

## **DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO EM VINAGRE PELOS MÉTODOS DA FUNÇÃO MODIFICADA DE GRAN E DA 1ª E 2ª DERIVADA**

Thompson Ricardo Weiser Meier; Clayton Antunes Martin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, rua XV de Novembro, 2191, La Salle, Toledo, Paraná, 85902-040.  
E-mail: [thomweiser@yahoo.com](mailto:thomweiser@yahoo.com)

### **Resumo**

O ácido acético glacial é um ácido fraco amplamente utilizado na indústria química e alimentícia, e consumido sob a forma de vinagre, que é uma solução diluída deste ácido. Para as marcas de vinagre estudadas, a acidez total, expressa em termos de ácido acético, variou de 45,43 a 60,74 g L<sup>-1</sup>. A aplicação do método da função modificada de Gran para a determinação do ponto de equivalência da titulação de amostras de vinagres, gerou resultados semelhantes aos obtidos pelo método da segunda derivada para todas as amostras analisadas. Em relação ao método da primeira derivada houve diferença somente para uma amostra.

### **Introdução**

O ácido acético é um ácido fraco, que possui uma constante de ionização (K<sub>a</sub>) cujo valor é 1,7539 x 10<sup>-5</sup>, à 25 oC. Este ácido é amplamente utilizado pela indústria química, tanto na forma de ácido acético glacial, cujo grau de pureza é 99,8% (m/m), como em soluções diluídas (BACCAN et al, 2001). Sua obtenção ocorre a partir da oxidação do álcool etílico ou por meio da fermentação, sob a ação de microorganismos como a *Micodema aceti*. A fermentação é o método empregado há séculos, para a produção do vinagre, que contém entre 4 a 7% de ácido acético. O uso de vinagre tem sido associado a diminuição dos radicais livres ao controle da pressão arterial, controle do pH estomacal, além de seu efeito bactericida (NETO, 2008). Portanto, sendo o vinagre um produto amplamente utilizado, e de

fácil comercialização, é de extrema importância que este produto esteja dentro dos padrões exigidos pela legislação, cuja concentração mínima de ácido acético deve ser superior a 4% (BRASIL, 1990). Assim, foram utilizadas funções modificadas de Gran e os métodos da primeira e segunda derivada para determinação do ponto de equivalência, bem como a determinação da percentagem de ácido acético no vinagre, e, em seguida, foi comparada a eficiência destes métodos.

### ***Desenvolvimento***

Foram adquiridos em supermercados do município de Toledo, quatro marcas de vinagre de vinho tinto, sendo uma embalagem por marca. Em um béquer foram adicionados 25 mL de amostra de vinagre e 25 mL de água destilada. Cloreto de potássio P.A foi utilizado para ajustar a força iônica de todas as soluções em 1 mol L<sup>-1</sup>.

As medidas de pH foram realizadas com um pH-metro digital Nova Orgânica m-pA 210, com precisão de 0,001 pH. O eletrodo combinado utilizado, Eltex G65-1R, é composto de um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência com o sistema prata/cloreto de prata. As adições de titulante (hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup>) foram realizadas com uma bureta digital Jencar Digitrate, com capacidade de 50 mL e precisão de 10  $\mu$ L. Os eletrodos foram calibrados com tampões de pH 4,00, 7,00, 10,00, com força iônica ajustada em 1,0 mol L<sup>-1</sup>, por meio da adição de cloreto de potássio. As titulações potenciométricas foram realizadas em triplicata, com a temperatura sendo mantida em 25 °C  $\pm$  0,2. Os pHs foram registrados após cada adição de 0,4 mL de titulante, até atingir pH 6,0 e a cada 0,1 mL acima deste pH.

A determinação do ponto de equivalência das titulações potenciométricas foi realizada por meio da função modificada de Gran (01), proposta por Seymor et al (1977) e pelos métodos da 1ª e 2ª derivada. Para os cálculos da 1ª e 2ª derivada foi utilizado o programa Curtipot, versão 3.4.1. Os cálculos da função modificada de Gran (FMG) e as análises de regressão linear foram realizadas com o software Excel XP. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey, ao nível de 0,05 de probabilidade, através do software SISVAR, versão 5.1.

$$K_1 V' - K_1 V = \frac{([H^+] - [OH^-]) \cdot (V + V_0) \cdot ([H^+] + K_1)}{C_B} + [H^+] \cdot V \quad (01)$$

onde:

$C_B$  = concentração da solução de NaOH;

$K_1$  = constante de ionização do ácido acético;

$V$  = volume da solução de NaOH adicionado;

$V'$  = volume do ponto de equivalência.

$V_0$  = volume inicial da solução;

### Resultados e discussão

A concentração total de ácido (expressa como ácido acético), nos vinagres estudados variou de 45,43 a 60,74 g L<sup>-1</sup> (**Tabela 1**), sendo significativamente maior ( $p < 0,05$ ) para a marca D em relação às demais marcas. Estes resultados indicam que todas as marcas avaliadas, atendem à legislação brasileira, que regulamenta o teor de ácido acético em vinagres, como sendo superior a 40 g L<sup>-1</sup> (BRASIL, 1990).

**Tabela 1.** Concentração de ácido acético e valor  $K_a$  para as marcas de vinagre estudadas

Marcas	Concentração de ácido acético (g L <sup>-1</sup> )	$K_a$ (10 <sup>-5</sup> )
A	45,43 ± 0,40a	2,83 ± 0,16
B	46,34 ± 0,91a	2,22 ± 0,12
C	49,14 ± 0,11a	2,44 ± 0,03
D	60,74 ± 2,67b	1,96 ± 0,03

Os valores são médias seguidas de seus respectivos desvios padrão. Letras diferentes na mesma coluna, correspondem a diferenças significativas pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade.

Ao estudar diferentes marcas de vinagre português LAPA et al (1995) encontraram teores de acidez entre 48,4 e 66,5 g L<sup>-1</sup>. A comparação destes resultados com os obtidos neste estudo, indica uma boa proximidade dos teores de ácidos nos vinagres brasileiros e portugueses.

Os valores da constante de ionização ( $K_a$ ) obtidos a partir da equação da FMG, variaram de 1,96.10<sup>-5</sup> a 2,83.10<sup>-5</sup> (**Tabela 1**). A comparação destes valores com o valor descrito por DEAN (1999) para a  $K_a$  do ácido acético, 1,7539.10<sup>-5</sup>, à 25 °C, evidencia a

presença de outros ácidos além do ácido acético. Nesse sentido, Aguiar et al (2005), ao determinar ácidos orgânicos em vinagres brasileiros, encontraram os ácidos acético, cítrico, láctico, málico, malônico e succínico. Além do ácido acético, que é o principal ácido encontrado no vinagre, o ácido láctico estava presente na maioria das marcas, com concentrações entre 0,20 e 1,88 g L<sup>-1</sup>. Considerando que o valor do K<sub>a</sub> para o ácido láctico é 1,3867.10<sup>-4</sup>, à 25 °C (Dean, 1999), a sua presença no vinagre atua no sentido de elevar o valor da constante de ionização determinada pela FMG.

A comparação dos métodos da FMG e da primeira e segunda derivada (**Tabela 2**), indicou que a concentração de ácido acético na amostra C foi significativamente maior (p < 0,05), para o método da primeira derivada, em relação ao método da FMG e da segunda derivada. A precisão do método da FMG, estimada a partir do coeficiente de variação, não diferiu significativamente (p > 0,05) da precisão obtida pelos métodos da primeira e segunda derivada, quando submetida ao teste de Tukey.

**Tabela 2.** Concentração de ácido acético e coeficiente de variação para as marcas avaliadas

Marcas	Concentração de ácido acético (g L <sup>-1</sup> )			Coeficiente de variação (%)		
	FMG	1D	2D	FMG	1D	2D
A	45,43 ± 0,40a	48,35 ± 1,62a	46,80 ± 1,63a	0,89	3,35	3,49
B	46,34 ± 0,91a	48,96 ± 1,43a	47,06 ± 1,36a	1,96	2,92	2,89
C	49,14 ± 0,11a	50,83 ± 0,63b	49,01 ± 0,31a	0,21	1,24	0,63
D	60,74 ± 2,67a	60,78 ± 2,42a	58,67 ± 2,29a	4,39	3,98	3,91

Os valores são médias seguidas de seus respectivos desvios padrão. Letras diferentes na mesma linha, correspondem a diferenças significativas pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade.

### Conclusões

A aplicação do método da FMG para a determinação do ponto de equivalência da titulação de amostras de vinagres, gerou resultados semelhantes aos obtidos pelo método da segunda derivada para todas as amostras analisadas. Em relação ao método da primeira derivada houve diferença somente para uma amostra. A principal vantagem da aplicação do método da FMG, em relação aos métodos da primeira e segunda derivada, é a determinação da constante de ionização do ácido acético, que possibilita verificar se outros ácidos orgânicos podem estar presentes.

### *Referências*

- AGUIAR, A.; NASCIMENTO, R. A. A.; FERRETI, L. P.; GONÇALVES, A. R. Determinação de ácidos orgânicos em vinagres comerciais. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 3, p.52, 2005.
- BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3<sup>o</sup> edição, São Paulo: Eddgard Blücher, 2001.
- DEAN, J. A. Lange's handbook of Chemistry. 15th edition. New York: McGraw-Hill, 1999.
- LAPA, A. S. R.; LIMA, J. L. F. C.; PEREZ-OLMOS, R.; RUIZ, M. P. Simultaneous potentiometric determination of acidity, chloride and fluoride in vinegar. **Food Control**, v. 6, p. 155, 1995.
- NETO, G. C. Vinagre brasileiro ainda está distante do padrão de qualidade internacional. **Jornal da Unicamp**. São Paulo. 7 a 13 de agosto de 2006. p. 09
- SEYMOR, M. D.; CLAYTON JR, J. W.; FERNANDO, Q. Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 1429, 1977.
- BRASIL. **Decreto nº 99.066 de 08 de Março de 1990**. Brasília: Imprensa Nacional, 1990.

