

ENSAIOS METROLÓGICOS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Evelyn de F. Guimarães¹, Rafael A. L. da Silva¹, Marcus H. C. de la Cruz¹, Janaína M. R. Caixeiro¹, Vanderléa de Souza¹

¹ Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - DIMCI
Divisão de Metrologia Química - DQUIM
Av. Nossa Senhora das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias – RJ, CEP 25250-020, Brasil
dquim@inmetro.gov.br

Resumo:

O álcool combustível por ser um biocombustível estratégico para o Brasil requer uma forte base metrológica para promover exportações e barrar importações de produtos sem qualidade. O objetivo deste presente trabalho baseia-se no desenvolvimento e na validação de metodologias de análises para a determinação do teor de água do álcool etílico anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível, realizando o estudo da homogeneidade e caracterização, por titulação automática Karl Fischer volumétrica e paralelamente estuda-se a titulação automática Karl Fischer coulométrica. Comprovou-se que as amostras estavam homogêneas, através de estudo estatístico (Análise de Variância). Verificou-se melhor repetitividade nas análises feitas utilizando-se o titulador Karl Fischer coulométrico do que nas realizadas pelo titulador Karl Fischer volumétrico. Aplicou-se tratamento estatístico para verificar se os métodos são comparáveis concluindo-se que os mesmos não são comparáveis.

Palavras chave: álcool combustível, teor de umidade, Titulação automática Karl Fischer volumétrica; Titulação automática Karl Fischer coulométrica.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o Brasil desenvolveu uma forte tradição no uso do álcool etílico como combustível para abastecer a frota de veículos (álcool etílico hidratado combustível) e ainda para ser utilizado como mistura carburante na gasolina (álcool etílico anidro combustível). Para atender a demanda do País foi instalado um parque de destilarias capaz de produzir o suficiente para atender ao mercado consumidor.

As perspectivas para o álcool combustível sinalizaram um possível aumento do número de normas e regulamentos internacionais, que poderão implicar na necessidade de se introduzirem mudanças nos métodos e processos de produção nacional. A inexistência de materiais de referência certificados (MRC) nacionais para garantir a qualidade do álcool combustível brasileiro é uma questão crucial a ser resolvida para garantir a credibilidade do nosso produto no

mercado externo, uma vez que alguns problemas que afetam ou poderão afetar as exportações brasileiras de álcool combustível nos próximos anos se colocam como desafios ou barreiras técnicas a serem superadas.

Para capacitar laboratórios com o objetivo de que estes possam ter ferramentas para a sua avaliação e também para a acreditação de ensaios específicos do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é necessária também a participação desses em Ensaios de Proficiência (EP) e a utilização de MRC para garantir aos mesmos rastreabilidade e confiabilidade em suas medições.

O desenvolvimento de um material de referência (MR) é baseado em normas que estabelecem os critérios para que seja certificado. A *ISO Guide 35* [3] estabelece que o processo de certificação de um MR requer um estudo criterioso de todas as fontes de incerteza que impactam na validade dos valores certificados. Dentre estas fontes estão a incerteza da caracterização, a incerteza da homogeneidade, a incerteza de estabilidade de curta duração (transporte) e a incerteza de estabilidade de longa duração (armazenamento). Estudos como o de estabilidade de curta duração, estabilidade de longa duração, homogeneidade e caracterização definem estas incertezas que são imprescindíveis para a elaboração e certificação de MR em diversas matrizes e de diferentes parâmetros.

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado. A homogeneidade deve ser avaliada entre os diferentes frascos da amostra e também dentro de um mesmo frasco. Este parâmetro é um componente da incerteza a ser incluído na estimativa da incerteza do valor de propriedade do material estudado [3, 4].

O presente estudo aplicado às amostras de AEAC e AEHC consiste no acompanhamento de um dos diversos parâmetros para certificação que neste caso é o teor de umidade. O AEAC e o AEHC podem sofrer degradação seja no período de armazenagem ou no de transporte, o que ocasionaria alterações nos teores estudados. Por esta razão os estudos supracitados são imprescindíveis para a

certificação de um MR e a confiabilidade nos resultados dos ensaios realizados.

2. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

2.1 Amostras

As amostras AEAC e AEHC foram homogeneizadas, envasadas em frascos de 250 mL gerando 150 amostras para cada álcool sendo imediatamente lacradas com septo de borracha para impedir a evaporação e a exposição à umidade externa, além de facilitar a aliquoteamento com a seringa durante as análises. Cada garrafa foi identificada através da letra “G” e numerada seqüencialmente, tanto para o AEAC quanto o AEHC. Desta forma obteve-se dois conjuntos de garrafas, sendo um para cada tipo de álcool com a mesma numeração. Foram retiradas amostras segundo a ordem aleatória descrita na Tabela 2 da ASTM E 826 para serem submetidas às análises pertinentes ao estudo [5].

2.2 Equipamentos

Para a determinação do teor de água foram utilizados um titulador automático Karl Fischer Coulométrico Titrimo modelo 756 KF Coulometer (Metrohm) e um titulador automático Karl Fischer Volumétrico modelo DMP 785 Titrimo (Metrohm).

Estudos realizados por E. Scholz [6] (Figura 1) resultaram num esquema para a reação Karl Fischer tanto para o método volumétrico quanto para o coulométrico.

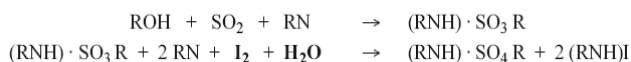


Figura 1. Reação Karl Fischer.

2.3 Metodologia

A metodologia utilizada (Titulação automática Karl Fischer coulométrica e Titulação automática Karl Fischer volumétrica) envolveu a caracterização e a verificação da homogeneidade (dentro de cada garrafa e entre as garrafas). Preparou-se uma solução de 0,5% de água em acetonitrila para ser utilizada como controle na determinação do teor de água do AEAC e uma solução de 5% de água em acetonitrila como controle na determinação do teor de água do AEHC. No estudo da caracterização foi utilizada uma amostra para cada tipo de álcool e para homogeneidade foram analisadas cinco amostras, sendo ambas determinações acompanhadas com seus respectivos controles.

Na titulação automática coulométrica o reagente de Karl Fischer é gerado por aplicação de corrente a um eletrodo gerador e a carga usada para gerar iodo até o ponto final é considerada. A corrente no eletrodo gerador é desligada tão logo um ligeiro excesso de iodo surja no vaso de titulação. A faixa de determinação do teor de água para o Karl Fischer coulométrico é de 10µg até 1mg (Figura 2).

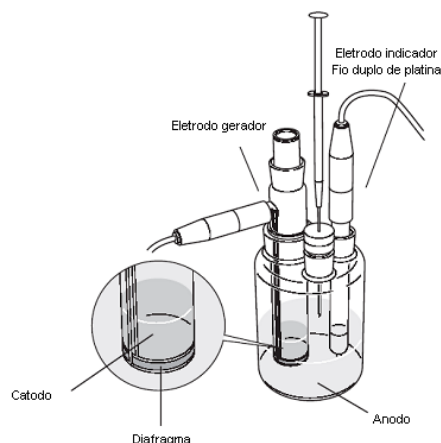


Figura 2. Esquema do vaso de titulador automático Karl Fischer coulométrico.

Na titulação automática Karl Fischer volumétrica, o reagente de Karl Fischer é colocado numa bureta e o volume consumido até o ponto final é considerado. A faixa de determinação do teor de água para o Karl Fischer volumétrico é de 1mg até 100% (Figura 3).



Figura 3. Esquema do vaso de titulador automático Karl Fischer volumétrico.

Um ligeiro excesso de iodo livre é detectado pelo eletrodo indicador de fio duplo de Pt, isto tanto para o Karl Fischer coulométrico e volumétrico.

As amostras foram aliquoteadas com auxílio de uma seringa, pesadas e injetadas no vaso titulador e definida a massa, observando todos os cuidados metroológicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

No estudo de caracterização baseando-se nos dados comparativos das duas técnicas Karl Fischer volumétrico e coulométrico do AEAC (Tabela 1) e do AEHC (Tabela 2), verifica-se que em ambos os casos o coeficiente de variação (CV) das análises através da segunda técnica foi menor do que as análises realizadas pela primeira, observando-se

melhor repetitividade nas análises feitas utilizando-se o titulador Karl Fischer coulométrico.

Tabela 1. Análises do teor de água (%) AEAC amostra G15.

	Titulação Karl Fischer volumétrica	Titulação Karl Fischer coulométrica
Média (n=6)	0,3100	0,3228
Desvio Padrão	0,0168	0,0005
CV* (%)	5,4	0,16

* Coeficiente de Variação

Tabela 2. Análises teor de água (%) do AEHC amostra G15.

	Titulação Karl Fischer volumétrica	Titulação Karl Fischer coulométrica
Média (n=6)	7,1493	6,7596
Desvio Padrão	0,0651	0,0333
CV (%)*	0,9107	0,4920

* Coeficiente de Variação

3.2 Homogeneidade

De acordo com o planejamento de trabalho foram utilizadas no estudo de homogeneidade, as amostras G3, G10, G26, G35 e G100. Os resultados obtidos no estudo para o AEAC estão mostrados nas Tabelas 3 e 4, bem como os resultados para o AEHC estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 3. Análises do AEAC pelo titulador automático Karl Fischer Volumétrico.

Amostras	G26 (%)	G10 (%)	G35 (%)	G3 (%)	G100(%)
1º ensaio	0,3029	0,3165	0,3229	0,3013	0,3099
2º ensaio	0,3098	0,3213	0,3175	0,3215	0,2758
3º ensaio	0,3077	0,3032	0,3035	0,3014	0,2974

Tabela 4. Análises do AEAC pelo titulador automático Karl Fischer coulométrico.

Amostras	G26 (%)	G10 (%)	G35 (%)	G3 (%)	G100(%)
1º ensaio	0,3214	0,3219	0,3217	0,3208	0,3210
2º ensaio	0,3214	0,3223	0,3213	0,3221	0,3215
3º ensaio	0,3218	0,3206	0,3208	0,3226	0,3211

Tabela 5. Análises do AEHC pelo titulador automático Karl Fischer volumétrico.

Amostras	G26 (%)	G10 (%)	G35 (%)	G3 (%)	G100(%)
1º ensaio	7,0483	7,2256	7,1653	7,2347	6,9763
2º ensaio	6,9500	7,0507	7,0531	7,1156	6,8921
3º ensaio	7,1823	7,0896	7,0517	7,2625	7,0115

Tabela 6. Análises do AEHC pelo titulador automático Karl Fischer coulométrico.

Amostras	G26 (%)	G10 (%)	G35 (%)	G3 (%)	G100(%)
1º ensaio	6,8106	6,8480	6,7922	6,7752	6,7417
2º ensaio	6,7242	6,8212	6,7553	6,7767	6,7221
3º ensaio	6,7738	6,8289	6,6972	6,7523	6,8355

A Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada como ferramenta estatística para verificar a homogeneidade das amostras dentro das garrafas e entre as garrafas.

Nas Tabelas 7 e 8 estão mostrados os resultados obtidos pela técnica Karl Fischer volumétrica onde observa-se que $F_{\text{calculado}}(1,55181) < F_{\text{crítico}}(3,4780)$ e pela técnica Karl

Fischer coulométrica verifica-se que $F_{\text{calculado}}(0,503367) < F_{\text{crítico}}(3,4780)$ comprovando a homogeneidade das amostras de AEAC.

Tabela 7. ANOVA do AEAC pelo titulador automático Karl Fischer volumétrico.

Grupo	Entre Grupos	Dentro dos Grupos
SQ*	0,000787	0,001267
gl**	4	10
MQ**	0,000197	0,000127
$F_{\text{calculado}}$	1,55181	$F_{\text{crítico}}$ 3,4780498
valor-P	0,260668	

* Soma dos quadrados

** Grau de liberdade

*** Média Quadrática

Tabela 8. ANOVA do AEAC pelo titulador automático Karl Fischer Coulométrico.

Grupo	Entre Grupos	Dentro dos Grupos
SQ*	7,97E-07	3,96E-06
gl**	4	10
MQ***	1,99E-07	3,96E-07
$F_{\text{calculado}}$	0,503367	$F_{\text{crítico}}$ 3,4780498
valor-P	0,7345216	

* Soma dos quadrados

** Grau de liberdade

*** Média Quadrática

Nas Tabelas 9 e 10 estão mostrados os resultados obtidos pela técnica Karl Fischer volumétrica onde observa-se que $F_{\text{calculado}}(3,3042) < F_{\text{crítico}}(3,4780)$ e pela técnica Karl Fischer coulométrica verifica-se que $F_{\text{calculado}}(1,9045) < F_{\text{crítico}}(3,4780)$ comprovando a homogeneidade das amostras de AEHC.

Tabela 9. ANOVA do AEHC pelo titulador automático Karl Fischer Volumétrico

Grupo	Entre Grupos	Dentro dos Grupos
SQ*	0,095516	0,072266
gl**	4	10
MQ***	0,023879	0,007227
$F_{\text{calculado}}$	3,304295	$F_{\text{crítico}}$ 3,4780498
valor-P	0,057018	

* Soma dos quadrados

** Grau de liberdade

*** Média Quadrática

Tabela 10. ANOVA do AEHC pelo titulador automático Karl Fischer Coulométrico

Grupo	Entre Grupos	Dentro dos Grupos
SQ*	0,012532	0,016449
gl**	4	10
MQ***	0,003133	0,001645
$F_{\text{calculado}}$	1,904581	$F_{\text{crítico}}$ 3,4780498
valor-P	0,186271	

* Soma dos quadrados

** Grau de liberdade

*** Média Quadrática

3.3 Comparação das metodologias

Para verificar se os resultados obtidos pelas duas metodologias estudadas são comparáveis utilizou-se um tratamento estatístico [7] baseado nos seguintes critérios:

1 - se $X_v - X_c < t.S.\sqrt{((1/N_v) + (1/N_c))}$ → as médias X_v e X_c são estatisticamente comparáveis;

2 - se $X_v - X_c > t.S.\sqrt{((1/N_v) + (1/N_c))}$ → as médias X_v e X_c são estatisticamente não comparáveis.

Onde:

X_v – média das análises feitas no titulador automático Karl Fischer Volumétrico;

X_c – média das análises feitas no titulador automático Karl Fischer Coulométrico;

t – valor obtido através de uma tabela de Pontos de Probabilidade da distribuição t com v graus de liberdade para um nível de confiança de 95%;

S – variância ponderada;

N_v – número de análises feitas no titulador automático Karl Fischer volumétrico;

N_c – número de análises feitas no titulador automático Karl Fischer coulométrico.

Com base no estudo da homogeneidade foi realizado um teste estatístico para comparação das metodologias utilizadas. A Tabela 11 apresenta os resultados do primeiro ensaio para as amostras de AEAC.

Tabela 11. Teor de água obtido pelos métodos de titulação Karl Fischer para as amostras de AEAC.

Teor de água (%) pela titulação Karl Fischer		
	volumétrico	coulométrico
Média (n=5)	0,3107	0,32136
Desvio Padrão	0,0091	0,00046
CV (%)	2,93	0,14
Variância	8,308E-05	2,13E-07

Os resultados da comparação estatística dos métodos de titulação Karl Fischer Volumétrica e titulação Karl Fischer Coulométrica para o AEAC estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Tratamento estatístico para comparação das metodologias para amostras de AEAC.

	Ensaio
Variância ponderada	4,1646E-05
Desvio Padrão ponderado(%)	0,00645
$X_v - X_c$	0,01066
$t.S.\sqrt{((1/N_v) + (1/N_c))}$	0,00941
t (95%)	2,306

A Tabela 13 apresenta os resultados do primeiro ensaio para as amostras de AEHC. Os resultados obtidos na comparação dos métodos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Teor de água obtido pelos métodos de titulação Karl Fischer para as amostras de AEHC

Teor de água (%) pela titulação Karl Fischer		
	volumétrico	coulométrico
Médias (%)	7,13004	6,79354
Desvio Padrão (%)	0,11363	0,03963
CV (%)	1,59	0,58
Variância	0,01291	0,00157

Os resultados da comparação estatística dos métodos de titulação Karl Fischer Volumétrica e titulação Karl Fischer Coulométrica para o AEHC estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Tratamento estatístico para comparação das metodologias.

	Ensaio
Variância ponderada	0,00724
Desvio Padrão ponderado(%)	0,08509
$X_v - X_c$	0,3365
$t.S.\sqrt{((1/N_v) + (1/N_c))}$	0,12410
t (95%)	2,306

Na comparação entre as duas metodologias estudadas tanto para as amostras de AEAC (Tabela 12) quanto para as amostras de AEHC (Tabela 14), observou-se que não são comparáveis estatisticamente uma vez que o critério $X_v - X_c > t.S.\sqrt{((1/N_v) + (1/N_c))}$ foi verificado nos casos investigados.

4. CONCLUSÃO

A metodologia de titulação Karl Fischer coulométrica apresentou melhor repetitividade em comparação à titulação Karl Fischer volumétrica indicando uma maior sensibilidade e confiabilidade em relação à volumétrica.

As amostras de álcool etílico hidratado e anidro utilizadas no estudo apresentaram-se homogêneas considerando a análise entre as garrafas e dentro de uma mesma garrafa (ANOVA).

Através da técnica estatística de comparação de médias, verificou-se que os resultados obtidos por ambas as metodologias de titulação não são estatisticamente comparáveis, ou seja, não são equivalentes estatisticamente, sinalizando a necessidade de se agregar maior confiabilidade a estas medições, principalmente à titulação Karl Fischer volumétrica, que é a técnica que apresentou maior variação nas medições.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] NBR 5758, Água – Determinação usando o reagente Karl Fischer – Guia geral, 1986.
- [2] P. Bruttel, R. Schlink, Water Determination by Karl Fischer Titration, Metrohm Ion analysis.
- [3] ISO GUIDE 35, Certification of reference material – General and Statistical Principles, 1989.
- [4] Pauwels, J.; Lamberty ^a; Schimmel, H.; Homogeneity testing of reference materials, Accred. Qual. Assur (3) 51-55, 1998.
- [5] ASTM E 826, Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials for Development of Reference Materials, Metrohm, 2004.
- [6] Bruttel, P.; Schlink, R. Monograph Water determination by Karl Fischer Titration, 2003.
- [7] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, “Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”, Editora Unicamp, Campinas, SP, 2^a Ed., 2003.