

Avaliação de método volumétrico-potenciométrico para determinação da acidez total de etanol combustível por comparação interlaboratorial

Fabiano B. Gonzaga (PQ)*, Mary A. Gonçalves (PQ), Isabel C. S. Fraga (PQ), Carla M. Ribeiro (PG)
fbgonzaga@inmetro.gov.br

Divisão de Metrologia Química - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Av. Nossa Senhora das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias, RJ, 25250-020.

Palavras Chave: comparação interlaboratorial, acidez total, etanol combustível, titulação potenciométrica.

Introdução

A acidez total (AT), um importante parâmetro de qualidade do etanol combustível, está relacionada ao potencial corrosivo desse combustível, o qual afeta a vida útil de veículos automotivos [1].

Segundo o documento “White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards Tripartite” [2], os resultados de AT não apresentam equivalência internacional devido à falta de compatibilidade entre normas regionais (titulação colorimétrica com diferentes indicadores).

Este trabalho apresenta os resultados de uma comparação interlaboratorial (CI) realizada para avaliar a precisão e validar um método volumétrico-potenciométrico para determinação da AT de etanol combustível.

Resultados e Discussão

A CI envolveu a análise de 10 amostras de etanol combustível (em triplicatas) por 10 laboratórios, de acordo com um projeto de norma baseado em titulação volumétrica-potenciométrica automática e com a Norma ABNT NBR 9866 (titulação volumétrica-colorimétrica com α -naftolftaleína).

O projeto de norma envolve, resumidamente, a titulação de 50 mL de amostra com solução aquosa de NaOH 0,02 mol L⁻¹, utilizando um titulador volumétrico automático com eletrodo combinado de vidro (referência de Ag/AgCl em solução etanólica de LiCl 1-3 mol/L) para detecção potenciométrica.

Os resultados, mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3, foram avaliados utilizando testes estatísticos t (Student) e análise de variância com fator duplo e repetição (ANOVA), e cálculos de repetitividade e reprodutibilidade, conforme a Norma ISO 5725.

Tabela 1. Resultados médios de AT e comparação estatística dos dois métodos por amostra (teste t).

Amostra	AT ± dp Col (mg L ⁻¹)	AT ± dp Pot (mg L ⁻¹)	$t_{\text{calc}} / t_{\text{tab}}$
EH1	20,56 ± 2,06	19,93 ± 0,83	0,89 / 2,18
EH2	39,20 ± 1,36	39,53 ± 1,35	0,52 / 2,12
EH3	11,09 ± 1,87	10,54 ± 0,64	0,87 / 2,20
EH4	5,64 ± 1,36	5,48 ± 1,40	0,26 / 2,10

EA1	19,06 ± 1,79	19,17 ± 0,84	0,18 / 2,16
EA2	32,41 ± 2,82	31,74 ± 1,70	0,64 / 2,10
EA3	22,16 ± 3,11	20,78 ± 0,89	1,34 / 2,20
EA4	52,29 ± 3,41	50,98 ± 1,44	1,06 / 2,20
EA5	15,73 ± 1,38	16,33 ± 1,16	1,04 / 2,11
EA6	5,52 ± 1,65	5,44 ± 1,42	0,12 / 2,10

EH = amostras hidratadas; EA = amostras anidras;
dp = desvio padrão; Col = colorimétrico; Pot = potenciométrico;
 $t_{\text{calc}} = t$ calculado; $t_{\text{tab}} = t$ tabelado.

Tabela 2. Comparação estatística dos dois métodos considerando todas as amostras (ANOVA).

Fonte de Variação	F_{calc}	F_{tab}
Amostras	1456,46	1,93
Métodos	2,27	3,89

$F_{\text{calc}} = F$ calculado; $F_{\text{tab}} = F$ tabelado.

Tabela 3. Resultados médios de limites de repetitividade (Repet) e reprodutibilidade (Reprod).

Método	Repet (mg L ⁻¹)	Reprod (mg L ⁻¹)
Colorimétrico	1,47	5,97
Potenciométrico	0,94	3,36

Conclusões

O método potenciométrico apresentou resultados equivalentes ao do método colorimétrico ($t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$ e $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para variação entre métodos) e com uma melhora de aproximadamente 36% na repetitividade e de 44% na reprodutibilidade.

Os resultados da CI estão dando suporte à proposição de uma nova norma nacional (ABNT) e de um projeto de norma internacional (ISO), visando à harmonização da determinação da AT de etanol combustível.

Agradecimentos

Aos demais participantes da comparação: ANP, COPPE/UFRJ, CTC, PUC/RJ, IPT, LABCOM/UFRJ, Metrohm, Mettler Toledo, PETROBRAS.

¹Trabanelli, G.; Mantovani, G.; Zucchi, F. *Sugar Technol. Rev.* **1988**, 14:1.

²<http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/whitepaper.pdf>.