

LINEARIDADE DE RESPOSTA DA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL NO MÉTODO OFICIAL AOCS EA 6-94

Juliana Ruoso, SETREM-RS, julianaruoso@yahoo.com.br

Daniel Luiz Reis Simas, DEQUIM-UFRRJ, danielluiz16@hotmail.com

Rodrigo da Silveira Campos, EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS,
camposrs@ctaa.embrapa.br

Rosemar Antoniassi, EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS,
rosemar@ctaa.embrapa.br

RESUMO: A produção de biodiesel gera como subproduto uma fase glicérica que apresenta teores variáveis de glicerol dependendo-se das condições de separação das fases, da qualidade do óleo, entre outros fatores. Para viabilidade do processo de produção de biodiesel e para evitar danos ao meio ambiente, o glicerol deve ser recuperado, após processos adequados de tratamento deste resíduo. A determinação de glicerol por titulação é método simples, rápido, de baixo custo e que pode ser empregado para amostras de resíduos de glicerol que apresentam impurezas. Neste trabalho será avaliado o método oficial da AOCS Ea 6-94 (American Oil Chemists' Society) quanto a linearidade, faixa de trabalho e limite de quantificação utilizando-se padrão de glicerol. A avaliação de desempenho do método foi realizada utilizando-se nove diferentes concentrações de glicerol que foram analisadas com 6 até 20 repetições. A análise de variância do modelo indica que a regressão linear é significativa ($p < 0,01$). A homocedasticidade da regressão foi avaliada e a faixa de trabalho avaliada foi de 0,002 a 0,2 gramas de padrão de glicerol. Foi observado que a resposta do método para massa de 0,002 apresenta variância adequada. O método avaliado foi considerado adequado quanto aos critérios avaliados.

PALAVRAS CHAVE: Biodiesel, Resíduos, Glicerol, Método, Validação, Incerteza.

INTRODUÇÃO

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar, por meio da validação, que os métodos de ensaio que executam, conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos de ensaios químicos emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de atuação ou publicados em livros e/ou periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los (INMETRO, 2003)

Validar um resultado significa garantir que o procedimento, que inclui desde as condições de operação do equipamento até toda a sequência analítica, seja aceito como correto. Além disso, é importante enfatizar que qualquer alteração em métodos normatizados, publicados ou transferidos implica na necessidade de revalidar o método, para que o laboratório demonstre que os novos métodos utilizados por eles conduzem a resultados confiáveis, que garantam qualidade, idoneidade e credibilidade de seus produtos ou serviços (LEAL, 2008).

Sem o conhecimento quantitativo da incerteza da medição é impossível concluir se diferenças observadas entre os resultados obtidos e as especificações técnicas foram frutos de não conformidades ou simplesmente se provêm de condições experimentais. (Gonçalves et al., 2006)

Incerteza de medição é, conforme o INMETRO/CNI/SENAI (2000) no conhecido VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia), um parâmetro associado a um resultado de medição, que caracteriza a dispersão dos valores, que pode ser atribuído a um mensurado. Pode ser um desvio padrão, ou múltiplo dele ou semiparte do intervalo com certa confiança. A mesma definição é apresentada no guia ISO (1995), conhecido como ISO GUM. (GONÇALVES et al, 2006).

O método utilizado para a determinação de glicerol por titulação é o método oficial AOCS (American Oil Chemists' Society) Ea 6-94 que se aplica a subprodutos de glicerina industriais. Neste método, o glicerol reage com metaperiodato de sódio em meio ácido gerando ácido fórmico que é quantificado pela titulação com NaOH. Trata-se de um método bastante versátil que se aplica à fase de glicerina (subproduto da produção de biodiesel) que podem ser ácidos ou alcalinos e que podem apresentar impurezas como umidade, óleo, sabões, resíduos de ácido e base, solventes provenientes de processos de transformação ou

catálise. Os reagentes utilizados não são caros, a titulação é relativamente rápida e exige apenas um pHmetro, mas pode-se utilizar também um titulador automático.

Quando o glicerol está praticamente livre de impurezas, a densidade é o método mais utilizado para determinar o teor de glicerol. Métodos mais sofisticados como cromatografia gasosa têm aplicação restrita neste tipo de subproduto da síntese de biodiesel em virtude da necessidade de remoção de impurezas, necessidade de derivatização, entre outros.

Neste trabalho, o método oficial da AOCS Ea 6-94 (American Oil Chemists' Society) foi avaliado quanto à linearidade, faixa de trabalho e limite de quantificação utilizando-se padrão de glicerol. A avaliação de desempenho do método foi realizada utilizando-se nove diferentes concentrações de glicerol que foram analisadas com 6 a 20 repetições.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado o método oficial da AOCS (American Oil Chemists' Society) Ea 6-94 para a determinação de glicerol por titulação sem modificações. Para determinação do pH da análise foi utilizado um pHmetro Metrohm modelo 827 com eletrodo Primatode. Para a titulação foram utilizados bureta 25 mL e uma placa de agitação. Os reagentes utilizados foram de grau PA.

Foram preparadas nove soluções de padrão de glicerol variando de 0,02 a 2% de modo a se obter massa de glicerol na titulação de 0,002 a 0,2 gramas de glicerol. Foi utilizado um padrão de glicerol grau ACS ISO de pureza 99,9%. As análises relativas às concentrações de 0,02; 0,04 e 0,07 foram realizadas com 6 repetições. As concentrações de 0,35; 0,5; 1,5 e 2% foram realizadas com 10 repetições e a concentração de 1% foi analisada com 20 repetições para se avaliar a variabilidade.

Foi construída uma curva considerando-se a quantidade de glicerol na titulação e o número de equivalentes da determinação que foi calculada como a diferença entre o volume do padrão e o branco, multiplicado pela Normalidade da solução.

Para análise de presença de valores aberrantes foi utilizado o teste de Grubbs. A linearidade e a homocedasticidade e os demais cálculos estatísticos foram realizados no Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efeito de ilustração serão apresentados apenas os resultados da determinação de glicerol para o padrão de concentração de 0,5% (peso/volume).

É necessário realizar a determinação do branco todos os dias das análises em virtude de possíveis diferenças nos volumes de reagentes, dependendo-se dos instrumentos volumétricos.

Tabela 1. Resultados da titulação das amostras de padrão de glicerol da concentração de 0,5%

Rep.	Volume de titulação do Branco (mL)	Volume de NaOH da titulação (mL)	Massa de glicerol da titulação (gramas)	pH na inicial de ajuste	pH final de titulação	Normalidade de NaOH	Número de equivalentes
1	4,9	9,7	0,05195	7,78	7,76	0,12197	0,5855
2	4,9	9,6	0,05195	7,85	7,70	0,12197	0,5733
3	4,9	9,6	0,05195	7,87	8,12	0,12197	0,5733
4	4,9	9,5	0,05195	7,86	8,97	0,12197	0,5611
5	4,9	9,5	0,05195	7,98	8,45	0,12197	0,5611
6	4,9	9,5	0,05195	7,86	7,98	0,12197	0,5611
7	4,67	9,0	0,05195	7,83	7,89	0,12496	0,5411
8	4,67	9,0	0,05195	7,82	8,10	0,12496	0,5411
9	4,67	9,0	0,05195	7,82	7,69	0,12496	0,5411
10	4,67	8,9	0,05090	7,87	7,92	0,12496	0,5286

Durante a análise se faz necessário o ajuste do pH inicial da solução contendo glicerol e do branco. Como neste momento não há nenhum agente tamponante, o ajuste inicial foi mais lento, que o ajuste final para neutralização do ácido fórmico gerado.

Os valores de pH foram reportados na Tabela 1 para demonstrar que ocorre sempre uma variabilidade em relação ao parâmetro pois quando se aumenta o volume adicionado, por vezes o pH se distancia do valor final de 7,9, indicado no método.

As análises foram realizadas em dias diferentes e as variações em relação aos volumes de branco são decorrentes de diferenças de volume das pipetas utilizadas em cada dia, de diferenças entre a concentração dos reagentes nas diferentes análises. Neste método é importante que os instrumentos volumétricos para adição dos reagentes sejam os mesmos utilizados para os brancos.

As figuras 1 e 2 apresentam as curvas obtidas para as concentrações de glicerol testadas e o gráfico de resíduos.

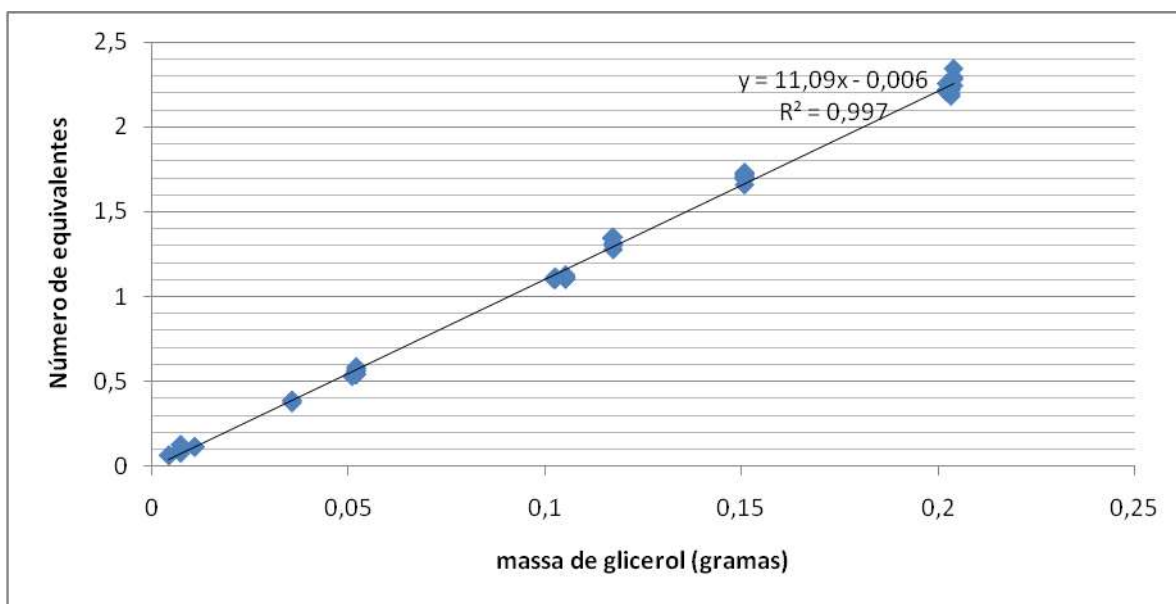


Figura 01: Regressão linear do número de equivalentes da titulação e massa de glicerol analisada.

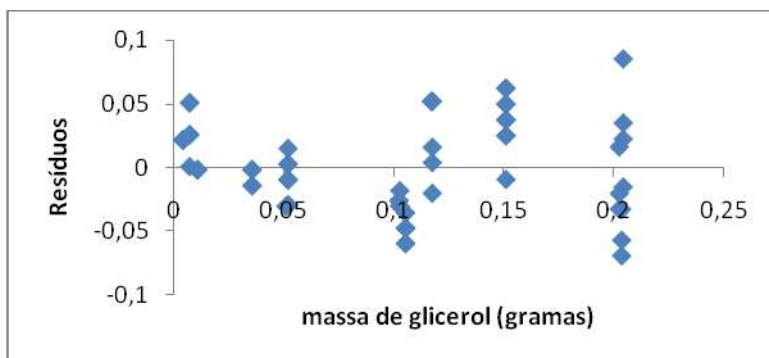


Figura 2: Resíduos da análise de regressão de da determinação de glicerol.

Não foram observados valores aberrantes (“outliers”), através do teste de Grubbs, entre os resultados em cada concentração de glicerol. A análise de variância do modelo indicou que a regressão linear foi significativa ($p < 0,01$) (sendo o F de Snedecor de 25688) e o coeficiente de correlação foi de 0,997. A homocedasticidade da regressão foi avaliada através do gráfico de resíduos e não foi rejeitada (Figura 2).

Na faixa de trabalho selecionada de 0,002 a 0,2 gramas de padrão de glicerol não foi possível obter um limite de quantificação já que para menor massa de glicerol utilizada ainda foi possível quantificar a diferença entre o volume de padrão e o volume do branco com baixa variabilidade. Para determinar o limite de quantificação e de detecção será necessário realizar novos ensaios cegos.

A regressão obtida permitiu a quantificação de glicerol de amostras de fase de glicerina, subproduto da produção de biodiesel.

CONCLUSÕES OU RESULTADOS ESPERADOS

Foi obtida linearidade de resposta do método oficial Ea 6-94 para determinação de glicerol e foi possível estabelecer uma faixa de trabalho para massa de glicerol de 0,002 a 0,2 gramas.

O ensaio de validação do método continua com o atendimento dos outros requisitos de validação reportados pelo INMETRO (2003).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FINEP/EMBRAPA pelo financiamento pelo projeto e Embrapa Agroindústria de Alimentos pela bolsas de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS - American Oil Chemists' Society. Official methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign: AOCS, 2004.

GONÇALVES, E. B., ANTONIASSI, R.; FREITAS, S.C.; BIZZO, H.R.; GERMANI, R. Busca de Estimativas de Incerteza em Medições Analíticas em Laboratórios de Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n. 4, p. 237-247, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA , NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-008: **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro: INMETRO, 2003. 35p.

LEAL, A.A.X.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A.S.. Validação e estimativa da incerteza do método de determinação de fósforo por espectrofotometria UV-Vis. **Revista analytica**, n. 32 Dezembro 2007/Janeiro 2008, p.28-34.