TEOR DE ÁCIDO ACÉTICO EM VINAGRES COMERCIALIZADOS EM OURO PRETO DO OESTE-RO: DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA, COLORIMÉTRICA DIRETA E DE RETORNO, RETROTITULAÇÃO E CONDUTOMÉTRICA.

ACETIC ACID CONTENT IN VINAGRES COMERCIALIZED IN OURO PRETO DO OESTE- RO: POTENCIOMETRIC DETECTION, DIRECT AND RETURN COLORIMETRIC, RETROTITRATION AND CONDUCTOMETRIC

Karol Lemos Garcia Cordeiro[1]; Dyescica Oliveira Fregona[2]; Vonivaldo Gonçalves Leão[3]*.

1. Graduanda 4º período em Farmácia na Uneouro – Faculdade de Ouro Preto do Oeste-RO.
2. Graduanda 4º período em Farmácia na Uneouro – Faculdade de Ouro Preto do Oeste-RO.
3. Docente nos cursos de Farmácia, Enfermagem e Engenharia Civil da Uneouro – Faculdade de Ouro Preto do Oeste-RO. Engenheiro Químico, Mestre em Ciências da Saúde pela UnB, Licenciado em Química, Física e matemática pela Unir. Pós-graduado em Visão Interdisciplinar em Educação e Pós-Graduado em Gestão Pública pela ENAP-Brasília-DF.

*Autor correspondente: voni@voni.eng.br

Recebido: 29/11/2018; aceito 19/12/2018

RESUMO:
Este trabalho investigou a acidez em vinagres (Álcool, Tinto e de Maçã) das marcas (A e B) comercializados em Ouro Preto do Oeste – RO, por titulação volumétrica com detecção potenciométrica, colorimétrica, condutométrica e retrotitulação. Todos os dados foram submetidos a teste estatístico com intervalo de confiança (IC) 99%. De acordo com os resultados apenas o da Marca A (Maçã) está fora dos padrões estabelecidos pela legislação vigente do Brasil. A legislação brasileira exige de 4,00% a 6,00% de ácido acético em vinagres segundo Brasil [1], protegendo a genuinidade destes produtos conforme expressa Grananda et al. [2]. A Marca A (Maçã) apresentou acidez de 3,671% ± 0,064%. A Marca B apresentou-se dentro dos padrões exigidos pela legislação [1], com todos os valores de acidez acima de 4,00%. Pelo teste t de Student, os intervalo de confiança foi para a Marca A (Maçã) de 3,540% ≤ μ ≤ 3,80%, onde μ pode ser o valor médio de acidez de cada método aplicado. Isto garante que, para qualquer método escolhido ao analisar o lote referido da Marca A (Maçã), o valor da acidez terá 99% de probabilidade de estar dentro do IC determinado. Considerando o teor de 4%, e a aplicação do teste t de Student para o vinagre da Marca A (Maçã) sobre os métodos, o IC é de 3,870% ≤ u ≤ 4,13%, demonstrando uma acidez de 3,671% ± 0,064% significativa e abaixo do valor permitido. A acreditabilidade e conformidade dos métodos neste trabalho demonstram confiança em manter produtos dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira.
Palavras chave: Acidez. Ponteciometria. Titulação. Condutometria. Retrotitulação.

ABSTRACT
This work investigated the acidity in vinegars (Alcohol, Red Wine and Apple) of the brands (A and B) marketed in Ouro Preto do Oeste - RO, by volumetric titration with potentiometric, colorimetric, conductometric and back titration detection. All data were submitted to statistical tests with a 99% confidence interval (CI). According to the results only the Brand A (Apple) is out of the established standards by the current Brazilian legislation. Brazilian legislation requires 4,00% to 6,00% of acetic acid in vinegars according to Brasil [1], protecting the genuineness of these products as expressed by Grananda et al. [2]. Brand A

(Apple) presented acidity of 3,671% ± 0,064%. Brand B was whitin the standards required bu the legislation [1], with all acid values above 4.00%. From the Student's t test, the confidence interval was for the Brand A (Apple) of 3.540% ≤ μ ≤ 3.80%, where μ could be the mean value of acidity of each applied method. This ensures that for any method chosen when analyzing the said batch of Brand A (Apple), the acidity value will have a 99% probability of being within the determined CI. Considering the 4% content, and the application of the Student's t test for Brand A (Apple) vinegar on the methods, the CI is 3.870% ≤ u ≤ 4.13%, showing an acidity of 3.671% ± 0.064% significant and below the allowable value. The Accreditation and compliance of the methods in this work demonstrate confidence in keeping products within the standards required by Brazilian legislation.
Keywords: Acidity. Ponteciometry. Titration. Conducutometry. Retrotitulation.

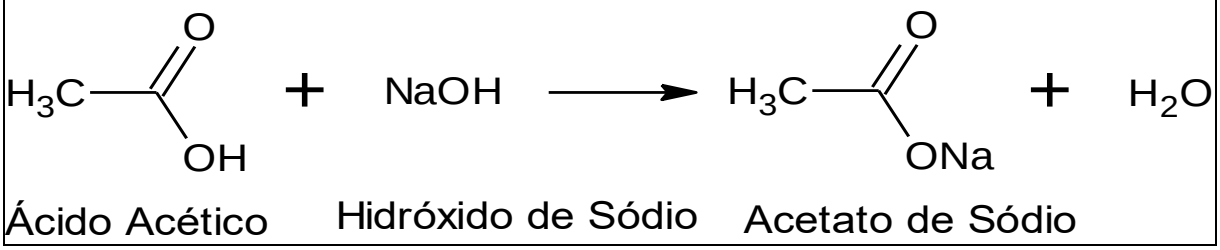
1. INTRODUÇÃO.

Rinzzo [3] afirma que o vinagre é considerado um condimento, pois a sua principal finalidade é atribuir gosto e aroma aos alimentos, também é utilizado para conservar vegetais e outras substâncias, atribuindo-lhes gosto agradável. Apresenta também utilidade como amaciante de carnes temperadas e legumes em conservas conforme Bortolini et al.[4]. Cada tipo de vinagre tem seu sabor, pois na transformação do álcool em ácido acético preservam-se valiosas substâncias aromáticas das matérias-primas originais e outros ácidos orgânicos podem ser formados segundo Spinosa [5]. Segundo Tesfaye et al.[6] e EMBRAPA [7] descreve que a acidez do vinagre exerce grande influência na aceitação sensorial do produto, sendo o percentual de ácido acético dos vinagres diretamente proporcional à acidez percebida sensorialmente [2].

A legislação brasileira exige um mínimo de 4,00% de ácido acético em vinagres [1], de forma que a difusão comercial e a aceitação dos produtos devem embasar-se no conhecimento de suas propriedades sensoriais, as quais contribuem para valorizar e proteger a genuinidade destes produtos [2] desde que dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira [1] que permite de 4% a 8% de acidez em vinagres.

Pode-se dizer que vinagre é o resultado da fermentação de certas bebidas alcoólicas (especialmente o vinho), provenientes de produtos contendo amido e/ou açúcar. Nesta fermentação, microorganismos da espécie *Micoderma aceti* transformam o álcool etílico em ácido acético, o que faz com que o vinho possa conter de 4% a 6% deste ácido [5]. A determinação é feita com titulações com NaOH 0,1N.A reação é demonstrada abaixo [5]:

Através do princípio de equivalência
1 eqg de ácido = 1 eqg de base



Ácido Acético Hidróxido de Sódio Acetato de Sódio

Este trabalho teve por objetivo analisar marcas de vinagres a fim de verificar a qualidade destes produtos, através de titulação potenciométrica e colorimétrica.

O tratamento estatístico estabelece o desconhecimento da variância em relação ao valor do parâmetro teórico de 4%, aplicando-se então o teste t de Student.

Um intervalo de confiança (IC) [8] é um intervalo estimado de um parâmetro de interesse de uma população. Em vez de estimar o parâmetro por um único valor, é dado um intervalo de estimativas prováveis. O quanto estas estimativas são prováveis será determinado pelo coeficiente de confiança, (1 – α) para α ε (0,1).

Intervalos de confiança são usados para indicar a confiabilidade de uma estimativa. Por exemplo, um IC pode ser usado para descrever o quanto os resultados de uma pesquisa são confiáveis. Sendo todas as estimativas iguais, uma pesquisa que resulte num IC pequeno é mais confiável do que uma que resulte num IC maior. Quando a variância σ^2 da população é desconhecida, é considerado uma amostra simples X1, X2, X_n obtida de uma população com distribuição de média μ e variância σ^2 desconhecidas. Como neste caso a variância é desconhecida, utilizaremos a variância amostral s^2 no lugar de σ^2. Assim, temos que:

$$T = \frac{\overline{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1)}$$

Ou seja, a variável T tem distribuição t de Student com (n-1) graus de liberdade. Então, ao fixarmos o nível de significância α, obtemos da Tabela da distribuição t de Student com (n-1) graus de liberdade, o valor $t_{((n-1),\alpha/2),}$ que satisfaz:

$$P\left(-t_{((n-1),\alpha/2)} \leq T \leq t_{((n-1),\alpha/2)}\right) = 1 - \alpha$$

A equação acima mostra a probabilidade estatística dentro de um intervalo de confiança.

2. MATERIAL E MÉTODOS:

Duas marcas identificadas como A ($VA_{álcool}$, $VA_{vinho\ tinto}$ e $VA_{maçã}$) e B ($VB_{álcool}$, $VB_{vinho\ tinto}$ e $VB_{maçã}$) de vinagres foram

comprados em supermercados da cidade Ouro Preto do Oeste-RO. As amostras foram armazenadas longe da luz e calor a fim de evitar a degradação do produto. Foram utilizados os seguintes materiais:

- Erlenmeyer de 250mL;
- Pipeta volumétrica de 2 mL;
- Pipeta volumétrica de 30 mL;
- Bureta de 50 mL;
- Suporte universal para Buretas;
- Água destilada;
- Solução padrão NaOH 0,1 N fc=1,06922 e HCl 0,1 N fc=1,0226;
- Pisset 500 mL;
- Béquer de 100 mL;
- Fenolftaleína 10%;
- pHmetro Gehaka mod PG-1800
- Comdutivímetro Hanna 4000;

2.1. GRAN (DERIVADA 1ª) E DERIVADA 2ª - POTENCIOMÉTRICO

Para a determinação do índice ácido acético realizaram-se as titulações potenciométricas com um pHmetro Gehaka mod PG-1800, previamente calibrado com solução tampão pH=4, pH=7 e pH=10. Uma alíquota de 2,0 mL da amostra de vinagre foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e adicionado 30 mL de água destilada e homogeneizada. Em seguida introduziu-se com cuidado um eletrodo de vidro. Titulou-se a mostra com solução 0,1 de NaOH mol.L^{-1} (Fc = 1,006922) com resultados de pH (potencial hidrogeniônico) expressos nas figuras 01 e 02.

2.2. TITULAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO COLORIMÉTRICA

Uma alíquota de 2,0 mL da amostra de vinagre foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e adicionado 30 mL de água destilada, 5 gotas de fenolftaleína e homogeneizada. Titulou-se a mostra com solução 0,1 de NaOH mol.L^{-1} (Fc = 1,006922) até a mudança de cor do indicador com resultados do volume do ponto de equivalência expressos conforme tabela 01. As titulações colorimétricas foram realizadas em triplicata para cada tipo de vinagre.

2.3. TITULAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DE RETORNO

Uma alíquota de 20,0 mL da solução de NaOH 0,1N (Fc = 1,006922) foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL e 5 gotas de fenolftaleína e homogeneizada. Titulou-se a mostra com vinagre puro contido na bureta até a mudança de cor do indicador com resultados do volume do ponto de equivalência expressos conforme tabela 01. A recomendação das normas analíticas é que as titulações colorimétricas sejam realizadas em triplicata para cada tipo de vinagre analisado [10].

2.4. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Diluiu-se a solução de NaOH 0,1N a 10% e pipetou-se 10 mL desta solução efetuando-se a titulação com vinagre puro contido na bureta medindo-se a condutividade até valor constante da condutividade. Os resultados do ponto de equivalência utilizando condutometria estão expressos na tabela 01.

2.5. RETROTITULAÇÃO

Na retrotitulação, pipetou-se 1 mL da amostra de vinagre e adicionou-se 25 mL de solução de NaOH 0,1N fazendo reagir o ácido acético com a base. E, seguida titulou-se o excesso de NaOH com solução padrão de HCl 0,1N devidamente padronizada com fator de correção 1,0226. Calculou-se a quantidade de NaOH que reagiu com cada vinagre e a acidez das amostras.

2.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Todos os dados foram tabulados e tratados estatisticamente utilizando teste t de Student a fim de determinar os intervalos de confiança entre os valores obtidos entre os vários métodos, bem como o intervalo de confiança relativo aos métodos sobre o padrão estabelecido na legislação brasileira de 4% de acidez em vinagres.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. POTENCIOMÉTRICA

Durante a titulação potenciométrica volumes de NaOH 0,1 mol.L^{-1} foram adicionados e o pH da solução foram registrados após cada adição. A solução titulante foi adicionada lentamente, de maneira que as curvas de titulação foram plotadas com 17 pontos. O ponto final da titulação, ou seja, o volume de equivalência foi determinado através do ponto de inflexão das curvas de titulação, bem definido para todas as amostras utilizando-se para isso metodologia de derivadas primeira (método de Gran) e segunda e determinação por regressão linear do ponto de equivalência da derivada segunda [9]. A Figura 1ª, Figura 1b, Figura 2a e Figura 2b apresentam as curvas de titulação potenciométrica e as curvas da segunda (d^2pH/d^2v) para as três amostras de vinagres de cada marca, respectivamente. A curva da derivada segunda tem um máximo e um mínimo com ponto de intersecção exatamente no ponto de equivalência. A regressão linear determina a equação da reta entre o máximo e mínimo e com isso é determinado o ponto de intersecção quanto a abscissa vale

zero, determinando o ponto final da titulação.

Os resultados da determinação da acidez dos vinagres pelo método potenciométrico se encontram na Tabela 1.

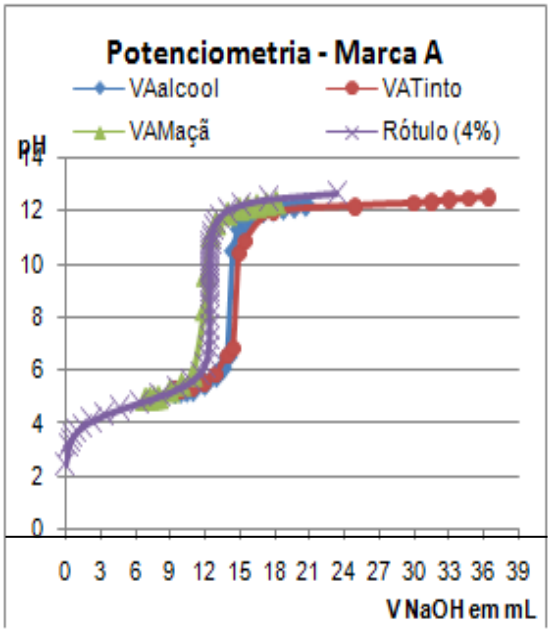


Figura 1a Curvas de titulação potenciométrica Marca A

A figura 1a demonstra as curvas de titulação potenciométrica para cada tipo de vinagre da Marca A, observando-se que apenas o vinagre de Maçã está abaixo do especificado pelo rótulo com valor de acidez de 3,671% ± 0,064% abaixo do valor mínimo de 4% estabelecido inclusive pela legislação brasileira.

Da mesma forma a figura 1b demonstra as curvas de titulação potenciométrica para cada tipo de vinagre da Marca B, observando-se que todos os vinagres da Marca B estão acima do limite mínimo especificado no rótulo de 4% estabelecido inclusive pela legislação brasileira.

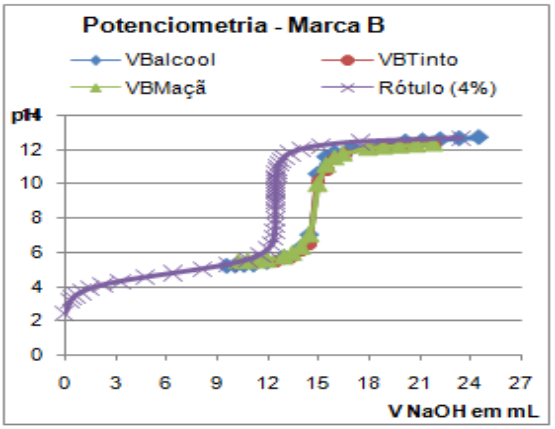


Figura 1b. Curvas de titulação potenciométrica Marca B

Com os resultados obtidos na titulação potenciométrica, utilizou-se do método das derivadas primeira e derivada segunda para determinação dos pontos de equivalência. O método da derivada primeira, também chamada de método de Gran estabelece um valor máximo para a derivada primeira como sendo o ponto de equivalência, com resultados de todos os tipos de vinagres e das duas marcas A e B expressos na tabela 01. Para a aplicação do método da derivada segunda houve a necessidade de determinar as derivadas e em seguida, por regressão linear, obtenção dos pontos de equivalências de todos os tipos de vinagres das duas marcas analisadas. A figura 1b representa o gráfico das derivadas segunda dos tipos de vinagres da Marca A.

A figura 2b representa o gráfico das derivadas segunda dos tipos de vinagres da Marca B. Ambos os gráficos estabelecem um valor máximo e um valor mínimo obrigando então a execução de uma regressão linear para obtenção dos

pontos de equivalência das titulações potenciométricas.

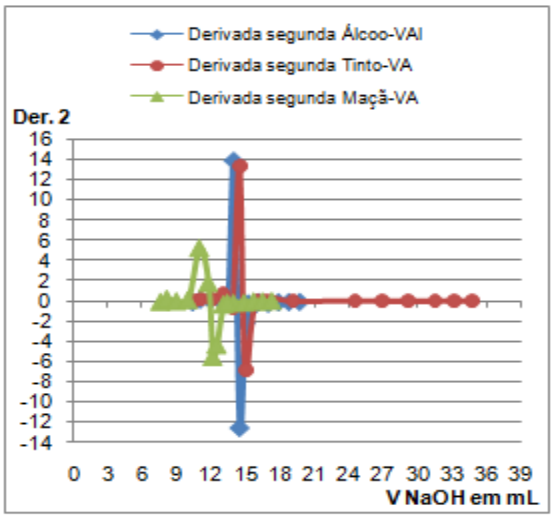


Figura 2a. Curvas de derivada segunda da titulação potenciométrica Marca A.

Valores melhores são conseguidos se em torno do ponto de equivalência forem adicionados frações de base para determinação potenciométrica dos pontos de equivalência, o que se demonstra facilmente calculando-se pontos teóricos com atividade iônica que será demonstrado posteriormente.

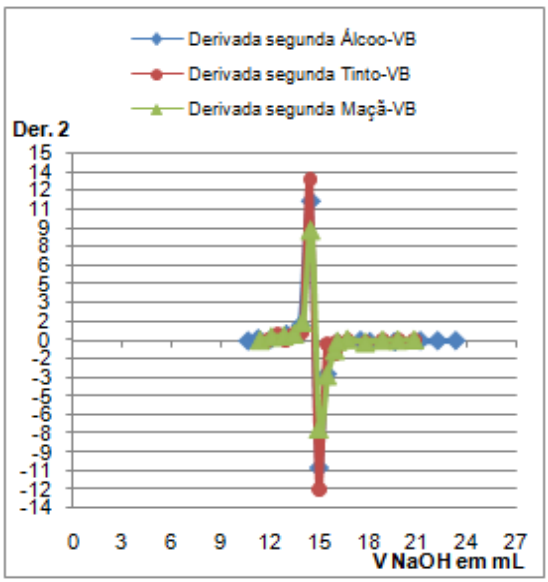


Figura 2b - Curvas de derivada segunda da titulação potenciométrica Marca B.

3.2. NEUTRALIZAÇÃO

Antes da utilização da metodologia de titulação de neutralização devem-se estabelecer critérios para escolha de indicadores devida á baixas concentrações de ácido acético em vinagres. Para isso fez-se necessário determinar teoricamente [10] uma titulação em ácido acético a 4% de acidez com solução de NaOH 0,1N com fc=1,006922. O objetivo a princípio era determinar os erros de titulação na escolha de indicadores e qual indicador utilizar sem que haja erro substancial ao processo.

A figura 3 demonstra uma simulação de titulação teórica em ácido acético a 4% com a referida solução de NaOH 0,1N.

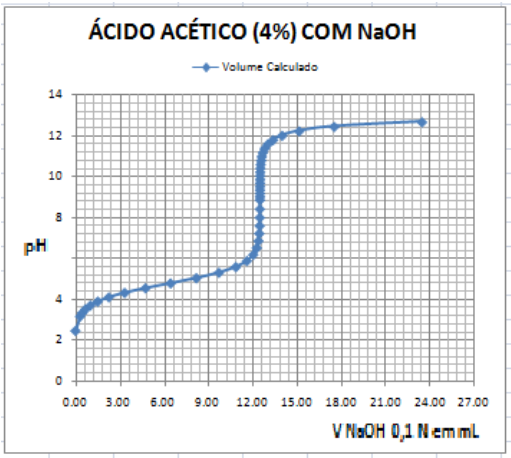


Figura 3. Curva de titulação teórica de ácido acético a 4% com NaOH 0,1N

A figura 4 mostra os erros relativos dos volumes calculados teoricamente para titulação em questão.

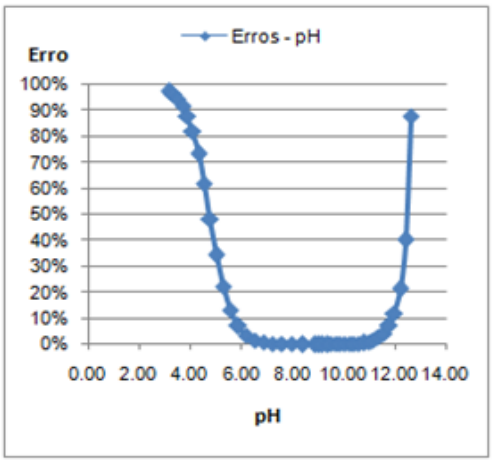


Figura 4. Erros de titulação em ácido acético com NaOH 0,1N.

Percebe-se que a escolha da fenolftaleína, que tem ponto de viragem entre 8 a 10 e dá uma margem de erro mínima possível para a análise utilizando o indicador.

Com os resultados obtidos na titulação teórica, a escolha do indicador foi definida como sendo a fenolftaleína o mais indicado.

Durante a titulação de neutralização, NaOH 0,1 N foram adicionados em 2 mL de vinagre até a mudança de coloração do indicador. O valor do ponto de equivalência foi anotado e em triplicata calculado o valor médio para cada tipo de vinagre e para cada marca. Também foi utilizada a metodologia de retorno colocando-se o vinagre na bureta e titulando-se com 20 mL de solução de NaOH contendo fenolftaleína. Todas as titulações foram realizadas em triplicata, para todos os tipos de vinagres e todas as duas marcas. Os resultados da análise se encontram na tabela 01.

3.3. CONDUTOMÉTRICA:

Pela diluição da solução de NaOH a 10% e após uma alíquota de 10 mL foi submetido à titulação condutométrica, medindo-se a condutividade da solução ponto a ponto, obtendo-se 14 pontos, que tratados qualitativamente deram resultado conforme figura 5 e, através destes, determinando as equações de inflexão para duas retas fornecendo-se assim o ponto de equivalência por condutometria para o vinagre da marca A de álcool que foi de 2,75 mL. Foi realizado o mesmo procedimento para todas as marcas e tipos de vinagres e os resultados estão expressos na tabela 01.

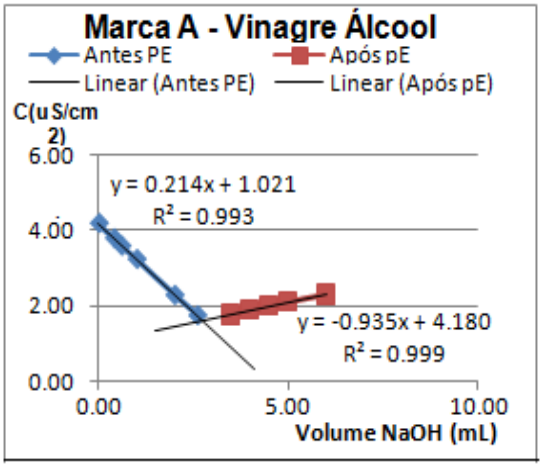


Figura 5. Titulação condutométrica de vinagre do tipo Álcool para Marca A. PE é o ponto de equivalência.

Os resultados demonstraram na condutometria, assim como os resultados da potenciométrica e neutralização que o vinagre do tipo Maçã está abaixo dos limites expostos no rótulo e estabelecidos como 4% mínimo na legislação brasileira.

Nota-se que os três tipos de vinagres da marca A e da marca B comercializadas nos supermercados de Ouro Preto do Oeste-RO apresentaram resultados dentro dos padrões estabelecidos pela legislação federal (4,0-6,0%), exceto os vinagres da Marca A (Maçã) o que caracteriza o processo de acetificação incompleta. Segundo Rizzon [8] e Meneguzzo [9] a concentração de ácido acético em vinagre própria para consumo varia de 4 a 6 %. A legislação brasileira estabelece que a sua concentração não deva ser inferior a 4,0 % [1]. De acordo com os experimentos e testes realizados, a Marca A dos vinagres de álcool, e vinho tinto apresentam teor de acidez aceitável para consumo e o vinagre de Maçã está fora dos padrões estabelecidos pela legislação. Os vinagres de álcool, vinagres de vinho tinto e vinagres de maça da Marca B apresentam teor acima do permitido mínimo de 4% estando dentro dos padrões aceitáveis conforme legislação brasileira [1].

3.4. ATIVIDADE IÔNICA POR DEBYE-HUCKEL

Foi realizado teste teórico de uma titulação envolvendo atividade iônica para determinação teórica do ponto de equivalência de uma titulação de ácido acético com NaOH 0,1N fc=1,006922. O teste teórico foi realizado com 314 pontos dentro dos pH de 2.47 a 12.48. O resultado, após derivada segunda e regressão linear foi de 12.47 mL. Este valor quando calculado através das equações químicas nos fornece um teor de acidez de 4% exatamente. A figura 6 mostra a titulação por Debye-Huckel.

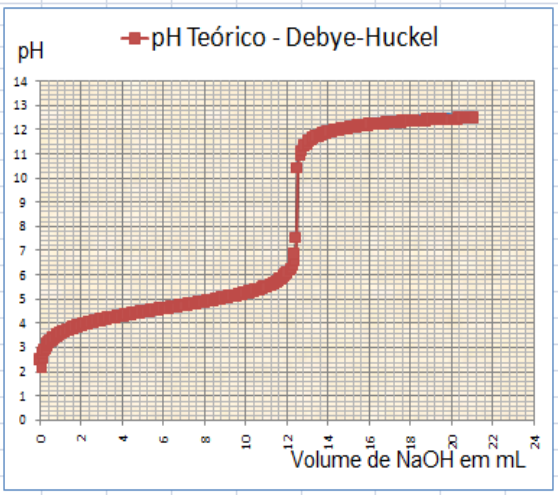


Figura 6. Titulação de ácido acético a 4% com NaOH 0,1N

Com relação à metodologia utilizada, tanto o método analítico instrumental potenciométrico como o titulométrico por colorimetria usando indicador ácido-base estão apresentando percentuais com pouca diferença em relação ao rótulo. Os desvios em relação aos métodos são baixos, o que demonstra a confiabilidade dos métodos e a acreditabilidade do método.

A tabela 01 demonstra os resultados da acidez de todos os tipos das marcas A e B. A acidez média do vinagre de Maça da Marca A é destacada em vermelho como o único tipo fora dos padrões exigidos pela legislação brasileira.

Tabela 01 Concentração de ácido acético nos vinagres VA, VB.

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE VINAGRES MARCAS A e B						
	MARCA A			MARCA B		
MÉTODO	$A_{Álcool}$	A_{Tinto}	$A_{Maçã}$	$A_{Álcool}$	A_{Tinto}	$A_{Maçã}$
Retrotitulação	4.57%	4.72%	3.66%	4.72%	4.75%	4.73%
Derivada 1a	4.57%	4.73%	3.66%	4.73%	4.73%	4.73%
Potenciométrica	4.58%	4.76%	3.80%	4.74%	4.73%	4.74%
Indicador ácido-base	4.55%	4.65%	3.63%	4.75%	4.78%	4.51%
Retorno - indicador	4.58%	4.67%	3.61%	4.75%	4.58%	4.58%
Condutométrica	4.67%	4.79%	3.67%	4.68%	4.68%	4.79%
Rótulo	**4.00%**	**4.00%**	**4.00%**	**4.00%**	**4.00%**	**4.00%**
Desvio x Rótulagem	Desvio %	Desvio %	Desvio %	Desvio %	Desvio %	Desvio %
% Retrotitulação	14.27%	17.88%	-8.58%	17.88%	18.68%	18.28%
% Derivada 1a	14.27%	18.28%	-8.58%	18.28%	18.28%	18.28%
% Potenciométrica	14.39%	18.93%	-5.08%	18.38%	18.36%	18.49%
% Indicador ácido-base	13.87%	16.28%	-9.14%	18.68%	19.49%	12.64%
% Retorno indicador	14.56%	16.64%	-9.64%	18.80%	14.56%	14.56%
% Condutométrica	16.64%	19.69%	-8.35%	17.07%	17.07%	19.69%
Acidez Média	**4.587%**	**4.718%**	**3.671%**	**4.727%**	**4.710%**	**4.680%**
Desvio Padrão	**± 0.040%**	**± 0.052%**	**± 0.064%**	**± 0.011%**	**± 0.070%**	**± 0.110%**
Intervalo de Confiança	4.50%	4.61%	3.54%	4.70%	4.57%	4.45%
IC 99% - Teste t	4.67%	4.83%	3.80%	4.75%	4.85%	4.91%
Intervalo de Confiança			3.87%	4% Rótulo		
IC 99% - Teste t para padrão 4%			4.13%	Erro Padrão=		± 0.064%

Todos os dados foram tratados estatisticamente levando em consideração os métodos utilizados para cada análise. A média de acidez foi calculada de forma aritmética entre os cinco métodos utilizados. O teste t de Student foi aplicado de forma a se determinar o intervalo de confiança para cada média de acidez para cada tipo de vinagre, com grau de confiança de 95% e grau de confiança 99%. Dentre os graus de liberdade, o que melhor atende aos métodos em conjunto é o de 99%, onde foi determinado o intervalo de confiança para cada média de cada tipo de vinagre e de cada marca. Os resultados demonstram, conforme tabela 01, o IC de cada média para cada tipo considerando 99% de confiança o que nos deu t=4,604 como parâmetro para todos os intervalos aqui determinados. Ou seja, para 99% de confiança os métodos utilizados terão valores dentro dos intervalos calculados. Com relação ao tipo maçã da marca A, com IC de 99% e intervalo 3,870% ≤ 4,000% ≤ 4,130%, o valor determinado, utilizando todos os métodos foi de 3,671% ± 0,064, ficando abaixo do intervalo de confiança determinado pelo valor permitido pela legislação. A figura 07 e figura 08 demonstram um comparativo dos resultados da tabela 01 para todos os métodos, rótulo e média de cada análise.

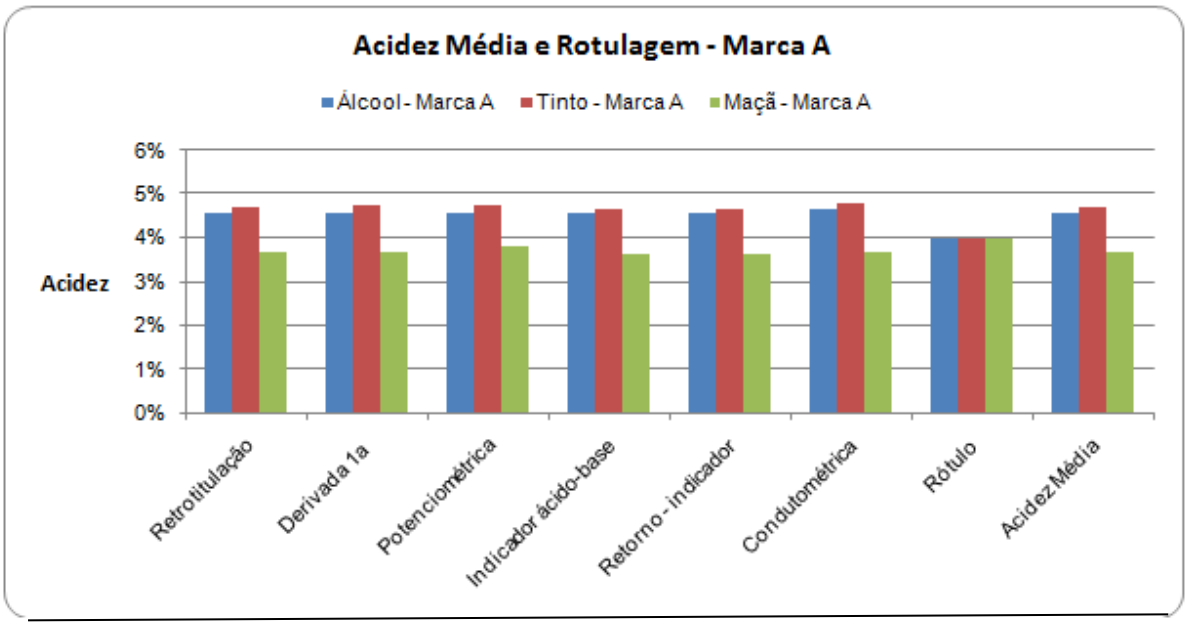


Figura 7. Comparação dos métodos-Marca A

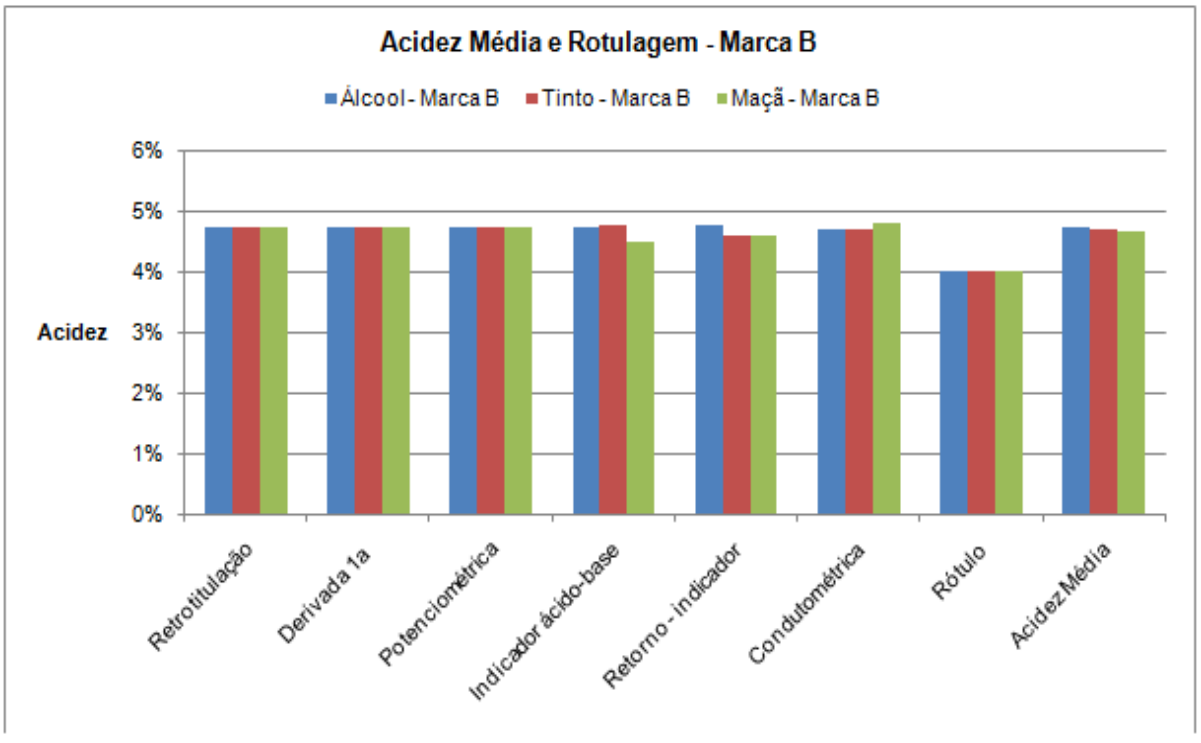


Figura 8. Comparação dos métodos-Marca B

CONCLUSÕES:

Quando comparados as informações com os rótulos os vinagres conforme figura 07 e figura 08, as duas marcas apresentaram informações concentração de acidez a 4%. No entanto as análises demonstraram, tanto pela metodologia potenciométrica como a colorimétrica com indicadores de neutralização uma concentração de acidez média de 3,671% ± 0,064% o que é menor que a informada de 4% no rótulo e estabelecida

como mínimo pela legislação brasileira no tipo Maçã da Marca A. Os valores da concentração de acidez de maçã da Marca A não se encontram de acordo com a legislação vigente no país [1] valores permitidos 4 – 6 %, o que leva a um produto de baixa qualidade. Quanto aos demais tipos, vinagre de álcool e de vinho tinto da marca A e vinagres de álcool, vinho tinto e maça da marca B estão acima de 4% dentro dos limites permitidos pela legislação vigente no país.

Quanto às metodologias empregadas, a análise estatística pelo teste de hipótese t de Student demonstra os intervalos de confiança dos vários métodos dentro de um intervalo de confiança de 99% e que os mesmos satisfazem significativamente a análise. Assim, qualquer aplicação dos métodos sobre as amostras apresentadas estarão dentro da acreditabilidade de uma análise. A diferença percentual entre uma e outra, apresentadas na tabela 01 demonstra a confiabilidade da análise permitindo o uso das metodologias aqui utilizadas para qualquer tipo de análise titulométrica clássica ou instrumental envolvendo acidez ou basicidade de um composto qualquer, e parte das análises importantes na química analítica quantitativa conforme VOGEL [11] demonstra para vários compostos.

REFERÊNCIAS

[1] BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 36, de 14 de outubro de 1999**. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para fermentados acéticos. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 de outubro de 1999, Seção 1, p. 76.

[2] GRANANDA, G. G. et al. **Vinagres de folhas de videira: aspectos sensoriais.** Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 18, n. 1, p. 51-56, 2000.

[3] RIZZON, L.; MENEGUZZO, J. Sistema de produção do vinagre. EMBRAPA. Dez 2006. Disponível em: <http:// sistemasdeproducao . cnptia . Embrapa . BR / FontesHTML / Vinagre / SistemaProducaoVinagre / legislacao . htm # topo > Acesso em: 06 dez 2009.

[4] BORTOLINI, F.; SANT'ANNA, E. S.; TORRES, R. C. **Comportamento das fermentações alcoólico e acético de sucos de kiwi (Actinida deliciosa): composição dos mostos e métodos de fermentação acética. Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 236-243, 2001.

[5] SPINOSA, W.A. **Isolamento, seleção, identificação e parâmetros cinéticos de bactérias acéticas provenientes de indústrias de vinagre.** Campinas, 2002. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas.

[6] TESFAYE, W. et al. **Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation**. Trends in Food Science and Technology, v. 13, p. 12-21, 2002.

[7] EMBRAPA, **Sistema de produção de Vinagre**, 2006. Disponível em <http;//sistema

deprodruçãocnptia.embrapa.br/FontesHTML/Vinagre/SistemaProduçãoVinagre>, Acesso em 22/09/2012.

[8] **Intervalo de Confiança. Inferência Estatística.** Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/inferencia/412-varianca-desconhecida> Acesso em 13/11/2018.

[9] BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos de. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** 3 ed. Edgard blucher, 2001.

[10] LEÃO, V.G. **Titulometria**. Apostila de Química Analítica Quantitativa pg. 25 a 41– 2018.

[11] VOGEL, A.I.; MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2002. xviii,462 p.