

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

**TÍTULO DO TRABALHO:**

Novo método para determinação e quantificação de benzeno, tolueno e xileno na atmosfera

AUTORES:

Bruna Cibelle de Queiroz; Maria Anita Mendes; Paulo Firmino Moreira Junior; Osvaldo Chiavone-Filho; Reinaldo Guidici; Talitha Andrade de Borges; Claudio Augusto Oller do Nascimento;

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

TÍTULO DO TRABALHO

Novo método para determinação e quantificação de benzeno tolueno e xileno na atmosfera

1-Abstract

Benzene, toluene and xylenes are extremely volatile solvents and three components of gasoline, are important volatile organic. In this work a BTX new standard gas was produced in nitrogen for stagnant systems. The aim of this work is to develop a new method, simple and cheaper, to quantify and monitor BTX in air using solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/CG/MS). The features of the calibration method proposed are presented in this article. SPME sampling was carried out under non-equilibrium conditions using a Carboxen/PDMS fiber exposed for 10 min standard gas mixtures. It is observed that the main parameters that affect the extraction process are sampling time and concentration. The results of the BTX multicomponent system studied have shown a linear and a nonlinear range. In the non-linear range, it is remarkable the effect of competition by selective adsorption with the following affinity order p-xylene > toluene > benzene. This behavior represents a limitation of the method, however being in accordance with some references.

2-Introdução

De acordo com o primeiro capítulo da Clean Air Act (2004), o crescimento na quantidade e complexidade de poluentes atmosféricos decorreu da urbanização, desenvolvimento industrial e uso crescente de veículos, essa conjuntura de acontecimentos propiciou um eminente risco à saúde pública e ao bem estar das populações em todo o globo terrestre, pois como sabemos a destruição da camada de ozônio e o aquecimento global, são problemas que afetam todas as nações industrializadas ou não, urbanizadas ou não. Além do mais, a poluição atmosférica tem ocasionado prejuízos a agricultura, pecuária e a deterioração dos bens públicos e privados.

A existência de dois tipos de ozônio sugere um paradoxo; o primeiro ozônio que constitui a chamada “camada de ozônio” fica na estratosfera, e é responsável por filtrar os raios ultravioletas emitidos pelo sol, o segundo ozônio é chamado de “ozônio troposférico” o qual é atribuído o papel de poluente atmosférico, pois além de afetar a saúde da população, causar o envelhecimento precoce, também é indicador de outros poluentes atmosféricos, pois este é um poluente secundário, sua formação depende da reação de poluentes primários, como os compostos orgânicos voláteis (COV) e os óxidos de nitrogênio (NOx) na presença de luz solar (Seinfeld & Pandis. 2006).

De acordo com Keith (1996), são compostos orgânicos voláteis (COV) aqueles que apresentam como característica um valor de pressão de vapor maior que 0,01k KPa.

O benzeno, tolueno e xilenos (BTX), fazem parte dos compostos orgânicos voláteis e da sub-categoria COMV- compostos orgânicos muito voláteis, também estão incluídos na lista das 188 substâncias perigosas de acordo com a Air Clean Act (2004). E fazem parte da NR-15 (Norma regulamentadora), essa norma conclui que a exposição a essas substâncias é classificada como atividade insalubre.

São constituintes do petróleo o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTX), dos quais derivam produtos importantes para a sociedade como: gasolina, óleo diesel, solventes, tintas, medicamentos, plásticos, corantes, detergentes, entre outros. Esses compostos têm despertado um interesse especial às pesquisas científicas pela sua toxicidade e por serem relativamente móveis no meio-ambiente, tanto na fase gasosa, líquida e sólida (Lovley, 1997).

Os BTX (benzeno, tolueno e xilenos) podem ser classificados como poluentes atmosféricos: primários e secundários. Primários porque são lançados na atmosfera, devido a ação antrópica do homem, e durante seu tempo de residência continuem como benzeno, tolueno e xilenos livres na

atmosfera, ou sofrem algumas reações e possam ser precursores dos poluentes secundários como é o caso do ozônio.

A extrema complexidade de quantificar esses poluentes na atmosfera foi o grande foco desse trabalho que propôs uma alternativa de baixo custo e com princípios teóricos simples para monitorar e quantificar BTX no ar.

3-Metodologia

3.1-Aparato Experimental

O aparelho utilizado para realizar todos os ensaios experimentais é mostrado na Figura 1. Esta unidade é composta de: 1 - cilindro de nitrogênio, 2 - controlador de vazão, 3 - medidor de pressão, 4- bomba de vácuo, 5 - bomba de água, 6 - aquecedor, 7 - dispositivo de SPME, 8 - frasco Mariote, 9 - tubo de serpentina, 10 - banho termostático.

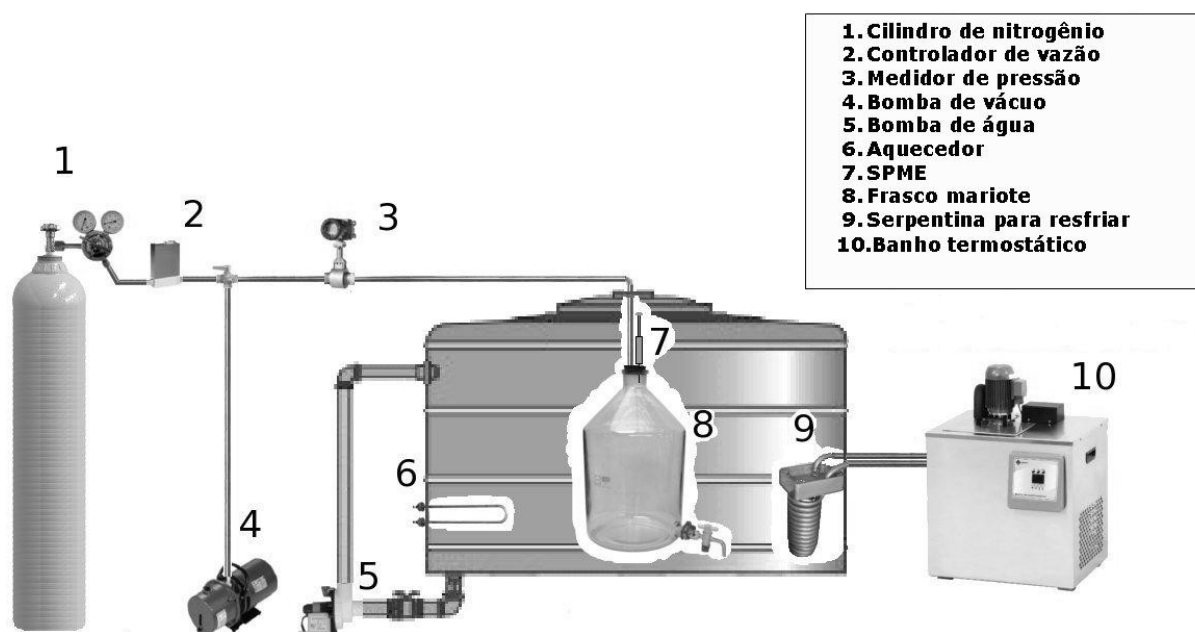


Figura 1- Ilustração do aparato experimental.

3.2- Materiais e métodos

3.2.1-Reagentes: Todos os reagentes (benzeno, tolueno, p-xileno e metanol) foram AP grau e adquiridos da Aldrich e Merck.

3.2.2- Líquido padrão: O líquido de referência foi produzido contendo metanol 54,17% e 45,83% de benzeno, tolueno e p-xileno em uma razão de 01:01:01 para a massa, como a densidade dos três compostos é quase o mesmo ($0,876 \text{ g / cm}^3$, $0,867 \text{ g / cm}^3$ e $0,864$ para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente) optamos por utilizar o valor da densidade média da mistura líquida de três compostos. Todos os cálculos foram realizados com o valor de densidade igual a $0,87 \text{ g / cm}^3$, a solução-padrão foi mantida armazenada, em um freezer.

3.3- Produção do gás padrão: Os 20 litros de frasco mariote foi imerso no banho e fechados, até que a temperatura do banho atingisse $22,1 \text{ }^\circ\text{C}$, então, o vácuo foi aplicado, em seguida o mariote foi preenchido até atingir a pressão atmosférica com nitrogênio. Depois que a temperatura do sistema se

estabilizar em 22,1 °C. O padrão líquido foi inserido no mariote fechado a 19 °C usando uma micro seringa padrão. Empiricamente percebemos que temperaturas mais elevadas, como 22 °C, na injeção do líquido padrão ocorria mais perdas por evaporação e instabilidade no sistema. Considerando que os três compostos são muito voláteis, o processo de evaporação começa rapidamente, após a difusão das moléculas de BTX no gás diluente, formando uma solução com concentração conhecida de gás padrão. As amostras foram coletadas manualmente via SPME através do septo de silicone, a fibra permaneceu em contato com uma solução de gás durante 10 minutos. Após 10 minutos a fibra foi retirada do mariot e imediatamente introduzida no injetor do cromatógrafo de gás. Os compostos foram dessorvidos termicamente e analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa -GCMS.

Esse método de SPME foi desenvolvida por Artur e Pawliszyn em 1990, é um método alternativo, de baixo custo de análise, reutilização da fibra, sistema portátil, facilidade de operação, perda e contaminação mínima durante o transporte e armazenamento e finalmente existe vários tipos de revestimentos de fibras as quais apresentam várias aplicações (Fabricia V. Parreira e Zenilda de Lourdes Cardeal, 2005)

Um amostrador manual para SPME equipado com uma fibra Carboxen-PDMS 75 µm (Supelco, Bellefonte, PA, EUA) foi utilizado em todo o experimento.

4-Resultados e Discussão

Como podemos observar na figura 2, um perfil de evaporação é formado para todos os experimentos em função da variação do tempo, os baixos valores do sinal do CGMS remetem a uma evaporação incompleta do líquido padrão injetado no mariote, para tempos entre 20 e 100 minutos observamos a máxima evaporação, as quais através de médias, atribuímos o valor da concentração do gás padrão, e por fim obtemos a curva de calibração. É bom ressaltar que todas as amostras foram feitas em um tempo fixo de 10 minutos.

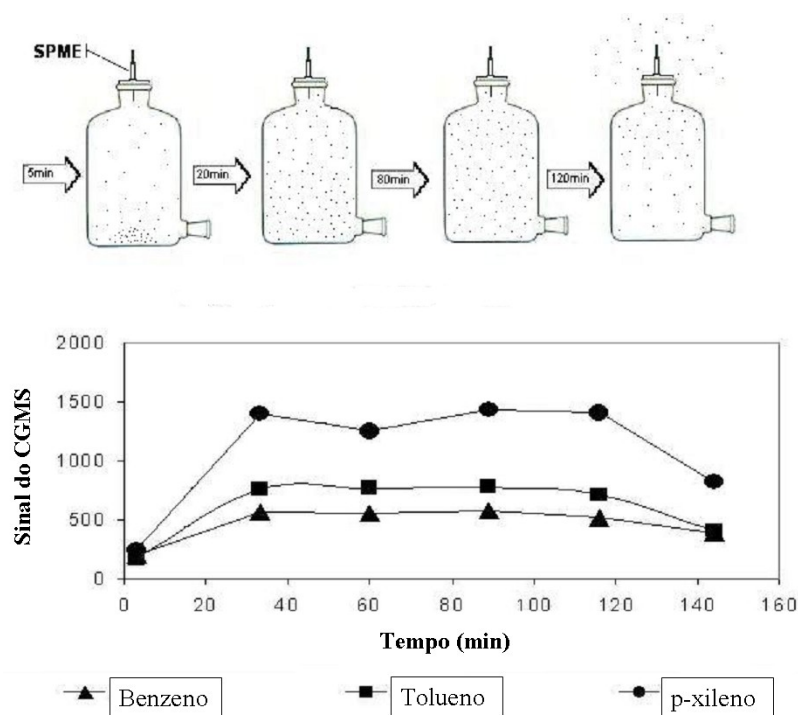


Figura 2 – Esquema da formação do gás padrão via difusão do líquido padrão

As concentrações do gás foram 6778,01; 13538,26; 27120,9; 33904,832 ; 40685,8µg/m³. Cada valor de concentração foram realizados postos em triplicatas.

Trabalhamos em outras concentrações 69984,84; 122057,45; 1695248 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nessas concentrações foram observados uma diminuição do sinal em comparação com as concentrações mais baixas como veremos na figura 3.

5-Conclusões

A figura 3 mostra dois gráficos, o menos são todas as concentrações, note que aparte da concentração de 69984,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a linearidade acaba, dando espaço para curvas quase retas.

A curva de menor altura é a curva do benzeno, essa substância apresentou uma menor afinidade pela fibra, a curva do meio é a curva do tolueno, e a curva de maior altura é a do xileno, esse grau de adsorção seletiva foi observado em outros trabalhos como o de Hyun-Jeong Cho et al. 2002; Jacek Koziel et al. 2000.

A adsorção é seletiva e segue alguns parâmetros como massa molecular do analítico, quantidade do analítico, polaridade, pressão de vapor, e faixa de concentração de acordo com Hyun-Jeong Cho et al. 2002.

Como o sistema é multicomponente, apresenta uma mistura de benzeno, tolueno e p-xileno, em altas concentrações a SPME não tem poros suficientes para adsorver igualmente os três compostos, então segue a adsorção seletividade, os compostos com menor afinidade sede lugar para os compostos de maior afinidade nos sítios de adsorção na fibra.

O método se mostrou satisfatório para concentrações de BTX no ar inferior a 40685,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pois apresentou uma boa repetitividade dos dados experimentais, mas para valores acima dessa concentrações ocorre o efeito da adsorção competitiva citado no trabalho de Hyun-Jeong Cho et al. 2002.

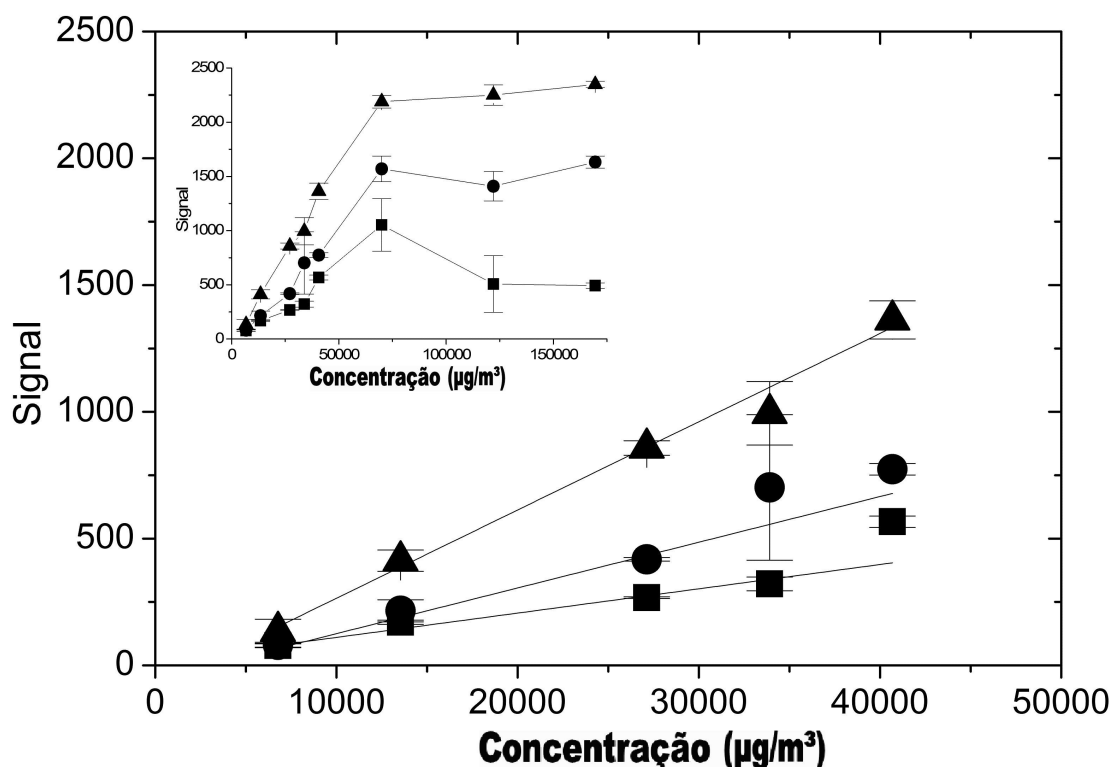


Figura 3- Gráfico de calibração obtido através da produção do gás padrão BTX em ar, via amostragem por SMPE.

Esse método é simples de manusear, barato, e uma alternativa para que os pesquisadores da área de poluição atmosférica não dependam única e exclusivamente das empresas fornecedoras de gás padrão, pois além de serem caros, rapidamente perdem a validade.

Agradecimentos

Agradecemos ao PROCAD que viabilizou a parceria entre as duas instituições USP – Universidade de São Paulo e UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na qual essa cooperação viabilizou esse trabalho tão inovador na área de poluição atmosférica.

Referências Bibliográficas

ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. *Anal Chem* **1990**, 62, 2145.

CHO, H-J.; BAEK, K.; LEE, H-H.; Yang, J-W. *J.Chromatogr. A* **2003**, 988, 177.

Environmental Protection Agency-EPA. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). <http://www.epa.gov/air/criteria.html>, acesso dia 20 de maio de 2011.

FABRÍCIO V. PARREIRA e ZENILDA L. CARDEAL. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. *Quim.Nova*, Vol 28, No. 4, 646-654, 2005

KEITH, L. H.; Principles of environmental sampling, 2º ed. ACS:Washington.

KOZIEL, J.; JIA, M.; PAWLISZYN J. *Anal Chem* **2000**, 72, 5178.

LOVLEY, D. R. Potential for anaerobic bioremediation of BTEX in petroleum- contaminated aquifers. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, Hampshire, v.18, p.75-81, 1997.

SEINFELD, JOHN H.; PONDIS, SPYROS N. Atmospheric chemistry and physics. 2º ed., John Wiley & Sons, INC, 2006