA, 2008).

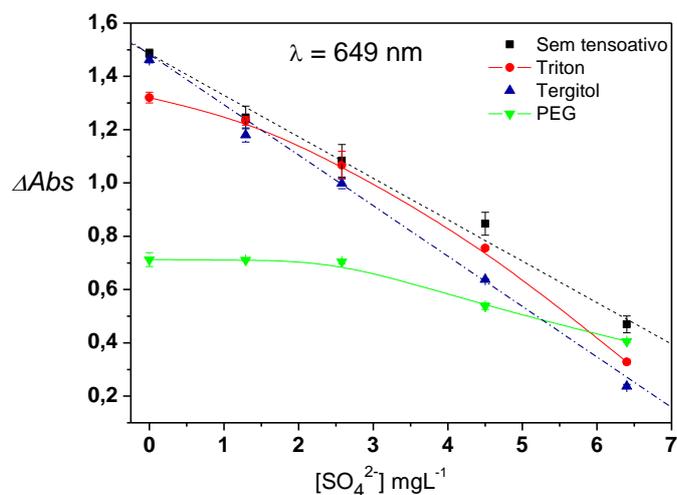
Deste modo, como no princípio da reação sugerida há formação de precipitados de BaSO<sub>4</sub>, a presença de diferentes agentes tensoativos foi investigada no sistema. Na **Tabela 5** são listados os surfactantes que foram estudados, bem como as respostas obtidas pelo uso destes na reação entre o Ba<sup>2+</sup>-DBSA(III) com íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Para o estudo, foram preparadas soluções 5 % (m v<sup>-1</sup>) dos surfactantes Tergitol XD, Polietilenoglicol (PEG) e do Triton X-100, pela solubilização destes em tampão ácido cítrico/citrato de sódio pH 2,5.

Para investigar a melhor condição para a determinação do analito, foram comparados os sinais analíticos e a precisão das medidas obtidas na presença e ausência dos surfactantes com diferentes características químicas (não iônico e iônico). Uma maior sensibilidade e uma melhor precisão foram observadas para as determinações na presença de Tergitol XD. Neste caso, quando utilizado o Tergitol XD como agente tensoativo foi observado que a sensibilidade analítica foi aumentada em aproximadamente 16 % em comparação à obtida sem adição deste surfactante e não variou significativamente quando foi avaliada sua concentração numa faixa de 5 a 7 % (m v<sup>-1</sup>).

A **Figura 5** mostra o perfil linear do sistema químico quando foram avaliados os surfactantes listados na **Tabela 5**. Observando o ponto inicial da curva,

percebe-se que a adição do tergitol não influenciou na absorbância do complexo Ba-DBSA (III). Para todos os valores analíticos, nos quais houve adição de  $\text{SO}_4^{2-}$ , foram constatadas diminuições mais acentuadas na absorbância em relação aos valores sem adição do tensoativo avaliado. Os tensoativos triton X-100 e o PEG foram descartados, uma vez que o sistema não respondeu de forma linear na presença destes.

Para os estudos posteriores, o agente tensoativo tergitol XD foi utilizado nas determinações de  $\text{SO}_4^{2-}$  por promover um ganho na sensibilidade da reação, além de garantir boa correlação e coeficiente linear quando comparado ao sistema sem tensoativos. A boa repetitividade do método pode ser observada pelo baixo desvio padrão relativo, quando se utilizou o uso do Tergitol.



**Figura 5** – Avaliação da presença de agentes tensoativos sobre a adição de sulfato no complexo  $\text{Ba}^{2+}$ -DBSA (III)<sub>(aq)</sub>. Condições:  $[\text{DBSA(III)}] = 0,09451 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,066 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 50 % de teor alcoólico, submetido à condição de tamponamento ácido cítrico / citrato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  previamente ajustado em 2,5.

**Tabela 5** – Parâmetros analíticos de resposta à adição de agentes tensoativos.

Surfactante	Resposta	R <sup>2</sup>	RSD
Sem tensoativo	Abs = - 0,1556 [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 1,485	0,9964	1
Tergitol	Abs = - 0,1857 [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 1,483	0,9969	3
PEG	Abs = - 0,0511 [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 0,765	0,8808	5
Triton	Abs = - 0,1565 [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 1,403	0,9679	8

#### **4.5 Avaliação de interferentes**

Espécies iônicas, potencialmente presentes em AEHC, foram avaliadas como possíveis interferentes na determinação espectrofotométrica indireta de sulfato por meio do complexo Ba<sup>2+</sup>-DBSA III. Neste estudo, manteve-se constante a concentração de sulfato em 2,5 mg L<sup>-1</sup> e, admitiu-se que não houve interferência do íon, quando a diferença do sinal analítico para a solução de referência de sulfato foi menor que 2%. Verificou-se que Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> interferiram na determinação de sulfato em qualquer concentração. Entretanto, tais interferências foram contornadas pela adição de EDTA em concentração de 0,025 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 6**. Na presença de EDTA, íons como Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foram tolerados em concentrações pelo menos quatro vezes maiores que a de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Para Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, as concentrações toleradas foram duas vezes maiores que a de sulfato.

**Tabela 6** - Limite de tolerância de íons para determinação espectrofotométrica indireta de sulfato com DBSA III na presença de EDTA.

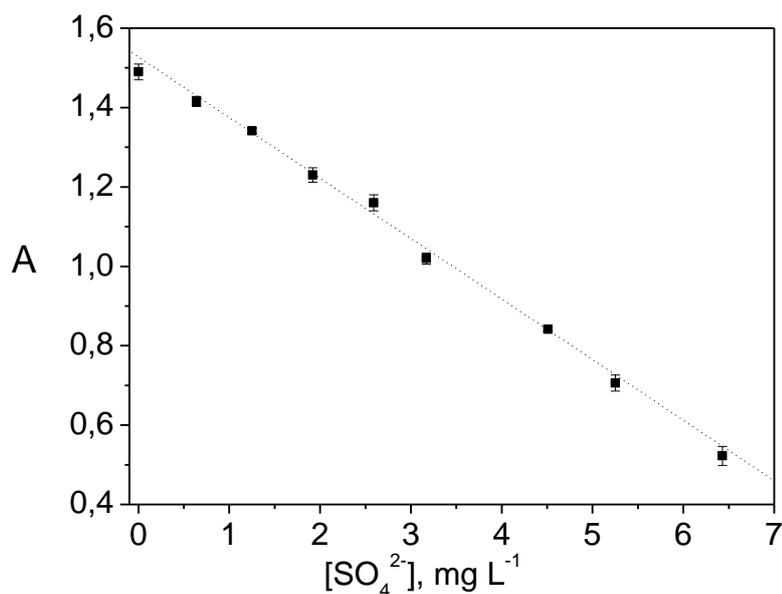
Espécie Iônica	Concentração tolerada (mg L <sup>-1</sup> )*
Fe <sup>3+</sup>	10,0
Ca <sup>2+</sup>	10,0
Cu <sup>2+</sup>	5,0
Mg <sup>2+</sup>	10,0
Ni <sup>2+</sup>	5,0
Pb <sup>2+</sup>	10,0
Zn <sup>2+</sup>	10,0
Mn <sup>2+</sup>	10,0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,0
Cl <sup>-</sup>	10,0
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,0

\* Testes realizados na presença de 2,5 mg L<sup>-1</sup> de sulfato.

Foi feita uma avaliação da influência do teor de etanol e verificou-se que para concentrações finais de etanol no sistema entre 20 e 60% não havia diferenças significativas nos sinais de absorvância. Dessa forma, para as análises das amostras de AEC, as soluções de referência empregadas para obtenção da curva analítica tiveram os teores alcoólicos ajustados conforme os teores das amostras após diluição. Uma vez que se utilizou 5 mL de amostra de AEHC em um volume final de 10 mL, para preparação das soluções de referência, adicionou-se 5 mL de etanol hidratado.

### **5.0 Características analíticas do método e aplicação**

Empregando o procedimento proposto, realizou-se uma série de experimentos para obtenção da curva analítica, precisão e limite de detecção do método. Uma relação linear entre sinal de absorvância e a concentração de sulfato foi observada quando a concentração do analito variou de 0,45 a 6,50 mg L<sup>-1</sup> (**Figura 6**). A repetibilidade do método proposto foi estimada em 2% com 15 medidas consecutivas de soluções contendo 2,5 mg L<sup>-1</sup> de sulfato. O limite de detecção foi estimado em 0,14 mg L<sup>-1</sup>, utilizando a seguinte equação:  $LD = 3s/S$ , onde  $s$  é o desvio padrão absoluto de 10 medidas do branco e  $S$  é o coeficiente angular da equação da curva de calibração. Na **Tabela 3**, são apresentadas características de métodos empregados para determinação espectrofotométrica indireta de sulfato em diferentes tipos de amostras. Conforme pode ser observado, o método proposto possui limite de detecção e precisão comparável com outros citados na literatura, além de apresentar uma faixa linear adequada para determinação de sulfato em amostras de AEC.



**Figura 6** – Curva analítica para diferentes concentrações de sulfato.

Para avaliar o desempenho do método, foram efetuados testes de recuperação por meio da adição de 2,58 mg L<sup>-1</sup> de sulfato em amostras de AEHC coletadas em postos revendedores de combustíveis. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 7** como média de três determinações com os respectivos desvios padrão. Conforme pode ser observado, as recuperações obtidas variaram entre 91 a 112%. Os resultados obtidos foram comparados com o método cromatográfico e são apresentados na mesma tabela. Com a aplicação de teste t pareado, verificou-se que os valores encontrados não apresentaram diferença significativa para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 7** – Determinação de sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em álcool etílico hidratado combustível por meio de testes de adição e recuperação de  $2,58 \text{ mg L}^{-1}$  do analito aplicando-se o métodos proposto comparativo ( $n=3$ ).

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Amostra E
Com adição de sulfato	$5,45 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,06$	$3,93 \pm 0,05$	$5,12 \pm 0,04$	$4,62 \pm 0,03$
Sem adição de sulfato	$2,67 \pm 0,03$	$3,28 \pm 0,05$	$1,21 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,05$
Recuperação, %	107	91	112	94	109
Método Comparativo *	2,75	3,13	1,28	2,91	1,88

\* ABNT NBR 10894 (2012).

## 6.0 Conclusão

No presente trabalho, propõe-se um método espectrofotométrico para determinação indireta de sulfato em amostras de AEHC explorando a capacidade de complexação entre o DBSA III e o íon bário em pH 2,5. O princípio químico da determinação baseia-se na redução dos sinais de absorvância em 649 nm do complexo DBSA(III)-Ba<sup>2+</sup>, desfeito na presença de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. O procedimento proposto mostrou-se simples e rápido para determinação de baixas concentrações de sulfato em AEHC (LD = 0,14 mg L<sup>-1</sup>) além de apresentar boa precisão (RSD = 2% ) e elevada exatidão com aplicação direta em matriz alcoólica sem necessidade de prévio tratamento da amostra. O procedimento apresentou-se como alternativa simples para determinação de sulfato por se tratar de um método com características comparáveis com métodos já propostos, além de apresentar baixo custo e elevada robustez nas determinações de sulfato.

Para avaliar a exatidão do método, ensaios de adição e recuperação foram realizados e os resultados variaram entre 91 e 112 % comprovando a ausência de efeito de matriz. Os resultados encontrados pelo método proposto foram ainda comparados com os resultados encontrados pelo método da cromatografia de íons. Com a aplicação de teste t pareado, verificou-se que os valores encontrados não apresentaram diferença significativa para um nível de 95 % de confiança quando comparado ambos os métodos. Com a aplicação do procedimento, foi possível determinar a concentração de sulfato em cinco amostras de álcool etílico hidratado combustível, adquirido em diferentes postos de combustíveis na região metropolitana de Salvador.

## 7.0 Perspectivas futuras

O presente trabalho poderá ser utilizado em aplicações e desenvolvimentos de outras atividades como:

- ✓ Desenvolvimento de procedimentos em fluxo para determinação de sulfato utilizando a reação proposta;
- ✓ Aplicação do procedimento desenvolvido na determinação de sulfato em amostras ambientais;
- ✓ Determinação de sulfato em amostras de biodiesel após procedimento de decomposição.

## 8.0 Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Álcool Etílico: Determinação do teor de sulfato por volumetria, NBR 12120**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em novembro de 2012.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Etanol combustível: Determinação da concentração de cloreto e sulfato — Método da cromatografia de íons, NBR 10894**, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em novembro de 2012.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução ANP N° 7 de 9/02/2011: estabelece as especificações do álcool etílico anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em novembro de 2012.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão Metálica Associada Ao Uso De Combustíveis Minerais E Biocombustíveis. **Química. Nova**, v. 32, p. 1910-1916, 2009.

ANDREAE M.O. IN: J.N. GALLOWAY, R.J. CHARLSON, M.O. ANDREAE, H. RODKE (Eds.), *The Biological Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*. **Reidel Dordrecht**, pp. 5–25, 1985.

ARCHER, E. E.; WHITE, D. C.; MACKISON R. An Improved Titration Medium for Sulphate-ion Indicators. **Analyst**, v. 96, p. 879 – 880, 1971.

BALLESTEROS, I., NEGRO, M.J., OLIVA, J.M., CABANAS, A., MANZANARES, P., BALLESTEROS, M.; Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 130, p. 496–508, 2006.

BASARGIN, N. N.; IVANOV, V. M.; KUZNETSOV, V. V.; MIKHAILOVA, A. V. 40 years since the discovery of the arsenazo III reagent. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 55, p. 204-210, 2000.

BASSON, W. D.; VAN STADEN, J. F. Simultaneous determination of chloride and sulphate in natural waters by flow-injection analysis. **Water Research**, v. 15, p. 333-335, 198.

BERTOLACINI, R. J.; BARNEY, J. E. Colorimetric determination of sulfate barium chloranilate. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 281 – 283, 1957.

BISHARA, S, W. Indirect polarographic method for the micro determination of sulfur in organic compounds. **Microchemical Journal**, v. 15, p. 211 – 217, 1970.

BONIFÁCIO, V. G. **Desenvolvimento de procedimentos em fluxo envolvendo espectrofotometria convencional e com longo caminho óptico para determinação de ânions em águas**, 2008. 149f. (Tese em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BRETTSLABVC, D. Modification of flask method of sulfur determination. **Research Institute**, v. 37, p. 1159, 1965.

BRIENZA, S. M. B.; KRUG, F. J.; NETO, J. A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; ZAGATTO, E. A. G. Urbidimetric flow analysis. **Journal of Flow Injection Analysis**, v. 10, p. 187 - 194, 1993.

BRIENZA, S. M. B.; SARTINI, R.P.; GOMES-NETO, J.A.; ZAGATTO, E.A.G. Crystal seeding in flow-injection turbidimetry – Determination of total sulfur in plants. **Anal. Chim. Acta**. v. 308, p. 269, 1995.

BRIENZA, S. M. B.; ZAGATTO, E.A.G. Crystal seeding in flow-injection turbidimetry – Determination of total sulfur in plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 309, p. 269 – 274, 1995.

BRUNT, K. Sulfate determination in industrial wastewater by liquid chromatography with postcolumn solid-phase reaction detection. **Analytical Chemistry**, v. 57, 1338-1341, 1985.

BUDESINS, B., KRUMLOVA, L., Determination of Sulphur and Sulphate by Titration with Barium Perchlorate - Comparison of Various Colour Indicators. **Anal. Chim. Acta**, v. 39, p. 375, 1967.

BUDESINS, B., Modification of Flask Method of Sulfur Determination - Determination of Sulfates with Sulfonazo III. **Anal. Chem.**, v. 37, p. 1159, 1965.

BUDESÍNSKY, B. Acidity of several chromotropic acid azo derivatives. **Talanta**, v. 16, p. 1277 – 1288, 1969.

BUDESÍNSKÝ, B. Structure of metal chelates of arsenazo III, phosphonazo III and sulphonazo III. **Talanta**, v. 15, p. 1063-1064, 1968.

BUDESINSKÝ, B.; KRUMLOVÁ, L. Determination of sulphur and sulphate by titration with barium perchlorate: Comparison of various colour indicators. **Analytica Chimica Acta**, v. 39, p. 375 – 381, 1967.

BUDESINSKY, B.; MENCLOVÁ, B. Photometric determination of palladium with dimethylsulphonazo III. **Talanta**, v. 15, p. 986 – 988, 1968.

BUDESINSKY, B.; VRZALOVA, D. Extractive photometric determination of barium and strontium with dimethylsulphonazo DAL. **Talanta**, v. 13, p. 1217 – 1218, 1966.

BUDESINSKY, B.; VRZALOVÁ, D.; Determination of organic sulfur and sulfates with dibromosulfonazo III and dimethylsulfonazo III. **Chemist Analyst**, v. 55, p. 110, 1966.

BUDESINSKY, B.; VRZALOVÁ, D.; Extractive photometric determination of barium and strontium with dimethylsulphonazo DAL. **Talanta**, v. 13, p. 1217 – 1218, 1966.

BURAKHAM, R.; HIGUCHI, K.; OSHIMAC, M.; GRUDPAN, K.; MOTOMIZU, S. Flow injection spectrophotometry coupled with a crushed barium sulfate reactor column for the determination of sulfate ion in water samples. **Talanta**, v. 64, p. 1147–1150, 2004.

BURYAK, A.; SEVERIN, K. Dynamic combinatorial libraries of dye complexes as sensors. **Angewandte Chemie**, v. 117, p. 8149 –8152, 2005.

CAGLAR, P.; TUNCEL, S. A.; MALCIK, N.; LANDERS, J. P.; FERRANCE, J. P. A microchip sensor for calcium determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1303 – 1312, 2006.

CAMPBELL, A. D.; TIOH, N. H., The Determination of Sulphate in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 100, p. 451, 1978.

CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E.; **Petróleo & Derivados**, Ed. Técnica, 1990.

CAVALCANTI, E., WANDERLEY, V. G.; MIRANDA, T. R. V.; ULLER, L. The Effect Of Water, Sulphate And Ph On The Corrosion Behaviour Of Carbon Steel In Ethanolic Solutions. **Eletroquímica Acta**. Vol. 32, 6, 935-937, 1987.

CHAMSAZ, M.; HOSSEINI, M. S.; ARBAB-ZAVAR, M. H. Synergic flotation spectrophotometric investigation of rare earth(III). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, p. 472 - 476, 2002.

CHIMPALEE, N.; CHIMPALEE, D.; SUPARUKNARI, S.; BOONYANITCHAYAKUL, B. Flow-injection spectrofluorimetric determination of sulphate using calcein and zirconium. **Analytica Chimica Acta**, v. 298, p. 401 – 404, 1994.

COLOVOS, G.; PANESAR, M. R.; PARRY, E. P. Linearizing the calibration curve in determination of sulfate by the methylthyrnol blue method. **Analytical Chemistry**, v. 48, p. 1693 – 1696, 1976.

CRNKOVIC, P. M.; JACINTHO, A. O. Emprego de reagente em suspensão em sistema de injeção em fluxo. Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, p. 254 – 258, 2002.

CRONAN, C. S. Determination of sulfate in organically colored water samples. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 1333-1335, 1979.

CULMO, R. F. The microdetermination of sulfur with an automatic elemental analyzer. **Microchemical Journal**, v. 17, p. 499 – 507, 1972.

DASGUPTA, P. K.; HANLEY, L. G. JR.; WEST P. W. Spectrophotometric determination of trace sulfate in water. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 1793 – 1795, 1978.

DAVIS, J. B.; LINDSTROM, F. Spectrophotometric microdetermination of sulfate, **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 524 - 532, 1972.

DE LIMA, T. A. F.; FERREIRA, H. B. P.; BARBEIRA, P. J. S. Conductometric determination of sulphate ions in hydrated ethanol fuel. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 296–299, 2011.

DE OLIVEIRA, F. O.; KORN, M. Spectrophotometric determination of sulphate in automotive fuel ethanol by sequential injection analysis using dimethylsulphonazo(III) reaction. **Talanta**, v. 68, p. 992–999, 2006.

DEL RÍO, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Determination of sulphate in water and biodiesel samples by a sequential injection analysis — Multivariate curve resolution method. **Analytica Chimica Acta**, v. 676, p. 28 – 33, 2010.

DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; **Fuel Process. Technol.** v. 88, p. 365, 2007.

DUNSTAN, A. E.; A. W., NASH; BROOKS, BENJAMIN T.; TIZARD, H., **The Science of Petroleum – A Comprehensive Treatise on the Principles and Practice of Production Refining Transport and Distribution of Mineral Oil**. Vol. IV, Oxford University Press, London, 1938.

EDNALDO MICHELLON; ANA ARACELLY LIMA SANTOS; JULIANO RICARDO ALVES RODRIGUES; **Breve Descrição Do Proálcool E Perspectivas Futuras Para O Etanol Produzido No Brasil**, 2008.

EGOROV, V. V.; NAZAROV, V. A.; OKAEV, E. B.; PAVLOVA, T. E. A New sulfate-selective electrode and its use in analysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, p. 382 – 388, 2006.

FARAH, M. A. **Caracterização do Petróleo e seus Produtos: Parte 1- Combustíveis**, Petrobrás-CENPES, 1985.

FERNÁNDEZ, R. G.; ALONSO, J. I. G.; SANZ-MEDEL, A., Coupling of ICP-MS with ion chromatography after conductivity suppression for the determination of anions in natural and waste waters. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 16, p. 1035, 2001.

FINLAYSON PITS, B. J.; PITTS, JR., J. N.; **Atmospheric Chemistry**, Wiley, New York, 1986.

FORTES, P. R.; FERES, M. A.; ZAGATTO, E. A. G. An expert flow system involving in-line prior assay for turbidimetric determination of chloride and sulphate in natural Waters. **Talanta**, v. 77, p. 571–575, 2008.

FRITZ, J. S.; FREELAND M. Q. Direct Titrimetric Determination of Sulfate. **Analytical Chemistry**. v. 26, p. 1593-1595, 1954.

FRITZ, J. S.; YAMAMURA, S. S. Rapid microtitration of sulfate. **Analytical Chemistry**, v. 27, p. 1461 – 1464, 1955.

FRITZ, J. S.; YAMAMURA, S. S.; RICHARD, M. J. Titration of sulfate following separation with alumina. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, p. 158 – 161, 1957.

FUNG, Y.S.; WONG, C.C.W.; CHOY, J.T.S.; SZE, K.L. Determination of sulphate in water by flow-injection analysis with electrode-separated piezoelectric quartz crystal sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 130, p. 551 – 560, 2008.

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 59, p. 618–628, 2002.

GARCIA-VALLS, R.; HRDLICKA, A. ; PERUTKA, J.; HAVEL, J.; DEORKAR, N.V.; TAVLARIDES, L.L.; MUÑOZ, M.; VALIENTE, M. Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column. **Analytica Chimica Acta**, v. 439, p. 247-253, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3a ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.

GRUSE, W. A.; STEVENS, D. R., **The Chemical Technology of Petroleum**. McGraw-Hill, London, 2<sup>a</sup> ed., 1942.

HAARTZ, J. C.; PETER, M. E. and RICHARD, W. H. Critical parameters in the barium perchlorate/thorin titration of sulfate. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 2293 – 2295, 1979.

HADDAD, P. R. Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for the determination of inorganic ions. **Journal of Chromatography A**, v. 770, p. 281-290, 1997.

HANS, R.; ERIC, H. pH dependence of the reactions of arsenazo III with the lanthanides. **Analytica Chimica Acta**, v. 339, p. 271-277, 1997.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L.; **Bioresour. Technol.** 2005, 96, 277.

HAUGE, S.; MAROY, K. Detection of sulphate by flame emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 243, p. 227 – 237, 1991.

HISSNER, F.; MATTUSCH, J.; HEINIG, K. Quantitative determination of sulfur-containing anions in complex matrices with capillary electrophoresis and conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, v. 848, p. 503–513, 1999.

HOSTEN, E.; ROHWER, H. E. Complexation reactions of uranyl with arsenazo III. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, p. 95 - 100, 1997a.

HOSTEN, E.; ROHWER, H. Interaction of anions with arsenazo III-lanthanide (III) complexes. **Analytica Chimica Acta**, v. 345, p. 227-233, 1997b.

HU, W.; HADDAD, P. R.; HASEBEC, K.; TANAKA, K. Electrostatic ion chromatography using hydroxide solutions as mobile phase with suppressed conductivity detection. **Analytical Communications**, v. 36, p. 309 – 312, 1999.

HWANG, H.; DASGUPTA, P. K. Microtitration of sulfate with beryllon II as indicator: determination of sulfate in environmental samples. **Microchimica Acta**, v. 11, p. 159 – 168, 1984.

JAHNKE, H.; SCHOENBORN, M.; Werkst, C. **Korros**, 36, 1985, 561.

JOHNSON JR, A. R.; MCVICKER, G. B., Determination of sulfur in inorganic sulfides using oxygen flask combustion. **Analytical Chemistry**, v. 38, p. 913, 1966.

JONES, P.; FOULKES, M.; PAUL, B. Determination of barium and strontium in calcium-containing matrices using high-performance chelation ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 673, p. 173 – 179, 1994.

KACZMAREK, M.; MEINRATH, G.; LIS, S.; KUFELNICKI, A. The interaction of arsenazo III with Nd(III) — A chemometric and metrological Analysis. **Journal of Solution Chemistry**, v. 37, p. 933 – 946, 2008.

KARLSSON, M.; PERSSON, J. A.; MOLLER, J. Determination of trace levels of sulphate in water using flow-injection and in-line preconcentration. **Analytica Chimica Acta**, v. 244, p. 109 – 113, 1991.

KEILY, H. J.; ROGERS, L. B., Nephelometric determination of sulfate impurity in certain reagent grade salts. **Analytical Chemistry**, v. 27, p. 759 - 764, 1955.

KELLER, R. E.; MUNCH, R. H. Titrimetric determination of sulfates by diazo titration of benzidine sulfate. **Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1518 – 1519, 1954.

KEMP, P. J.; WILLIAMS, M. B. Simultaneous spectrophotometric determination of barium and strontium using sulfonazo III. **Analytical Chemistry**, v. 45, p. 124-129, 1973.

KNUT, I. Pararosanniline colorimetric determination of sulfur dioxide stabilized with ethanedial. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 1335-1338, 1985.

KOJLO, A.; MICHALOWSKI, J. Flow-injection ultraviolet spectrophotometric determination of sulphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 228, p. 287 – 292, 1990.

KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B., **Text of Quantitative Inorganic analysis**, 3a. ed., New York, McMillan, 1969.

KONDO, O.; MIYATA, H.; THEI, K. Determination of sulfate in river water by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 134, p. 353 – 358, 1982.

KRELING, J. R.; BLOCK, E.; LOUTHAN, G. T.; DEZWAAN, J. Sulfur and chlorine organic microanalysis using ion chromatography. **Microchemical Journal**, v. 34, p. 158 - 165, 1986.

KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; BAHIA F, O.; JACINTHO, O. Turbidimetric determination of sulphate in plant digests and natural waters by flow injection analysis with alternating streams. **Analytica Chimica Acta**, v. 145, p. 179 – 187, 1983.

KUMAR, S.D.; MAITI, B.; MATHUR, P.K. Determination of iodate and sulphate in iodized common salt by ion chromatography with conductivity detection. **Talanta**, v. 53, p. 701–705, 2001.

LAMBERT, J. L.; YASUDA, S. K.; GROTHEER, M. P. Colorimetric determination of sulfate ion. **Analytical Chemistry**, v. 27, p. 800 – 801, 1955.

LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; PINTO, I. V. O. S. Sequential injection analysis determination of sulphate in wastewaters by ultraviolet-spectrophotometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 170-174, 2000.

LEDWARD, O. C.; ALAN, K. F. Rapid micromethods of elemental analysis. I. Determination of chlorine in organic compounds. **Microchemical Journal**, v. 4, p. 181-186, 1960.

LICHT, F.O. **World Ethanol Market: The Outlook to 2015**, Tunbridge Wells, Agra Europe Special Report, UK, 2006.

LIU, H.; DASGUPTA, P. K.; **Anal. Chim. Acta**. 326, 1996, 13.

LOMAKO, S. V.; ASTAPOVICH, R. I.; NOZDRIN-PLOTNITSKAYA, O. V.; PAVLOVA, T. E.; SHI LEI; NAZAROV, V. A.; OKAEV, E. B.; RAKHMAN'KO, E. M.; EGOROV, V. V. Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions. **Analytica Chimica Acta**, v. 562, p. 216–222, 2006.

LU, Y. W.; LAURENT, G.; PEREIRA, H. A novel methodology for evaluation of formation constants of complexes: example of lanthanide–Arsenazo III complexes. **Talanta**, v. 62, p. 959–970, 2004.

LUTZE, O.; ROB, B.; CAMMANA, K. Gran's plot titration and flow injection titration of sulfate in ground and drinking water with a barium ion-selective electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 350, p. 360-362, 1994.

MA, G.; FREISER, H.; MURALIDHARAN, S. Centrifugal partition chromatographic separation of trivalent lanthanides using acylpyrazolone extractants. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 2835 - 2841, 1997.

MA, G.; FREISER, H.; MURALIDHARAN, S. Interfacial catalysis of formation and dissociation of trivalent lanthanide complexes in two-phase systems. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 2827-2834, 1997.

MACKA, M.; PAULL, B.; ANDERSSON, P.; HADDAD, P. R. Determination of barium and strontium by capillary zone electrophoresis using an electrolyte containing sulfonazo III. **Journal of Chromatography A**, v. 767, p. 303 – 310, 1997.

MADDALONE, R. F.; MCCLURE, G. M.; West, P. W. Determination of sulfate by thermal reduction of perimidylammonium sulfate. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 316 – 319, 1975.

MADSEN, B. C.; MURPHY, R. J. Flow injection and photometric determination of sulfate in rainwater with methylthymol blue. **Analytical Chemistry**, v. 53, p. 1924 - 1926, 1981.

MANIASSO, N.; JACINTHO, A. O.; GINÉ, M. F. Determinação espectrofotométrica de sulfato em águas naturais empregando sistemas de injeção em fluxo. **Química Nova**, v. 18, p. 147 – 150, 1995.

MANNA, F.; CHIMENTI, F.; BOLASCO, A.; FULVI, A. Study on selective quantitative determination of barium by sulphonazo III in complex matrices. **Talanta**, v. 39; 875-878, 1992.

MANNA, F.; CHIMENTI, F.; BOLASCO, A.; FULVI, A. Study on selective quantitative determination of barium by sulphonazo III in complex matrices. **Talanta**, v. 39, p. 875-878, 1992.

MARQUES, G. S.; MONTEIRO, R. P. M; LEÃO, W. F.; LYRA, M.A.M.; PEIXOTO, M. S.; ROLIM-NETO, P. J.; XAVIER, H. S.; DE LIRA SOARES, L.A.; Avaliação de procedimentos para quantificação espectrofotométrica de flavonoides totais em folhas de *Bauhinia forficata* LINK. **Quim. Nova**, v. 35, p. 517-522, 2012.

MAZZEO-FARINA, A.; MAZZEO, P. Decimilligram-scale determination sulfur in organic compounds. **Microchemical Journal**, v. 20, p. 544 - 546, 1975.

MCMURTRIE, A.; GALBRAITH, H. Ion chromatographic determination of sulfur and chlorine using milligram and submilligram sample weights. **Microchemical Journal**, v. 22, p. 45 – 49, 1977.

MCSWAIN, M. R.; WATROUS, R. J.; DOUGLASS, J. E. Improved methylthymol blue procedure for automated sulfate determinations. **Analytical Chemistry**, v. 46, p. 1329 – 1331, 1974.

MELCHERT, W. R.; ROCHA, F. R. P. An improved procedure for flowbased turbidimetric sulphate determination based on a liquid core waveguide and pulsed flows. **Analytica Chimica Acta**, v. 616, p. 56–62, 2008.

MENESES, S. R. P.; MANIASSO, N.; ZAGATTO E. A. G. Spectrophotometric flow-injection determination of sulphate in soil solutions. **Talanta**, v. 65, p. 1313–1317, 2005.

MENEZES M. S.; REIS, B. F.; KRUG, F. J.; COLLINS, C. N.; BACCAN, N.; **Talanta** 40, 1993 1529.

MIRÓ, M.; ESTELA, J. M.; CERDÀ, V. Application of flowing-stream techniques to water analysis Part II. General quality parameters and anionic compounds: halogenated, sulphur and metalloid species. **Talanta**, v. 62, p. 1–15, 2004.

MONTEGROSSI, G.; TASSI F.; VASELLI, O.; BIDINI E.; MINISSALE A. A new, rapid and reliable method for the determination of reduced sulphur (S<sup>2-</sup>) species in natural water discharges. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 849–857, 2006.

MORAIS, I. P. A.; SOUTO, M. R. S.; LOPES, T. I. M. S.; RANGEL, A. O. S. S. Use of a single air segment to minimise dispersion and improve mixing in sequential injection: turbidimetric determination of sulphate in waters. **Water Research**, v. 37, p. 4243 –4249, 2003.

MORALES, J. A.; DE GRATEROL, L. S.; MESA, J., Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 884, p. 185- 190, 2000.

MORIGI, M.; SCAVETTA, E.; BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; TONELLI D. Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites. **Analytica Chimica Acta**, v. 439, p. 265–272, 2001.

MUDSHINGIKAR, M. V. V.; SHINDE, V. M. Solvent extraction and separation from lanthanides. **Analyst**, v. 108, p. 1525 - 1528, 1983.

- NOUROOZI, S.; MIRSHAFIAN, R. Flow injection kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite. **Talanta**, v. 79, p. 1149–1153, 2009.
- OGG, C. L.; WILLITS, C. O.; COOPER, F. J. Volumetric determination of small amounts of soluble sulfates. **Analytical Chemistry**, v. 20, p. 83 – 85, 1948.
- OLIVEIRA, M. F. DE; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; AND STRADIOTTO, N. R. Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol. **Energy Fuels**, v.23, p. 4852–4859, 2009.
- OSAMU KONDO, HARLJO MIYATA AND KYOJI THEI. Determination Of Sulfate In River Water By Flow Injection Analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 134, p. 353-358, 1982.
- PAUL J. KEMP AND MAX B. WILLIAMS. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Barium and Strontium Using Sulfonazo III. **Analytical Chemistry**, v. 45, 124-129, 1973.
- PEREIRA, E. A.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A. A.; TAVARES, M. F. M. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, p. 178, 2004.
- PÉREZ-BUTSAMANTE, J. A.; BURRIEL-MARTÍ, F. Spectrophotometric determination of the protolytic dissociation constants of the new chromogenic reagent "palladiazó"-I Investigations with sodium hydroxide, perchloric acid and different aqueous buffer solutions. **Talanta**, v. 18, p. 183 - 211, 1971.
- PORTER, S. R.; RUNNACLES, A. P. The determination of sulphate in phosphoric acid with a silver/silver sulphide ion-selective electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 94, p. 449 - 451, 1977.
- PRADA, S. M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova**, v. 21, p. 249 – 252, 1998.
- PRADA, S. M.; GUEKEZIAN, M.; SUAREZ-IHA, M. E. V. Alternative indirect method for sulfate determination in natural samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 329, p. 197-202, 1996.
- PRADA, S.M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-ILHA, M.E.V. Metodologias analíticas para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova**, v. 21, p. 249, 1998.
- REIJNDERS, H. F. R.; VAN STADEN, GRIEPINK, J. J.; B. Photometry in a continuous flow system – Determination of sulphate in a continuous flow system in environmental samples with dimethylsulphonaze(III). **Analytical Chemistry**, v. 295, p. 122-124, 1979.

REIJNDERS, H. F. R.; VAN STADEN, J. J. A modeling approach to establish experimental parameters of a flow-through titration. **Analytica Chimica Acta**, v. 114, p. 235 – 246, 1980.

REIJNDERS, H. F. R.; VAN STADEN, J. J.; GRIEPINK, B., Photometric in a Continuous Flow System – Determination of Sulphate in a Continuous Flow System in Environment Samples with Dimethylsulphonazo(III). **Analytical Chemistry**, v. 295, p. 122 - 124, 1979.

REKOVÁ, M.; VANURA, P.; JEDINÁKOVÁ-KRÍZOVÁ, V. Determination of protonation constants and stability constants of lanthanides with derivative of H<sub>4</sub>DOTA complexes by the UV-VIS spectrophotometry and potentiometry. **Open Inorganic Chemistry Journal**, v. 3, p. 26 - 32, 2009.

RIUS, A.; CALLAO, M. P.; RIUS, F. X. Multivariate statistical process control applied to sulfate determination by sequential injection analysis. **Analyst**, v. 122, p. 737–741, 1997.

ROHWER, H.; COLLIER, N.; HOSTEN, E.. Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides. **Analytica Chimica Acta**, v. 314, p. 219-223, 1995.

ROHWER, H.; HOSTEN, E. Interaction of anions with arsenazo III-lanthanide (III) complexes. **Analytica Chimica Acta**. v. 345, 227-233, 1997.

ROHWER, H.; HOSTEN, E. pH dependence of the reactions of arsenazo III with the lanthanides. **Analytica Chimica Acta** v. 339, 271-277, 1997.

ROHWER, H.; RHEEDER, N.; HOSTEN, E. Interactions of uranium and thorium with in an aqueous medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 341, p. 263-268, 1997.

ROSSETE, A. L. R. M.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Organic sulfur oxidation to sulfate in soil samples for total sulfur determination by turbidimetry. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2547 – 2553, 2008.

ROWATT, E.; WILLIAMS, R. J. The interaction of cations with the dye arsenazo III. **Biochemical Journal**, v. 259, p. 295 - 298, 1989.

ROY, A.; KANTI DAS, B.; BHATTACHARYA, J. Development and validation of a spectrophotometric method to measure sulfate concentrations in mine water without interference. **Mine Water and the Environmental**, v. 30, p. 169 – 174, 2011.

SALTZMAN, E. S.; COOPER W. J. (Eds.), **Biogenic Sulphur in the Environment**. American Chemical Society, Washington, DC, 1989.

SANTOYO, E.; VERMA, S. P. Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model. Estimation of method sensitivities and detection limits. **Journal of Chromatography A**, v. 997, p. 171 – 182, 2003.

SARZANINI, C. Liquid chromatography: a tool for the analysis of metal species. **Journal of Chromatography A**, v. 850, p. 213 – 228, 1999.

SARZANINI, C. Recent developments in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 956; p. 3 – 13, 2002.

SAVVIN S. B. Organic reagents in spectrophotometric analysis. **Russ. Chem. Rev.** v. 54, 1814-1840, 1987.

SAVVIN, S. B. Nomenclature of organic reagents of the arsenazo III group. **Talanta**, v.15, p. 1494 - 1495, 1968.

SAVVIN, S. B. Organic reagents in spectrophotometric analysis. **Russian Chemical Reviews**, v. 54, p. 1814-1840, 1985.

SAVVIN, S. B.; SHTYKOV, S. N.; MIKHAILOVA, A. V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. **Russian Chemical Reviews**, v. 75, p. 341-349, 2006.

SCHROER W. C. Direct titration of sulfate: tetrahydroxyquinone as an internal indicator. **Anal Edition**, v. 5, p. 403-406, 1933.

SHEEN, R. T.; KAHLER, H. L.; ROSS, E. M., Turbidimetric Determination of Sulfate in Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 7, p. 262 - 265, 1935.

SHI, Y.; EYRING, E. M.; VAN ELDIK, R. Kinetic analysis of the complexation of aqueous lanthanide(III) ions by arsenazo III. **Journal of the Chemical Society**, v. 6, p. 967–974, 1998.

SIEMER, D. D.; WOODRIFF, R.; ROBINSON, J., Sulfate Determination In Natural-Waters By Nonresonance Line Furnace Atomic-Absorption. **App. Spectroscopy**, v. 31, p. 168, 1977.

SILVIA R. P. M.; MANIASSO, N.; ZAGATTO, E. A. G. Spectrophotometric flow-injection determination of sulphate in soil solutions. **Talanta**, v. 65 p. 1313–1317, 2005.

SLOVAK, Z.; FISCHER, J.; BORAK, J. Spektralphotometrische untersuchung der reaktion von bariumionen mit-sulfonazo III. **Talanta**, v. 15, p. 831 - 841, 1968.

SONNE, K.; DASGUPTA, P. K. Simultaneous photometric flow injection determination of sulfide, polysulfide, sulfite, thiosulfate, and sulfate. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 427 – 432, 1991.

Standard test method for determination of total and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol by direct injection suppressed ion chromatography, ASTM D7319-09.

SUNG H. H.; LABORDE-KUMMER E.; GAUDIN, K.; DUBOST J. P. Development and validation of a capillary electrophoresis method for the determination of sulfate in effervescent tablets. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 64, p. 33–37, 2006.

TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **Bioresources** v. 2, p. 472–499, 2007.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4744–4753, 2010.

TEIXEIRA, L. S. G.; CHAVES, T. C.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA J. S. R. Indirect determination of chloride and sulfate ions in ethanol fuel by X-ray fluorescence after a precipitation procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 640, p. 29–32, 2009.

TEIXEIRA, L.S.G.; LEÃO, E.S.; DANTAS, A.F.; PINHEIRO, H.L.C.; COSTA, A.C.S.; de Andrade, J.B.; Determination of formaldehyde in Brazilian alcohol fuels by flow-injection solid phase spectrophotometry. **Talanta**, 64, 711, 2004.

THORNTON, W. M. JR.; WOOD, A. E. Standardization of Titanous Sulfate Solutions 1. **Industrial & engineering chemistry**, v. 19, p. 150 – 154, 1927.

TRABANELLI, G.; MANTOVANI, G.; ZUCCHI, F. **Corrosion control in the sugar industry**. Sugar Technol. Rev. 1988, 14, 1–27.

TUBINO, M.; QUEIROZ, C. A.R. Flow injection visible diffuse reflectance quantitative analysis of total sulfur in biodiesel, in plant leaves and in natural waters. **Eclética Química**, v. 34, p. 29 - 36, 2009.

UENO, F.; SAGARA, F.; HLGASHL, K.; YAKATA, K.; YOSHLDA, I.; ISH, D.; Flow-injection spectrophotometric determination of sulphate ion with a barium chloranilate-cellulose reaction column. **Analytica Chim.**, 261, 241-245, 1992.

VAN STADEN J. F.; TALJAARD R. E. Determination of sulphate in natural waters and industrial effluents by sequential injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 331, p. 271-280, 1996.

VAN STADEN, J. F.; R.E. TALJAARD. On-line dilution with sequential injection analysis: a system for monitoring sulphate in industrial effluents. **Fresenius J Anal Chem**, 357; 577 – 581, 1997.

VAN STADEN, J. F.; TALJAARD, R.E. Determination of sulphate in natural waters and industrial effluents by sequential injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 331, p. 271 – 280, 1996.

VARGAS, M. G.; MILLA, M.; PEREZBUSTAMANTE, J. A., Atomic-Absorption Spectroscopy as a Tool for the Determination of Inorganic Anions and Organic-Compounds - A Review. **Analyst**, v. 108, p. 1417, 1983.

VIEIRA J. A.; RAIMUNDO JR. I. M.; REIS, B. F. Turbidimetric determination of sulphate employing gravity flow-based systems. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 75–81, 2001.

VIEIRA, J. A.; JR, R. I. M.; REIS, B. F. Turbidimetric determination of sulphate employing gravity flow-based systems. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 75 - 81, 2001.

VIEIRA, J. A.; REIS B. F.; KRONKA, E. A. M.; PAIM A. P.; GINÉ M. F. Multicommutation in flow analysis. Part 6. Binary sampling for wide concentration range turbidimetric determination of sulphate in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, v. 366, p. 251-255, 1998.

YAM, V. W.; TANG, R. P.; WONG, K. M. Synthesis and ion-binding studies of a platinum(II) terpyridine complex with crown ether pendant. x-ray crystal structure of [Pt(trpy)(S-benzo-15-crown-5)]PF<sub>6</sub>. **Inorganic Chemistry**, v. 40, p. 571 - 574, 2001.

ZÁRATE, N.; PÉREZ-OLMOS, R.; BOAVENTURA, F. S.; Turbidimetric determination of sulfate in rainwater employing a LED based photometer and multicommutated flow analysis system with in-line preconcentration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1009 - 1014, 2011.

ZENKI, M. The color reactions of sulfonazo-III isomers with lanthanum and alkaline earth metal ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 83, p. 267 - 274, 1976.

ZHAO, T.; ZHANG, J.; CHENG, X.; CHEN, X.; HU, Z. Sensitive determination of sulfate in drinks and vegetables digests by rayleigh light scattering technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3688-3692, 2004.

ZHOU, M.; GUO, D., Simultaneous determination of chloride, nitrate and sulphate in vegetable samples by single-column ion chromatography. **Microchem. J.**, v. 65, p. 221, 2000.