

DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO PARA MISTURAS DE ÁCIDOS ACÉTICO E LÁTICO UTILIZANDO FUNÇÕES MODIFICADAS DE GRAN

Thompson Ricardo Weiser Meier¹; Marina Oliveira¹; Clayton Antunes Martin¹. Email:
thomweiser@yahoo.com.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná¹.

Resumo

Os ácidos acético (AC) e lático (AL) são encontrados no vinagre, e o teor de AL no vinagre pode influenciar as suas características. O objetivo do estudo foi determinar a faixa de concentração em que o AA e o AL podem ser quantificados simultaneamente, através da titulação potenciométrica, utilizando as funções modificadas de Gran (FMG). A concentração de AC foi mantida entre $3,33 \cdot 10^{-2}$ e $4,00 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹. A menor razão entre as concentrações de AL e AC que resultou na determinação do AL com um erro relativo inferior ao adotado como limite de quantificação (10,0%) foi de 0,85.

Palavras-chave: figuras de mérito; titulação potenciométrica; vinagre

Introdução

O ácido acético é um ácido fraco, que apresenta pKa igual a 4,75, e que está presente na alimentação humana, sob a forma diluída, o vinagre. O vinagre é produzido por fermentação bacteriana e o seu consumo traz alguns benefícios ao organismo, tais como a diminuição do pH estomacal, o controle da pressão arterial, e a diminuição dos radicais livres (BACCAN et al 2001).

No entanto, durante a obtenção do ácido acético por via fermentativa, pode ser formado também outros ácidos orgânicos, como o ácido lático, cujo pKa é 3,86, e que pode influenciar nas características do vinagre. Portanto, torna-se necessário conhecer as concentrações destes dois ácidos durante o processo de fermentação do vinagre a fim de se obter um produto de boa qualidade (BACCAN et al 2001; AGUIAR et al, 2005).

Tendo em vista a grande importância da determinação destes ácidos em uma mistura, e o alto custo das análises cromatográficas (cromatografia gasosa – CG e cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE), a análise potenciométrica aparece como uma alternativa bastante promissora por se tratar de uma técnica que pode ser empregada na determinação de misturas de ácidos, tendo um custo muito menor em relação a CLAE e a CG (SOUZA, 1985).

Contudo, quando se trata de uma mistura que contém ácidos fracos, a curva de titulação não possui um ponto de inflexão bem definido, tornando necessária a aplicação de outros métodos. Neste sentido, Gran propôs em 1950, um método de linearização da curva de titulação potenciométrica que foi posteriormente modificado por Seymor, Clayton e Fernando (1977), que permite a determinação de misturas de ácidos fracos com diferença de pKa de pelo menos 0,5, tornando possível a quantificação destes ácidos por análise potenciométrica (COSTA, 1989). As funções modificadas de Gran (FMG) são originadas a partir do balanço de massa e carga do meio, obtendo-se uma FMG para cada espécie ácida presente (COSTA, 1989; SOUZA, 1985).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar a faixa de concentração de ácido láctico em que a quantificação poderá ser aplicada, considerando que o erro relativo não deverá ser superior a 10,0 %.

Desenvolvimento

Materiais e métodos

As misturas dos ácidos acético e láctico foram obtidas a partir de soluções estoque destes ácidos. A estas soluções foi adicionado ácido clorídrico PA, para permitir a protonação total dos ácidos láctico e acético. As titulações foram realizadas utilizando peagâmetro digital Nova Orgânica m-pA 210 versão 7.0. Os eletrodos utilizados foram calibrados com soluções tampão de pH 4,00, 7,00 e 10,00. As medidas de pH foram registradas após cada adição de 0,20 mL de titulante, realizada com uma bureta digital. Como titulante, foi utilizado uma solução de hidróxido de sódio, com concentração de 0,10 mol L⁻¹. Todas as soluções utilizadas continham KCl 1,0 mol L⁻¹, para o ajuste da força iônica. A temperatura das

análises foi de $25 \pm 0,2$ °C. Efetuou-se a determinação das concentrações dos ácidos láctico e acético por meio das funções modificadas de Gran (FMG), utilizando software Excel XP.

As equações 1, 2 e 3, referem-se às FMG utilizadas na determinações das concentrações dos ácidos clorídrico, láctico e acético, respectivamente.

$$FMG_{HCl} = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) \quad (1)$$

Onde:

FMG_{HCl} = FMG para o ácido clorídrico;

V_0 = Volume inicial da solução;

V = Volume de titulante adicionado

Ao plotar a FMG_{HCl} , obteremos uma reta, cujo coeficiente angular fornece o valor de $-C_b$ (concentração da base), e a razão entre o coeficiente linear e o coeficiente angular nos fornece o valor de V_{HCl} (volume de equivalência do ácido clorídrico).

$$FMG_{HLA} = \frac{([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)}{C_b} \cdot ([H^+] + K_{a_{HLA}}) + [H^+](V - V_{HCl}) \quad (2)$$

Onde:

FMG_{HLA} = FMG para o ácido láctico;

C_b = Concentração da base;

$K_{a_{HLA}}$ = Constante de acidez do ácido láctico.

Ao plotar a FMG_{HLA} , obteremos uma reta, cujo coeficiente angular fornece o valor de $-K_{a_{HLA}}$, e a razão entre o coeficiente linear e o coeficiente angular nos fornece o valor de V_{HLA} (volume de equivalência do ácido láctico).

$$FMG_{HAc} = \frac{([H^+] - [OH^-])(V_o + V)}{Cb} \cdot ([H^+] + Ka_{HLA}) + [H^+](V - V_{HCl}) + (V_{HLA} - V_{HCl}) \cdot Ka_{HAc} \quad (3)$$

Onde:

FMG_{HAc} = FMG para o ácido acético;

Ka_{HAc} = constante de acidez do ácido acético.

Ao plotar a FMG_{HAc} , obteremos uma reta, cujo coeficiente angular fornece o valor de $-Ka_{HAc}$, e a razão entre o coeficiente linear e o coeficiente angular nos fornece o valor de V_{HAc} .

Para determinar a faixa de concentração para a quantificação do ácido láctico, preparou-se misturas dos ácidos acético e láctico, de composição conhecida. A concentração de ácido acético nestas misturas foi de $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A proporção de ácido láctico em relação ao ácido acético iniciou em 50%, sendo diminuída até o erro relativo da determinação da concentração do ácido láctico ser superior a 10%. Os resultados obtidos foram plotados em um gráfico do erro relativo da determinação do ácido láctico em função da razão entre as concentrações dos ácidos láctico e acético. A faixa de concentração aplicada à quantificação do ácido láctico foi estabelecida, para o intervalo de concentração em que o erro relativo não exceder a 10%.

Resultados

As figuras 1 e 2 e apresentam os gráficos gerados pelo software Excel XP contendo as FMG para os ácidos clorídrico, láctico e acético, bem como a curva de titulação para as soluções cuja razão entre a concentração de ácido láctico e ácido acético correspondem a 1,00, e 0,66, respectivamente.

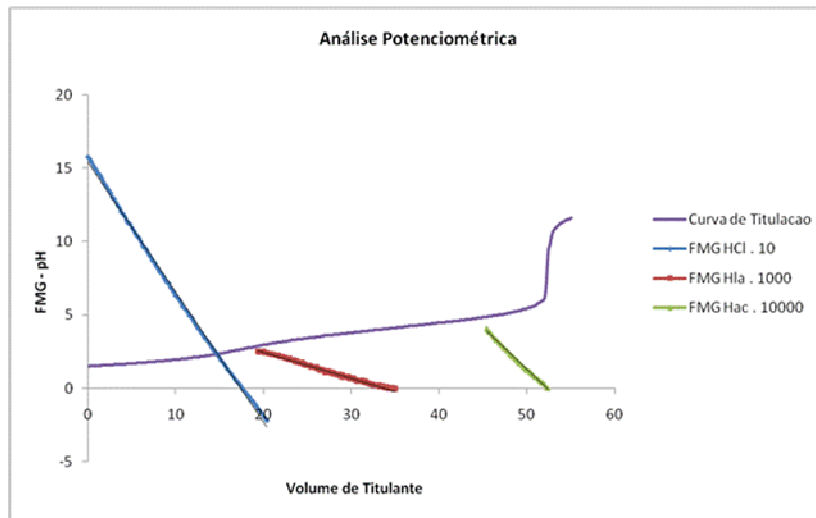


Figura 1. Gráfico contendo as FMG e curva de titulação para o sistema cuja $[HLa] / [HAc]$ é igual a 1,00, onde o erro na determinação do ácido láctico foi de 2,15.

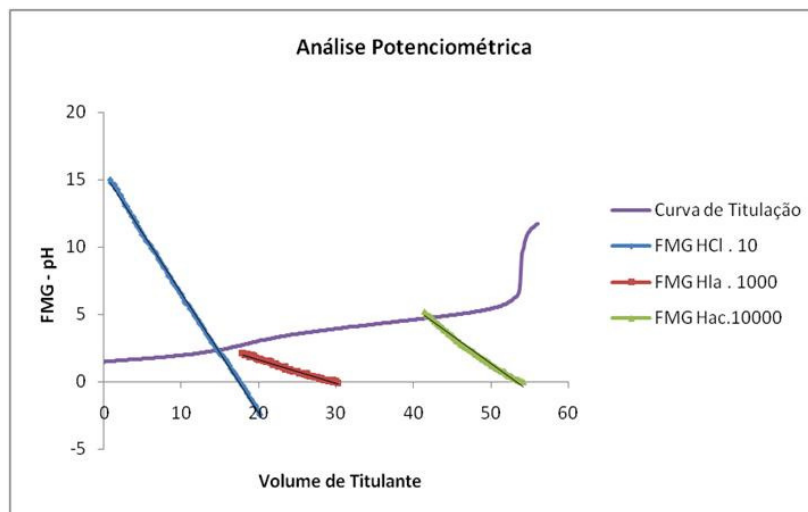


Figura 2. Gráfico contendo as FMG e curva de titulação para o sistema cuja $[HLa] / [HAc]$ é igual a 0,66, onde o erro na determinação do ácido láctico foi de 14,81.

A Figura 3 mostra que o erro relativo obtido nas determinações simultâneas dos ácidos láctico e acético torna-se menor, à medida que a razão entre as concentrações de ácido láctico e acético aumenta.

A equação que melhor representou o erro na determinação do ácido lático em função da razão entre a concentração de ácido lático e acético no intervalo de concentração estudado foi a função polinomial segunda ordem, cujo coeficiente de determinação foi de 0,992.

$$\text{Erro}(\%) = 104x^2 + 134,5x - 28,57$$

Assim, a menor razão entre a concentração de ácido lático e ácido acético em que é possível a quantificação do ácido lático obtendo um erro relativo inferior a 10% é de 0,85.

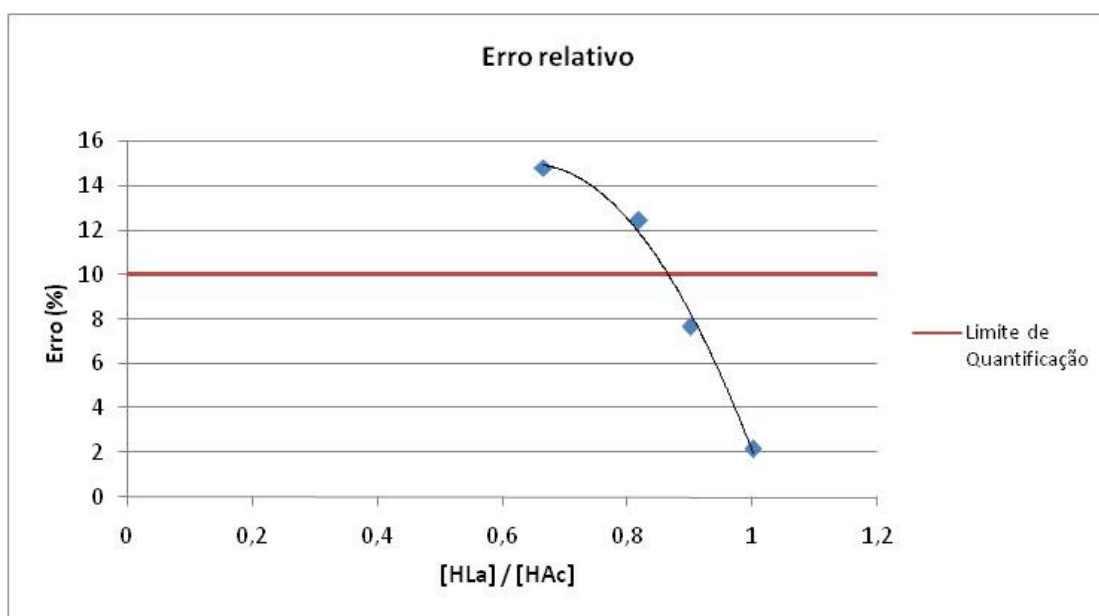


Figura 3. Gráfico contendo o erro obtido na determinação da concentração de ácido lático das soluções de concentração conhecida.

Conclusões

A aplicação das FMG em soluções contendo estes ácidos possibilitou a determinação individual das espécies ácidas presentes. No entanto, a medida que a concentração de ácido lático diminuiu, ocorreu o aumento do erro na sua determinação.

A menor razão entre as concentrações dos ácidos lático e acético que resulta na determinação do ácido lático com um erro inferior a 10% foi de 0,85.

Referências

- AGUIAR, A.; NASCIMENTO, R. A. A.; FERRETI, L. P.; GONÇALVES, A. R. Determinação de ácidos orgânicos em vinagres comerciais. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 3, p.52, 2005.
- BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3ª edição, São Paulo: Eddgard Blücher, 2001.
- GRAN, G. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. Department of Analytical Chemistry, **Swedish Forest Products Research Laboratory, Stockholm, Sweden**, 1950.
- SEYMOR, M. D.; CLAYTON JR, J. W.; FERNANDO, Q. Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 1429, 1977.
- SOUZA, N. E. Determinação simultânea de ácidos em misturas em titulações potenciométricas e suas aplicações a análise de antiácidos, sucos de uva e vinhos. 110. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 1985.