

ATUALIZAÇÃO DE
APLICAÇÃO 72996

Determinação do Potencial Sulfato em Etanol Desnaturado Usando o Método ASTM D7328 Modificado

Autores

Beibei Huang e Jeffrey Rohrer
Thermo Fisher Scientific,
Sunnyvale, CA

Palavras-chave

ASTM D7328, coluna Dionex
IonPac AS22, Dionex Integrion
HPIC, biocombustível

Objetivo

Valide o procedimento ASTM D7328 modificado para determinar o potencial sulfato em etanol desnaturado usando um sistema compacto de cromatografia de íon de alta pressão (HPIC™) com detecção de condutividade suprimida

Introdução

O etanol, uma fonte de energia alternativa renovável feita a partir de grãos e outros recursos de biomassa, pode ser usado como combustível sozinho ou misturado à gasolina. Quando usado como combustível, o etanol é desnaturado com uma pequena adição de metanol, butanol ou gasolina para torná-lo impróprio para consumo humano. A contaminação do etanol combustível com íons não voláteis, como cloreto e sulfato, pode causar problemas de corrosão e afetar o desempenho do motor.

Esta atualização de aplicação descreve um método simples de cromatografia iônica (IC) para determinar o potencial sulfato em etanol desnaturado. Este método é consistente com o procedimento modificado descrito em ASTM D7328-17,1, que abrange um procedimento IC para a determinação do teor total e potencial de sulfato inorgânico e cloreto inorgânico total em etanol desnaturado hidratado e anidro a ser usado em aplicações de combustível de motor. Para determinar o potencial sulfato, uma alíquota de peróxido de hidrogênio é adicionada à amostra de etanol, que é então evaporada até a secagem usando uma corrente de nitrogênio e reconstituída com água deionizada (DI). Se o peróxido de hidrogênio for adicionado após a evaporação, os precursores de sulfato já podem estar perdidos, resultando em uma baixa recuperação. Esta revisão adiciona peróxido de hidrogênio antes da evaporação. A amostra é então analisada usando IC.

Nosso método IC permite a análise de amostras de etanol desnaturado de acordo com a ASTM D7328-17 usando uma coluna Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS22 configurada em um sistema IC compacto (sistema Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion™ HPIC™). Este documento atualiza a Atualização de Aplicação Thermo Scientific 1942 e valida a revisão para ASTM D73281.

Experimental

Equipamento

- Sistema Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion™ HPIC, incluindo:
 - Bomba
 - Desgaseificador
 - Detector de Condutividade
 - Controle de temperatura do forno de coluna
 - Controle de temperatura do compartimento detector-supressor
 - Controle de tablet
- Amostrador Automático Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP com Seringa de Amostra, 250 µL (Nº de Peça 074306) e Linha tampão, 1,2 mL (Nº de Peça 074989)

Consumíveis HPIC

- Supressor Regenerado Eletroliticamente de Ânion Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500, 4 mm (Nº de Peça 082540)
- Kit de Montagem de Tubos Thermo Scientific™ Dionex™ IC PEEK Viper™ (Número de Peça 088798)

Software

- Software de Sistema de Dados de Cromatografia Thermo Scientific™ Chromeleon™ versão 7.2.8

Reagentes e normas

Reagentes

- Água deionizada (DI), grau de reagente Tipo I, resistividade de 18 MΩ cm ou melhor filtrada através de um filtro de 0,2 µm imediatamente antes do uso
- Concentrado de Eluente Thermo Scientific™ Dionex™ AS22; Concentrado de Carbonato de Sódio/Bicarbonato (100x), 250 mL (Nº de Peça 063965)
- Peróxido de hidrogênio, 30% (ACS certificado), Fisher Chemical™ (Fisher Scientific Nº de Peça H325-500)

Padrões

- Thermo Scientific™ Dionex™ Combinado Seven Anion Standard II, 100 mL (Nº de Peça 057590)
- Sulfato de sódio anidro, (Granular/ACS certificado), Fisher Chemical™ (Fisher Scientific Nº de Peça S421-500)

Amostras

- Vinte amostras de etanol desnaturado

Condições de IC

Colunas:	Proteção Dionex IonPac AG22, 4 × 50 mm (Nº de Peça 064139) Dionex IonPac AS22 Analítico, 4 × 250 mm (Nº de Peça 064141)
Fonte de eluente:	Concentrado de Eluente Dionex AS22 (Concentrado de Carbonato de Sódio/Bicarbonato, 100x)
Eluente:	4,5 mM de Carbonato de Sódio/1,4 mM de Bicarbonato de Sódio
Quociente de vazão:	1,2 mL/min
Temperatura da coluna:	30 °C
Temperatura do compartimento do detector:	20 °C
Temperatura do detector:	35 °C
Volume de injeção:	25 µL (Alça Completa)
Deteção:	Condutividade suprimida, Supressor Regenerado Eletroliticamente de Ânion Dionex AERS 500* (4 mm), modo de reciclagem, 31 mA
Contrapressão do sistema:	~1780 psi (100 psi = 0,6894 MPa)
Condutância de fundo:	~20 µS/cm
Tempo de execução:	14 min

* Obs.: isso também pode ser executado com um supressor Dionex AERS 500 Carbonate (4 mm) ou Dionex ADRS 600 (4 mm).

Preparação de normas

Solução estoque

Para preparar a solução estoque de sulfato de 1000 mg/L, pese com precisão 147,87 mg de sulfato de sódio anidro, transfira para um balão volumétrico de 100 mL e encha até a marca com água deionizada. Misture bem e armazene a 4 °C.

Calibração de soluções padrão de trabalho

Prepare as soluções padrão de calibração 1.0, 2.0, 5.0, 8.0 e 10 mg/L diluindo o padrão de estoque de 1000 mg/L com água deionizada. Quando as soluções padrão não estiverem em uso, armazene a 4 °C.

Preparação de amostra

Cuidado: O etanol é inflamável; portanto, a preparação da amostra deve ser realizada em um exaustor.

Preparação da solução de peróxido de hidrogênio a 7,5%

Adicione 25 mL de H₂O₂ a 30% (m/m) a 75 mL de água deionizada DI para preparar 100 mL de H₂O₂ a 7,5%.

Sulfato potencial

Adicione cuidadosamente 2,00 mL da amostra de teste de etanol em um frasco de vidro limpo, seco e tarado de 15 mL, sem o fechamento da tampa de rosca. Adicione 0,5 mL de peróxido de hidrogênio a 7,5% (concentração final de peróxido de hidrogênio a 1,5%). Tampe e agite bem por pelo menos 30 s.

Coloque o frasco sem tampa com a amostra em um bloco quente a 65 °C e sobre um fluxo constante de nitrogênio sobre a amostra. Deixe a amostra secar completamente; isso pode levar de 5 a 10 minutos. Quando o líquido acabar, retire o frasco para injetáveis do bloco quente e deixe esfriar até a temperatura ambiente (60 a 80 ° F). De acordo com a Nota 5 da ASTM D7328: "É possível que um resíduo oleoso leve do desnaturante de etanol possa permanecer. Não se preocupe com esse resíduo se for um filme fino, pois qualquer sulfeto ou cloreto nele será extraído na fase aquosa."¹ Nota: acreditamos que o sulfeto deve ser sulfato

Adicione cuidadosamente 2,00 mL de água deionizada à amostra seca. Sele o frasco com uma tampa de rosca e agitar vigorosamente para dissolver todos os sais sólidos.

Preparação e configuração do sistema

Sistema de Integração HPIC

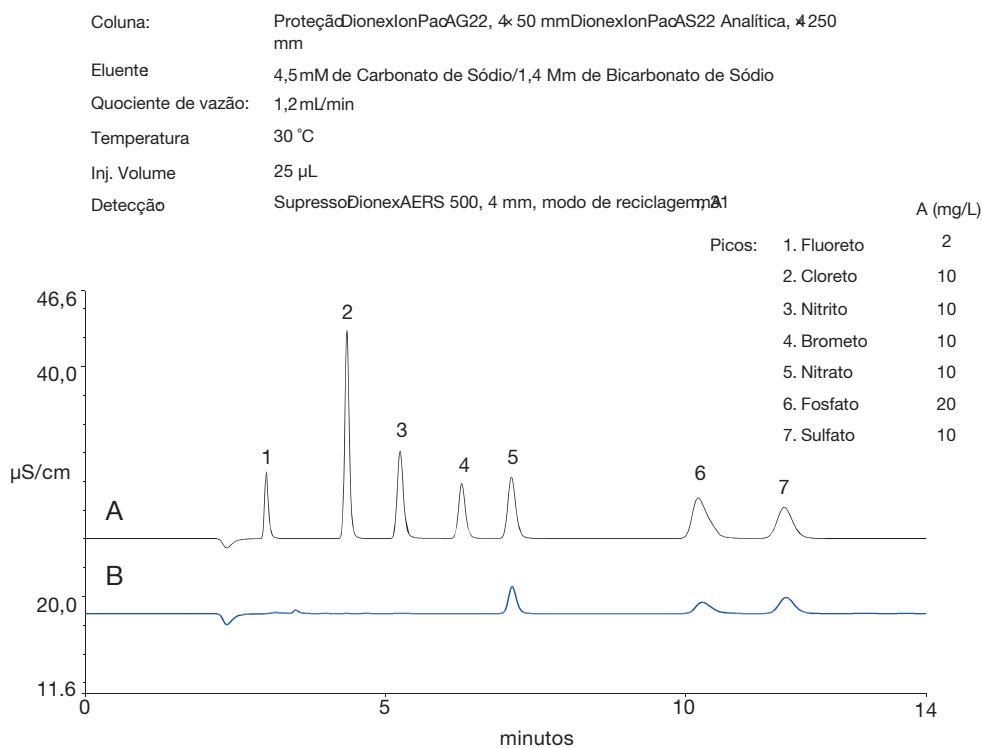
Instale, hidrate e condicione o supressor Dionex AERS 500. Conclua a configuração do sistema de acordo com os manuais do produto e o manual do operador do sistema Dionex Integrion.3 Instale e condicione as colunas de proteção e separação por 30 minutos antes de instalar a coluna de acordo com o supressor.

Para sistemas que utilizam eluente preparado manualmente, prepare a solução de eluente (carbonato de sódio 4,5 mM/bicarbonato de sódio 1,4 mM) transferindo 10 mL do concentrado de eluente Dionex IonPac AS22 para um balão volumétrico de 1 L e, em seguida, aumentar o volume usando água DI. Misture bem e transfira a solução para o reservatório de eluente. Para preparar a solução de eluente usando sais de sódio individuais, dissolva 0,4770 g de carbonato de sódio e 0,1176 g de bicarbonato de sódio usando água DI em um balão volumétrico de 1 L. Misture bem e transfira a solução para o reservatório de eluente.

Resultados e discussão

Separação

A Figura 1 mostra a separação de sete ânions comuns e uma amostra de etanol desnaturado. O sulfato é bem resolvido a partir de outros ânions comuns, incluindo fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato e fosfato em 14 minutos.



Calibração

Para determinar o teor de potencial sulfato em amostras de etanol desnaturado, as respostas de pico à concentração foram determinadas usando injeções em triplicado dos padrões de calibração. As análises iniciais demonstraram que as concentrações de sulfato nas amostras de etanol estão na faixa de 1 a 10 mg/L. Uma curva de calibração com cinco níveis de concentração foi construída de 1 mg/L a 10 mg/L com um coeficiente de determinação resultante de 0,9998 (Figura 2).

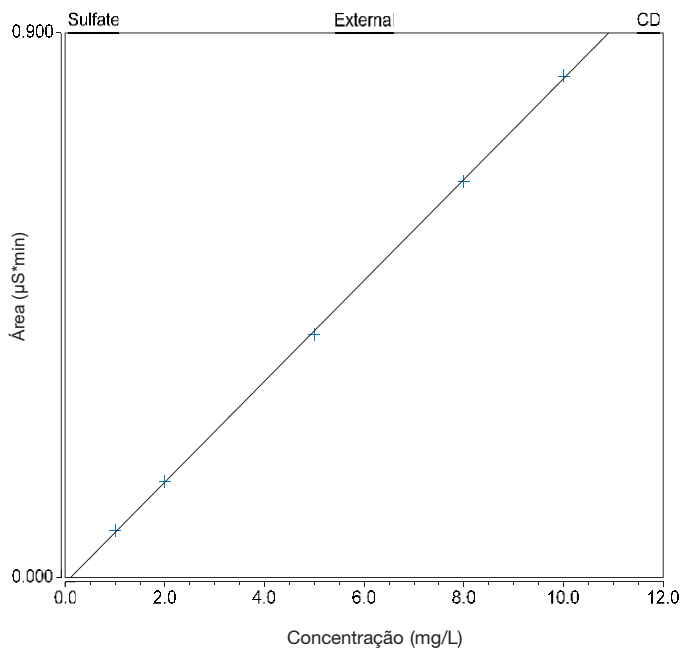


Figura 2. Curva de calibração de sulfato

Determinação do potencial sulfato em etanol desnaturado

Para determinar o potencial sulfato, foi adicionado peróxido de hidrogênio a uma amostra de etanol desnaturado, que foi evaporada até a secura usando uma corrente de nitrogênio e reconstituída com água DI. O agente oxidante (isto é, peróxido de hidrogênio) é usado para converter todas as espécies de enxofre em sulfato. Em nosso estudo, vinte amostras de etanol desnaturado foram analisadas usando um sistema compacto de cromatografia de íons de alta pressão. As quantidades de potencial sulfato medido nas amostras são relatadas na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de sulfato potencial em amostras de etanol desnaturado

ID da Amostra	Sulfato potencial (mg/L)
Amostra 1	5,39
Amostra 2	5,35
Amostra 3	5,35
Amostra 4	5,34
Amostra 5	5,33
Amostra 6	5,39
Amostra 7	5,32
Amostra 8	5,38
Amostra 9	6,09
Amostra 10	5,56
Amostra 11	5,42
Amostra 12	5,38
Amostra 13	5,42
Amostra 14	5,37
Amostra 15	5,30
Amostra 16	5,40
Amostra 17	5,35
Amostra 18	5,35
Amostra 19	5,40
Amostra 20	5,50

Conclusão

Este estudo descreve um método rápido e simples para determinar o potencial sulfato em etanol desnaturado, de acordo com a norma ASTM D7328-17, um método IC para etanol combustível. O método usa uma coluna Dionex IonPac AS22 combinada com detecção de condutividade suprimida em um sistema HPIC para validar o procedimento ASTM D7328 modificado que revisou o método de sulfato em potencial adicionando peróxido de hidrogênio nas amostras de etanol antes da evaporação.

Referências

1. ASTM D7328 - 17, Método de Teste Padrão para Determinação de Sulfato Inorgânico Existente e Potencial e Cloreto Inorgânico Total em Etanol Combustível por Cromatografia Iônica Utilizando Injeção Aquosa de Amostra.
2. Atualização de Aplicação Thermo Fisher 194: Determinação de Sulfato Existente e Potencial e Cloreto Inorgânico total em etanol desnaturado por injeção direta usando um Sistema RFIC. Sunnyvale, CA, 2014.
3. *Thermo Fisher Scientific*, Manual do Produto para o Supressor Dionex ERS 500. Doc Nº 031956, Sunnyvale, CA, 2017.

Saiba mais em thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC