



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BENZENO EM GASOLINAS COMERCIAIS

M. A. Mendonça¹, M. Engelmann¹, M. F. P. S. Mota¹, H. L. A. Glória¹, M. Papai Jr¹.

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária, 05508-901, marmend@ipt.br.

Resumo – O presente trabalho tem como objetivo comparar a determinação do teor de benzeno em gasolinas comerciais por cromatografia gasosa e por espectrofotometria no infravermelho (IV) utilizando um analisador portátil. Neste estudo foram analisadas amostras de gasolina tipo A às quais foram adicionados teores definidos de benzeno. Na avaliação realizada verificou-se que o método por cromatografia gasosa utilizando detector FID é válido para determinar o teor de benzeno e que o método por IV apesar de apresentar diferenças significativas nos resultados para teores baixos de benzeno, ainda é válido para detectar valores acima do limite estabelecido na portaria da ANP.

Palavras-Chave: Benzeno; infravermelho e cromatografia gasosa.

Abstract – In this work we aimed to compare the benzene determination in commercial gasolines by gas chromatography and by infrared spectroscopy (IR) using a portable analyser. The analyses were conducted on samples of type A gasoline to which known amounts of benzene were added. The tests results showed that gas chromatography method using a FID detector is valid for the benzene determination and that although the IR method showed significant differences in the results for low amounts of benzene, it still is useful for detecting benzene amounts above the limit established by the ANP standard.

Keywords: Benzene, Infrared and Gas Chromatography.

1. Introdução

O benzeno é um hidrocarboneto aromático derivado do petróleo. É utilizado nas indústrias químicas como matéria-prima para fabricação de plásticos e outros compostos orgânicos, nas indústrias de borracha e de tintas e vernizes, como solvente e utilizado também para a produção do álcool anidro.

Já é de conhecimento geral que o benzeno é cancerígeno e pode causar sérios prejuízos à saúde humana. Sua ação tóxica pode ser provocada por inalação pelas vias respiratórias, contato com a pele e ou por ingestão.

Como o benzeno, eventualmente presente na gasolina, é liberado na atmosfera após a queima do combustível pelo motor e devido ao elevado número de veículos movidos a gasolina presentes nas grandes cidades, o controle do teor de benzeno nos combustíveis tornou-se uma preocupação muito grande dos órgãos ambientais e da Agência Nacional do Petróleo (ANP). No caso da gasolina, objeto deste estudo, a portaria N° 309, de 27 de Dezembro de 2001 determina que o teor máximo permitido para gasolina comum tipo C é de 1 % em volume. Este controle é realizado atualmente através de Programas de Monitoramento da Qualidade. O teor de benzeno é obtido utilizando técnicas analíticas que seguem as normas citadas na portaria da ANP (ASTM D5580-00 ou ASTM D 5769-98 ou ASTM D6277-99). Como estas técnicas, além de demoradas tem um custo bastante elevado, o emprego de analisadores portáteis por infravermelho tornou-se de grande interesse, pois diminui sensivelmente o tempo de análise e conseqüentemente o custo.

O analisador portátil marca Petrospec modelo GS1000 possui um banco de dados de fábrica, portanto com resultados de amostras de gasolinas diferentes das comercializadas no Brasil. Devido às alterações nas legislações brasileiras, processo de refino do petróleo e abertura do mercado para gasolinas importadas este modelo necessita de constante atualização.

O objetivo deste trabalho é o de comparar os teores reais de benzeno adicionados em gasolinas comum tipo A, com os valores de teor de benzeno obtidos por cromatografia gasosa e pelo analisador portátil pelo princípio de espectrofotometria no infravermelho. Esta avaliação será realizada utilizando técnicas estatísticas segundo as normas ASTM D6122-99 e ASTM D6299-00.

2. Materiais e Equipamentos

Os materiais utilizados para preparação das amostras a serem analisadas foram: etanol P.A., benzeno P.A. e gasolina comum tipo A de refinaria como matriz. A gasolina comum tipo A é produzida nas refinarias e entregue diretamente às companhias distribuidoras que adicionam Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC) à sua composição, conforme legislação vigente, dando origem à gasolina comum tipo C.

Na preparação das amostras foi utilizada a balança analítica, marca Mettler, modelo AB 204-S e para as medidas de densidade foi utilizado o densímetro digital, marca Anton Paar, modelo DMA 48.

Para os ensaios cromatográficos de determinação do teor de benzeno foi utilizado o cromatógrafo gasoso com Detector de Ionização de Chama (FID), marca Shimadzu, modelo GC17A e Espectrômetro de massas, modelo GC MS QP 1000A. Para os ensaios pelo princípio de espectrofotometria no infravermelho (IV) foi utilizado o analisador portátil de gasolinas automotivas, marca Petrospec, modelo GS1000.

3. Calibração

O modelo matemático do analisador portátil (IV) foi ajustado com amostras de gasolinas do programa de monitoramento da qualidade de combustíveis (ANP), e com amostras preparadas pela equipe CTPetro (Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes) do IPT.

No cromatógrafo gasoso com Detector de Ionização de Chama (FID) foi feita a determinação do fator de resposta e para o espectrômetro de massa foi feita calibração das massas através da injeção de padrão de PFTBA (Perfluor Tributil Amina) e determinação do fator de resposta dos compostos das amostras em relação ao padrão interno.

4. Amostragem (Planejamento experimental)

Para este estudo foram preparados dois grupos de amostras distintos. O 1º grupo teve a finalidade de uma avaliação prévia do banco de dados já existente no analisador portátil. Após a análise da primeira série de amostras, foi realizada uma correção no banco de dados original do equipamento portátil, com introdução de resultados de amostras preparadas em laboratório, com teores conhecidos de benzeno, as quais também foram analisadas por cromatografia gasosa. Após essa alteração do banco de dados foi analisado um segundo grupo de amostras para validar este novo modelo.

Antes da preparação das amostras de cada grupo foi determinado o teor de benzeno contido na gasolina tipo A, utilizada como matriz no experimento e calculados o teor de benzeno e de etanol a serem adicionados para os

experimentos. Somente esta caracterização inicial do teor de benzeno na gasolina tipo A foi realizada no espectrômetro de massa.

Todas as misturas foram preparadas em concentração em massa, utilizando-se balança analítica com resolução de 0,1 mg, conforme recomendações das Normas ASTM D4057-00, ASTM D4307-99 e ASTM D5842-00. Os valores obtidos em massa foram expressos em porcentagem mássica, e através destes e da massa específica (ASTM D4052-96) do benzeno, do etanol e da gasolina, foram calculadas as porcentagens em base volumétrica. Esta conversão se faz necessária, pois a portaria da ANP exige que os valores sejam reportados em porcentagem volumétrica e, além disso, o analisador portátil (IV) também expressa seus resultados desta maneira.

4.1. Planejamento experimental do grupo 1

Para o grupo 1 foram preparadas 22 amostras obtidas a partir de gasolina tipo A, à qual foram adicionadas alíquotas variadas de etanol P.A. e benzeno P.A. conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental do grupo 1

<i>Amostra</i> <i>Nº</i>	<i>ETANOL</i> <i>%Vol.</i>	<i>BENZENO</i> <i>%Vol.</i>	<i>GAS. "A"</i> <i>%Vol.</i>	<i>Amostra</i> <i>Nº</i>	<i>ETANOL</i> <i>%Vol.</i>	<i>BENZENO</i> <i>%Vol.</i>	<i>GAS. "A"</i> <i>%Vol.</i>
1	29,62	0,39	69,98	12	0,00	2,02	97,98
2	27,56	0,40	72,03	13	0,00	2,02	97,98
3	25,17	0,42	74,41	14	0,00	2,46	97,54
4	23,75	0,43	75,83	15	0,00	2,93	97,07
5	21,53	0,44	78,04	16	29,79	3,38	66,83
6	19,45	0,45	80,10	17	29,71	3,42	66,87
7	18,77	0,45	80,78	18	19,87	3,43	76,71
8	0,00	0,55	99,45	19	14,68	3,45	81,88
9	0,00	0,57	99,43	20	0,00	3,45	96,55
10	0,00	1,07	98,93	21	9,86	3,48	86,66
11	0,00	1,56	98,44	22	24,60	3,63	71,77

4.2. Planejamento experimental do grupo 2

No planejamento do grupo 2 foram preparadas 20 amostras obtidas a partir de gasolina tipo A, à qual foram adicionadas alíquotas variadas de etanol P.A. e benzeno P.A. conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento experimental do grupo 2

<i>Amostra</i> <i>Nº</i>	<i>ETANOL</i> <i>%Vol.</i>	<i>BENZENO</i> <i>%Vol.</i>	<i>GAS. "A"</i> <i>%Vol.</i>	<i>Amostra</i> <i>Nº</i>	<i>ETANOL</i> <i>%Vol.</i>	<i>BENZENO</i> <i>%Vol.</i>	<i>GAS. "A"</i> <i>%Vol.</i>
23	26,87	0,25	72,89	33	22,83	1,29	75,88
24	21,86	0,26	77,87	34	26,19	1,31	72,50
25	29,96	0,76	69,28	35	26,17	1,98	71,85
26	0,00	0,78	99,22	36	23,94	1,99	74,06
27	23,14	0,79	76,08	37	23,90	2,86	73,24
28	23,78	0,80	75,42	38	26,05	3,16	70,78
29	0,00	0,80	99,20	39	25,04	3,81	71,15
30	24,97	0,87	74,16	40	26,71	4,81	68,48
31	28,37	0,93	70,70	41	19,92	4,84	75,24
32	25,07	0,95	73,98	42	27,84	5,28	66,89

5. Resultados

As amostras preparadas no grupo 1 e no grupo 2 foram analisadas por cromatografia gasosa, utilizando-se detector FID e por espectrofotometria no infravermelho no analisador portátil. Os resultados analíticos do grupo 1 estão apresentados na tabela 3 e do grupo 2 na tabela 4. Os teores de benzeno constantes na segunda e sexta coluna destas tabelas (real), se referem ao teor adicionado em massa mais o teor contido originalmente na gasolina A e expresso em porcentagem em volume. Este valor foi usado como referência para avaliação dos dois métodos de análise, cromatografia e espectrofotometria no infravermelho.

Tabela 3 – Teor de benzeno das amostras do grupo 1

Amostra				Amostra			
Nº	BENZENO (% V / V)			Nº	BENZENO (% V / V)		
	Real	GS (IV)	CG (FID)		Real	GS (IV)	CG (FID)
1	0,39	1,12	0,37	12	2,02	1,93	2,00
2	0,40	1,10	0,39	13	2,02	1,98	2,03
3	0,42	0,74	0,40	14	2,46	2,52	2,41
4	0,43	0,61	0,40	15	2,93	3,81	2,98
5	0,44	0,57	0,42	16	3,38	5,25	3,29
6	0,45	0,46	0,44	17	3,42	5,29	3,40
7	0,45	0,32	0,45	18	3,43	4,68	3,65
8	0,55	1,11	0,55	19	3,45	4,27	3,38
9	0,57	0,23	0,57	20	3,45	3,72	3,60
10	1,07	0,81	1,07	21	3,48	4,34	3,51
11	1,56	0,70	1,59	22	3,63	5,32	3,66

Tabela 4 – Teor de benzeno das amostras do grupo 2

Amostra				Amostra			
Nº	BENZENO (% V / V)			Nº	BENZENO (% V / V)		
	Real	GS (IV)	CG (FID)		Real	GS (IV)	CG (FID)
23	0,80	1,25	0,94	33	0,95	1,40	1,02
24	0,78	1,24	0,94	34	0,87	1,22	0,94
25	4,84	4,65	4,82	35	1,31	1,81	1,33
26	0,26	0,46	0,31	36	1,98	2,48	1,95
27	0,79	1,04	0,86	37	3,16	3,52	3,23
28	1,29	1,64	1,36	38	4,81	4,79	4,80
29	1,99	2,41	2,00	39	0,25	0,80	0,28
30	2,86	3,20	2,76	40	0,93	1,43	1,21
31	0,80	1,13	0,85	41	5,28	5,05	5,13
32	3,81	4,11	3,84	42	0,76	1,61	0,77

6. Análise Estatística

A análise estatística utilizada para comparação das metodologias em estudo foi de acordo com as Normas ASTM D6122-99 e ASTM D6299-2000.

A primeira análise realizada foi a verificação da existência de correlação entre as metodologias estudadas e o valor calculado para o teor de benzeno (ASTM D6122-99), através da determinação do coeficiente angular de regressão (m) e através deste o desvio padrão da regressão (Sm), conforme equações 1 e 2, respectivamente. A razão m/Sm foi comparada com o valor correspondente ao intervalo de confiança de 95% de t de Student com $(n-2)$ graus de liberdade, conforme mostra a tabela 5. Todos os valores da razão m/Sm foram maiores do que o valor de t de Student ($t_{95} = 1,7247$), nos possibilitando desta forma afirmar que a correlação entre os métodos analíticos e o valor real tem significância estatística.

$$m = \frac{\sum (Y_a - \bar{Y}_a)(Y_r - \bar{Y}_r)}{\sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2} \quad (1)$$

onde, m é o coeficiente angular da regressão, Y_a é o resultado do método em estudo, Y_r é o valor real (colunas 2 e 6 das tabelas 3 e 4), \bar{Y}_a é a média dos resultados do método em estudo e \bar{Y}_r é a média dos resultados reais.

$$Sm = \sqrt{\frac{\sum (Y_r - \bar{Y}_r)^2 - m^2 \sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2}{(n-2) \sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2}} \quad (2)$$

Tabela 5 – Teste de correlação entre as metodologias em estudo e o valor real de benzeno

IV (GS)			FID (CG)		
m	Sm	m/Sm	m	Sm	m/Sm
0,68	0,05	13,75	0,98	0,01	97,25

Uma análise mais apurada foi obtida utilizando a análise das diferenças (ASTM D6122-99).

As diferenças entre os métodos de análise e os valores reais para o teor de benzeno, calculados a partir dos valores contidos nas tabelas 3 e 4 são apresentados na Figura 1, sendo realizada uma análise pelo método ESD

(Generalized Extreme Standardized Deviation Method), para verificar se os três pontos com as maiores diferenças poderiam ser excluídos.

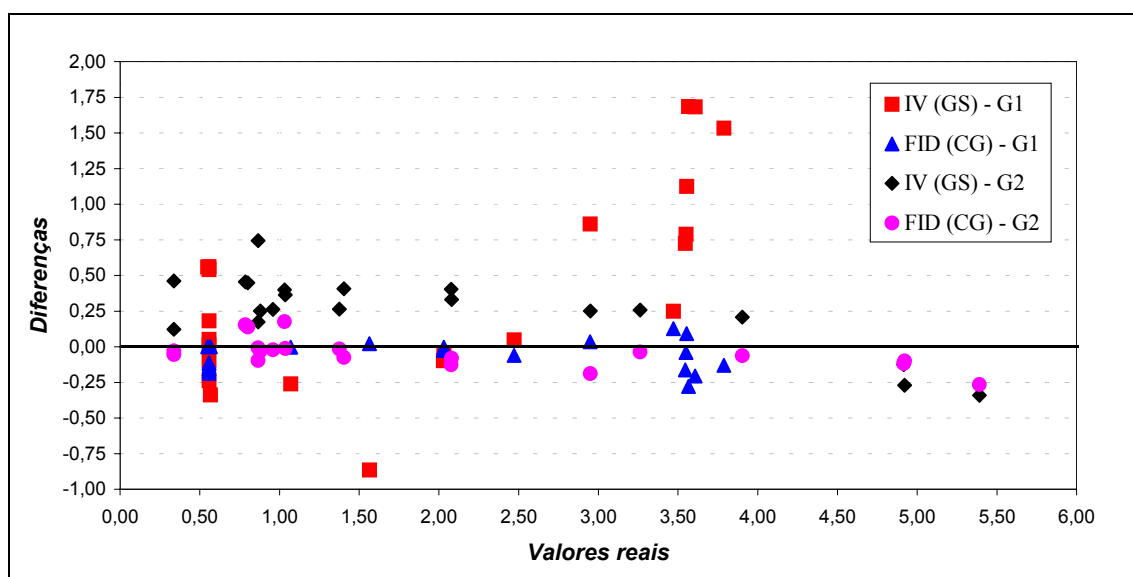


Figura 1 – Gráfico da análise das diferenças (teor de Benzeno dos Grupos 1 e 2)

A exclusão dos “outliers” foi feita comparando o $ESD_{calculado}$ com o $ESD_{crítico}$ (Tab. 6 e 7), quando no grupo 1 foram excluídos os 3 resultados avaliados tanto no método por cromatografia como no infravermelho e no grupo 2 foi excluído apenas 1 resultado de cada metodologia. A seguir foi verificado se a distribuição das diferenças apresentava uma tendência à normalidade. Essa análise foi realizada segundo a norma ASTM D6299-00, onde foram plotadas as diferenças entre os valores reais e valores determinados pelos equipamentos versus os valores designados como “z-values” (valores retirados da Fig. A1.4 da ASTM D6299-00). A escolha da coluna z utilizada foi de acordo com o número de amostras analisadas.

Analisando-se a figura 2 verificamos que as diferenças entre as análises realizadas tanto no GS 1000 (IV) como no cromatógrafo gasoso e os valores reais estão normalmente distribuídas.

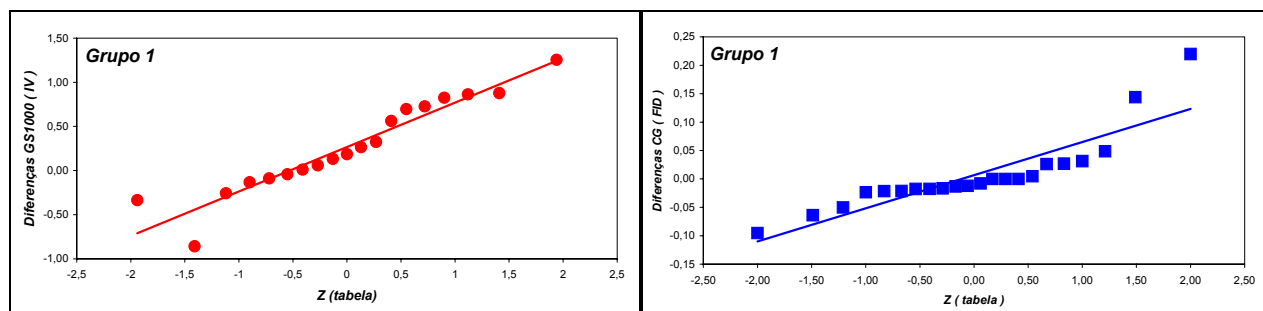


Figura 2 – Valores das diferenças versus valores de z tabelados (teor de Benzeno do Grupo 1)

Da mesma forma esta tendência à normalidade foi constatada no grupo 2 para o equipamento PORTÁTIL (IV) e cromatógrafo gasoso (FID).

Após a exclusão dos “outliers” e verificação da normalidade das diferenças foi calculada a média dos desvios, o desvio padrão, a variância, e o t Student para cada caso em estudo. O $t_{calculado}$ foi comparado com o $t_{crítico}$ (Distribuição t de Student com intervalo de confiança de 95%) para verificar se os métodos de análise apresentavam diferenças significativas com o teor real de benzeno (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6 – Validação das metodologias do grupo 1

Prováveis “outliers”	ESD crít.	ESD calc.		G.Liberdade		t crít.		t calc.	
		IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)
1	2,71	2,5710	3,3338						
2	2,68	2,7714	3,0835	18	18	1,7341	1,7341	2,2198	1,0658
3	2,65	2,8154	2,8838						

Tabela 7 – Validação das metodologias do grupo 2

Prováveis “outliers”	ESD crít.	ESD calc.		G.Liberdade		t crít.		t calc.	
		IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)	IV (GS)	FID (CG)
1	2,71	3,3990	3,0581						
2	2,68	2,4637	2,1462	18	18	1,7341	1,7341	5,9948	1,6442
3	2,65	2,2396	2,2755						

7. Discussão

No primeiro grupo de resultados (vide Fig. 2) verificou-se uma diferença entre os teores de FID e os teores reais de benzeno. No segundo grupo de resultados observou-se uma concordância entre os teores obtidos por FID e os teores reais em toda a faixa de concentração avaliada.

Na primeira validação do aparelho portátil por IV foi verificado que os resultados obtidos apresentam uma diferença significativa com os teores reais de benzeno e portanto com os resultados obtidos por cromatografia gasosa, principalmente nos teores de benzeno acima de 3%. Após novas correções na curva de calibração do aparelho portátil foi feita uma segunda validação, na qual verificou-se a existência de uma diferença significativa entre os valores obtidos por este método e o teor real de benzeno para os valores abaixo de 1,5%, apesar de uma melhora no coeficiente de correlação da regressão linear. Fazendo-se uma correção constante nos valores lidos no aparelho portátil esta diferença deixa de ser significativa. Novos trabalhos estão sendo desenvolvidos para minimizar esta diferença, para que não seja necessária a correção matemática. De qualquer modo a técnica de análise em aparelho portátil por IV revelou-se eficiente para detectar rapidamente amostras com teores de benzeno “suspeito”, isto é, acima do limite de 1%, especificado pela portaria da ANP. Esta conclusão é válida para gasolinas comuns tipo A ou C, com teor de álcool até 30%, e sem adição de adulterantes.

8. Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, no âmbito do Plano Nacional de Ciência e Tecnologia do Setor Petróleo e Gás Natural – CTPetro e ao suporte técnico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT.

Também à PETROBRÁS pelo fornecimento de amostras de gasolinas para realização das análises.

9. Referências

- ASTM D4052 Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 1996.
 ASTM D4057 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, 2000.
 ASTM D4307 Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards, 1999.
 ASTM D5580 Standard Test Method Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography, 2000.
 ASTM D5769 Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 1998.
 ASTM D5842 Standard Practice for Sampling and Handling of Fuels for Volatility Measurement, 2000.
 ASTM D6122 Standard Practice for Validation of Multivariate Process Infrared Spectrophotometers, 1999.
 ASTM D6277 Standard Test Method for Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy, 1999.
 ASTM D6299 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance, 2000.
 Portaria nº 309, Especificações para Comercialização de Gasolinas Automotivas em Todo o território Nacional, Agência Nacional do Petróleo - ANP, 27 de Dezembro de 2001.