



## Método colorimétrico para a determinação de cloreto em etanol combustível: desenvolvimento e validação de uma estratégia simples

Flávia F. de Oliveira<sup>1</sup> (PG), Alice P. Holkem<sup>1</sup> (PG), Gabrielle D. Iop<sup>2</sup> (PQ), Rochele S. Picoloto<sup>1</sup> (PQ), Paola A. Mello<sup>1</sup> (PQ)\*. [paola.mello@ufsm.br](mailto:paola.mello@ufsm.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, Santa Maria, RS, Brasil, 97105-900

<sup>2</sup>Centro de Pesquisa Experimental, Hospital de Clínicas de Porto Alegre, RS, Brasil, 90035-903

Palavras-Chave: Etanol, Cloreto, Determinação colorimétrica

### Introdução

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece as especificações para o etanol ser comercializado como combustível. Dentre os parâmetros exigidos, o teor de cloreto é uma questão crítica pois, mesmo em baixas concentrações, pode reduzir drasticamente a vida útil de partes do veículo (como motor, tubulação e tanque) devido à corrosão. A ANP estabelece um máximo de 1 mg kg<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> no etanol hidratado combustível.<sup>1</sup> De acordo com a norma ASTM D7319 (ANP NBR 10894), a quantificação de Cl<sup>-</sup> é feita por cromatografia de íons (IC) com detecção por condutividade. Apesar de adequada em termos de capacidade analítica, a IC é relativamente demorada e apresenta um custo relativamente alto para ser usada na rotina de laboratórios. Outros métodos<sup>2,3</sup> para a determinação de ânions inorgânicos em soluções aquosas (gravimétrico, titrimétrico, espectrofotométrico e eletroanalíticos) foram adaptados para as matrizes alcoólicas, porém esses métodos envolvem equipamentos laboratoriais para o preparo da amostra e análise, consomem tempo, estão sujeitos à contaminação e são limitados em termos do limite de quantificação (LOQ) necessário. Neste trabalho foi investigado o desenvolvimento de um método colorimétrico miniaturizado para a determinação de Cl<sup>-</sup> em etanol, baseando-se na reação entre íons Cl<sup>-</sup> e Ag<sup>+</sup>.

### Resultados e discussão

Para a análise colorimétrica foi utilizado um dispositivo portátil impresso em laboratório, com uma câmera USB (modelo endoscópio inteligente, B-Max, China, 7 mm, resolução de 640 x 480 pixels) conectada a um notebook (modelo Samsung Book, Coreia do Sul, Intel Core i5), e o aplicativo PhotoMetrix PRO para a obtenção das imagens e tratamento dos dados. Dentre os parâmetros experimentais foram avaliados o volume de AgNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (variando de 10 a 500 µL), volume de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5% (variando de 1 a 20 µL), bem como o volume total dentro do amostrador de leitura (tubo tipo Eppendorf, sendo avaliados volumes de 470 a 940 mL),

em uma faixa linear de 10 a 50 mg L<sup>-1</sup>. Com 800 µL de uma solução padrão de Cl<sup>-</sup>, 120 µL de AgNO<sub>3</sub> (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e 20 µL de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (5%), utilizando 4 fatores, 18 amostras de calibração e 12 amostras de previsão foi obtido um R<sup>2</sup> de 0,996, com um RMSEC (*root mean square error of calibration*) de 1,14 mg L<sup>-1</sup>, RMSECV (*root mean square error of cross validation*) de 5,64 mg L<sup>-1</sup> e RMSEP (*root mean square error of prediction*) de 0,341 mg L<sup>-1</sup>. Para avaliar a exatidão do método proposto, foi utilizada uma amostra de etanol combustível previamente fortificada com 20 mg L<sup>-1</sup> ou 40 mg L<sup>-1</sup> de cloreto. Recuperações de 102 a 104% foram obtidas. Adicionalmente, os resultados foram comparados com os obtidos por IC de acordo com a norma ANP NBR 10894. Para isso foi utilizado um sistema de cromatografia de íons (modelo Dionex ICS 5000+, Thermo Fisher Scientific, EUA), equipado com módulo de bomba por gradiente, detector de condutividade (ICS-5000 Analytical CD Conductivity Detector) e sistema de geração de fase móvel com cartucho de KOH. Nestes experimentos foi obtida uma concordância superior a 90% com relação aos valores de referência e nenhuma diferença estatística significativa foi observada (Teste-t de Student, 95%).

### Conclusões

O método proposto apresentou vantagens em comparação à norma ANP NBR 10894, como a miniaturização do sistema, a menor geração de resíduos, bem como exatidão e precisão adequadas.

### Agradecimentos

PRH ANP 52.1, ROTA 2030 e CAPES.

### Referencias

- (1) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), Resolução 907/2022.
- (2) Lima, M. J. A.; Kamogawa M. Y.; Reis B. F. *Microchem. J.* **2019**, 145, 921-926.
- (3) Texeira, L. S. G. *Anal. Chim. Acta.* **2009**, 640, 29-32.