ANÁLISE DE AROMÁTICOS EM GASOLINA USANDO MEFS-HEADSPACE/CG/EM

AROMATICS ANALYSIS IN GASOLINE USING MEFS-HEADSPACE/CG/EM

Hilton Costa Louzeiro *
Kiany Sirley Brandão Cavalcante *
Angela Maria Correa Mouzinho Santos **
Adeilton Pereira Maciel ***
Fernando Carvalho Silva ***

Resumo: Neste trabalho foi desenvolvido um método para determinação de compostos aromáticos em gasolina, utilizando MEFS–Headspace como técnica de extração e pré-concentração, e análise por Cromatografia a Gás aclopada à Espectrometria de Massas (CG/EM). Os compostos foram extraídos com uma fibra de 30 µm de fase polidimetilsiloxano por 10 minutos, depois dessorvidos no injetor do cromatógrafo a 280 ºC por 2 minutos. O método foi eficaz na determinação dos compostos, com linearidade entre 0,10 a 0,40 mg.L^{-1} e coeficientes de determinação (R^2) de 0,997; 0,997; 0,998; 0,997 e 0,995 para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-*p*-xilenos e *o*-xileno, respectivamente. O método pode ser aplicado na determinação de aromáticos em outras matrizes semelhantes à gasolina, como também em matrizes aquosas.
Palavras-chave: BTEX, MEFS–Headspace. CG/EM. Gasolina. Combustíveis.

Abstract: In this work it was developed a method for determination of aromatics compounds in gasoline, using SPME-Headspace, as technique of extraction and preconcentration, and analysis by Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC/MS). The compounds were extracted with a polydimethylsiloxane fiber, 30 µm, for 10 minutes, and then desorbed in the injector at 280 ºC for 2 minutes. The method showed effective in the determination compounds with linearity between 0.10 to 0.40 mg.L^{-1}, and a coefficient of determination (R^2) 0,997; 0,997; 0,998; 0,997 e 0,995 for benzene, toluene, ethylbenzene and *m*-*p*-xylenes and *so*-xylene, respectively. The method can be applied to the determination of aromatics in other matrices similar to gasoline as well as in aqueous matrices.
Keywords: BTEX. SPME-Headspace. GC/MS. Gasoline. Fuels.

1 INTRODUÇÃO

O benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno, *p*-xileno e *m*-xileno, comumente chamados BTEX, formam um conjunto de hidrocarbonetos aromáticos tóxicos e voláteis, encontrados na gasolina e em outros combustíveis de origem fóssil (LEE et al., 2007).

O desenvolvimento de metodologias para a determinação desses compostos em gasolina é importante devido à sua toxicidade e à exposição a que os trabalhadores de postos de combustíveis estão submetidos, tanto através do ar, como por via cutânea. Por serem voláteis, os BTEX podem se espalhar no ar, tornando a atmosfera ao redor dos postos de combustível altamente tóxica.

Martines (1996) desenvolveu uma metodologia para determinação de BTEX em gasolina, usando como padrão interno o clorobenzeno. A solução padrão e as amostras de gasolina foram diluídas em dissulfeto de carbono, o volume de injeção foi de 1 µL usando um injetor *on column*, os compostos foram identificados no detector de ionização em chama, hélio foi usado como gás de arraste.

Singh (2002) desenvolveu um método para determinar benzeno e aromáticos totais em gasolina comercial, por cromatografia a gás com coluna empacotada e detecção via ionização em chamas. Os resultados foram comparados com ressonância magnética nuclear e com o método ASTM D 5580-00. Os autores concluíram que houve correlação entre as três metodologias.

* Doutorandos do Programa de Pós-Graduação em Química pela UFPB, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
** Professora Mestra do Departamento de Química/CCET/UFMA.
*** Professores Doutores do Departamento de Química/CCET/UFMA.

O método ASTM D 3606-99 (2001) descreve um procedimento para determinar benzeno e tolueno diretamente em gasolina por cromatografia a gás, porém essa metodologia não é aplicada para gasolinas contendo etanol ou metanol e outros compostos oxigenados, pois esses compostos são interferentes na análise. Além disso, trata-se de um procedimento complexo, que usa várias válvulas e duas colunas empacotadas, que requerem um grande fluxo de gás de arraste e um maior volume de amostra, quando comparadas às colunas capilares.

Por sua vez, o método ASTM D 4420-94 (2001) apresenta uma metodologia aplicável às gasolinas que contêm compostos oxigenados, como éteres e álcoois, mas ainda é um procedimento complexo que utiliza válvulas e colunas empacotadas, consumindo mais gás de arraste e o volume de amostra é maior que nas colunas capilares, alguns compostos como o etilbenzeno e *p,m*-xilenos não se separam, apresentando-se coeluídos num único pico do cromatograma.

Uma metodologia para determinar BTEX e outros compostos aromáticos por cromatografia a gás é proposta pelo método ASTM 5580-00 (2001) fazendo uso de coluna capilar. Trata-se de um método livre de interferentes oxigenados e que consegue separar o etilbenzeno dos *p,m*-xilenos, porém ainda utiliza o sistema de válvulas com uma pré-coluna empacotada para separar os compostos mais pesados da gasolina, sendo também necessárias duas análises consecutivas da mesma amostra para separar todos os compostos de interesse.

A injeção direta da gasolina, no sistema cromatográfico, para a determinação de BTEX, apresenta desvantagens, como um grande número de compostos que são detectados durante a análise, a contaminação do injetor e a perda de resolução devido à coeluição de picos.

A microextração em fase sólida (MEFS) é uma técnica de extração que foi apresentada em 1989 por Pawliszyn e Belardi (1989), sendo aplicada na extração de compostos orgânicos voláteis em amostras ambientais e biológicas. Essa técnica é uma alternativa para extração seletiva dos BTEX da gasolina, uma vez que na gasolina estão presentes outros compostos voláteis, que podem interferir na identificação dos compostos durante a análise por cromatografia a gás.

Neste trabalho foi desenvolvido um método seletivo para determinar o teor de BTEX na gasolina, reduzindo os interferentes, extraindo os compostos de interesse com a técnica de MEFS no modo espaço confinado (Headspace) e análise por cromatografia a gás (CG) com detecção por espectrometria de massas (EM).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Cromatógrafo a gás, VARIAN CP 3800, equipado com amostrador automático MEFS, VARIAN CP 8200, injetor 1175 e um detector seletivo de massas - Ion Trap, VARIAN Saturno 2000. Coluna capilar, VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5 % fenil 95% dimetilpolisiloxano e dimensões 30 metros de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Fibra polimérica com 30 µm de polidimetilsiloxano (PDMS).

2.2 Reagentes

Todos os reagentes usados foram de grau cromatográfico: benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno e metanol (MERCK); água ultrapura (MILLI-Q).

2.3 Soluções padrão

As soluções de estoque individuais de BTEX foram preparadas na concentração de 1000 $mg.L^{-1}$ em metanol. Uma mistura padrão intermediária de 50 $mg.L^{-1}$ desses compostos foi preparada diluindo uma alíquota de 0,5 mL de cada solução estoque em 10 mL de metanol. Na determinação das condições cromatográficas do método, utilizou-se uma solução padrão de 0,5 mg/L, preparada a partir da mistura intermediária de 50 $mg.L^{-1}$, diluindo 50 µL dessa mistura em 50 mL com água ultrapura.

2.4 Extração e dessorção da MEFS

O procedimento de microextração em fase sólida foi realizado em frascos fechados de 2 mL com 0,8 mL das amostras, sob agitação constante. Foram realizados estudos do tempo de absorção na fibra de 5, 10 e 15 minutos, tempo de dessorção da fibra de 1, 2, 3 e 4 minutos e temperatura de dessorção no injetor do cromatógrafo a gás de 240, 250, 260, 270 e 280 °C.

2.5 Condições cromatográficas

Foi utilizado como gás de arraste o hélio com fluxo constante de 1,0 mL por minuto. A programação de temperatura do forno do cromatógrafo foi a seguinte: 35 °C por 3,5 minutos, de 35° C a 70 °C com 10 °C por minuto, de 70 °C a 100 ºC com 5 °C por minuto e de 100 °C a 200 °C com 20 °C por

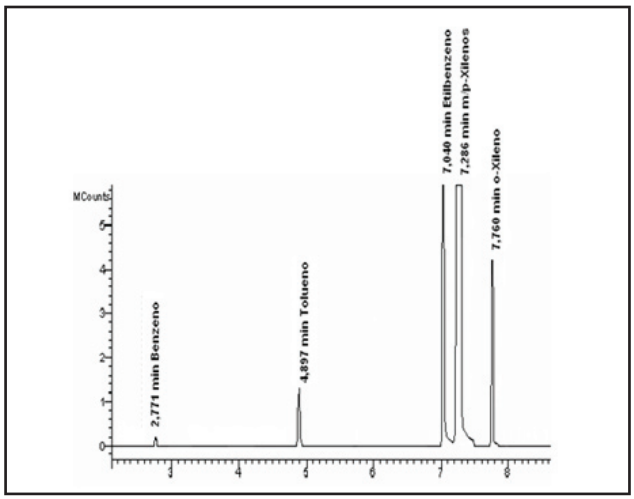
minuto. O tempo de equilíbrio do forno foi de 0,5 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

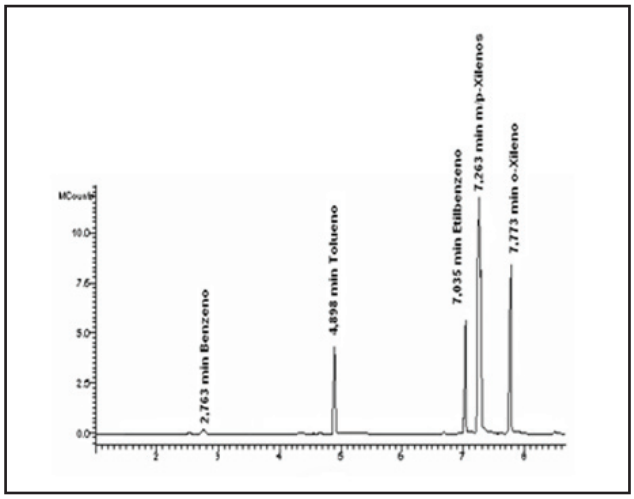
3.1 Identificação dos compostos

Embora a extração e pré-concentração dos BTEX com MEFS-Headspace sejam eficientes, na gasolina ainda estão presentes muitos compostos voláteis com polaridades semelhantes aos BTEX, que também são absorvidos pela fibra de PDMS, dificultando a rápida identificação dos compostos de interesse.

A eficiência da identificação se completa com a ferramenta de seleção de íons do detector seletivo de massas, que possibilita a identificação dos compostos de interesse em detrimento da interferência de outras substâncias voláteis da gasolina. As Figuras 1a e 1b ilustram os cromatogramas das misturas padrão 0,5 mg.L^{-1} dos BTEX e de uma amostra de gasolina após seleção de íons, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 1 – Cromatograma do padrão aquoso de BTEX 0,5 mg.L-1 (a) e da amostra de gasolina (b)

3.2 Estudo do tempo de absorção

A otimização do tempo de absorção dos BTEX na fibra de PDSM foi realizado com a extração e pré concentração dos compostos nos tempos de 5, 10 e 15 minutos. O perfil da curva do tempo de absorção está ilustrado na Figura 3, com maior concentração de BTEX na fibra em 15 minutos. Entretanto, após ser realizado um branco da fibra, isto é, submetendo a fibra às condições de dessorção sem antes realizar a extração dos compostos, foi observado um acentuado efeito memória, ou seja, contaminação de uma análise subsequente por análises anteriores devido à dessorção deficiente dos compostos da fibra polimérica.

Portanto, o tempo de absorção de 10 minutos foi selecionado, não tendo sido observado efeito memória significativo, além disso foi possível extrair e pré-concentrar os compostos sem saturação da fibra de PDMS.

Todos os compostos apresentaram o mesmo perfil de absorção, com exceção dos m/p-Xilenos que apresentaram uma interação diferente dos demais compostos com a fase de polidimetilsiloxano, apresentando uma redução da absorção no tempo de 10 minutos (Figura 2).

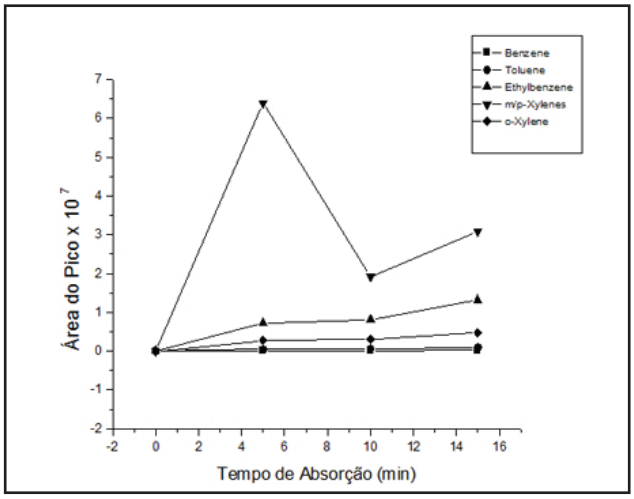


Figura 2 – Estudo do tempo de absorção

3.3 Estudo do tempo de dessorção térmica

O tempo de dessorção foi otimizado avaliando os tempos de 1, 2, 3 e 4 minutos. Não houve significativo efeito memória na fibra em 2 minutos.

Todos os compostos apresentaram o mesmo perfil de dessorção, com exceção do etilbenzeno, que apresentou uma interação diferente dos demais compostos com a fibra, relacionado à dessorção térmica.

O perfil da curva do tempo de dessorção térmica dos BTEX na fibra de PDMS pode ser observado na Figura 3.

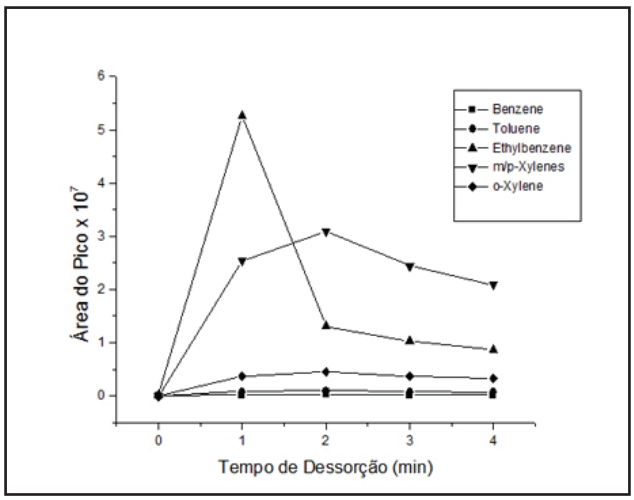


Figura 3 – Estudo do tempo de dessorção

3.4 Estudo da temperatura de dessorção

Na determinação da temperatura de dessorção, utilizou-se as seguintes temperaturas: 240 e 250, 260, 270 e 280 °C.

A figura 4 apresenta o perfil da curva da temperatura de dessorção dos BTEX na fibra de PDMS. Selecionou-se a temperatura de 280 °C, pois não se observou efeito memória na fibra após determinação de BTEX nessa temperatura.

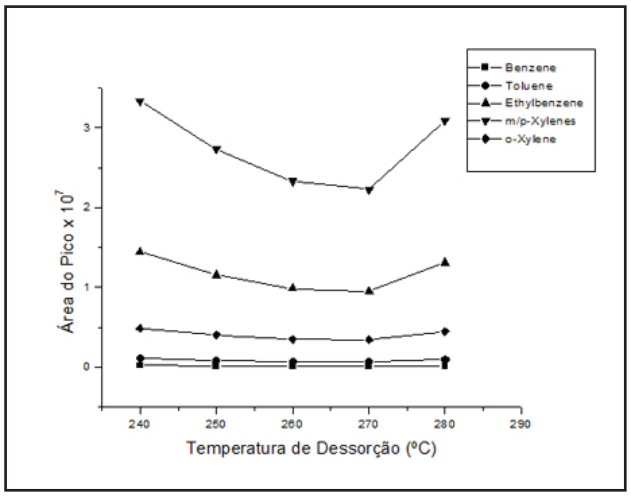


Figura 4 – Estudo da temperatura de dessorção

3.5 Precisão do método

A precisão foi avaliada pela repetitividade do método, utilizando o procedimento analítico estabelecido pela Harmonised Tripartide Guideline (ICH, 1996) que estima a variabilidade das respostas de um padrão através de análises consecutivas.

As análises foram realizadas sucessivamente, usando as mesmas condições de medição (mesmo método, analista, instrumento, local e repetição das análises em um intervalo de tempo curto), sendo o resultado expresso como estimativa do desvio padrão (s) e pelo coeficiente de variação (CV).

Alíquotas de 0,8 mL de padrões aquosos de BTEX nas concentrações de 100 e 500 $\mu g.L^{-1}$ foram extraídas, pré-concentradas e analisadas dez vezes consecutivas. Os coeficientes de variação dos BTEX foram determinados na faixa de 17,01 a 26,52 % para o padrão de 100 $\mu g.L^{-1}$ e na faixa de 14,88 a 21,63 % para o padrão de 500 $\mu g.L^{-1}$ (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 – Repetitividade das respostas de BTEX com um padrão de 100 $\mu g.L^{-1}$

Compostos	Média das Áreas de Pico*	s*	CV (%)
Benzeno	1,81.104	3,08.103	17,01
Tolueno	7,63.104	1,37.104	17,99
Etilbenzeno	7,47.104	1,98.104	26,52
m,p-Xilenos	3,87.105	8,26.104	21,32
o-Xileno	9,89.104	1,84.104	18,56

*Unidade Arbitrária

Tabela 2 – Repetitividade das respostas de BTEX com um padrão de 500 $\mu g.L^{-1}$

Compostos	Média das Áreas de Pico*	s*	CV (%)
Benzeno	2,16.105	3,21.104	14,88
Tolueno	9,10.105	1,62.105	17,78
Etilbenzeno	1,05.107	2,28.106	21,63
m,p-Xilenos	2,46.107	4,84.106	19,64
o-Xileno	3,60.106	6,48.105	18,00

*Unidade Arbitrária

Essa grande variação no valor de CV provavelmente está relacionada com a absorção dos compostos nos septos de silicone dos frascos das amostras, que influenciou significativamente a precisão do método. Apesar disso, esse resultado não inviabiliza o método, pois esse problema pode ser facilmente resolvido com a troca dos septos por outros de outra composição, o que melhoraria significativamente a precisão.

3.6 Linearidade do método

Determinou-se a linearidade do método com a análise dos padrões aquosos de BTEX na faixa de concentração de 0,10 a 0,40 $mg.L^{-1}$.

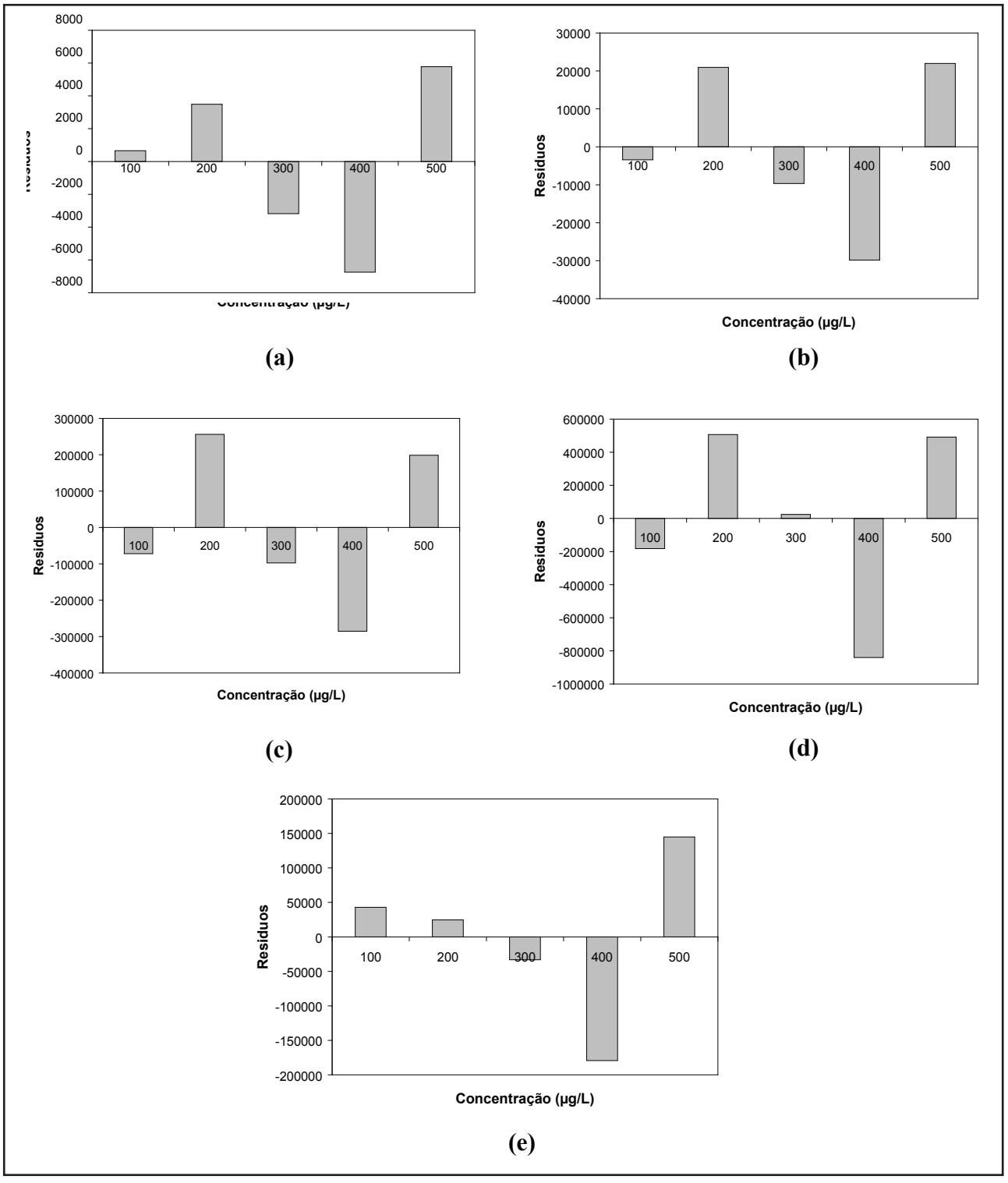


Figura 5 – Concentrações versus resíduos da curva de calibração dos BTEX. (a) Benzeno, (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno, (d) *m,p*-Xilenos e (e) *o*-Xileno

Os modelos de regressão lineares foram analisados através da significância estatística das curvas de calibração e dos coeficientes de determinação de cada aromático.

As regressões são consideradas estatisticamente significativas, quando a razão entre a Média Quadrática da regressão e Média Quadrática residual [$F = (MQ_{reg}/MQ_r)$] for bem maior que o valor da distribuição $F_{reg,r}$ no nível de confiança desejado e os erros padrão forem relativamente pequenos. A Tabela 3 mostra as equações de regressão linear com os valores dos coeficientes de correlação, coeficientes de determinação e análise de variância.

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste do modelo de regressão linear para os BTEX

Composto	r	R2	F	F / F1,3*
Benzeno	0,997	0,997	606,65	59,89
Tolueno	0,997	0,997	538,54	53,16
Etilbenzeno	0,998	0,998	678,03	66,93
m,p-Xileno	0,997	0,997	582,85	57,54
o-Xileno	0,995	0,995	283,99	28,03

* $F_{1,3}$ = 10,13 (95 % de confiança)

Verificou-se que os coeficientes de correlação ficaram acima de 0,994 para todos os compostos.

Comparando os valores da razão das médias quadráticas com valores tabelados da distribuição $F_{1,n-2}$ no nível de 95 %, ($F_{1,3}$ = 10,13), verificou-se que as equações de regressão foram consideradas estatisticamente significativas, pois os valores de F foram mais de 5 vezes maiores que o valor de $F_{1,n-2}$ (NETO et al., 2001), portanto a regressão é estatisticamente significativa e pode predizer resultados.

Observou-se também que os coeficientes de determinação dos BTEX conseguem explicar mais de 99 % da variância total, indicando que os modelos estão ajustados.

A Figura 5 ilustra a disposição dos resíduos das curvas de calibração de BTEX que apresentam uma disposição aleatória, indicando que os modelos para os compostos estão ajustados ao modelo de regressão linear.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A gasolina é uma matriz complexa e a injeção direta desse derivado de petróleo no cromatógrafo para a determinação de BTEX é inviável, devido à presença de muitos compostos em altas concentrações, cujos picos podem coeluir com os picos dos BTEX no cromatograma.

Com a utilização da MEFS – Headspace foi possível extrair apenas os compostos voláteis presentes na gasolina.

A detecção por espectrometria de massas possibilitou a seleção das massas moleculares dos BTEX. Dessa forma foi possível a determinação seletiva de BTEX em gasolina, sendo possível determiná-los também em outras matrizes complexas semelhantes.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3606-96, *Annual book of ASTM standards*, v. 5, n. 2, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4420-94, *Annual book of ASTM standards*, v. 5, n. 2, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5580-95, *Annual book of ASTM standards*, v. 5, n. 3, 2001.

BELARDI, R.P. and PAWLISZYN, J. *Water Pollut. Res. J. Can*., v. 24**,** p. 179, 1989.

ICH – International Conference Harmonisation - Validation of Analytical Procedures: Methodology, v. 1, 1996.

LEE, M. R.; CHANG, C. M.; DOU, J. *Chemosphere*, 2007, 69, 1381.

MARTINES, C.; LONGO, M.; LERDA, D.; CERONI, G. and CAVALLARO, A. A CG method for the quantitative determination of BTEX in gasoline. *Journal of Chromatographic Science,* v. 34, p. 413, 1996.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E.; *Como fazer experimentos:* pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Unicamp, 2001.

SINGH, A.P.; MUKHERJI, S.; TEWARI, A.K.; KALSI, W.R.; SARPAL, A.S. **Fuel**, v. 82, p. 23, 2002.