

Otimização da determinação não-titulométrica da acidez de vinagre por Matriz de Doehlert

Nívia Silva Oliveira (PG), André Fernando de Oliveira * (PQ), Maria Eliana L. R. de Queiroz (PQ), Antônio Augusto Neves (PQ)

*andref.oliveira@ufv.br

LAQUA/DEQ - Universidade Federal de Viçosa/ UFV. Av. P.H. Rolfs, s/nº, CEP 36.570-900, Viçosa/MG.

Palavras Chave: Método Dois Pontos, Matriz de Doehlert, tampão, vinagre.

Introdução

A acidez é um padrão de identidade e qualidade do vinagre. O método dos dois pontos (M2P), baseado em medidas do pH de um tampão citrato antes e após a adição de um volume fixo da amostra foi proposto como alternativa à titulação ácido-base na determinação de acidez de vinagre¹. Entretanto, o comportamento do sistema não é trivial, sendo necessária uma otimização multivariada para aumentar a praticidade do método. Um planejamento experimental baseado na Matriz de Doehlert, que permite o uso de níveis diferentes para as variáveis, foi escolhido com o objetivo de se obter uma curva analítica mais linear e sem a necessidade da diluição da amostra.

Resultados e Discussão

O método M2P foi estudado adicionando-se 1,0 mL de ácido acético em 10 mL de tampão citrato em diferentes concentrações e valores de pH. A diferença entre o pH do tampão antes e depois da adição do ácido acético (ΔpH) foi correlacionada com a sua concentração analítica. Foram otimizados o pH e concentração do tampão. A sensibilidade analítica, estimativa do desvio padrão dos resíduos da curva analítica e termo quadrático da curva analítica foram avaliados como resposta. Os dados também foram simulados pela planilha TitGer 2.5. Como esperado a concentração ótima do tampão foi muito mais elevada (100 mmol L⁻¹), pois no método proposto anteriormente¹ a amostra era diluída. Entretanto, o pH ótimo (igual a 7,0) está no final da região tamponante do citrato. Apesar disso, com a otimização foi possível obter uma curva analítica linear. Para explicar o sistema em estudo, este foi equacionado, considerando-se a força do tampão citrato² com a adição do ácido acético (Equação 1) relacionando a resposta analítica com a sua concentração analítica. Foi imposta a condição de variação linear da carga efetiva do citrato com o pH (na faixa de pH 2,7 a 6,7, com R² = 0,9997).

$$\Delta\text{pH} = \frac{\Delta\text{Wat} + q(\text{Ac}^-)c(\text{Ac}^-)}{0,6011.c(\text{cit}^{3-})} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde q = carga efetiva; c = concentração analítica; Wat = [H⁺] - [OH⁻]

Sendo assim, para que o método seja linear é necessário que além, da carga efetiva do citrato, a carga efetiva do acetato também seja constante ou linearmente relacionada com o pH. Na Figura 1 mostra-se as faixas de pH da curva analítica dos métodos otimizados univariadamente¹(A) e pela Matriz de Doehlert (B) e as cargas efetivas. Em (A), q(Ac⁻) não é linear com pH, explicando o modelo não-linear observado anteriormente.

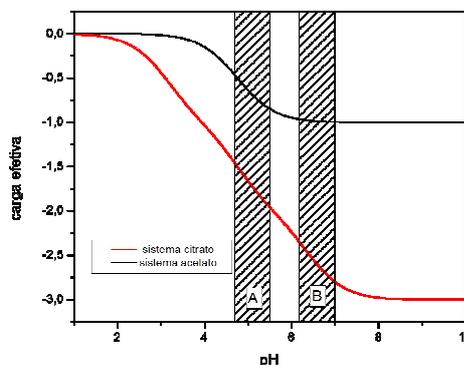


Figura 1. Carga efetiva e a faixa analítica do M2P.

O método otimizado apresentou uma faixa analítica entre 2,04 e 6,31% (m/v) de acidez com R² = 0,992, desvio padrão dos resíduos de 0,07% e repetibilidade com coeficiente de variação de 0,64% para acidez de 4,08% (m/v - N=5). A aplicação do método em amostras de vinagre (de maçã, álcool, vinho tinto, arroz e alho) apresentou erros entre 0,13 e 3,97% comparados à titulação potenciométrica.

Conclusões

O método M2P para determinação não titulométrica de acidez em vinagre sem diluição da amostra foi otimizado com auxílio da Matriz de Doehlert, melhorando as condições experimentais obtidas anteriormente. O modelo proposto permitiu explicar o comportamento das variáveis estudadas, assim como a linearidade da curva analítica.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG

¹Oliveira, N. S.; Oliveira, A. F.; Queiroz M.E.L.R.; Neves, A. A. 17^ªENQA, 2013.

²Oliveira, A.F.: *Equilíbrio em Solução Aquosa Orientados à Aplicação*. 2009, Campinas: Atomo.