

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

HENRIQUE ONOFRI CASSOLA

**COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ASTM D3606 E ASTM D6729 PARA A
DETERMINAÇÃO DE BENZENO EM GASOLINA A**

Rio de Janeiro

2020

Henrique Onofri Cassola

**COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ASTM D3606 E ASTM D6729 PARA A
DETERMINAÇÃO DE BENZENO EM GASOLINA A**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto
de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau
de bacharel em Química.

Orientadora: Débora França de Andrade (DQA-IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2020

Onofri Cassola, Henrique
OH519c Comparação entre os métodos ASTM D3606 e ASTM D6729 para a determinação de gasolina A / Henrique Onofri Cassola. -- Rio de Janeiro, 2020.
76 f.

Orientadora: Débora França de Andrade.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2020.

1. Determinação de benzeno. 2. Cromatografia. 3. Gasolina. 4. ASTM D3606. 5. ASTM D6729. I. França de Andrade, Débora, orient. II. Título.

Henrique Onofri Cassola

**COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ASTM D3606 E ASTM D6729 PARA A
DETERMINAÇÃO DE BENZENO EM GASOLINA A**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovado em 21 de Dezembro de 2020

Profa. Dra. Débora França de Andrade, DQA-IQ/UFRJ (Presidente da banca)

Profa. Daniella Rodrigues Fernandes Noronha, DQO-IQ/UFRJ

Profa. Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA-IQ/UFRJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Bruna, aos meus pais Luis e Solange, ao meu irmão Felipe e aos professores de todas as instituições pelas quais passei durante toda a minha vida, em especial os da graduação, e que contribuíram para minha formação como estudante e como pessoa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Solange e Luis, por me guiarem durante toda minha caminhada e por darem todo o suporte necessário até aqui. Minha maior fonte de inspiração e meu porto seguro.

Agradeço à minha esposa Bruna, que caminhou e batalhou ao meu lado durante todos os anos da graduação, jamais me permitindo fraquejar ou desistir. Minha colega de classe, amiga, namorada, noiva e enfim esposa. Agradeço a todas as versões de Bruna que me acompanharam até aqui e que me ensinaram a cada ano como ser uma pessoa melhor. Você me deu sabedoria, me ajudou a crescer, me ensinou valores. Você é meu alicerce e minha força. Essa conquista também é sua.

Agradeço ao meu irmão Felipe por ter sido minha inspiração para ingressar no mundo da Química e meu guia nos primeiros passos dentro da universidade. Meu exemplo de determinação.

Agradeço ao Leonardo (Vaca), amigo e colega de classe do meu irmão nos tempos de escola técnica, que num conselho despretensioso foi responsável por minha escolha do meu primeiro emprego (onde estou até hoje) que me trouxe ao Rio de Janeiro e à UFRJ.

Agradeço aos colegas e amigos da REDUC que tornaram os dias mais leves e alegres, sendo esse meu combustível para encarar as longas noites de aulas e estudos na UFRJ após cada dia de trabalho.

Agradeço aos meus grandes amigos e irmãos que a vida me deu, Felipe e Amauri, por terem demorado tanto quanto eu para finalizar a graduação, não me permitindo passar essa vergonha sozinho (rsrs). Brincadeiras à parte, a amizade de vocês foi fundamental nessa conquista, e fico feliz por termos alcançado nossos objetivos.

Agradeço aos meus familiares, mesmo os mais distantes, que sempre torceram pelo meu sucesso.

Agradeço aos colegas de faculdade que encontrei pelo caminho e que compartilharam comigo conhecimentos, experiências, tensões, derrotas, vitórias e bons momentos.

Agradeço à minha orientadora Débora pela paciência, pela atenção, e por todo o apoio durante o desenvolvimento desse trabalho. Foi um prazer imenso trabalhar com você.

Agradeço a todos os meus professores, em especial os da graduação, pelos ensinamentos, pela amizade, pelas notas altas e baixas e pela atenção e empenho dispensados que foram determinantes para minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

RESUMO

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) regula os processos de produção de derivados de petróleo, definindo critérios de qualidade e normatizando procedimentos de análise. As normas técnicas internacionais ASTM D3606 e D6729, do inglês *American Society for Testing and Materials*, ambas reconhecidas pela ANP e disponíveis no laboratório de controle de qualidade da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), descrevem duas metodologias distintas utilizando cromatografia gasosa, sendo a primeira exclusiva para a determinação do teor de benzeno em combustíveis de ignição por centelha e a segunda, para a determinação de componentes individuais que compõem os grupos de hidrocarbonetos PONA (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos), inclusive o benzeno.

O presente trabalho teve por objetivo comparar as duas metodologias para determinação de benzeno em gasolina A, a partir de análises quantitativas e testes estatísticos para avaliar a equivalência entre os resultados e assim adequar a aplicabilidade das metodologias no laboratório da REDUC. Desta forma, busca-se garantir com embasamento estatístico a utilização de apenas uma das normas, a ASTM D6729, para determinar tanto o teor de benzeno quanto o teor dos hidrocarbonetos PONA em amostras de gasolina A, promovendo assim otimização de tempo e recursos do laboratório.

A quantificação do teor de benzeno nas amostras de gasolina foi feita por calibração externa para o método ASTM D3606 e por cálculo baseado em fator de resposta predefinido para o método ASTM D6729.

No total, vinte diferentes amostras de gasolina A oriundas do processo da refinaria foram analisadas simultaneamente por ambas as metodologias e os resultados obtidos se mostraram bastante próximos, apresentando diferenças entre 0,003% e 0,036% do valor absoluto para o teor de benzeno, porém não considerados estatisticamente equivalentes ao nível de 95% de confiança mediante a utilização do teste t-pareado. Acredita-se que o baixíssimo desvio padrão observado entre os resultados das diferentes metodologias, que foi de 0,010, foi responsável pela não aceitação da hipótese nula do teste estatístico, podendo inclusive se tratar de uma limitação do emprego do teste estatístico t-pareado.

Como alternativa ao teste t-pareado foi utilizada a estatística de regressão, ferramenta amplamente utilizada para comparação de dois métodos analíticos. O resultado da análise de regressão demonstrou que os métodos são estatisticamente semelhantes com 95% de confiança.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Proporção dos componentes do petróleo (%)	17
Figura 2: Exemplos de uso da regressão linear para comparação de métodos analíticos.....	40
Figura 3: Cromatograma representativo da análise do padrão de benzeno de concentração 0,6 % volumétrica pela metodologia descrita na norma ASTM D3606	42
Figura 4: Curva analítica, razão entre as concentrações de benzeno e <i>sec</i> -butanol versus razão entre as áreas de benzeno e <i>sec</i> -butanol, da norma ASTM D3606 obtida pela injeção das soluções padrão de benzeno	48
Figura 5: Cromatograma representativo da análise do teor de benzeno em gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D3606	49
Figura 6: Cromatograma representativo da análise de amostra de gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D6729	54
Figura 7: Recorte do cromatograma representativo da análise de amostra de gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D6729, entre os tempos de retenção 24,0 e 26,0 minutos, com ajuste da escala dos eixos na região de eluição do componente benzeno	54
Figura 8: Gráfico da estatística de regressão para os resultados de teor de benzeno das metodologias ASTM D3606 (eixo x) e ASTM D6729 (eixo y)	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Evolução da redução do teor de enxofre na gasolina do Brasil	20
Tabela 2: Limites máximos (% volumétrica) das classes de hidrocarbonetos (HC) controladas em gasolinas	21
Tabela 3: Informações das amostras de gasolina A analisadas pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e D6729	31
Tabela 4: Condições de operação empregadas na análise para quantificação de benzeno em amostras de gasolina A pelo método ASTM D3606	32
Tabela 5: Volumes, em mililitros, de benzeno e <i>sec</i> -butanol utilizados na preparação das soluções padrão e as respectivas concentrações de benzeno, em % volumétrica	33
Tabela 6: Condições de operação empregadas na análise para quantificação de benzeno em amostras de gasolina A pelo método ASTM D6729	35
Tabela 7: Resultados das replicatas das injeções dos padrões de benzeno obtidos pelo método ASTM D3606	43
Tabela 8: Resultado do emprego do teste de Grubbs para as observações da curva analítica obtidos pelo procedimento consonante com a norma ASTM D3606	45
Tabela 9: Razões de concentração e razões de área entre os componentes benzeno e <i>sec</i> -butanol para plotagem da curva analítica da metodologia ASTM D3606.....	47
Tabela 10: Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas em triplicata, obtido pela metodologia descrita na norma ASTM D3606	50
Tabela 11: Tempos de retenção (min) para os componentes da mistura gasosa constituída de metano, etano, propano e n-butano	51
Tabela 12: Tempos de retenção (min) para os componentes da mistura de n-alcanos C5 a C15	52
Tabela 13: Resultado da análise do padrão quantitativo mix-512 para a metodologia ASTM D6729 e os respectivos valores de referência	53
Tabela 14: Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas, obtidos pela metodologia descrita na norma ASTM D6729	55
Tabela 15: Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas, obtidos pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e D6729	57

Tabela 16: Resultado do teste t: duas amostras em par para médias, obtido pela ferramenta do <i>Microsoft Excel</i> , comparando os resultados das análises das 19 amostras de gasolina A analisadas pelos métodos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729	58
Tabela 17: Resultado da estatística de regressão obtido pela ferramenta de análise “Regressão” do <i>Microsoft Excel</i> , comparando os resultados das 19 amostras de gasolina A analisadas pelos métodos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	<i>Analytical Controls</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CG	Cromatógrafo gasoso
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EAC	Etanol anidro combustível
ETBE	Éter etil- terc-butílico (<i>ethyl-tert-butyl ether</i>)
EN	Norma Europeia (<i>European Standard</i>)
FID	Detector por ionização em chama (<i>Flame ionization detector</i>)
KI	Índice de Kovats (<i>Kovats Index</i>)
HPA	Hidrocarbonetos poli aromáticos
HRGC	Cromatografia gasosa de alta resolução (<i>High-Resolution Gas Chromatography</i>)
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IP	Instituto de petróleo
MRC	Material de referência certificado
MTBE	Éter metil terc-butílico (<i>methyl tert-butyl ether</i>)
ODS	Octadecilsilano
OMG	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>)
PANP	Portaria ANP
RANP	Resolução ANP
TAME	Éter terc-amil metílico (<i>tert-amyl methyl ether</i>)
TCD	Detector por condutividade térmica (<i>Thermal conductivity detector</i>)
ttAM	Ácido trans, trans mucônico
UFGC	Cromatografia gasosa ultrarrápida (<i>Ultra Fast Gas Cromatograph</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	O petróleo	17
3.1.1	A composição do petróleo	17
3.1.2	A formação do petróleo	18
3.1.3	O refino do petróleo	18
3.2	A gasolina	19
3.2.1	O que é a gasolina	19
3.2.2	A gasolina no Brasil e seus requisitos de qualidade	19
3.3	O benzeno	22
3.3.1	O que é o benzeno	22
3.3.2	O benzeno e a saúde humana	22
3.3.2.1	Como o benzeno entra em nosso corpo?	22
3.3.2.2	Principais efeitos à saúde	23
3.4	A Determinação de benzeno em gasolina	23
3.4.1	Norma técnica ASTM D3606	27
3.4.2.	Norma técnica ASTM D6729	28
4	METODOLOGIA	31
4.1	Amostras de gasolina A	31
4.2	Metodologia da norma técnica ASTM D3606	32
4.2.1	Instrumentação da norma técnica ASTM D3606	32
4.2.2	Materiais e reagentes da norma técnica ASTM D3606	33
4.2.3	Preparação dos padrões e construção da curva analítica da norma técnica ASTM D3606	33
4.2.4	Preparação e injeção das amostras da norma técnica ASTM D3606	34
4.3	Metodologia da norma técnica ASTM D6729	35
4.3.1	Instrumentação da norma técnica ASTM D6729	35
4.3.2	Materiais e reagentes da norma técnica ASTM D6729	36
4.3.3	Preparação do instrumento conforme a norma ASTM D6729 mediante injeção dos padrões qualitativos e quantitativo.	36
4.3.3.1	Injeção da mistura gasosa à base de metano para verificação da velocidade linear do gás de arraste	36
4.3.3.2	Preparação e injeção do padrão qualitativo de n-parafinas (n-alcanos)	37
4.3.3.3	Preparação e injeção do padrão quantitativo (Mix 512) para verificação da resposta do FID	38
4.3.4	Preparação e injeção das amostras da norma técnica ASTM D6729	38
4.4	O tratamento estatístico	39
4.4.1	O teste de Grubbs	39
4.4.2	O teste t-pareado	39
4.4.3	O uso de linhas de regressão para comparação estatística de dois métodos analíticos	40

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Resultados da norma técnica ASTM D3606	42
5.1.1.	A análise dos padrões da norma técnica ASTM D3606 e o emprego do teste de Grubbs	42
5.1.2	A análise das amostras de gasolinas A pela norma técnica ASTM D3606	48
5.2	Resultados da norma técnica ASTM D6729	51
5.2.1	O ajuste do equipamento conforme a norma técnica ASTM D6729	51
5.2.2	A análise das amostras de gasolina A pela norma técnica ASTM D6729	53
5.3	Comparação dos resultados das normas ASTM D3606 e D6729	56
5.3.1	O emprego do teste estatístico t-pareado para comparação entre os métodos ASTM D3606 e D6729.	57
5.3.2.	O emprego de linhas de regressão como alternativa ao teste t-pareado para comparação estatística dos métodos analíticos ASTM D3606 e D6729	59
6	CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		63
APÊNDICE A – Cromatograma da mistura gasosa da metodologia ASTM D6729, composta por metano, etano, propano e butano e seus respectivos tempos de retenção		70
APÊNDICE B – Cromatograma da mistura de n-alcanos da metodologia ASTM D6729, composta pelos hidrocarbonetos parafínicos C5 a C15		71
APÊNDICE C – Tempos de retenção dos componentes da mistura de n-alcanos da metodologia ASTM D6729, composta pelos hidrocarbonetos parafínicos C5 a C15		72
ANEXO A – Cópia do certificado de análise do padrão mix-512		73
ANEXO B – Documento auxiliar do certificado de análise do padrão quantitativo Mix-512		74
ANEXO C – Tabela com valores críticos para o teste de Grubbs		75
ANEXO D – Tabela com os valores críticos para o teste t de Student		76

1 INTRODUÇÃO

No território nacional compete à Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Essa política tem como objetivo proteger os interesses dos consumidores, especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis para juntamente aos esforços do governo e da indústria garantir o controle da poluição atmosférica, promovendo a melhoria da qualidade ambiental e bem-estar da população (ANP, 2016). Dentre tantas características controladas para garantir a qualidade dos derivados de petróleo destaca-se a especificação do teor de benzeno.

De acordo com o ministério da saúde o benzeno é substância considerada fator de risco à saúde decorrente do trabalho desde a década de 30 (BRASIL, 2006) e, desde 1979, é classificado como cancerígeno para seres humanos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) por meio de sua agência especializada em câncer, a IARC (*International Agency for Research on Cancer*), sendo enquadrado no grupo de classificação IARC 1 (IARC, 1979). Na indústria do petróleo, a ocorrência do benzeno pode ser observada em produtos intermediários oriundos de processos catalíticos e na composição de produtos finais, como é o caso da gasolina A, produto de alto valor agregado comercializado pelas refinarias.

A gasolina consiste de uma mistura complexa derivada do petróleo composta majoritariamente por hidrocarbonetos de 4 átomos de carbono (C4) a 12 átomos de carbono (C12), dentre os quais estão presentes os hidrocarbonetos aromáticos, classe dos compostos orgânicos a qual pertence o benzeno.

O desenvolvimento e crescimento dos grandes centros urbanos contribuem para um aumento da exposição ao benzeno, sendo o vazamento de combustíveis e derramamentos em postos revendedores de combustíveis as principais fontes de contaminação ambiental. Devido a alta toxicidade, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda normas de controle da exposição ao benzeno bem como sua prevenção em ambientes de trabalho, sendo recomendável sua mensuração e monitoramento sistemático (CORREA, 2016). A evaporação da gasolina em postos de combustível é a principal responsável pela exposição ocupacional ao benzeno (SANTOS, *et al.*, 2013) ocasionando intoxicação pelas vias cutânea, digestiva e principalmente respiratória (SKAMVETSAKIS *et al.*, 2017), podendo a concentração de benzeno no ar variar entre 40 e 700 ppb na zona respiratória (COSTA, 2001). O benzeno atua no sistema nervoso central causando sintomas agudos e crônicos que vão desde dificuldades respiratórias e convulsões até queda do sistema imunológico e aumento das chances de desenvolvimento de

cânceres sanguíneos como a leucemia (INCA, 2018), o que justifica a intensificação dos esforços para reduzir a exposição a este perigoso agente químico, a exemplo do surgimento do Acordo Nacional do Benzeno e a criação da CNPBz (Comissão Nacional Permanente do Benzeno), instância de discussão, negociação e acompanhamento do acordo (BRASIL, 2019).

A ANP estabelece, por meio da resolução ANP nº 807 (RANP 807) (ANP, 2020a), o limite máximo de 1% em volume de benzeno para a gasolina C comercializada nos postos revendedores de combustíveis, assim como para os demais combustíveis derivados do petróleo (BRASIL, 2019). A RANP 807 de 2020 preconiza que o composto benzeno deve ser determinado por metodologias que empregam a técnica de cromatografia gasosa, por meio dos métodos ASTM D3606 e/ou ASTM D6729. O método ASTM D3606 é exclusivo para a determinação de benzeno e tolueno em combustíveis de ignição por centelha, enquanto o método ASTM D6729 é indicado para a determinação de componentes individuais para estimar a composição PONA (Parafínicos, Olefínicos, Naftênicos ou Aromáticos), ou seja, composição resultante do agrupamento dos componentes em tipos de hidrocarbonetos.

É importante ressaltar que a inclusão do método ASTM D6729 na tabela de especificação da gasolina tipo A e tipo C é relativamente recente, publicada em junho de 2017 no Diário Oficial da União por meio da resolução ANP nº 684. A resolução ANP nº 684 (2017) alterou a RANP 40 (2013), permitindo a utilização da metodologia descrita na norma técnica ASTM D6729. A resolução ainda ressalva que, em caso de desacordo entre resultados das diferentes metodologias, prevalecem os valores determinados pelo método ASTM D3606 (ANP, 2017). Neste contexto, considerando-se a relevância e a potencialidade dos impactos relacionados à exposição ambiental e ocupacional causados pelo benzeno, além da importância de uma correta determinação do teor de benzeno na etapa de controle de qualidade da gasolina A, foi realizado um estudo comparativo entre metodologias analíticas normatizadas para a determinação de benzeno em gasolina tipo A (ASTM D3606 e D6729), e avaliada a concordância, confiabilidade e aplicabilidade dos métodos no laboratório de controle de qualidade da refinaria Duque de Caxias (REDUC) da Petrobras. É importante ressaltar que uma vez verificada a equivalência dos métodos, será possível a “hibernação” da metodologia ASTM D3606 e utilização exclusiva da metodologia ASTM D6729 para determinação de benzeno e dos compostos PONA, representando considerável redução dos gastos com recursos e insumos.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Comparação entre metodologias analíticas normatizadas (ASTM D3606 e D6729) para determinação de benzeno em gasolina tipo A, para avaliação da concordância, confiabilidade e aplicabilidade dos métodos no laboratório de controle de qualidade da refinaria Duque de Caxias (REDUC) da Petrobras.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Determinar o teor benzeno em diferentes amostras de gasolina A, utilizando as metodologias ASTM D3606 e ASTM D6729;
- 2) Comparar estatisticamente, por meio do teste t-pareado, os resultados obtidos do teor de benzeno pelas metodologias ASTM D3606 e ASTM D6729 em diferentes amostras de gasolina A;
- 3) Verificar se a metodologia ASTM D6729, para a determinação de hidrocarbonetos dos grupos PONA, é adequada para a determinação de benzeno em gasolina A e;
- 4) Estabelecer, a partir dos resultados obtidos, a otimização da sistemática de análises realizadas no laboratório de controle de qualidade da refinaria Duque de Caxias (REDUC), buscando principalmente a redução do tempo despendido em ensaios e, consequentemente o aumento de produtividade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O Petróleo

3.1.1 A Composição do Petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural como material fóssil, com densidade menor do que a água, sendo um material líquido, oleoso, inflamável e de alto valor energético (ANP, 2020b), contendo compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (ASTM, 2011). De acordo com a ANP, um exemplo comum da proporção entre os componentes do petróleo é dado pela Figura 1.

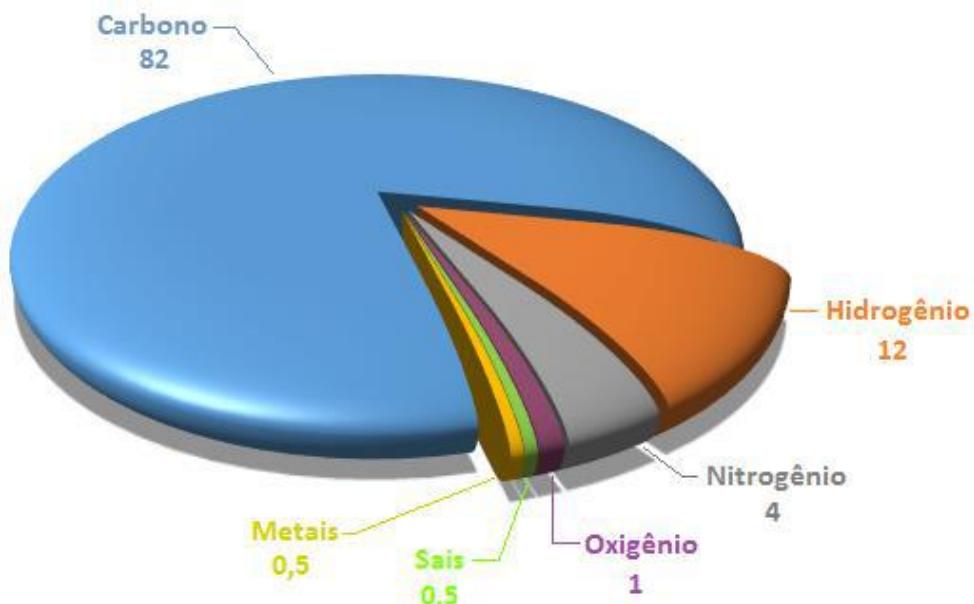


Figura 1. Proporção dos componentes do petróleo (%)
 FONTE: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020
 (Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/1004->)

A variação da composição elementar do petróleo, evidenciada pela Figura 1, é pequena devido à presença de séries homólogas de hidrocarbonetos correspondendo a mais de 90% em massa, representados por estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas. Os demais elementos apresentam-se geralmente associados às moléculas de hidrocarbonetos nas frações pesadas do petróleo (BRASIL, *et al.*, 2011). Estes outros elementos, incluindo metais, são encontrados em níveis traços e, portanto, podem apresentar variações significativas dependendo da origem do petróleo (ATHAYDE, 2007).

3.1.2 A Formação do Petróleo

O petróleo é formado pelo acúmulo de matéria orgânica em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sendo necessárias condições específicas de pressão, temperatura e ausência de oxigênio, que promovem transformações ao longo de milhares de anos (ANP, 2020b). Sua ocorrência é registrada entre grãos de areia em rochas sedimentares (porosas) cobertas por rocha seladora que impede o escape do óleo para a superfície.

Durante a sua formação, o petróleo sofre deslocamento da rocha geradora, geralmente constituída de folhelhos e argilitos, para rochas reservatório localizadas nas adjacências, estruturas porosas e permeáveis usualmente formadas por arenitos . Sendo assim, o petróleo permanece em rochas porosas submetido à altíssima pressão até ser alcançado pela perfuração de um poço (CANUTO, 2002). Ao ser extraído até a superfície, o petróleo quase sempre é acompanhado de sedimentos e gás (ANP, 2020b).

3.1.3 O Refino do Petróleo

De acordo com Brasil e colaboradores (2011), o refino do petróleo se inicia com o processo de destilação atmosférica, responsável pela separação de compostos a partir das diferentes faixas de ebulação, resultando na obtenção de:

- (1) frações mais leves, como os gases, que são direcionados a tratamentos específicos para recuperação de enxofre, com aminas e soda cáustica, obtendo-se gás liquefeito de petróleo e gás de refinaria (compostos que apresentam de 1 a 5 átomos de carbono);
- (2) naftas, que são submetidas aos processos de hidrotratamento, responsável pela redução de contaminantes como enxofre, nitrogênio e metais; e reforma catalítica, a qual resulta em aumento da concentração de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, compondo a formulação da gasolina (fração de hidrocarbonetos contendo de 4 a 12 átomos de carbono, com faixa de ebulação de 30 a 220°C);
- (3) querosene e gasóleo leve, também submetidos ao processo de hidrotratamento para compor as correntes de querosene (fração composta por hidrocarbonetos de 10 a 16 átomos de carbono, com faixa de ebulação entre 150 e 240°C) e diesel (fração de hidrocarbonetos de 14 a 20 átomos de carbono, com faixa de ebulação entre 250 e 400°C) e;
- (4) resíduos atmosféricos, os quais são direcionados à unidade de destilação a vácuo para obtenção de cortes mais pesados (frações de hidrocarbonetos de até 80 átomos de carbono), como gasóleos pesados e resíduos de vácuo, sem que ocorra o craqueamento térmico.

As correntes obtidas das unidades de destilação são encaminhadas para unidades de hidrotratamento, craqueamento catalítico fluido (responsável por decompor moléculas em

moléculas menores em presença de catalisador e severas condições de temperatura) e coqueamento retardado (responsável por promover a quebra de moléculas de elevada massa molar a partir do aquecimento por pequeno intervalo de tempo). Ao final, são obtidos novamente gases, naftas, gasóleos e coque.

3.2 A Gasolina

3.2.1 O que é a gasolina

A gasolina é um combustível constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de cadeias que apresentam de 4 a 12 átomos de carbono, classificados em aromáticos, olefínicos e saturados, podendo esta última classificação ser subdividida em hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos. Em geral são compostos relativamente leves e voláteis, podendo apresentar em sua estrutura átomos de enxofre e nitrogênio, ainda que em menor quantidade, variando de acordo com a origem do petróleo processado (ANP, 2020c). Seu ponto de ebulação se inicia em torno de 30 °C (compostos com 4 átomos de carbono) atingindo até 220 °C com a ebulação das moléculas mais pesadas.

A gasolina automotiva é utilizada em motores de combustão interna que operam sob o ciclo Otto; ciclo termodinâmico que descreve o funcionamento de um típico motor de cilindro e pistão com ignição por centelha em quatro fases, ou quatro tempos: admissão isobárica, compressão adiabática, expansão adiabática e exaustão isobárica (BOSCH, 2005). Em resumo, nestes motores a energia térmica gerada pela combustão da gasolina é convertida em energia mecânica na forma de movimento, impulsionando os pistões do motor.

3.2.2 A Gasolina no Brasil e seus requisitos de qualidade

No Brasil as gasolinas comercializadas são tipificadas como “A” ou “C”. A gasolina do tipo “A”, vendida pelos produtores e importadores pode ser considerada pura por ser isenta de etanol, enquanto a gasolina do tipo “C”, que é a gasolina automotiva encontrada nos postos de combustíveis, recebe a adição de 27% de etanol anidro combustível (EAC) nos distribuidores conforme resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA) (PETROBRAS, 2020), sendo a porcentagem definida em lei federal nº 10.203/2001.

A gasolina A é composta pela mistura em proporções adequadas de diversas correntes de naftas oriundas dos diferentes processos de refino, contendo diferentes teores dos tipos de hidrocarbonetos, visando conferir as características que atendam aos requisitos de qualidade.

No território nacional compete à ANP a regulação e especificação da qualidade da gasolina produzida e comercializada, visando garantir o controle da poluição atmosférica,

promovendo a melhoria da qualidade ambiental e bem-estar da população. A agência atua em consonância com os órgãos ambientais para atender as exigências da fase L-6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) (ANP, 2020b) que, segundo o ministério do meio ambiente (BRASIL 2020) busca garantir:

[...] a contínua melhoria da qualidade dos combustíveis e da tecnologia dos veículos, além de soluções de mobilidade urbana, que constituem um conjunto de medidas necessárias ao alcance e manutenção de padrões de qualidade do ar compatíveis com a proteção da saúde das populações expostas.

Em agosto de 2020 entrou em vigor a mais recente resolução ANP para implementar mudanças na especificação da gasolina nacional com regras que aprimoram a qualidade e eficiência energética do produto e ao mesmo tempo alinhadas com os requisitos e níveis de emissão atmosféricas mais rigorosos, já considerando o cenário futuro das novas fases L-7 e L-8 previstas pelo Proconve (ANP, 2020c).

No que tange à evolução da especificação da gasolina para controle da poluição, é notável a redução dos teores máximos permitidos para compostos considerados nocivos à saúde e ao meio ambiente. Um dos principais vilões, o enxofre, ganha destaque com redução do teor máximo admitido, cujo valor foi reduzido em aproximadamente 96,7% ao longo dos últimos 18 anos, como pode ser observado na Tabela 1. Atualmente o limite de enxofre total na gasolina C é de 50 mg/kg:

Tabela 1. Evolução da redução do teor de enxofre na gasolina do Brasil

Ano	Teor de Enxofre (mg/kg)	
	Gasolina A	Gasolina C
1988	1900	1500
1999	1200	1000
2011	1200	800
2014	1200	50

FONTE: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020 (Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>)

Com menor destaque, porém não menos importante, nota-se a redução dos limites máximos de fósforo, silício, hidrocarbonetos olefínicos e hidrocarbonetos aromáticos. O

benzeno, objeto das determinações quantitativas deste estudo, está contemplado no grupo dos hidrocarbonetos aromáticos, presentes em grande quantidade na nafta reformada, corrente de nafta oriunda do processo de reforma catalítica que é utilizada na formulação da gasolina para promover o aumento do número de octano (octanagem), parâmetro indicativo da qualidade antidentalante da gasolina (BRASIL, *et al.*, 2011). Devido ao risco potencial que os compostos aromáticos representam para a saúde, esta classe também tem sido alvo dos esforços para controlar e garantir a melhoria da qualidade das gasolinas comercializadas em território nacional (ANP, 2020c), o que representou redução do teor máximo permitido de 57% para 35% volumétrica entre os anos de 2001 e 2013. A Tabela 2 retrata a evolução da redução dos limites máximos permitidos para cada classe de hidrocarboneto, além do benzeno. Os hidrocarbonetos saturados contemplam as classes de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

Tabela 2. Limites máximos (% volumétrica) das classes de hidrocarbonetos (HC) controladas em gasolinas.

Classes de HC	1999 (PANP 197)		2001 (PANP 309)		2009 (RANP 38)		2013 - 2020 (RANP 40, RANP 807)	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Aromático	NC	NC	57	45	-	45	-	35
Olefínico	NC	NC	38	30	-	30	-	25
Saturados	NC	NC	anotar		anotar		anotar	
Benzeno	2,7	2,0	1,2	1,0	-	1,0	-	1,0

NC: Não controlado

Anotar: parâmetro sem limite máximo ou mínimo de especificação, desde que os parâmetros teor de aromáticos e teor de olefínicos estejam enquadrados dentro dos limites de especificação.

FONTE: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018 (LÓPES NETO, *et al.*, 2018).

A partir da revogação da portaria ANP (PANP) nº 309/2001 e subsequente substituição pela resolução ANP nº 38/2009, os teores máximo de benzeno na gasolina A passaram a ser definidos em função do valores admitidos para a gasolina C (considerando a adição do EAC) e deixaram de ser discriminados nas tabelas de especificação das novas resoluções. Conforme disposto na nota 15 da resolução mais atual, a RANP nº 807/2020:

[...] A determinação dos teores de benzeno e de hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados pode ser realizada na gasolina A, devendo os resultados serem reportados no certificado da qualidade considerando a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.

3.3 O Benzeno

3.3.1 O que é o benzeno

O benzeno é uma substância química orgânica constituída tão somente por átomos de carbono e hidrogênio, representando a estrutura mais simples da classe dos hidrocarbonetos aromáticos, compostos cíclicos que apresentam em sua estrutura ao menos um anel aromático ou anel benzênico. Os anéis aromáticos são caracterizados por apresentar ligações sigma e elétrons π deslocalizados entre os átomos de sua cadeia cílica.

Em condições normais apresenta-se como um líquido incolor, altamente inflamável, com odor adocicado e muito volátil, capaz de evaporar rapidamente para o ar e se solubilizar ligeiramente em água (EUA, 2007).

É amplamente utilizado em diversos processos produtivos, sendo suas principais fontes a cadeia de extração e refino do petróleo, indústrias siderúrgicas, queima de combustíveis fósseis, emissões industriais, evaporação da gasolina, fumaça de cigarro, além de ser subproduto de diversas indústrias químicas (BRASIL, 2019).

3.3.2 O Benzeno e saúde humana

3.3.2.1 Como o benzeno entra em nosso corpo?

O benzeno pode entrar no corpo por diversos meios, sendo os principais através da respiração, do contato com a pele e, em alguns casos, pela ingestão.

Quando introduzido ao corpo por meio da respiração, grande parte do benzeno é eliminado pela expiração, entretanto, a pequena quantidade que é absorvida na corrente sanguínea, de 10 a 50% dependendo da dose e do metabolismo, entra na corrente sanguínea e se acumula nos tecidos, principalmente aqueles com alto teor de lipídios. Apenas 0,1% do benzeno em sua forma inalterada é eliminado pela urina, sendo que a porção que permanece no organismo é transformada no fígado e na medula óssea e eliminada na urina em forma de metabólitos como fenol, hidroquinona, ácido fenilmercaptúrico, catecol e ácido trans, trans-mucônico (ttAM), sendo esta última a forma monitorada nos exames periódicos dos funcionários da Petrobras passíveis de exposição ao benzeno. A introdução de benzeno pela ingestão se dá pelo consumo de água ou alimentos contaminados, podendo causar vômitos, tontura, convulsões e morte dependendo dos níveis de benzeno. Também é absorvido pela pele quando em contato com produtos que apresentem benzeno em sua composição, sendo a absorção favorecida quando há ferimentos na pele (OSHA, 2017).

Dos três meios de contaminação mencionados, a respiração é a via mais importante de contaminação devido à grande área do sistema respiratório capaz de absorver o benzeno. Além

disso, é mais fácil controlar a penetração pela pele e da ingestão do que evitar a respiração do produto que está disperso no ar. Segundo Hanke *et al.* (2000) a absorção de vapor do benzeno pela pele não excede 1% do que é absorvido pela respiração nas mesmas condições.

3.3.2.2 Principais efeitos à saúde

O benzeno é uma substância muito irritante para as mucosas quando em altas concentrações, pode provocar edema pulmonar se aspirado e hemorragia nas áreas de contato. Provoca também efeitos tóxicos para o sistema nervoso central, causando sintomas agudos e crônicos de acordo com a quantidade absorvida, que vão desde sonolência, tontura e convulsões (ATSDR, 2000) até queda do sistema imunológico, diminuição da quantidade de células do sangue e aumento das chances de desenvolvimento de anemia aplástica ou cânceres sanguíneos como a leucemia (GOODMAN, GILMAN, 1996). A seguir é apresentado os efeitos agudo e crônico da exposição ao benzeno:

- Efeito agudo: Os efeitos agudos normalmente se manifestam em até 24 horas após contaminação devido ao efeito tóxico para o sistema nervoso central. Os sintomas são: períodos de sonolência e excitação, tontura, dor de cabeça, enjoo, náusea, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsão, irritação das mucosas oculares e respiratória podendo causar edema (inchaço) pulmonar, perda de consciência e morte (ATSDR, 2000). A morte por benzeno em intoxicações agudas ocorre por arritmia cardíaca;
- Efeito crônico: Os casos de intoxicação pela exposição em longo prazo ao benzeno podem variar de simples diminuição da quantidade de células do sangue até ocorrência de leucemia. Os principais efeitos são: alteração na medula óssea, no sangue e nos cromossomos (GOODMAN, GILMAN, 1996), anemia, sangramento excessivo das mucosas, queda do sistema imunológico aumentando as chances de desenvolvimento de vários tipos de câncer, como a leucemia (INCA, 2018), podendo também ocasionar danos ao sistema nervoso central.

3.4 A Determinação de Benzeno em Gasolina

A determinação dos teores de benzeno e aromáticos totais em gasolina automotiva tem sido reflexo de uma crescente preocupação para as autoridades reguladoras e, consequentemente tem sido foco de estudos e pesquisas a fim de reduzir a toxicidade atmosférica, principalmente por conta de emissões de escape de veículos automotivos (SINGH,

2002) e a exposição de trabalhadores de postos de gasolina. Embora já existam atualmente diversos procedimentos normatizados com a finalidade de quantificar o percentual de benzeno em gasolinas automotivas, é possível observar um esforço contínuo do meio científico para o desenvolvimento de métodos não padronizados visando melhores resultados e maior aplicabilidade.

Embora a cromatografia gasosa seja a técnica mais amplamente empregada para a determinação de benzeno em gasolina, outras técnicas analíticas foram encontradas na literatura. A cromatografia líquida de alta performance (CLAE) foi utilizada na década de 80 nos estudos de STRAY (1982) e ZOCCOLLILO (1987). Na década de 90 foram elaborados trabalhos utilizando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, conduzidos por GALLIGANI e colaboradores (1992) e LOPEZ-ANREUS e colaboradores (1996). Posteriormente, surgiu a cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (GC-MS) como alternativa para a determinação de benzeno de acordo com o estudo proposto por PAVÓN e colaboradores (2006). Por fim, no ano de 2010, KAISER e colaboradores propõem a utilização da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) para caracterizar benzeno em amostras de gasolina.

Dentre as técnicas cromatográficas utilizadas para a determinação de benzeno em gasolina destaca-se a cromatografia gasosa utilizando coluna capilar com detector por ionização em chama (GC-FID). Pavlova e Ivanova (2003) desenvolveram dois métodos utilizando GC-FID e duas diferentes colunas capilares por conta das limitações de seu laboratório em reproduzir os procedimentos padronizados por organizações normativas como ASTM, IP e EN (European Standard). O objetivo foi demonstrar um método simples, seletivo e preciso para a determinação do teor de benzeno em gasolina e frações de petróleo. Para a quantificação do teor de benzeno foi utilizado o método de padronização interna com 2-butanona e a curva analítica do instrumento contemplou as concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% volumétrica de benzeno. Dentre as colunas utilizadas, uma PONA convencional (50 m x 0,2 mm) e uma TCEP (*tris* cianoetoxipropano) (50 m x 0,25 mm x 0,4 μm). A coluna com revestimento CP-TCEP apresentou diversas vantagens, como menor tempo de análise, com tempo total de 26 minutos, boa performance e boa exatidão nos resultados expressos para o teor de benzeno. Os autores afirmam também que a eficiência da coluna PONA depende muito da composição da gasolina, além de não ser apropriada para análises de rotina devido ao longo tempo despendido na análise, que totaliza 92 minutos.

Em 2012, Bonfim e colaboradores direcionaram seu trabalho no âmbito de contornar um problema comum observado em muitos dos métodos recomendados para a determinação de

benzeno em gasolina: o longo tempo de análise. Eles propuseram, então, a comparação de duas colunas capilares comerciais para desenvolver um novo método por HRGC-FID (*High-Resolution Gas Chromatography*). As colunas utilizadas foram do tipo OV-1, cuja composição da fase estacionária consiste em 100% dimetilpolisiloxano, sendo uma HP-1 (60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 1,0 µm de espessura do filme) e uma DB-1 (20 m de comprimento x 0,10 mm de diâmetro interno x 0,4 µm de espessura do filme), ambas também consideradas colunas do tipo PONA. A análise quantitativa foi realizada mediante comparação com padrões externos e uma curva analítica foi construída no instrumento contemplando as concentrações de 0,1%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em volume. Um dos parâmetros utilizados pelos autores para comparar os métodos foi a separação do benzeno e do 1-metilciclopenteno, uma vez que os picos desses componentes aparecem de forma consecutiva no cromatograma quando utilizada uma coluna PONA, podendo inclusive ocorrer coeluição. De acordo com os autores, o benzeno e outros 245 componentes presentes na gasolina, principalmente o 1-metilciclopenteno, puderam ser bem resolvidos utilizando-se a coluna DB-1, ao longo dos 8 minutos de análise.

Miranda *et al.* (2017) desenvolveram um método utilizando a técnica de cromatografia gasosa ultrarrápida (UFGC - *Ultra Fast Gas Cromatograph*) com injeção direta para a quantificação dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em gasolinas comerciais. As curvas analíticas foram construídas mediante preparação de soluções padrão contendo os compostos BTEX diluídos em metanol. As concentrações da curva analítica do benzeno foram 0,10 mg/L, 0,40 mg/L, 0,70 mg/L, 1,00 mg/L, 1,30 mg/L, 1,60 mg/L e 1,90 mg/L. A coluna utilizada foi uma HP5 do tipo OV-5 de composição de fase estacionária 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano e dimensões 5 m de comprimento x 0,10 mm de diâmetro interno x 0,40 µm de espessura do filme, e o método apresentou tempo total de análise de 3,2 minutos. Embora os autores afirmem que a cromatografia gasosa ultrarrápida é um método promissor alternativo às técnicas analíticas oficiais já conhecidas para a determinação de compostos BTEX, concluem que a resolução para os picos de benzeno e etilbenzeno não foi satisfatória pois alguns casos de coeluição foram observados.

Claramente a busca por novas metodologias mais rápidas e precisas para a determinação de benzeno em gasolina tem sido alvo de esforços do meio científico, incentivadas principalmente pelas implicações ambientais e de saúde envolvidas. Como evidência da importância da quantificação de benzeno em combustíveis automotivos, instituições normativas nacionais e internacionais padronizaram diversas metodologias para esta determinação. Além das normas estudadas neste trabalho (ASTM D3606 e D6729), foram encontradas também as

seguintes normas técnicas registradas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e por outras organizações normativas:

- ASTM D5769 *Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*
- ASTM D5769 *Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*
- ASTM D5580 *Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography*
- ASTM D5443 *Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200 °C by Multi-Dimensional Gas Chromatography*
- ASTM D5986 *Standard Test Method for Determination of Oxygenates, Benzene, Toluene, C8–C12 Aromatics and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
- ASTM D6563 *Standard Test Method for Benzene, Toluene, Xylene (BTX) Concentrates Analysis by Gas Chromatography.*
- ASTM D6277 *Standard Test Method for Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy*
- IP425 - *Liquid petroleum products - Unleaded petrol - Determination of benzene content by gas chromatography*
- EN 238:1996 – *Liquid petroleum products – Unleaded petrol – Determination of the benzene content by infrared spectrometry.*
- ABNT NBR 15289-2006 – Determinação de Benzeno e toluene por cromatografia em fase gasosa.

Como já mencionado, o objetivo geral deste estudo é a comparação de duas metodologias já estabelecidas, e não o desenvolvimento de uma nova metodologia mais vantajosa em relação a tempo ou custo. Isso porque no universo do refino de petróleo brasileiro, a ANP regula a especificação dos produtos derivados de petróleo e prevê, para a determinação do parâmetro Benzeno em amostras de gasolinas A, a aplicação obrigatória de uma das seguintes normas: ASTM D3606, D6729, D4553 e D6277. Contudo, somente as normas ASTM D3606 e D6729 são as metodologias disponíveis no laboratório de controle de qualidade de

produtos da REDUC. Por esta razão, os procedimentos que serão detalhadamente descritos a seguir são os das normas ASTM D3606 e D6729.

É importante ressaltar que a partir dos resultados deste trabalho não se objetiva escolher entre uma ou outra metodologia para utilização de forma preferencial no laboratório de controle de qualidade de produtos da REDUC, isso porque é inquestionável que a metodologia ASTM D3606 é expressivamente mais rápida e consideravelmente menos custosa quando se trata apenas de determinação individual do benzeno em gasolina A, além de que, a ANP delibera que em caso de desacordo entre resultados, prevalecem os valores determinados pela ASTM D3606. Contudo, a ANP define que, além do benzeno, outros requisitos são obrigatórias para certificação da gasolina A, dentre elas, as concentrações dos hidrocarbonetos dos grupos PONA que, juntamente com o benzeno podem ser determinadas pela metodologia D6729. Portanto, a intenção é comparar os resultados das duas metodologias para evidenciar se os resultados são concordantes (com 95% de confiança) e, com isso, possibilitar que com uma única análise seja possível caracterizar tanto o teor de benzeno quanto as concentrações dos grupos PONA, permitindo a “hibernação” da metodologia ASTM D3606 para reduzir o número de análises e, consequentemente os gastos envolvidos com recursos e insumos necessários, como gases de arraste, padrões interno e de calibração, vidraria, além de colunas cromatográficas, consumíveis do cromatógrafo, energia elétrica, etc.

3.4.1 Norma técnica ASTM D3606

A norma americana ASTM D3606 abrange a determinação de benzeno e tolueno em combustíveis de ignição por centelha utilizando a técnica da cromatografia gasosa, permitindo a utilização de dois procedimentos distintos, A e B, sendo que o primeiro utiliza colunas capilares e o segundo colunas empacotadas. O procedimento B foi utilizado no desenvolvimento do presente trabalho e a faixa de aplicação do método para a determinação de benzeno contempla valores entre 0,1 % e 5,0 % em volume. O *sec*-butanol é utilizado como padrão interno em concentração fixa de 4% volumétrica.

O padrão interno é adicionado à amostra e essa é introduzida no sistema cromatográfico com a pré-coluna e a coluna analítica conectadas em série. A amostra passa através da pré-coluna de fase apolar que é responsável por separar os componentes mais leves de acordo com o ponto de ebulação. Após o benzeno, o *sec*-butanol e por último o tolueno eluírem pela pré-coluna, a válvula de 4 vias localizada entre as duas colunas é acionada de modo que apenas a pré-coluna seja submetida a fluxo reverso do gás de arraste para expulsar do sistema os componentes mais pesados que tolueno. Os compostos mais leves seguem então, em fluxo

normal, para a coluna analítica com fase estacionária capaz de separar o benzeno, o tolueno, o padrão interno *sec*-butanol além de outros compostos oxigenados caso presentes, como metanol, MTBE (éter metil terc-butílico), TAME (éter terc-butil metílico), ETBE (éter etil terc-butílico) e butanóis. Os componentes eluem através da coluna analítica e são detectados por um detector por condutividade térmica (TCD). A resposta do detector é registrada e a concentração de cada componente é calculada com referência ao padrão interno, ou seja, a partir de uma curva analítica construída baseada na proporção entre as áreas do pico de benzeno e do pico de *sec*-butanol e na proporção entre as concentrações de benzeno e concentrações de *sec*-butanol. Dessa maneira é traçado o gráfico razões das áreas *versus* razões das concentrações, devendo ser as calibrações lineares.

3.4.2 Norma técnica ASTM D6729

A norma americana ASTM D6729 abrange a determinação de hidrocarbonetos como componentes individuais em combustíveis de ignição por centelha que apresentem ponto de ebullição de até 225 °C. As concentrações dos componentes são determinadas na faixa de 0,01% a 30,0 % em massa. Embora a maioria dos hidrocarbonetos individuais sejam determinados, é possível a ocorrência de alguma coeluição de compostos (sobreposição de picos no cromatograma por limitações da coluna) devido à complexidade composicional da gasolina. Até 2017 a REDUC utilizava esta metodologia para estimar a composição de gasolinas em agrupamentos de tipos de hidrocarbonetos (PONA), e não para a determinação de componentes individuais, como é o caso do benzeno.

A amostra de gasolina sem pré-tratamento é introduzida no cromatógrafo gasoso e o gás de arraste transporta a amostra vaporizada através da coluna capilar de 100 m de comprimento responsável por separar os hidrocarbonetos que são detectados pelo FID. Cada componente que elui pela coluna é identificado comparando os tempos de retenção com os estabelecidos e gravados no *software* a partir da análise de amostras de referência (amostras de composição conhecida) sob as mesmas condições. A norma ASTM D6729 alerta para o fato de que, mesmo com o volume mínimo de injeção, a coluna pode ficar sobrecarregada, alterando sutilmente os tempos de retenção dos componentes. Portanto, é importante levar em conta a observação do padrão de picos comparando-o com um cromatograma de referência para que, com auxílio da comparação visual, a identificação adequada seja feita.

Com a finalidade de promover maior consistência na identificação dos picos, *softwares* de tratamento de dados utilizam o princípio de índice de retenção, baseado no cálculo do índice de Kovats (KI) (equação 1) que resulta em um valor obtido pela interpolação logarítmica

relacionando o tempo de retenção ajustado de um componente com o tempo de retenção ajustado de dois componentes de referência (geralmente n-alcanos) eluídos antes e depois do pico do componente em questão. Pela ASTM D6729, o tempo de retenção ajustado é obtido subtraindo-se o tempo de retenção do componente pelo tempo de retenção do metano, que é o primeiro componente de referência para cálculo do índice de Kovats.

$$(R1)_i = 100n + 100 \left[\frac{\log(T_i) - \log(T_n)}{\log(TN) - \log(T_n)} \right]$$

Equação 1: Expressão utilizada para cálculo do índice de retenção de Kovats para um componente “i”

onde:

(R1)_i = índice de retenção do componente “I” precedido pela n-parafina “n” e sucedido pela n-parafina “N”

T_i = tempo de retenção ajustado do componente ‘i’

T_n = tempo de retenção ajustado da n-parafina “n”

T_N = tempo de retenção ajustado da n-parafina “N”

A concentração de cada componente é determinada em percentual massa pela normalização das áreas dos picos após correção dos componentes a partir dos fatores de resposta pré-determinados já alimentados no *software* DHA Plus. O fator de resposta de cada hidrocarboneto é determinado pela equação 2, descrita na norma ASTM D6729.

$$RRF_{CH4} = \frac{MW_i}{N_c} \times \frac{1}{MW_{CH4}}$$

Equação 2: expressão para determinação do fator de resposta individual para cada componente do método ASTM D6729

onde:

RRF_{CH4} = fator de resposta de cada componente em relação ao metano (RRF_{CH4} = 1,000)

MW_i = peso molecular do componente “i”

N_c = número de átomos de carbono na molécula

MW_{CH4} = peso molecular do metano (16,04276)

Como não há elaboração de uma curva analítica, a verificação da resposta quantitativa do detector é realizada mediante injeção de um padrão quantitativo certificado contendo componentes que contemplam todos os grupos de hidrocarbonetos (PONA).

4 METODOLOGIA

4.1 Amostras de gasolina A

As amostras de gasolina foram fornecidas pela Refinaria Duque de Caxias (REDUC), em Duque de Caxias-RJ, totalizando 20 amostras de diversos tanques de armazenamento de gasolina do tipo A.

Gasolinas produzidas na refinaria entre os meses de maio e novembro de 2019 foram coletadas. As amostragens foram realizadas pela equipe de operação da refinaria e as amostras foram enviadas ao laboratório acondicionadas em garrafas de vidro âmbar de 900 mL. As garrafas foram armazenadas de acordo com o padrão de armazenamento de produtos voláteis da Petrobras e mantidas sob refrigeração à temperatura de 5 °C até o momento da realização dos ensaios, com o objetivo de preservar suas características e evitar perda de componentes das frações mais leves por evaporação, garantindo assim a integridade das amostras.

A tabela 3 apresenta as informações (código da amostra, local, data e hora da amostragem) das 20 amostras de gasolina A analisadas pelas metodologias ASTM D3606 e D6729.

Tabela 3. Informações das amostras de gasolina A analisadas pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e D6729

AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	DATA DA AMOSTRAGEM	HORA
A1	Tanque TQ 412	14/07/2019	05:00
A2	Tanque TQ 412	02/07/2019	09:00
A3	Tanque TQ 412	28/05/2019	13:30
A4	Tanque TQ 412	09/10/2019	11:00
A5	Tanque TQ 412	10/08/2019	01:30
A6	Tanque TQ 409	09/08/2019	10:00
A7	Tanque TQ 413	15/08/2019	01:30
A8	Tanque TQ 412	13/08/2019	03:30
A9	Tanque TQ 413	20/08/2019	03:30
A10	Tanque TQ 413	03/08/2019	09:30
A11	Tanque TQ 412	20/10/2019	02:30
A12	Tanque TQ 413	16/10/2019	17:30
A13	Tanque TQ 410	23/10/2019	10:30
A14	Tanque TQ 412	18/09/2019	18:00
A15	Tanque TQ 412	18/08/2019	18:00
A16	Tanque TQ 413	31/10/2019	06:00
A17	Tanque TQ 413	24/09/2019	11:00
A18	Tanque TQ 410	14/11/2019	17:00
A19	Tanque TQ 412	09/10/2019	11:00
A20	Tanque TQ 412	20/09/2019	17:00

4.2 Metodologia da norma técnica ASTM D3606

4.2.1 Instrumentação da norma técnica ASTM D3606

Foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 6890N, acoplado ao detector por condutividade térmica (GC-TCD) e equipado com injetor automático de amostras munido de seringa de 10 µL, sistema de admissão (*inlet* tipo *split/splitless*) em modo de divisão de fluxo para coluna empacotada, controlador pneumático eletrônico de fluxo (EPC) e uma válvula de comutação de 4 vias. Duas colunas empacotadas foram conectadas em série (especificações detalhadas na tabela 4), sendo a primeira uma pré-coluna apolar do fabricante VARIAN para retenção da matriz e a segunda, uma coluna analítica da marca *Agilent Technologies* para separação do benzeno, *sec*-butanol e tolueno. Como gás de arraste foi utilizado hélio ultrapuro 5.0 (99,999% de pureza).

O equipamento foi conectado a um computador com *software Chemstation* versão B.04.03 em sistema operacional Windows 7.

A tabela 4 apresenta as condições operacionais empregadas na análise de gasolina para quantificação do benzeno pela metodologia ASTM D3606.

Tabela 4. Condições de operação empregadas na análise para quantificação de benzeno em amostras de gasolina A pelo método ASTM D3606.

ASTM D3606		
	Coluna 1: pré-coluna	Coluna 2: analítica (combinada)
Colunas	Tipo: empacotada (aço inoxidável)	Tipo: empacotada (aço inoxidável)
	Comprimento: 5 pés (1,5 m)	Comprimento: 5 pés + 15 pés (1,5 m + 4,6 m)
	Diâmetro OD: 1/8"	Diâmetro OD: 1/8"
	Recheio: 10% OV101 em Chromosorb WHP 80/100	Recheio: 20% TCEP em Chromosorb PAW 80/100 + 15% Carbowax 20M em Chromosorb WHP 80/100
Forno	Temperatura inicial: 135 °C	Modo: isoterma
Tempo análise	15 minutos	
Inlet	Temperatura: 200 °C	Gás de arraste: Hélio
Detector (TCD)	Temperatura: 150 °C Referência (He): 30 mL/min	Frequência de aquisição de dados: 5 Hz
Auxiliar de pressão (He)	Pressão inicial: 20 kPa Pressão final: 20 kPa	Tempo inicial: 0,5 min Taxa: 11000 kPa/min
Temp. Auxiliar	Temperatura: 150 °C	
Volume de injeção	2,0 µL	
Eventos de válvula	Válvula 1 ON (<i>backflush</i>) Válvula 1 OFF	Tempo: 2,5 min Tempo: 14,9 min

4.2.2 Materiais e reagentes da norma técnica ASTM D3606

- Colunas cromatográficas (pré-coluna e coluna analítica)
- Microseringa de 5 µL
- Micropipeta automática monocanal de volume variável de 5 – 50 µL
- Micropipeta automática monocanal de volume fixo de 1000 µL
- Pipetas graduadas de vidro de 10 mL
- Balões volumétricos de 25,00 mL
- Vial de 2 mL
- Gás hélio, pureza 99,999 % mol (gás de arraste)
- Ar comprimido (atuação de válvulas do cromatógrafo)
- Álcool sec-butílico (*sec*-butanol), pureza 99,5 %, fabricante *Sigma Aldrich*
- Benzeno, pureza 99,8 %, fabricante *Sigma Aldrich*
- Isoctano (2,2,4-trimetil pentano), pureza 99,5 %, fabricante Isofar

4.2.3 Preparação dos padrões e construção da curva analítica pela norma técnica ASTM D3606

Foram preparadas soluções padrão em 5 diferentes níveis de concentração (0,2 % volumétrica - C1; 0,6 % volumétrica - C2; 1,0 % volumétrica - C3; 1,4 % volumétrica - C4 e 1,8 % volumétrica - C5) de benzeno, contendo 4 % volumétrica do padrão interno *sec*-butanol. Para cada nível de concentração foram preparadas três soluções (replicatas verdadeiras), totalizando 15 soluções padrão.

Com auxílio de micropipetas volumétricas as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 25,00 mL, a partir da adição dos volumes necessários de benzeno e *sec*-butanol para cada concentração, avolumando-se o balão volumétrico com isoctano P.A.

A tabela 5 apresenta os volumes de benzeno e padrão interno (*sec*-butanol), em mililitros, e as concentrações finais de benzeno, em % volumétrica, utilizados para a preparação das cinco concentrações das soluções padrão.

Tabela 5. Volumes, em mililitros, de benzeno e *sec*-butanol utilizados na preparação das soluções padrão e as respectivas concentrações de benzeno e *sec*-butanol, em % volumétrica.

Nível de concentração	Concentração de benzeno (% volumétrica)	Concentração de <i>sec</i> -butanol (% volumétrica)	Benzeno (mL)	<i>sec</i> -butanol (mL)
C1	0,2	4,0	0,05	1,0
C2	0,6	4,0	0,15	1,0
C3	1,0	4,0	0,25	1,0
C4	1,4	4,0	0,35	1,0
C5	1,8	4,0	0,45	1,0

Cada solução padrão foi transferida para *vial* de 2 mL imediatamente após a preparação e lacrada com tampa com septo de teflon.

Os 15 *vials* foram alocados na bandeja do amostrador para injeção automática em triplicata verdadeira, o que totalizou nove injeções para cada nível de concentração da curva analítica. O volume de injeção foi de 2,0 µL.

A tabela de calibração foi alimentada com as concentrações das soluções de benzeno e padrão interno e com as respectivas áreas dos picos obtidas pelo cromatograma. Com auxílio do software *Chemstation* foi construída uma curva analítica contendo os cinco níveis de concentração que, conforme citado no tópico 3.4.1, (pag 27) é representada por um gráfico de função linear expresso pela razão das concentrações de benzeno e padrão interno *versus* a razão das áreas de benzeno e padrão interno. Para construir a curva analítica dessa forma, o método do software foi configurado com o recurso de calibração ISTD (*internal standard*) no qual o sec-butanol foi sinalizado como padrão interno. Assim, as concentrações de benzeno foram calculadas em função do padrão interno.

4.2.4 Preparação e injeção das amostras da norma técnica ASTM D3606

As garrafas contendo as amostras de gasolina A foram retiradas da câmara climatizada à 5 °C e deixadas em capela até atingir temperatura ambiente antes do preproço volumétrico das soluções contendo o padrão interno. Este cuidado deve ser tomado para evitar a expansão do líquido dentro do balão volumétrico em função do aumento da temperatura.

Para o preproço de cada solução transferiu-se 1 mL do padrão interno para um balão volumétrico de 25,00 mL com auxílio de micropipeta de volume fixo, correspondente a concentração final de 4% volumétrica de padrão interno. Em seguida, completou-se o balão com amostra de gasolina, com auxílio de pipeta graduada de 10,00 mL. De cada um dos 20 balões volumétricos contendo as amostras, retirou-se quantidade suficiente de solução para preencher o volume de um *vial* de 2 mL, que foi alocado na bandeja do amostrador automático para realização da análise cromatográfica. Cada uma das 20 amostras foi injetada em triplicata, totalizando 60 injeções. O volume de injeção foi de 2,0 µL.

Após obtenção dos cromatogramas, as integrações dos picos foram realizadas manualmente para garantir uma melhor integração, não se optando por utilizar o recurso de integração automática do software. Inúmeros picos correspondentes a diferentes componentes da gasolina A estavam presentes no cromatograma, entretanto, apenas os picos de benzeno e sec-butanol foram integrados, e suas áreas registradas.

4.3 Metodologia da norma técnica ASTM D6729

4.3.1 Instrumentação da norma técnica ASTM D6729

Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) da marca *Agilent Technologies*, modelo 7890A, equipado com amostrador automático de 100 posições, injetor automático de amostras munido de seringa de 5 µL, sistema de admissão (*inlet* tipo *split/splitless*) em modo de divisão de fluxo para coluna capilar, controlador pneumático eletrônico (EPC), forno de temperatura programável com sistema de criogenia e uma coluna capilar do fabricante *Analytical Controls* (AC) de 100 m de comprimento de sílica fundida, 25 mm de diâmetro interno, revestida de filme de polidimetilsiloxano (dimetilsilicone) com espessura de 0,5 µm, e temperatura máxima de operação de 325 °C. Como gás de arraste foi utilizado o hidrogênio ultrapuro 5.0 (99,999% de pureza).

O equipamento foi conectado a um computador com os softwares *Chemstation* versão B.04.03 e DHA Plus em sistema operacional Windows XP.

A tabela 6 apresenta as condições operacionais empregadas na análise de benzeno pela metodologia ASTM D6729.

Tabela 6. Condições de operação empregadas na análise para quantificação de benzeno em amostras de gasolina A pelo método ASTM D6729.

ASTM D6729		
Coluna	Tipo: capilar (sílica fundida)	Comprimento: 100 m
	Diâmetro interno: 0,25 mm	Filme: 0,5 µm de dimetilpolisiloxano
	Pressão (constante): 31,0 psi	Fluxo: 3,3 mL/min
Forno	Temperatura inicial: 0 °C	Tempo inicial de espera: 9,5 min
	Rampa #1 de temperatura: 1,5 °C/min	Temperatura final: 50 °C
	Rampa #2 de temperatura: 3,14 °C/min	Temperatura final: 130 °C
	Rampa #3 de temperatura: 6,28 °C/min	Temperatura final: 270 °C
Tempo análise	190 minutos	
Inlet / Injetor	Temperatura: 270 °C	Gás de arraste: Hidrogênio
	Volume de injeção: 0,5 µL	Relação de divisão (<i>split ratio</i>): 200:1
Detector (FID)	Temperatura: 300 °C	Fluxo Hidrogênio: 40 mL/min
	Fluxo Ar Sintético: 450 mL/min	Fluxo Nitrogênio: (make-up): 20 mL/min
	Frequência de aquisição de dados: 20 Hz	

4.3.2 Materiais e reagentes da norma técnica ASTM D6729

- Microseringa de 5 µL
- Pipeta Pasteur
- Pipeta graduada de 10 mL
- Vial de 2 mL
- Balança analítica Sartorius, modelo MSU225P-OCE-DU, precisão 0,00001 g
- Padrão quantitativo Mix 512 (MRC), fabricante *AC Analytical Controls*
- Padrão gasoso à base de metano, fabricante White Martins
- Mistura padrão de n-parafinas, fabricante *AC Analytical Controls*
- Dissulfeto de carbono PA, pureza 99,5 % volumétrica, fabricante Isofar
- Hidrogênio, pureza 99,999 % mol (gás de arraste)
- Ar sintético, pureza 99,999 % mol
- Nitrogênio, pureza 99,999 % mol

4.3.3 Preparação do instrumento conforme norma técnica ASTM D6729 mediante injeção dos padrões qualitativos e quantitativo

Para preparar o cromatógrafo para análise das amostras de gasolina em consonância com a norma ASTM D6729 foram realizadas injeções de padrões qualitativos e quantitativos, conforme descrito em 3.4.2 (pag 28). Dois padrões qualitativos foram utilizados, sendo um gasoso composto por metano, etano, propano e butano, além de uma mistura padrão líquida de n-parafinas C5 a C15. O material de referência certificado (MRC) Mix-512 foi utilizado como padrão quantitativo para verificar a resposta do detector FID.

A metodologia descrita na norma ASTM D6729 não prevê a construção de curva analítica e nem utilização de padronização interna. A norma estabelece que a determinação das concentrações dos componentes deve ser mediante a utilização de fatores de resposta específicos para cada componente individual, calculados a partir da equação 2 (pag 29) disponível na própria norma. Não foram realizados os cálculos dos fatores de resposta individuais pois estes já estavam previamente configurados no *software DHA Plus*.

4.3.3.1 Injeção da mistura gasosa à base de metano para verificação da velocidade linear do gás de arraste

Essa etapa preliminar é necessária para ajustar o instrumento antes da realização das análises. A norma ASTM D6729 determina que, quando utilizado hidrogênio como gás de arraste, a pressão do controlador pneumático eletrônico (EPC) deve ser ajustada para 31,0 psi

(constante). Nessa condição, o tempo de retenção observado para o metano deve ocorrer em $3,60\text{ min} \pm 0,05\text{ min}$, o que corresponde a uma velocidade linear do gás de arraste entre 29 e 46 cm/s. Qualquer parâmetro fora dos valores de referência pode significar presença de vazamento no sistema.

Para execução desta etapa foi necessário introduzir a mistura gasosa à base de metano no interior de um *vial* de 2mL. Abriu-se cuidadosamente o cilindro pressurizado contendo a mistura gasosa e posicionou-se o vial aberto em frente ao fluxo de gás, permitindo que o mesmo preenchesse o interior do *vial*, que foi rapidamente fechado com tampa com septo de teflon. Embora seja inevitável a ocorrência de escape de parte do gás do vial para a atmosfera, esta perda não interfere no resultado uma vez que a análise deste padrão de caráter qualitativo tem como único objetivo marcar o tempo de retenção do metano. É interessante destacar que variações na concentração do metano não interferem no tempo de retenção devido ao característico comportamento gaussiano dos picos de hidrocarbonetos em sistemas com colunas capilares de dimetilpolisiloxano.

O *vial* foi posicionado na bandeja do amostrador automático e a mistura gasosa foi injetada nas condições apresentadas na tabela 6 (pag 35), com exceção do tempo total de análise e do volume de injeção. Como a mistura apresenta apenas 4 componentes leves o tempo de análise foi reduzido para 15 minutos em condição isotérmica a 15 °C, tempo suficiente para eluição do butano, último componente da mistura a ser detectado. Por se tratar de uma mistura gasosa o volume de injeção foi aumentado para 2,0 μL para melhor sensibilidade.

Como o equipamento já estava ajustado para as análises de rotina da refinaria, uma única injeção de mistura padrão de metano foi necessária para verificar que a pressão do controlador pneumático estava enquadrada dentro dos parâmetros permitidos, bem como a velocidade linear do gás de arraste.

4.3.3.2 Preparação e injeção do padrão qualitativo de n-parafinas (n-alcanos)

Essa etapa foi responsável por definir os tempos de retenção dos compostos n-alcanos de 5 a 15 carbonos (C5 a C15), que são os componentes chave para a determinação do índice de retenção de Kovats dos demais componentes a serem analisados (ver item 3.4.2, pag 28).

A mistura padrão qualitativa de n-parafinas foi preparada conforme orientação do fabricante. Foram pesadas para o interior de um *vial* de 2 mL as massas de 0,1g da mistura de n-parafinas e 0,9g de dissulfeto de carbono, em balança semi-analítica, e o vial foi rapidamente fechado após pesagem. A solução foi agitada e brevemente aquecida posicionando o vial

próximo ao FID por tempo suficiente para que a solução turva se tornasse incolor e límpida, garantindo sua homogeneização após completa solubilidade dos n-alcanos mais pesados.

O *vial* foi posicionado na bandeja do amostrador automático e a mistura padrão de n-parafinas foi injetada nas condições apresentadas na tabela 6 (pag 35).

4.3.3.3 Preparação e injeção do padrão quantitativo (Mix-512) para verificação da resposta do FID.

A etapa de injeção do material de referência certificado (padrão mix-512) foi realizada para verificar a resposta quantitativa do detector por ionização em chamas (FID). O padrão do fabricante *AC Analyticals Control* contendo a mistura quantitativa de 28 diferentes hidrocarbonetos entre C5 e C15 foi fornecido pronto e com certificado de análise apresentando as concentrações individuais dos componentes. A mistura foi transferida diretamente da ampola para um *vial* de 2 mL e analisada nas condições apresentadas na tabela 6.

O cromatograma foi avaliado após utilização do recurso do software para integração automática das áreas dos picos. O relatório do software foi emitido e as concentrações dos componentes em % massa foram comparadas com as do certificado, sendo aceitos desvios máximos de 0,3% em massa do valor absoluto por componente, conforme orientação contida no certificado do MRC (Anexo A).

4.3.4 Preparação e injeção das amostras da norma técnica ASTM D6729

Para a realização das análises de amostras de gasolina A pela ASTM D6729 não foi necessário nenhum tipo de preparação da amostra, somente o acondicionamento abaixo da temperatura de 5 °C para preservar os componentes leves.

Cada amostra de gasolina A foi transferida para um *vial* de 2 mL, com auxílio de pipeta graduada de 10 mL, que foi lacrado com tampa com septo de teflon. Os *vials* permaneceram sob refrigeração e foram alocados na bandeja do amostrador automático somente no momento da injeção. As análises foram conduzidas sob as condições apresentadas na tabela 6.

Todas as amostras foram analisadas uma única vez pela metodologia descrita na norma ASTM D6729 devido ao longo tempo de análise, a fim de não prejudicar a rotina de análises do laboratório. Os cromatogramas foram corrigidos e os componentes identificados baseado nos índices de retenção de Kovats. O relatório de cada amostra foi emitido e o valor de concentração de benzeno registrado.

4.4 O tratamento estatístico

4.4.1 O teste de Grubbs

O teste de Grubbs é utilizado para se tomar decisões sobre valores *outliers*, ou seja, valores aberrantes. Neste teste verifica-se a existência de um valor disperso em cada extremidade de um conjunto e, se um dos valores suspeitos for considerado disperso ele é rejeitado e retirado do conjunto e novo teste é realizado. Um valor é considerado disperso quando o valor $G_{calculado}$ é maior que o valor $G_{tabelado}$.

O teste de Grubbs foi empregado nas observações dos 5 níveis de concentração que compõem a curva analítica da metodologia descrita na norma ASTM D3606, a partir de teste de hipóteses para calcular o $G_{calculado}$ conforme descrito na equação 3, onde: g_i é o valor suspeito, \underline{g} é a média das observações do conjunto e S é o desvio padrão das observações do conjunto.

$$G_{calc} = \frac{(g_i - \underline{g})}{S}$$

Equação 3: Expressão utilizada para obtenção do g calculado para o teste de Grubbs

4.4.2 O teste t-pareado

O teste t é usado quando há interesse em comparar as médias de duas populações normais com a finalidade de testar a igualdade entre elas, ou seja, inferir se são equivalentes ou não.

Com o objetivo de comparar a equivalência entre os resultados obtidos pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e ASTM D6729, foi empregado o teste t-pareado atribuindo-se um nível de confiança de 95% (HARRIS, 2001), o que indica probabilidade de 95% de que as estimativas da população de estudo são verdadeiras para este intervalo de confiança.

O teste t-pareado foi empregado utilizando-se a ferramenta “Teste t: duas amostras em par para médias” do *Microsoft Excel* para calcular o t calculado, a partir de um teste de hipóteses conforme descrito na Equação 4, onde: \underline{d} é a média hipotética da população das diferenças da amostra pareada, s_d é o desvio padrão da amostra das diferenças da amostra pareada e n é o tamanho amostral.

$$t_{calc} = \frac{\underline{d} \sqrt{n}}{s_d}$$

Equação 4: Expressão utilizada para obtenção do t calculado para o teste t-pareado

4.4.3 O uso de linhas de regressão para comparação estatística de dois métodos analíticos

A estatística de regressão pode ser utilizada quando se pretende comparar dois diferentes métodos analíticos para quantificação de um determinado analito (contemplando uma gama de diferentes concentrações), mediante análise da regressão linear múltipla dos dados.

Miller e Miller (2010) exemplificam situações em que julgam ser inapropriado, para um dado conjunto de observações, o emprego do teste t-pareado para comparação de métodos, e afirmam que o método de regressão é amplamente utilizado uma vez que os gráficos obtidos fornecem informações valiosas sobre a natureza de quaisquer diferenças entre os métodos.

Neste método estatístico, os resultados da metodologia analítica de referência são plotados no eixo x, enquanto os resultados da metodologia a ser comparada são plotados no eixo y. Uma vez traçada a linha de regressão, determina-se sua inclinação (b), também denominada slope, seu intercepto (a), e o coeficiente de correlação (r).

Na teoria, resultados idênticos obtidos por diferentes métodos resultariam em um valor de inclinação igual a 1 ($b=1$), intercepto igual a zero ($a=0$) e coeficiente de correlação igual a 1 ($r=1$), ainda que os autores afirmem que esta situação ideal jamais aconteceria na prática uma vez que sempre haverá ocorrência de erros aleatórios nas análises de ambos os métodos analíticos.

A figura 2 apresenta exemplos de linhas de regressão, sendo a situação (a) um caso de perfeita concordância entre os dois métodos analíticos ($a = 0$; $b = r = 1$).

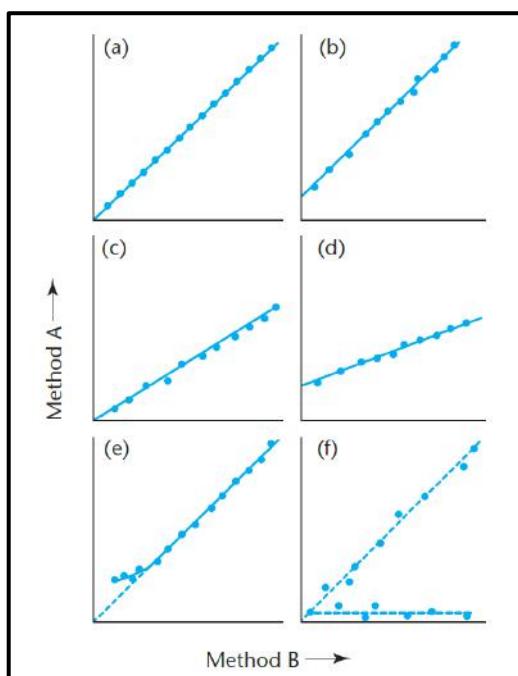


Figura 2 – Exemplos de uso da regressão linear para comparação de métodos analíticos
FONTE: J.N. Miller, J.C. Miller. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (2010)

A estatística de linhas de regressão foi empregada utilizando-se a ferramenta de análise “Regressão” do *Microsoft Excel* para calcular a inclinação, o intercepto e o coeficiente de regressão da linha de regressão dos resultados obtidos para os teores de benzeno nas amostras de gasolina A, analisadas pelos procedimentos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da norma técnica ASTM D3606

5.1.1 A análise dos padrões da norma técnica ASTM D3606 e o emprego do teste de Grubbs

Para cada replicata de injeção das soluções padrão (ver 4.2.3, pag 33) tomou-se, a partir do cromatograma, os valores de área dos picos ($\mu\text{V}.\text{min}$) de benzeno e *sec*-butanol. A figura 3 apresenta o perfil de um cromatograma de padrão de benzeno e *sec*-butanol em matriz isoctano. O pico que elui em aproximadamente 4 minutos é correspondente ao solvente isoctano, enquanto os picos de benzeno e *sec*-butanol aparecem em aproximadamente 7,8 e 8,4 minutos, respectivamente.

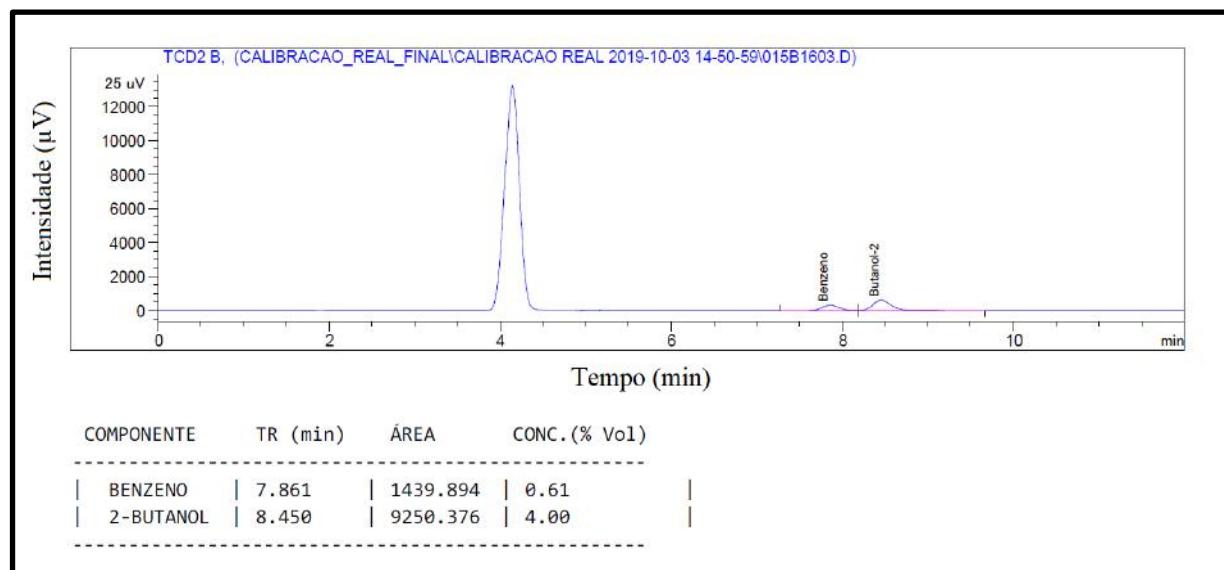


Figura 3 – Cromatograma representativo da análise do padrão de benzeno 0,6 % volumétrica pela metodologia descrita na norma ASTM D3606

A tabela 7 apresenta os valores de área ($\mu\text{V}.\text{min}$) dos picos, bem como a média das áreas e os respectivos desvios padrão para as cinco concentrações de padrão que compõem a curva analítica.

Tabela 7. Resultados das replicatas das injeções dos padrões de benzeno obtidos pelo método ASTM D3606

CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO (% volumétrica)	BENZENO			2-BUTANOL (PI)		
	Área	Desvio Padrão	\bar{x} Área	Área	Desvio Padrão	\bar{x} Área
0,20%	528,10			9623,30		
	518,90			9586,40		
	510,50			9535,20		
	518,50			9097,00		
	512,80	7,78	513,74	9037,00	231,6	9364,24
	511,60			9070,70		
	499,80			9445,60		
	514,10			9450,70		
	509,40			9432,30		
	1531,40			9354,70		
0,60%	1515,50			9331,10		
	1523,20			9349,00		
	1463,70			9213,40		
	1478,50	37,9	1476,66	9228,00	64,09	9268,28
	1455,60			9196,70		
	1453,60			9289,30		
	1428,50			9201,90		
	1439,90			9250,40		
	2550,00			9359,40		
	2552,10			9353,50		
1,00%	2549,80			9364,90		
	2456,00			9451,00		
	2450,30	47,8	2487,86	9457,00	93,59	9354,74
	2471,60			9471,50		
	2444,90			9231,20		
	2466,20			9263,30		
	2449,80			9240,90		
	3620,40			9567,80		
	3621,20			9532,20		
	3603,10			9529,60		
1,40%	3490,60			9245,40		
	3471,50	59,5	3541,4	9260,80	151,38	9345,23
	3488,00			9282,60		
	3541,70			9265,10		
	3502,30			9181,90		
	3533,80			9241,70		
	4669,20			9272,20		
	4663,50			9286,50		
	4659,40			9260,20		
	4536,20			9250,60		
1,80%	4531,00	83,63	4557,46	9240,80	25,76	9263,99
	4527,40			9224,70		
	4467,50			9247,10		
	4489,30			9295,00		
	4473,60			9298,80		

Com o objetivo de verificar a presença de valores extremos (aberrantes) nas observações amostrais da curva analítica, foi aplicado o teste estatístico de Grubbs. A partir da tabela 7 foram calculados os valores de $G_{calculado}$ para as observações de área de benzeno e sec-butanol, que estão dispostos na tabela 8. Da tabela 8, o teste de Grubbs apresentou valores para a estatística de teste ($G_{calculado}$) menores do que os valores críticos correspondentes ($G_{tabelado}$) apresentados no Anexo C, ao nível de confiança de 95%. Assim, a hipótese nula (H_0 : não existem valores dispersos) é aceita e nenhum valor deve ser descartado.

Tabela 8. Resultado do emprego do teste de Grubbs para as observações da curva analítica obtidos pelo procedimento consonante com a norma ASTM D3606

BENZENO					2-BUTANOL (PI)						
	Área das replicatas	Desv. Pad.	\bar{x} Área	G Calculado	G tabelado 95% (2,215)		Área das replicatas	Desv. Pad.	\bar{x} Área	G Calculado	G tabelado 95% (2,215)
Concentração 1	528,1			1,846	não aberrante		9623,3			1,119	não aberrante
	518,9			0,663	não aberrante		9586,4			0,959	não aberrante
	510,5			0,416	não aberrante		9535,2			0,738	não aberrante
	518,5			0,612	não aberrante		9097			1,154	não aberrante
	512,8	7,78	513,74	0,121	não aberrante		9037	231,6	9364,24	1,413	não aberrante
	511,6			0,275	não aberrante		9070,7			1,267	não aberrante
	499,8			1,792	não aberrante		9445,6			0,351	não aberrante
	514,1			0,046	não aberrante		9450,7			0,373	não aberrante
	509,4			0,558	não aberrante		9432,3			0,294	não aberrante
Concentração 2	1531,4			1,444	não aberrante		9354,7			1,348	não aberrante
	1515,5			1,025	não aberrante		9331,1			0,980	não aberrante
	1523,2			1,228	não aberrante		9349			1,259	não aberrante
	1463,7			0,342	não aberrante		9213,4			0,856	não aberrante
	1478,5	37,9	1476,66	0,049	não aberrante		9228	64,09	9268,28	0,628	não aberrante
	1455,6			0,556	não aberrante		9196,7			1,117	não aberrante
	1453,6			0,608	não aberrante		9289,3			0,328	não aberrante
	1428,5			1,271	não aberrante		9201,9			1,036	não aberrante
	1439,9			0,970	não aberrante		9250,4			0,279	não aberrante
Concentração 3	2550			1,300	não aberrante		9359,4			0,050	não aberrante
	2552,1			1,344	não aberrante		9353,5			0,013	não aberrante
	2549,8			1,296	não aberrante		9364,9			0,109	não aberrante
	2456			0,667	não aberrante		9451			1,029	não aberrante
	2450,3	47,8	2487,86	0,786	não aberrante		9457	93,59	9354,74	1,093	não aberrante
	2471,6			0,340	não aberrante		9471,5			1,248	não aberrante
	2444,9			0,899	não aberrante		9231,2			1,320	não aberrante
	2466,2			0,453	não aberrante		9263,3			0,977	não aberrante
	2449,8			0,796	não aberrante		9240,9			1,216	não aberrante
Concentração 4	3620,4			1,328	não aberrante		9567,8			1,470	não aberrante
	3621,2			1,341	não aberrante		9532,2			1,235	não aberrante
	3603,1			1,037	não aberrante		9529,6			1,218	não aberrante
	3490,6			0,854	não aberrante		9245,4			0,659	não aberrante
	3471,5	59,5	3541,4	1,175	não aberrante		9260,8	151,38	9345,23	0,558	não aberrante
	3488			0,897	não aberrante		9282,6			0,414	não aberrante
	3541,7			0,005	não aberrante		9265,1			0,529	não aberrante
	3502,3			0,657	não aberrante		9181,9			1,079	não aberrante
	3533,8			0,128	não aberrante		9241,7			0,684	não aberrante
Concentração 5	4669,2			1,336	não aberrante		9272,2			0,319	não aberrante
	4663,5			1,268	não aberrante		9286,5			0,874	não aberrante
	4659,4			1,219	não aberrante		9260,2			0,147	não aberrante
	4536,2			0,254	não aberrante		9250,6			0,520	não aberrante
	4531	83,63	4557,46	0,316	não aberrante		9240,8	25,76	9263,99	0,900	não aberrante
	4527,4			0,359	não aberrante		9224,7			1,525	não aberrante
	4467,5			1,076	não aberrante		9247,1			0,656	não aberrante
	4489,3			0,815	não aberrante		9295			1,204	não aberrante
	4473,6			1,003	não aberrante		9298,8			1,351	não aberrante

Para construção da curva analítica da metodologia da norma ASTM D3606 foram calculadas, a partir da tabela 7, as razões dos valores de concentrações de benzeno e padrão interno *sec*-butanol (eixo x), e as razões dos valores das áreas ($\mu\text{V}.\text{min}$) de benzeno e padrão interno *sec*-butanol (eixo y), para cada uma das 45 replicatas, conforme descrito no tópico 4.2.3 (pág 33). Vale lembrar que entre os cinco níveis da curva analítica existe a variação da concentração de benzeno, enquanto a concentração do padrão interno é fixada em 4% volumétrica (tabela 5, pag 33).

A tabela 9 apresenta os dados utilizados para construção da curva analítica da metodologia ASTM D3606.

Tabela 9. Razões de concentração e razões de área entre os componentes benzeno e sec-butanol para plotagem da curva analítica da metodologia ASTM D3606

Nível da curva analítica	Razão das concentrações Cbz / Cpi (%vol.)	Razão das \bar{x} áreas Abz / Api ($\mu\text{V}.\text{min}$)
C1	0,05	0,0549
	0,05	0,0541
	0,05	0,0535
	0,05	0,0570
	0,05	0,0567
	0,05	0,0564
	0,05	0,0529
	0,05	0,0544
	0,05	0,0540
C2	0,15	0,1637
	0,15	0,1624
	0,15	0,1629
	0,15	0,1589
	0,15	0,1602
	0,15	0,1583
	0,15	0,1565
	0,15	0,1552
	0,15	0,1557
C3	0,25	0,2725
	0,25	0,2728
	0,25	0,2723
	0,25	0,2599
	0,25	0,2591
	0,25	0,2610
	0,25	0,2649
	0,25	0,2662
	0,25	0,2651
C4	0,35	0,3784
	0,35	0,3799
	0,35	0,3781
	0,35	0,3775
	0,35	0,3749
	0,35	0,3758
	0,35	0,3823
	0,35	0,3814
	0,35	0,3824
C5	0,45	0,5036
	0,45	0,5022
	0,45	0,5032
	0,45	0,4904
	0,45	0,4903
	0,45	0,4908
	0,45	0,4831
	0,45	0,4830
	0,45	0,4811

Cbz” é a concentração de benzeno; “*Cpi*” é a concentração de sec-butanol; “*Abz*” é a média das áreas de benzeno e “*Api*” é a média das áreas de sec-butanol.

A partir dos dados da tabela 9 foi plotado o gráfico representado na Figura 4, que representa a curva analítica da metodologia ASTM D3606. Foi observado um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9987.

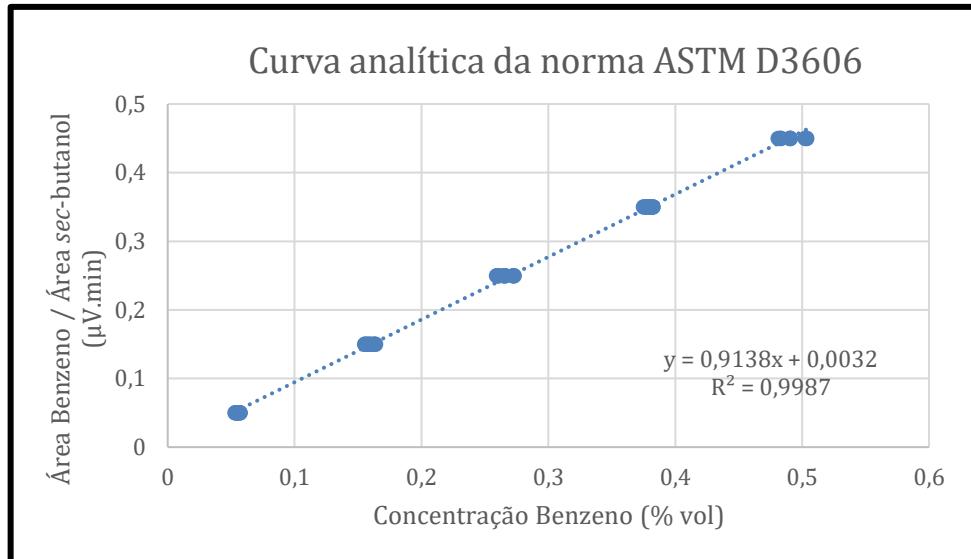


Figura 4. Curva analítica, razão entre as concentrações de benzeno e *sec*-butanol versus razão entre as áreas de benzeno e *sec*-butanol, da norma ASTM D3606 obtida pela injeção das soluções padrão de benzeno

A partir da curva analítica foi possível determinar a equação da reta (equação 5) que foi utilizada para calcular as concentrações de benzeno das 20 amostras de gasolina A.

$$y = a \cdot x + b ; \text{ onde } a = 1,0938 \text{ e } b = -0,0032$$

Equação 5: Equação da reta obtida para determinação do teor de benzeno pela metodologia descrita na norma ASTM D3606

5.1.2 A análise das amostras de gasolina A pela norma técnica ASTM D3606

Os cromatogramas das análises de Gasolina A foram tratados de forma similar aos cromatogramas dos padrões, integrando-se e tomando-se as áreas dos picos de benzeno e *sec*-butanol. A figura 5 ilustra o perfil de um cromatograma de amostra de gasolina A contendo 4% volumétrica de padrão interno *sec*-butanol, analisada pela metodologia ASTM D3606.

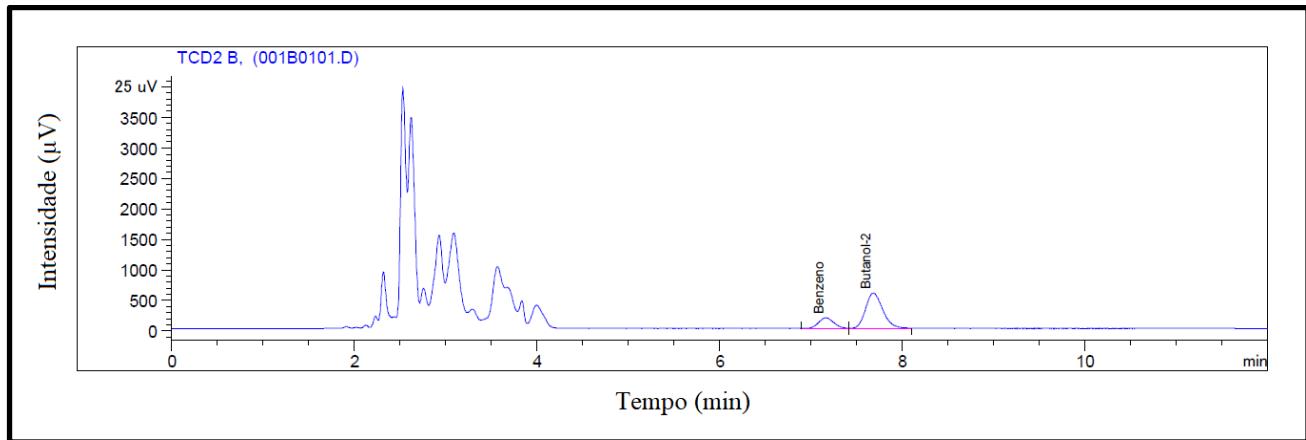


Figura 5 – Cromatograma representativo da análise de benzeno em gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D3606

A partir do cromatograma apresentado na figura 5 é possível observar a presença de alguns hidrocarbonetos leves no tempo de retenção entre 2 e 5 minutos, que eluíram completamente pela pré-coluna e não puderam ser eliminados no *backflush* da válvula juntamente com os compostos mais pesados. Vale lembrar que a presença desses hidrocarbonetos não interfere na identificação dos picos de interesse, pois estes apresentam tempo de retenção de aproximadamente 7,1 min para o benzeno e 7,7 min para o *sec*-butanol. A pequena diferença de tempo de retenção do benzeno e *sec*-butanol em relação ao cromatograma dos padrões é devido ao efeito matriz.

A tabela 10 apresenta as médias dos valores de área ($\mu\text{V} \cdot \text{min}$) de benzeno e *sec*-butanol para as 20 amostras de gasolina A analisadas em triplicata ($n=3$).

A partir da equação 5 apresentada no item 5.1.1 (pag 42) foi possível determinar a concentração de benzeno para cada uma das amostras de gasolina.

Tabela 10. Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas em triplicata, obtido pela metodologia descrita na norma ASTM D3606

AMOSTRAS	\bar{x} Área Benzeno ($\mu\text{V}.\text{min}$)	\bar{x} Área sec-butanol ($\mu\text{V}.\text{min}$)	\bar{x} Concentração Benzeno (% volumétrica)
A1	1506,528 \pm 4,27	7631,117 \pm 28,048	0,734 \pm 0,001
A2	2022,973 \pm 2,73	7698,117 \pm 26,944	0,973 \pm 0,004
A3	1834,930 \pm 8,822	7661,443 \pm 27,936	0,887 \pm 0,001
A4	1113,386 \pm 2,087	7698,690 \pm 3,923	0,540 \pm 0,001
A5	1521,992 \pm 2,569	7696,203 \pm 12,165	0,735 \pm 0,001
A6	1535,614 \pm 1,397	7769,976 \pm 15,141	0,734 \pm 0,002
A7	1448,847 \pm 11,104	4784,955 \pm 20,157	1,119 \pm 0,004
A8	1520,468 \pm 3,621	7613,744 \pm 26,330	0,742 \pm 0,003
A9	1409,863 \pm 1,886	7549,688 \pm 26,326	0,694 \pm 0,001
A10	1538,343 \pm 15,052	7571,600 \pm 18,369	0,755 \pm 0,006
A11	1128,851 \pm 3,388	7683,513 \pm 12,784	0,549 \pm 0,001
A12	1002,469 \pm 6,778	7670,542 \pm 9,040	0,490 \pm 0,003
A13	1356,120 \pm 7,976	7584,424 \pm 34,186	0,665 \pm 0,003
A14	1137,792 \pm 6,740	7635,949 \pm 17,052	0,557 \pm 0,003
A15	1391,160 \pm 2,574	7644,069 \pm 2,888	0,677 \pm 0,001
A16	970,914 \pm 2,510	7492,230 \pm 13,244	0,486 \pm 0,000
A17	1021,412 \pm 2,149	7623,176 \pm 14,211	0,502 \pm 0,001
A18	1046,922 \pm 3,106	7439,329 \pm 18,196	0,526 \pm 0,001
A19	1113,217 \pm 0,902	7678,557 \pm 13,903	0,542 \pm 0,001
A20	1241,985 \pm 1,834	7430,349 \pm 8,292	0,623 \pm 0,002

Os valores encontrados para concentração de benzeno nas 20 amostras de gasolina A pela metodologia ASTM D3606 variaram entre 0,486 % volumétrica (menor valor encontrado na amostra A16) e 1,119 % volumétrica (maior valor encontrado na amostra A7). Todos os valores estão dentro da faixa de aplicação da norma ASTM D3606, e dentro dos limites de especificação estabelecidos pela ANP para certificação da gasolina A, com exceção da amostra A7 que excedeu o limite máximo de 1,00 % volumétrica.

Entretanto observou-se que o resultado da amostra A7 trata-se de um valor aberrante, provavelmente decorrente de um erro aleatório. Isso é evidenciado observando-se os valores de área do padrão interno sec-butanol na tabela 10, que deveriam apresentar mesma ordem de grandeza – aproximadamente 7600 $\mu\text{V}.\text{min}$ - uma vez que sua concentração é fixa (4% volumétrica) em todas as amostras. Para a amostra A7 o valor de área do padrão interno se mostrou discrepante em relação à área do mesmo componente para as demais amostras.

5.2 Resultados da norma técnica ASTM D6729

5.2.1 O ajuste do equipamento conforme a norma técnica ASTM D6729

O ajuste do equipamento contou com 3 etapas, sendo a primeira a injeção de mistura gasosa contendo metano, a segunda a injeção de mistura de n-alcanos e, por fim, a injeção da mistura quantitativa MRC denominada mix-512. O cromatograma correspondente à análise do padrão qualitativo de metano é evidenciado no apêndice A.

A tabela 11 apresenta os tempos de retenção (min) observados para os picos dos componentes metano, etano, propano e n-butano presentes na mistura gasosa. É importante destacar que para atender a norma ASTM D6729, o tempo de retenção do pico de metano deve ser ajustado no intervalo entre 3,55 e 3,65 minutos, conforme determina a ASTM D6729 (ver item 4.3.3.1, pag 36).

Tabela 11. Tempos de retenção (min) para os componentes da mistura gasosa constituída de metano, etano, propano e n-butano

Componente	Tempo de retenção (min)
Metano	3,5975
Etano	3,7029
Propano	4,0275
n-butano	5,2250

Como resultado da segunda etapa mencionada, a tabela 12 apresenta os tempos de retenção (min) observados para os picos dos componentes da mistura de n-alcanos, de C5 a C15. O cromatograma da análise, bem como os tempos de retenção, estão dispostos nos apêndices B e C.

Tabela 12. Tempos de retenção (min) para os componentes da mistura de n-alcanos C5 a C15.

Componente	Tempo de retenção (min)
n-pentano (n-C5)	9,2191
n-hexano (n-C6)	19,3107
n-heptano (n-C7)	33,2627
n-octano (n-C8)	47,0588
n-nonano (n-C9)	56,6244
n-decano (n-C10)	63,8908
n-undecano (n-C11)	69,9537
n-dodecano (n-C12)	74,5200
n-tridecano (n-C13)	78,1139
n-tetradecano (n-C14)	81,1187
n-pentadecano (n-C15)	83,7336

Todos os alcanos, incluindo os presentes na mistura gasosa de metano, recebem um índice de retenção de Kovats fixo, sendo que o metano recebe o índice de retenção 100, o etano recebe o índice de retenção 200, e assim sucessivamente em incrementos de 100 até o n-pentadecano que recebe o índice de retenção de 1500.

Por fim, a verificação final do equipamento contou com a injeção do padrão quantitativo mix-512, cujo certificado está disponível no Anexo A.

A tabela 13 apresenta os valores de referência de concentração para cada componente do padrão mix-512, em % massa, de acordo com o certificado de análise do padrão (Anexo A), bem como os resultados obtidos pela análise deste padrão no cromatógrafo utilizado, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D6729.

Tabela 13. Resultado da análise do padrão quantitativo mix-512 para a metodologia ASTM D6729 e os respectivos valores de referência

#	Componente	Concentração do certificado (% massa)	Concentração encontrada (% massa)
1	n-pentano	1,10	1,06
2	Ciclopentano	1,10	1,06
3	2,3-dimetilbutano	2,05	1,99
4	1-Hexeno	1,45	1,39
5	n-hexano	2,05	2,01
6	Benzeno	2,20	2,15
7	Ciclohexano	2,05	2,02
8	4-metil-1-hexeno	1,60	1,55
9	2,2,4-trimetilpentano	5,00	5,02
10	n-heptano	3,50	3,49
11	Metilciclohexano	4,15	4,16
12	Tolueno	2,20	2,18
13	n-octano	5,00	5,04
14	1c,2-dimetilciclohexano	5,00	5,01
15	Etilbenzeno + impureza	4,50	4,50
16	1c,2t,4t-trimetilciclohexano	4,15	4,16
17	O-xileno + impurezas	4,15	4,14
18	n-nonano	4,50	4,57
19	N-propilbenzeno	5,00	5,04
20	1,2,4-trimetilbenzeno	4,50	4,49
21	n-decano	4,25	4,32
22	1,2,3-trimetilbenzeno	5,00	4,97
23	t-decahidronaftaleno	4,25	4,35
24	n-undecano	3,55	3,59
25	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	4,95	4,96
26	n-dodecano + impurezas	3,30	3,34
27	Penta-metil-benzeno	4,95	4,88
28	n-tetradecano	4,50	4,56

De acordo com o documento auxiliar do certificado de análise do padrão mix-512, também fornecido pelo fabricante AC *Analytical Controls* (Anexo B), o desvio máximo permitido para o resultado da análise é de 0,3% em massa para cada componente. Avaliando os valores apresentados na tabela 13 constatou-se que a concentração em % massa de todos os componentes se enquadram dentro do limite permitido. Sendo assim, o equipamento foi validado e liberado para realizar as análises das 20 amostras de gasolina A.

5.2.2 A análise das amostras de gasolina A pela norma técnica ASTM D6729

Para cada amostra de gasolina A estudada, foi realizada uma única análise ($n=1$) pela metodologia ASTM D6729 (ver 4.3.4) devido ao longo tempo de análise, a fim de não prejudicar a rotina de análises do laboratório.

A figura 6 apresenta o perfil de um cromatograma da análise de gasolina A, onde são evidenciados os mais de 400 componentes que foram determinados pelo método ASTM D6729.

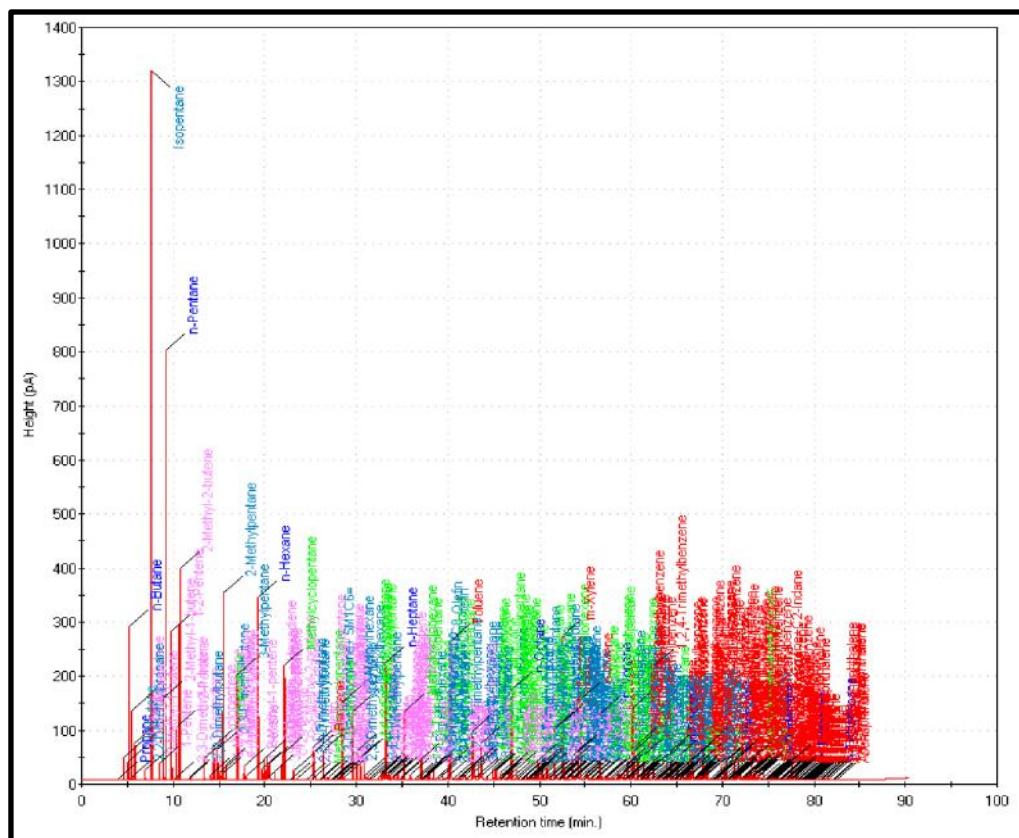


Figura 6. Cromatograma representativo da análise de amostra de gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D6729

A figura 7 apresenta um recorte (zoom) do chromatograma representado na figura 6, detalhando a região entre 24,0 e 26,0 minutos (região de eluição do pico de benzeno).

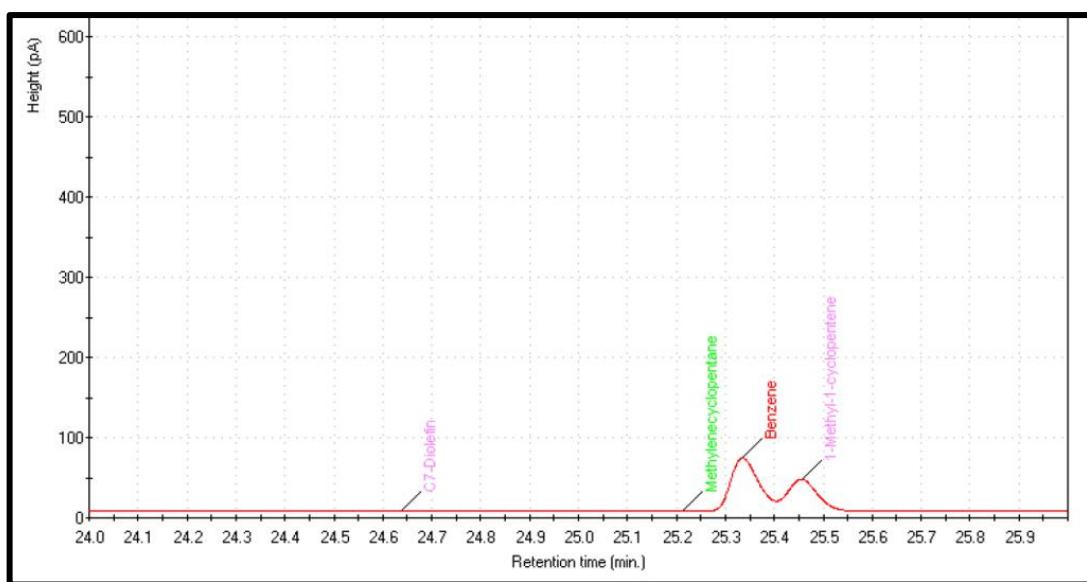


Figura 7. Recorte do chromatograma representativo da análise de amostra de gasolina A pela metodologia descrita na norma ASTM D6729, entre os tempos de retenção 24,0 e 26,0 minutos, com ajuste da escala dos eixos na região de eluição do componente benzeno.

A coloração apresentada nos cromatogramas tem por objetivo facilitar a identificação dos picos na etapa de tratamento de dados, sendo a coloração azul escura correspondente aos compostos n-parafínicos; a azul clara correspondente aos isoparafínicos; a rosa correspondente aos olefínicos; a verde correspondente aos naftênicos; e por fim a coloração vermelha correspondente aos compostos aromáticos, dentre eles, o benzeno.

Os resultados de área ($\mu\text{V}.\text{min}$) e concentração de benzeno (% volumétrica) foram transcritos na tabela 14.

As concentrações de benzeno foram calculadas diretamente pelo software DHA Plus utilizando o fator de resposta existente no banco de dados do próprio software, este previamente calculado pelo fabricante por meio da equação 2 (pag 29).

Tabela 14. Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas, obtidos pela metodologia descrita na norma ASTM D6729

AMOSTRAS	Área Benzeno ($\mu\text{V}.\text{min}$)	Concentração Benzeno (%volumétrica)
A1	325,048	0,758
A2	420,710	1,009
A3	398,986	0,920
A4	239,454	0,568
A5	314,069	0,760
A6	314,009	0,757
A7	297,536	0,721
A8	315,960	0,759
A9	293,031	0,702
A10	323,482	0,763
A11	237,502	0,562
A12	209,362	0,500
A13	283,401	0,678
A14	229,791	0,576
A15	294,482	0,690
A16	213,434	0,496
A17	215,101	0,516
A18	229,523	0,535
A19	234,929	0,567
A20	264,133	0,620

Os valores encontrados para concentração de benzeno nas 20 amostras de gasolina A pela metodologia ASTM D6729 variaram entre 0,496 % volumétrica (menor valor encontrado

na amostra A16) e 1,009 % volumétrica (maior valor encontrado na amostra A2). Todos os valores estão dentro da faixa de aplicação da norma ASTM D6729, e dentro dos limites de especificação estabelecidos pela ANP para certificação da gasolina A.

O resultado da amostra A7 pela metodologia ASTM D6729 corroborou com a suspeita do erro aleatório observado na análise da mesma amostra pela metodologia D3606. Comparando-se os valores de teor de benzeno da amostra A7 apresentados nas tabelas 10 e 14, observa-se a concentração de 1,119 % volumétrica de benzeno pela D3606 contra 0,721 % volumétrica obtida pela D6729. Vale destacar que o que permitiu de fato confirmar que o valor suspeito era procedente de um erro aleatório, foi o valor discrepante da área do padrão interno *sec*-butanol obtido na análise da amostra A7 pela metodologia ASTM D3606, conforme mencionado em 5.1.2 (pag 48).

Em virtude dos resultados obtidos por ambos os métodos, é razoável concluir que, embora a norma ASTM D6729 não descreva um procedimento específico para determinação do teor de benzeno em gasolinas e sim um procedimento que abrange a determinação de centenas de componentes individuais, dentre eles, o benzeno; e utilize fatores de resposta individuais pré-definidos ao invés de uma curva analítica; em uma primeira observação, os resultados obtidos e expostos na tabela 14 mostraram-se bem próximos àqueles obtidos pela metodologia ASTM D3606. Essa observação sugere que ambas as metodologias são aplicáveis para determinação do teor de benzeno em gasolina.

5.3 Comparaçāo dos resultados das normas ASTM D3606 e D6729

A tabela 15 representa o comparativo dos resultados do teor de benzeno em % volumétrica das 20 amostras de gasolina A analisadas neste trabalho pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e D6729.

Tabela 15. Teor de benzeno nas amostras de gasolina A analisadas, obtidos pelas metodologias descritas nas normas ASTM D3606 e D6729

Amostra	Concentração de benzeno (% volumétrica)		Diferença
	ASTM D3606	ASTM D6729	
A1	0,734 ± 0,001	0,758	-0,024
A2	0,973 ± 0,004	1,009	-0,036
A3	0,887 ± 0,001	0,920	-0,033
A4	0,540 ± 0,001	0,568	-0,028
A5	0,735 ± 0,001	0,760	-0,025
A6	0,734 ± 0,002	0,757	-0,023
A7	1,119 ± 0,004	0,721	0,398
A8	0,742 ± 0,003	0,759	-0,017
A9	0,694 ± 0,001	0,702	-0,008
A10	0,755 ± 0,006	0,763	-0,008
A11	0,549 ± 0,001	0,562	-0,013
A12	0,490 ± 0,003	0,500	0,010
A13	0,665 ± 0,003	0,678	-0,013
A14	0,557 ± 0,003	0,576	-0,019
A15	0,677 ± 0,001	0,690	-0,013
A16	0,486 ± 0,000	0,496	-0,010
A17	0,502 ± 0,001	0,516	-0,014
A18	0,526 ± 0,001	0,535	-0,009
A19	0,542 ± 0,001	0,567	-0,025
A20	0,623 ± 0,002	0,620	0,003

A partir da tabela 15 pode-se perceber que os resultados obtidos pelos métodos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729 são bem concordantes, sendo observada a menor diferença de 0,003% (A20) e a maior diferença de 0,036% (A2), em valores absolutos para o teor de benzeno. Contudo, faz-se necessário o emprego de um teste estatístico para avaliar se esses métodos fornecem resultados semelhantes, com 95 % de confiança. Vale lembrar que o resultado da amostra A7 pela metodologia ASTM D3606 (destaque em negrito na tabela 15) foi considerado um valor aberrante, provavelmente decorrente de um erro aleatório, portanto o mesmo foi descartado ao se aplicar o teste estatístico t-pareado e a estatística de regressão.

5.3.1 O emprego do teste estatístico t-pareado para comparação entre os métodos ASTM D3606 e D6729.

Com o objetivo de realizar uma análise estatística para comparação dos resultados da tabela 15, empregou-se o teste t-pareado utilizando a ferramenta do Microsoft Excel “Teste t: duas amostras em par para médias”, desconsiderando a amostra A7.

A tabela 16 apresenta os resultados do teste t: duas amostras em par para médias.

Tabela 16. Resultado do teste t: duas amostras em par para médias, obtido pela ferramenta do *Microsoft Excel*, comparando os resultados das análises das 19 amostras de gasolina A analisadas pelos métodos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729

Teste-t: duas amostras em par para médias	Variável 1	Variável 2
Média	0,6703	0,6531
Variância	0,0203	0,0187
Observações	19	19
G1	18	
Stat t	7,608	
t crítico bi-caudal		2,101

De acordo com o teste t realizado, baseado nos resultados das análises do teor de benzeno pelas normas ASTM D3606 e D6729, conclui-se, com 95% de confiança, que existe diferença estatística entre os métodos. Isso pode ser observado pelos valores apresentados na tabela 15, onde $t_{calculado}$ (Stat t = 7,608) é maior que o valor de $t_{tabelado}$ (t crítico bi-caudal = 2,101) apresentado no Anexo D, tornando a hipótese nula (H_0) rejeitada, o que significa que os resultados obtidos pelos métodos não são considerados semelhantes, ou seja, são estatisticamente diferentes com 95% de confiança. Entretanto, observa-se que o valor do desvio padrão da diferença entre os métodos é um termo localizado no denominador da equação do $t_{calculado}$ (equação 4). Dessa forma, valores de desvio muito pequenos levam a valores de $t_{calculado}$ elevados, o que pode ocasionar, de forma bastante equivocada, uma interpretação de que os métodos comparados nesse trabalho são estatisticamente diferentes.

De fato, é observado exatamente esse comportamento em virtude da concordância entre os resultados das duas metodologias, obtidos para as 19 amostras (ver tabela 15, pag 57). Acredita-se, então, que situações em que o desvio padrão da diferença é muito pequeno caracterize uma limitação do teste t-pareado.

Ademais, observou-se que, ao realizar o mesmo teste estatístico t-pareado considerando todas as observações, inclusive o valor aberrante da amostra A7, o valor de $t_{calculado}$ (0,270) se torna menor do que o valor de $t_{tabelado}$ (2,093) em virtude do aumento do desvio padrão da diferença entre os métodos, fazendo com que a hipótese nula seja aceita e os métodos sejam

considerados estatisticamente semelhantes com 95% de confiança. Embora não tenha sido exposto neste trabalho o resultado do teste t considerando o valor aberrante, julgou-se pertinente discutir o observado, de forma a corroborar com a possibilidade de existir uma limitação do método estatístico utilizado.

Há entretanto, na literatura, constatações da utilização de recursos estatísticos para realizar comparação de métodos analíticos em casos em que o teste t-pareado não se aplica (Miller&Miller, 2010). Neste sentido, utilizou-se o conceito de estatística de regressão para verificar a concordância dos resultados, baseado nas informações obtidas pela regressão linear do conjunto de observações.

5.3.2 O emprego de linhas de regressão como alternativa ao teste t-pareado para comparação estatística dos métodos analíticos ASTM D3606 e D6729.

Levando em consideração o resultado do teste t-pareado, pelo qual concluiu-se que os métodos são estatisticamente diferentes ao nível de confiança de 95% e, visto que os resultados de teor de benzeno obtidos pelas metodologias ASTM D3606 e D6729 foram concordantes e apresentaram um baixo desvio padrão (0,010) para a diferença dos resultados, recorreu-se ao emprego da estatística de regressão para evidenciar que os resultados são semelhantes, ao nível de 95% de confiança.

Para utilizar o método de regressão, os valores de teor benzeno obtidos pela metodologia de referência (ASTM D3606) foram plotados no eixo do gráfico apresentado na figura 8, enquanto os resultados da metodologia ASTM D6729 foram plotados no eixo y.

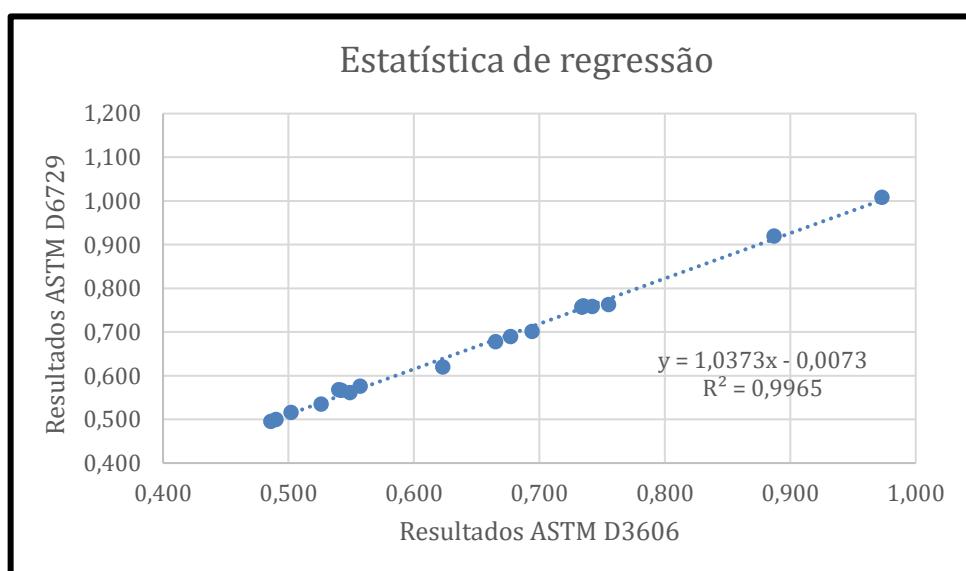


Figura 8 – Gráfico da estatística de regressão para os resultados de teor de benzeno das metodologias ASTM D3606 (eixo x) e ASTM D6729 (eixo y)

A partir do gráfico da figura 8 é possível obter os valores do intercepto (a) e da inclinação (b), correspondentes aos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. No entanto, a tabela 17 apresenta o resultado detalhado do emprego da ferramenta de análise “Regressão” do *Microsoft Excel* para as 19 observações da tabela 15 (pag 57), desconsiderando as observações da amostra A7.

Tabela 17. Resultado da estatística de regressão obtido pela ferramenta de análise “Regressão” do *Microsoft Excel*, comparando os 19 resultados válidos das análises das amostras de gasolina A pelos métodos descritos nas normas ASTM D3606 e D6729

Estatística de regressão				
R múltiplo (r)	0,9983			
R-Quadrado	0,9965			
Erro padrão	0,0086			
Observações	19			
	<i>gl</i>	SQ	F de significação	
Regressão	1	0,3627	2,4245E-21	
Resíduo	17	0,0013		
Total	18	0,3640		
	Coeficientes	Erro padrão	95% inferiores	95% superiores
Interseção	-0,0073 (a)	0,0099	-0,0282	0,0136
Variável X 1	1,0373 (b)	0,0148	1,0059	1,0687

Conforme mencionado no item 4.4.3 (pag 40), um resultado de regressão ideal resultaria em um valor de inclinação igual a 1 ($b=1$), intercepto igual a zero ($a=0$) e coeficiente de correlação igual a 1 ($r=1$), o que significaria que os dois métodos entregam resultados idênticos.

Da tabela 17 observamos, de cima para baixo: 1) o valor do coeficiente de correlação expresso como “R múltiplo” ($r=0,9983$); 2) o valor do intercepto ($a=-0,0073$), sendo os limites de confiança (ao nível de 95%) inferior de -0,0282 e superior de 0,0136, 3) o valor da inclinação da linha de regressão ($b=1,0373$), sendo os limites de confiança (ao nível de 95%) inferior de 1,0059 e superior de 1,0687.

Todos os três parâmetros “ r ”, “ a ” e “ b ” se mostraram próximos dos valores ideais. Além disso, é possível destacar, segundo o raciocínio de Miller e Miller (2010), que os valores ideias para o intercepto e para a inclinação ($a = 0$, $b = 1$) estão contidos dentro do intervalo dos limites superiores e inferiores de ambos os coeficientes, considerando duas casas decimais.

6 CONCLUSÃO

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi possível determinar corretamente, para as 20 amostras de gasolina A analisadas, os teores de benzeno em % volumétrica, conforme procedimentos consonantes com as metodologias ASTM D3603 e ASTM D6729, obtendo-se resultados dentro da faixa de aplicação de cada método.

Para efeitos de avaliação comparativa, o estudo evidenciou que os procedimentos dos métodos comparados não forneceram, mediante aplicação do teste estatístico t-pareado, resultados estatisticamente semelhantes (ao nível de 95% de confiança) para a determinação do teor de benzeno nas amostras de gasolinas, excluindo-se o valor aberrante A7.

Entretanto, os resultados de ambas metodologias mostraram-se, na realidade, bastante próximos, fornecendo pequenas diferenças entre os resultados, variando entre 0,003% (amostra A20) e 0,036% (amostra A2) do valor absoluto para o teor de benzeno. Logo, algumas considerações foram feitas no sentido de fundamentar a concordância dos resultados.

- 1) A reproducibilidade, definida na própria norma de referência (a ASTM D3606, segundo a ANP), admite erro de 0,18% volumétrica para teores de benzeno de 1,00% volumétrica em amostras de gasolina, ou seja, valor 5 vezes maior do que a maior diferença observada entre os pares de resultados obtidos pelos métodos comparados neste estudo, que foi de 0,036% em valor absoluto para a amostra A2.
- 2) A verificação de um pequeno devio padrão da diferença dos métodos sugere uma possível limitação na aplicabilidade do teste t-pareado, uma vez que pequenos valores de desvio padrão resultam em um valor de t calculado elevado (acima do valor crítico). Além disso, Miller e Miller (2010) exemplificam situações em que o teste t-pareado não se aplica, e sugerem a utilização de linhas de regressão como recurso estatístico para comparação de duas diferentes metodologias.
- 3) O emprego da estatística de regressão demonstrou que os valores calculados para o intercepto (a), inclinação (b) e coeficiente de correlação (r) da regressão linear se mostraram muito próximos dos valores ideais, indicando boa concordância entre os resultados obtidos.

Portanto, diante das considerações acima expostas, concluiu-se que há fundamentos suficientes para afirmar que a metodologia ASTM D6729 é adequada para determinação do teor de benzeno em amostras de gasolina A, fornecendo resultados concordantes quando comparados com os resultados obtidos pela norma de referência ASTM D3606.

Por fim, o resultado do presente estudo permitirá a hibernação da metodologia ASTM D3606 para as análises de benzeno em gasolinas A no laboratório da REDUC, possibilitando a realização de apenas uma análise, a metodologia ASTM D6729, para a determinação do teor de

benzeno e das concentrações dos grupos de hidrocarbonetos PONA, parâmetros obrigatórios para certificação da gasolina A de acordo com as regulamentações da ANP. A utilização de apenas uma metodologia representará aumento da disponibilidade e produtividade dos técnicos químicos do laboratório e reduzirá os custos envolvidos com o equipamento hibernado, como suprimento de gases, aquisição de materiais consumíveis, utilização de energia elétrica e realização de manutenções preventivas e corretivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RANP nº 40 - 2013. Janeiro de 2013. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/outubro&item=ramp-40-2013>> Acesso em: 19/03/2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RANP nº 7 - 2016. Fevereiro de 2016. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/fevereiro&item=ramp-7--2016>> Acesso em: 22/02/2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RANP nº 648 - 2017. Junho de 2017. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/junho&item=ramp-684-2017>> Acesso em: 13/08/2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Petróleo. Janeiro de 2020a. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2020/janeiro&item=ramp-807-2020>> Acesso em: 11/12/2020.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Petróleo. Junho de 2020b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivado/petroleo>> Acesso em: 22/02/2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Gasolina. Setembro de 2020c. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>>. Acesso em: 15/10/2020.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Annual Book of ASTM Standards: section 5 – Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. Pennsylvania: ASTM, 2011.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6729: Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuel by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography**, ASTM International, 2014.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3606: Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Spark Ignition Fuels by Gas Chromatography**, ASTM International, 2017.

ATHAYDE, G.P.B. Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=11501@1>>. Acesso em: 17/10/2019.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Benzene Toxicity, Revision. Case Studies in Environmental Medicine, Atlanta, 2000. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/hec/csem/benzene/docs/benzene.pdf>>. Acesso em: 22/02/2019.

BONFIM, RR; ALVES, M.I.R.; FILHO, N.R.A. Fast-HRGC method for quantitative determination of benzene in gasoline, Fuel, vol. 99, issue 1, pg 165-169, Set 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112003092>>. Acesso em: 23/06/2020.

BOSCH, Robert. Manual de tecnologia automotiva. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Risco Químico. Brasília, 2006. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/risco_saude_trabalhadores_expostos_benzeno.pdf>. Acesso em: 22/02/2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Benzeno no Brasil - 2019. Disponível em: <<https://antigo.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/benzeno/benzeno-no-brasil>>. Acesso em: 18/07/2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. PROCONVE – Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - 2020. Disponível em: <<https://antigo.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/benzeno/benzeno-no-brasil>>. Acesso em: 18/07/2019.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M.A.S.; de SOUSA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente.** Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CANUTO, J. R. **A utilização do petróleo através dos tempos.** São Paulo: Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 2002.

CORREA, Maria Juliana Moura; SANTANA, Vilma Sousa. **Exposição ocupacional ao benzeno no Brasil: estimativas baseadas em uma matriz de exposição ocupacional.** Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro , v. 32, n. 12, e00129415, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-311X2016001205004&script=sci_abstract&tln_g=pt>. Acesso em: 22/02/2020.

COSTA, M de. F.C. **Estudo da aplicabilidade do ácido *trans,trans*-mucônico urinário como indicador biológico de exposição ao benzeno.** Tese de doutorado, Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <https://teses.icict.fiocruz.br/pdf/costamfdb.pdf>. Acesso em 19/07/2019.

GALLIGANI, M; GARRIGUES, S.; de la GUARDIA, M. **Direct determination of benzene in gasoline by flow-injection Fourier transform infrared spectrometry.** Analytica Chimica Acta, vol. 274, issue 2, pag. 267-274, Mar 1993. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/000326709380475Z>>. Acesso em: 23/06/2020.

GOODMAN, L.S.; GILMAN, A.G. **As bases farmacológicas da terapêutica.** 9. ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill Interamericana, 1996.

HANKE, J.; DUTKIEWICZ, T.; PIOTROWSKI, J. **The absorption of benzene through human skin.** *International Journal of Occupational and Environmental Health*, Philadelphia, v. 6, n.2, p. 104-111, Apr./Jun. 2000.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** 5º Ed. Rio de janeiro: LTC. 2001.

INCA - Instituto Nacional de Câncer. Causas e Prevenções - Benzeno, 2018. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/solventes/benzeno>>. Acesso em: 22/02/2020.

IARC. *INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - Chemicals and Industrial Process Associated with Cancer in Humans, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, v.1 a 20, Lyon, France, 1979. Disponível em: <<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-Supplements/Chemicals-And-Industrial-Processes-Associated-With-Cancer-In-Humans-IARC-Monographs-Volumes-1-To-20--1979>>. Acesso em: 21 de Outubro de 2019.

IARC. *INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - BENZENE, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, v.120, Lyon, France, 2018. Disponível em: <<http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Benzene-2018>>. Acesso em: 21 de Outubro de 2019.

KAISER, C.R.; BORGERS, J.L.; SANTOS, A.R.; AZEVEDO, D.A.; D'ÁVILA, L.A. *Quality control of gasoline by ¹H NMR: Aromatics, olefins, paraffins, and oxygenated and benzene contents*, Fuel, vol. 89, issue 1, pg 99-104, Jan 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109002932>>. Acesso em: 23/06/2020.

LAPPONI, J.C. **Estatística usando excel**. Rio de Janeiro. Elsevier, 2005, 8^a reimpressão.

LOOMIS, D.; GUYTON, K.Z.; GROSSE, Y.; EL GHISSASSI, F.; BOUVARD, V.; BENBRAHIM-TALLA, L.; GUHA, N.; VILAHUR, N.; MATTOCK, H.; STRAIF, K. & on behalf of the International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group 2017, *Carcinogenicity of benzene*, *The Lancet Oncology*, vol. 18, no. 12, pp. 1574-1575, Dez 2017. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(17\)30832-X](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(17)30832-X)>. Acesso em: 21/10/2019.

LOPES, V.R.N.; MORENO, R.M.; SANTOS, N.M.; CRUZ, T.M.A.; MARTINS, I.P.; **Evolução das Especificações da Gasolina Automotiva no Brasil a partir de 2002**: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, III, 2018,

Salvador, Anais III CONEPETRO, Salvador: V. 1, 2018, ISSN 2446-8339. Disponível em: http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/TRABALHO_EV104_MD4_S_A119_ID295_10072018180549.pdf. Acesso em: 21/02/2019

LOPEZ-ANREUS, E.; GARRIGUES, S.; de la GUARDIA, M. *Vapour generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of benzene, toluene and methyl tert.-butyl ether in gasolines*. Analytica Chimica Acta, vol. 333, issus 1-2, pag. 157-165, Out 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0003267096002723>. Acesso em: 23/06/2020.

MILLER, J.N; MILLER, J.C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Sexta edição. Harlow, Reino Unido. Pearson Education Limited, 2010.

MIRANDA, N.T.; SEQUINEL, R.; HATANAKA, R.; DE OLIVEIRA, J.E.; FLUMIGNAN, D. *Ultrafast gas chromatography method with direct injection for the quantitative determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in commercial gasoline*, Journal of Separation Science, vol 40, issue 7, pg 1508-1515, Fev 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/313460716_Ultrafast_gas_chromatography_method_with_direct_injection_for_the_quantitative_determination_of_benzene_toluene_ethylbenzene_and_xylenes_in_commercial_gasoline/citation/download>. Acesso em: 23/06/2020.

PAVLOVA, A.; IVANOVA, R. *GC Methods for quantitative determination of benzene in gasoline*, Acta Chromatographica, vol. 13, January 2003. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/267834957>>. Acesso em: 23/06/2020.

PAVÓN, J. L. P.; SÁNCHEZ, M. del N.; LAESPADA, M. E. F.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. *Determination of benzene in gasoline using direct injection-mass spectrometry*, Analytica Chimica Acta, vol. 576, issue 2, pag. 156-162, Ago 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267006012359>>. Acesso em: 05/05/2020.

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A. 10 respostas para suas dúvidas sobre o preço da gasolina, 2020. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos-de-venda-ao-consumidor/gasolina>>. Acesso em: 15/11/2019.

SANTOS, M.A.; TÁVORA, B.E.; KOIDE, S.; CALDAS, E.D. *Human risk assessment of benzene after a gasoline station fuel leak.* Rev. Saúde Pública, São Paulo , v. 47, n. 2, p. 335-344, Apr. 2013 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102013000200335&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21/10/2019.

SILVA, F.L.N.; SANTOS, J.R.; NETO, J.M.M.; SILVA, R.L.G.N.P. **Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí.** Quím. Nova, São Paulo , v. 32, n. 1, p. 56-60, 2009 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 23/06/2020.

SKAMVETSAKIS, A.; SANTI, R.; da ROCHA, L.H.P.; BRETTAS, F.Z.; FAGUNDES, P.S.; CORREA, M.J.M. **Exposição ao benzeno em postos de combustíveis: estratégia de ações integradas de Vigilância em Saúde do Trabalhador na região dos Vales/RS.** Rev. bras. saúde ocup., São Paulo , v. 42, supl. 1, e12s, 2017 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0303-76572017001000504&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21/10/2019.

SINGH, A.P.; MUKHERJI, S.; TEWARI, A.K.; KALSI, W.R.; SARPAL, A.S. *Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques,* Fuel, vol. 82, issue 1, pg 23-33, January 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102001576#aep-bibliography-id44>>. Acesso em: 21/10/2019.

SKOOG, D.A.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica – 9^a edição.** São Paulo: Cengage Learning, jun 2014.

STRAY, H. *Rapid high-performance liquid chromatographic method for the analysis of benzene in gasoline,* Journal of Chromatography A, vol. 248, issue 1, pg 155-159, Out 1982. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-chromatography-a/vol/248/issue/1>>. Acesso em: 21/10/2019.

OSHA - Occupational Safety and Health Administration. United States Department of Labor. **Benzene - Occupational Safety and Health Standards.** EUA, 2017. Disponível em:

[>](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_id=10045&p_table=standards). Acesso em: 02/02/2020.

EUA - U.S. Department of Health and Human Services - **Toxicological Profile for Benzene**, Agosto, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/benzene_toxicological_profile_tp3_3v.pdf>. Acesso em: 02/02/2020.

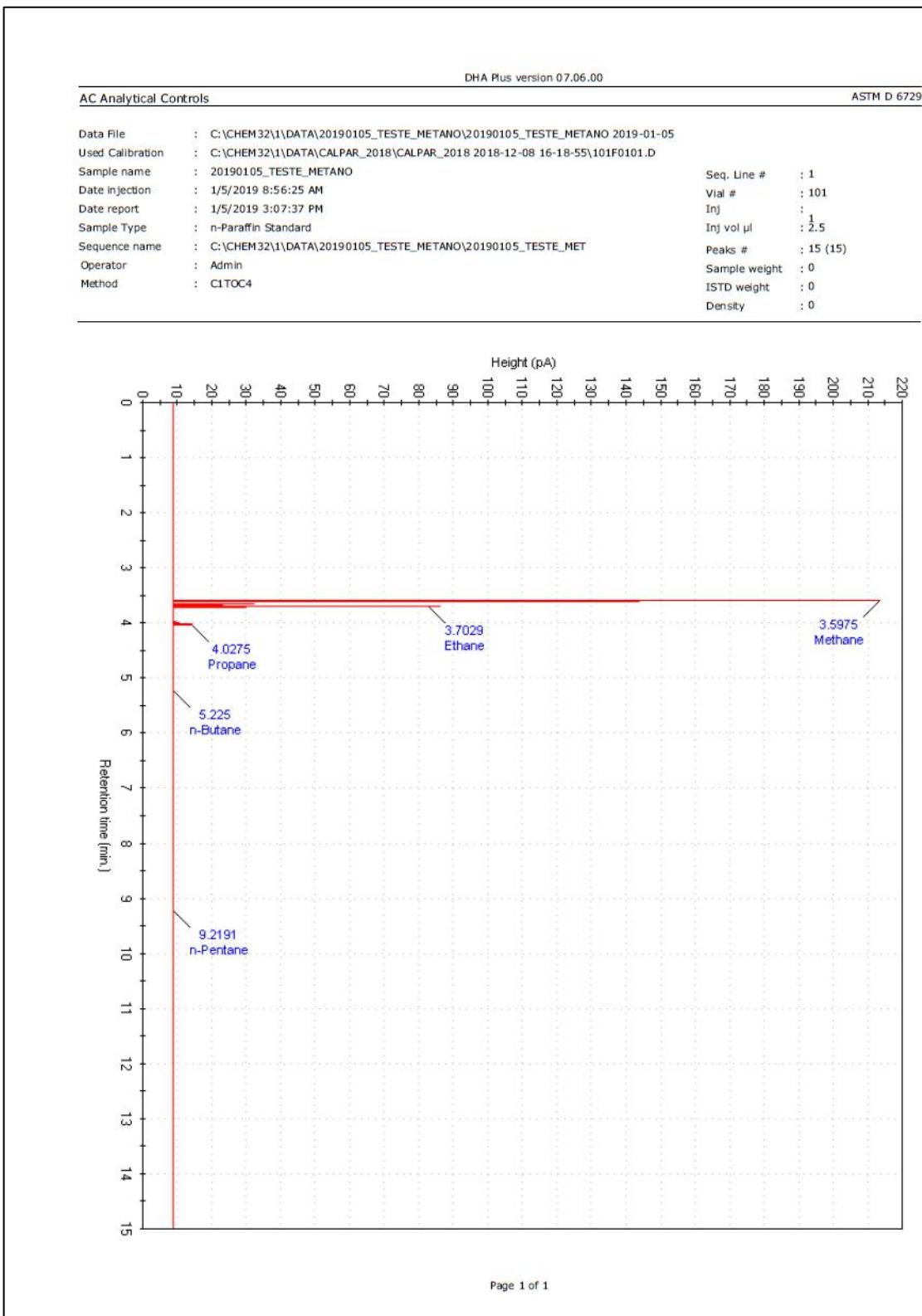
VIM: VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA. Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1^a edição luso-brasileira. INMETRO: Duque de Caxias, 2012.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for benzene**, Atlanta, 2007. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.pdf>>. Acesso em: 22/02/2019.

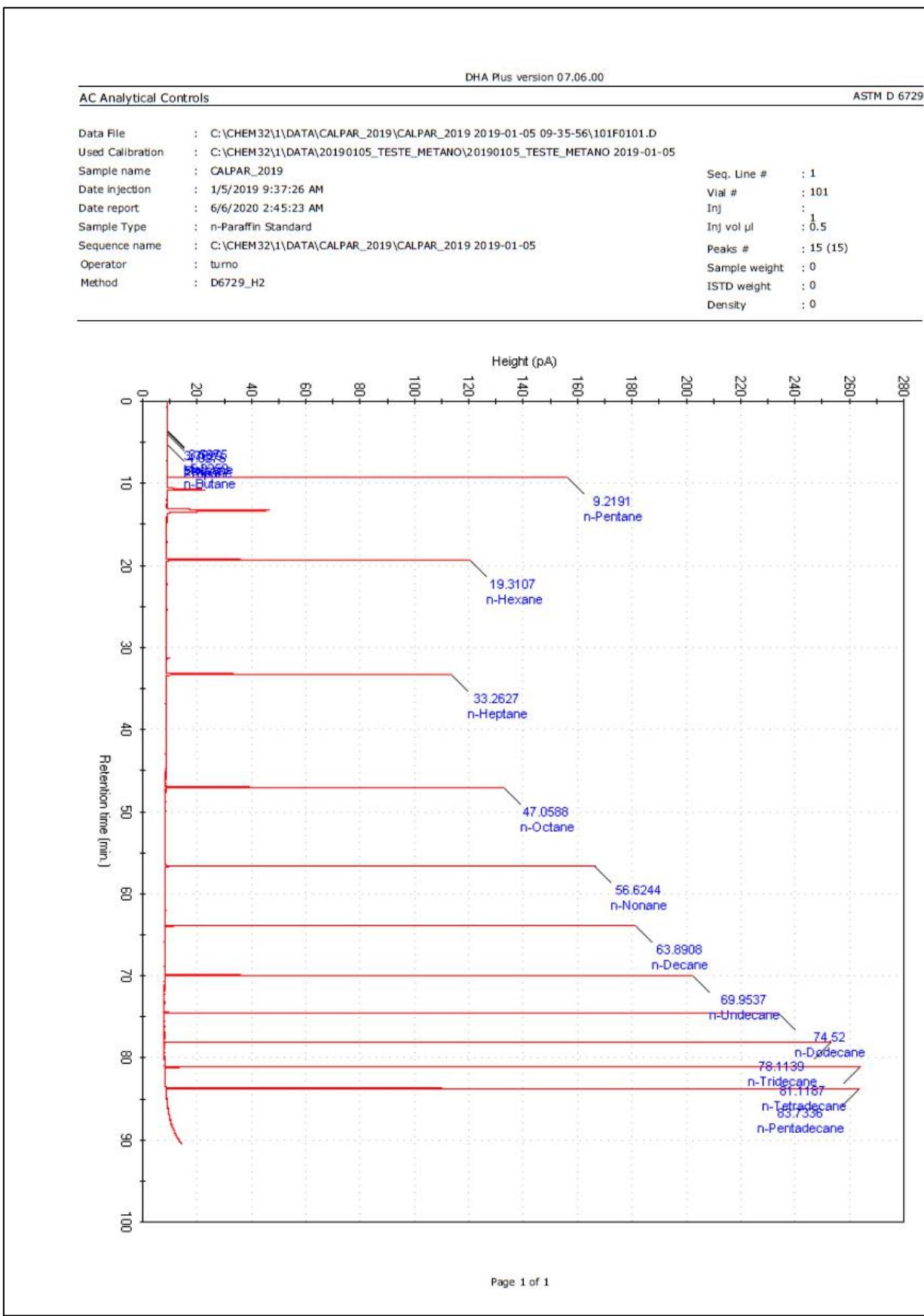
WIEDEMANN, Larissa S. M.; D'AVILA, Luiz A.; AZEVEDO, Débora de A.. **Brazilian gasoline quality: study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography**. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo , v. 16, n. 2, p. 139-146, Apr. 2005 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532005000200003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21/10/2019.

ZOCOLLITO, L.; CARTONI, G.P.; RIZZO, A.P.; RONCHETTI, M. **HPLC determination of the aromatic fraction of gasoline**, *Cromatographia*, vol. 23, pg 825-828, Novembro 1987. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02311407>>. Acesso em: 02/02/2020.

APÊNDICE A – Cromatograma da mistura gasosa da metodologia ASTM D6729, composta por metano, etano, propano e butano e seus respectivos tempos de retenção.



APÊNDICE B – Cromatograma da mistura de n-alcanos da metodologia ASTM D6729, composta pelos hidrocarbonetos parafínicos C5 a C15.



APÊNDICE C – Tempos de retenção dos componentes da mistura de n-alcanos da metodologia ASTM D6729, composta pelos hidrocarbonetos parafínicos C5 a C15.

DHA Plus version 07.06.00		
AC Analytical Controls		ASTM D 6729
Data File	:	C:\CHEM32\1\DATA\CALPAR_2019\CALPAR_2019 2019-01-05 09-35-56\101F0101.D
Used Calibration	:	C:\CHEM32\1\DATA\20190105_TESTE_METANO\20190105_TESTE_METANO 2019-01-05 08-54-43\101F0101
Sample name	:	CALPAR_2019
Date injection	:	1/5/2019 9:37:26 AM
Date report	:	6/6/2020 2:44:54 AM
Sample Type	:	n-Paraffin Standard
Sequence name	:	C:\CHEM32\1\DATA\CALPAR_2019\CALPAR_2019 2019-01-
Operator	:	turno
Method	:	D6729_H2
Calibration analysis results		
Name	Retention Index	Retention Time
Methane	100.0	<u>3.5975</u>
Ethane	200.0	<u>3.7029</u>
Propane	300.0	<u>4.0275</u>
n-Butane	400.0	<u>5.2259</u>
n-Pentane	500.0	9.2191
n-Hexane	600.0	19.3107
n-Heptane	700.0	33.2627
n-Octane	800.0	47.0588
n-Nonane	900.0	56.6244
n-Decane	1000.0	63.8908
n-Undecane	1100.0	69.9537
n-Dodecane	1200.0	74.5200
n-Tridecane	1300.0	78.1139
n-Tetradecane	1400.0	81.1187
n-Pentadecane	1500.0	83.7336

ANEXO A – Cópia do certificado de análise do padrão mix-512, fornecido pelo fabricante AC Analytical Controls

AC Gravimetric Standard	
Sample no: 50.16.512	Date prepared: June 2015
Lot no: 016	Date expired: June 2020
COMPONENT NAME	Mass%
Cyclopentane	1.10
n-Pentane	1.10
Cyclohexane	2.05
2,3-Dimethylbutane	2.05
n-Hexane	2.05
1-Hexene	1.45
Methylcyclohexane	4.15
4-Methyl-1-hexene	1.60
n-Heptane	3.50
1,2-Dimethylcyclohexane	5.00
2,2,4-trimethylpentane	5.00
n-Octane	5.00
1,2,4-Trimethylcyclohexane	4.15
n-Nonane	4.50
COMPONENT NAME	Mass%
n-Decane	4.25
n-Undecane	3.55
n-Dodecane	3.30
Benzene	2.20
Toluene	2.20
Trans-Decaline	4.25
n-Tetradecane	4.50
Ethylbenzene	4.50
o-Xylene	4.15
n-Propylbenzene	5.00
1,2,4-Trimethylbenzene	4.50
1,2,3-Trimethylbenzene	5.00
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	4.95
Pentamethylbenzene	4.95

The sample is produced according to certified ISO 9001:2008 procedures
Balance serial no. 1128053403


Y. Aydin
Manager Qualification Department

PAC
www.pacip.com

ANALYTICAL CONTROLS
by PAC®

USA • FRANCE • GERMANY • NETHERLANDS • UAE • RUSSIA • CHINA • SINGAPORE • SOUTH KOREA • THAILAND • INDIA

ANEXO B – Documento auxiliar do certificado de análise do padrão quantitativo Mix-512, fornecido pelo fabricante AC Analytical Controls

**50.16.512 Gravimetric Standard
DHA D6729**



2.3 Concentration table

#	Component	Category	Mass%	BP °C	BP °F
1	n-Pentane	C5nP	1.10	36.1	97.0
2	Cyclopentane	C5N	1.10	49.2	120.6
3	2,3-Dimethylbutane	C6iP	2.05	58.0	136.4
4	1-Hexene	C6nOP	1.45	63.3	145.9
5	n-Hexane	C6nP	2.05	69.0	156.2
6	Benzene	C6A	2.20	80.1	176.2
7	Cyclohexane	C6N	2.05	80.7	177.3
8	4-Methyl-1-Hexene	C7iOP	1.60	87.1	188.8
9	2,2,4-Trimethylpentane	C8iP	5.00	99.2	210.6
10	n-Heptane	C7nP	3.50	98.4	209.1
11	Methylcyclohexane	C7N	4.15	101.0	213.8
12	Toluene	C7A	2.20	111.0	231.8
13	1t,2-Dimethylcyclohexane	C8N	impurity of 15	123.0	253.4
14	n-Octane	C8nP	5.00	126.0	258.8
15	1c,2-Dimethylcyclohexane	C8N	5.00*		
16	Ethylbenzene	C8A	4.50	136.0	276.8
17	1c,2t,4t-Trimethylcyclohexane	C9N	4.15*	138.0	280.4
18	1c,2t,3c-Trimethylcyclohexane	C9N	impurity of 17		
19	1c,2t,4c-Trimethylcyclohexane	C9N	impurity of 17		
20	o-Xylene	C8A	4.15	144.0	219.2
21	1,1,2-Trimethylcyclohexane	C9N	impurity of 17		
22	n-Nonane	C9nP	4.50	151.0	303.8
23	n-Propylbenzene	C9A	5.00	159.0	318.2
24	1,2,4-Trimethylbenzene	C9A	4.50	169.0	336.2
25	n-Decane	C10nP	4.25	174.0	345.2
26	1,2,3-Trimethylbenzene	C9A	5.00*	176.0	348.8
27	2,3-Dihydroindene	C9A	impurity of 26		
28	t-Decahydronaphthalene	N	4.25	187.0	368.6
29	n-Undecane	C11nP	3.55	196.0	384.8
30	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	C10A	4.95	197.0	386.6
31	n-Dodecane	C12nP	3.30	216.0	420.8
32	Pentamethylbenzene (incl impurities at 122.3 and 123 minutes)	C11A	4.95	232.0	449.6
33	n-Tetradecane (incl impurity at 130 minutes)	C14nP	4.50	254.0	489.2

* Adding the impurities to the main component gives the total mass% of the component.

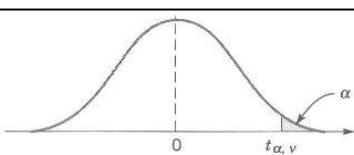
NOTE - Max acceptable deviation of analysis results is 0.3 mass% absolute per component.

ANEXO C – Tabela com valores críticos para o teste de Grubbs (ABNT, 2002)

p	Um valor		Dois valores		p	Um valor		Dois valores	
	1%	5%	1%	5%		1%	5%	1%	5%
-	-	-	-	-	22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
3	1,155	1,155	-	-	23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002	24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090	25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349	26	3,157	2,841	0,4510	0,5245
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708	27	3,178	2,859	0,4638	0,5360
8	2,274	2,126	0,0563	0,1101	28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492	29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864	30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213	31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537	32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836	33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112	34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
15	2,806	2,549	0,2530	0,3367	35	3,316	2,979	0,5469	0,6101
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603	36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822	37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
18	2,932	2,651	0,3200	0,4025	38	3,356	3,014	0,5714	0,6316
19	2,968								

(Fonte: ISO 5725 – Parte 2 – 2002; disponível em <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=394592#>. Acessado em 27/11/2020)

ANEXO D – Tabela com os valores críticos para o teste t de Student (Montgomery D.C e Runger G.C - 2003)



Pontos Percentuais $t_{\alpha, v}$ da Distribuição t

$v \backslash \alpha$	0,40	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	318,31	636,62
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	23,326	31,598
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,213	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,696	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

v = graus de liberdade

Fonte: Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros – Montgomery D.C e Runger G.C. - 2003