

Monitoreo de los niveles de benceno, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados en combustibles fósiles importados en Paraguay

Monitoring levels of benzene, aromatic hydrocarbons and oxygenated compounds in imported fossil fuels in Paraguay

Sergio Rodríguez^{1*}, Lourdes Areco¹, Lourdes Duarte¹, Carmen Martínez¹

1 Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología – INTN, Avda. Artigas 3973 y Gral. Roa, Asunción – Paraguay.

* Autor para correspondencia - sergiorb@gmail.com

Recibido: 21/02/2018

Aceptado: 23/03/2018

Resumen: El trabajo fue realizado en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología – INTN, en el marco del proyecto 14-INV- 193, financiado por el CONACYT y el INTN. Este proyecto tuvo como objetivos monitorear los niveles de benceno, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados (éteres y alcoholes) en muestras de gasolinas importadas en el país, mediante técnicas normalizadas por la ASTM y establecidas como métodos de referencia por el Ministerio de Industria y Comercio. El periodo de estudio abarca desde febrero de 2016 a julio de 2017. Los resultados obtenidos en promedio, se encontraron dentro de los límites establecidos en la legislación vigente, aunque se observaron casos puntuales donde excedieron los límites permitidos. Estos datos son importantes para tener un diagnóstico de la situación en cuanto a niveles de compuestos nocivos para el medioambiente y la salud humana, así como para la toma de decisiones de entes reguladores.

Palabras clave: benceno, hidrocarburos aromáticos, MTBE, compuestos oxigenados gasolina.

Abstract: This work was carried out in the Fuels and Lubricants Laboratory of the National Institute of Technology, Standardization and Metrology - INTN, in the framework of project 14-INV-193, financial supported by CONACYT and INTN. The objectives of this project was to monitor the levels of benzene, aromatic hydrocarbons and oxygenated compounds (ethers and alcohols) in samples of gasoline imported into the country, using techniques standardized by the ASTM and established as reference methods by the Ministry of Industry and Commerce. The study period covers from February 2016 to July 2017. The results obtained, on average, were within the limits established in the current legislation, although occasional cases were observed in which they exceeded the permitted limits. These data are important to have a diagnosis of the situation in terms of levels of harmful compounds for the environment or human health, as well as for the decision making of regulatory bodies.

Key words: benzene, aromatic hidrocarbons, MTBE, oxygenated compounds, gasoline.

1.- Introducción

La gasolina es uno de los combustibles derivados del petróleo más ligeros y ampliamente utilizados en los vehículos con motor de encendido por chispa. Estos combustibles son mezclas complejas de un gran número de moléculas, en su mayoría alcanos, aromáticos naftenos y olefinas, tienen propiedades fisicoquímicas que varían ampliamente según la composición ya que pueden contener o no compuestos oxigenados [1]. Estas mezclas son aditivadas para mejorar su calidad y alcanzar las especificaciones técnicas de los fabricantes de motores [2].

El parámetro de calidad más importante para clasificar las gasolinas es su capacidad antidetonante o comúnmente conocido como octanaje, expresado por el número de octanos y determinado por el índice RON (Research octane number), indica la resistencia de un combustible a la autoignición en condiciones específicas de operación del motor [3], [4]. Pueden clasificarse según el octanaje en gasolinas del tipo RON 85, RON 91, RON 97, etc. o nafta virgen (o de primera destilación) de bajo octanaje [5].

El control de la calidad de los combustibles ha ganado interés en muchos países, debido al daño potencial del combustible de baja calidad para los motores, el medio ambiente y la economía [6]. El control de ciertos componentes es importante porque además de tener impacto en el medio ambiente, también tiene efectos en la salud de las personas; según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer – IARC (2014) [7], los gases de escapes de los motores y la gasolina en sí, han sido clasificados como posibles agentes carcinogénicos para los humanos.

Entre los componentes de la gasolina, el benceno es un carcinógeno conocido para los humanos, se encuentra clasificado en el grupo 1 (carcinogénico para humanos), el etilbenceno está clasificado en el grupo 2B (probable carcinogénico para humanos), mientras que el tolueno, los xilenos y el MTBE están en el grupo 3 (no clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos) (IRAC, 2014)[7].

La exigencia en la disminución de la concentración máxima tolerada de algunos hidrocarburos aromáticos y olefínicos, como el benceno aparece con prominencia debido a razones ambientales [8]. El benceno está presente en la gasolina a niveles porcentuales y puede afectar a la calidad del aire de las ciudades, debido a la naturaleza carcinógena de este compuesto, algunos países han creado leyes para reducir y regular los niveles de benceno en la gasolina [9].

Paraguay, es un país que no realiza extracción y refinamiento de petróleo, por lo que debe importar el 100% del combustible fósil que se utiliza tanto para el consumo urbano, como para el sector productivo. La legislación vigente en Paraguay, que regula los parámetros de calidad del combustible importado, se da a través del Decreto MIC N° 4562/2015 [10], que establece 1,5% (v/v) como límite máximo permitido de benceno, entre 10 y 35% (v/v) para hidrocarburos aromáticos y hasta un 2% (v/v) para metil terc butil éter (MTBE) en gasolinas.

Los ensayos para la determinación de parámetros de calidad del combustible, se basan en normas de “American Society For Testing And Materials” (ASTM), las cuales son internacionalmente aceptadas y fueron adoptadas como normas de ensayo en la reglamentación paraguaya. La falta de algunos equipos que cumplan con dichas normas, representaba una dificultad técnica para la cuantificación de los compuestos estudiados. El presente trabajo es resultado del proyecto 14-INV-193, cofinanciado entre el CONACYT y el INTN; con lo cual fue posible la adquisición de equipos para realizar estos estudios en el laboratorio de Combustibles y Lubricantes del Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología – INTN, y de esta manera obtener datos certeros y aportar información estadística acerca de los niveles de estos compuestos en combustibles de importación; además de implementar dichos ensayos como servicio a la ciudadanía en general.

2.-Metodología

El trabajo se realizó en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología – INTN, dentro del marco del proyecto 14-INV-193, cofinanciado entre el CONACYT y el INTN.

2.1 Muestreo: El INTN toma muestras de todas las importaciones de combustibles y derivados del petróleo realizadas por los diferentes emblemas en todo el territorio nacional, facultado bajo el Decreto N° 10.911/00 [11] que reglamenta la “Refinación, Importación, Distribución y Comercialización de los Combustibles Derivados del Petróleo” por lo que el volumen de muestras tomado suficientemente representativo.

Las muestras analizadas corresponden a los cuatro tipos de gasolina (RON 97, RON 91, RON 85 y Nafta virgen) importados como materia prima antes de la mezcla final con etanol anhidro y los diferentes aditivos que los emblemas agregan al combustible para su distribución y comercialización.

2.2 Hidrocarburos aromáticos: El método de referencia para la determinación de hidrocarburos aromáticos en productos derivados del petróleo, es el método descrito en la norma de ensayo ASTM D1319 (método FIA – “Fluorescent Indicator Adsorption”) [12], que consiste en una corrida cromatográfica en columna con relleno de sílica activada como fase estacionaria y un indicador fluorescente. Las fracciones de hidrocarburos aromáticos, olefinas y saturados se determinan en porcentajes, que son proporcionales a los frentes de elución de las distintas fracciones.

El método ha sido verificado en el laboratorio de Combustibles y Lubricantes, utilizando un equipo de la marca Koehler, modelo K41596, con bomba de aire y reguladores de presión. Lámpara ultravioleta marca UVP de 365nm. La sílica utilizada para el desarrollo del método y posteriores ensayos fue Fisher Chemical, grado cromatográfico, tamaño de malla 100-200, indicador fluorescente para método FIA, marca Honewell; alcohol isopropílico de grado analítico de la marca Merck como solvente de elución.

2.3 Benceno: La técnica de análisis para la determinación de benceno se basó en el método ASTM D6277 [13], en la que una muestra de gasolina es introducida en una celda para muestras líquidas y un haz de luz infrarroja es irradiada a través de la muestra hacia un detector cuya respuesta es determinada y utilizada para la cuantificación del analito. El equipo cuenta con un software que selecciona la longitud de onda del espectro que correlaciona altamente con el benceno para su análisis, utilizando filtros selectivos de bandas. Realiza un análisis matemático multivariado y convierte la respuesta del detector en una concentración conocida de benceno, para lo cual, el equipo es previamente calibrado con un mínimo de 60 muestras de concentración conocida. Se utilizó un equipo de la marca Grabner modelo MiniScan IRXpert.

2.4 Compuestos oxigenados: La determinación del contenido de éteres y alcoholes se realizó mediante cromatografía gaseosa, en base al método ASTM D4815 [14]. Para la cuantificación de los compuestos oxigenados fue utilizado un estándar interno (1,2-dimetoxietano), el cual fue añadido a la muestra antes de la inyección en el equipo.

El equipo de cromatografía gaseosa de la marca Agilent, está equipado con dos columnas y una válvula para conmutar las columnas, de manera que la muestra atraviesa primeramente la columna polar, en la cual eluyen los componentes livianos para ser purgados y retiene los componentes más pesados y los oxigenados. Posteriormente a la elución de dichos compuestos y antes que el diisopropil éter (DIPE), la válvula conmuta las columnas para que los demás componentes continúen por una segunda columna apolar. Posteriormente a la elución los componentes de interés, la válvula vuelve a conmutar las columnas para que los componentes de alto peso molecular sean purgados.

2.5 Condiciones cromatográficas: columna micro empacada polar TCEP (1,2,3-tris-2-cianoetooxypropano) de 560 mm de longitud por 1,6 mm de diámetro externo, de acero inoxidable, relleno con 0,15g de TCPE 20% en Chromosorb® P AW con tamaño de partícula 80 a 100 de malla. Columna apolar, WCOT de sílica fundida de 30 m de largo por 0,53 mm de diámetro interno y 2,6 µm de espesor del film y metil siloxano reticulado como fase estacionaria. El detector utilizado fue el de ionización a la llama (FID) a 250 °C, el puerto inyector a 200 °C, el volumen de inyección 1 µL, temperatura de la válvula a 60 °C, gas carrier Helio y para preparación de curva de calibración, se utilizaron estándares de grado analítico (etanol, metanol, 2-propanol, t-butanol, MTBE, DIPE, ETBE y TAME), todos de la marca Sigma Aldrich.

3.- Resultados y Discusión

3.1 Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos

Los resultados de la determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos se muestran en la Figura 1. En todos los tipos de gasolina ensayados, se observan valores que en promedio general se encuentran dentro de los límites permitidos.

La gasolina del tipo RON 97, por su naturaleza contiene una mayor fracción de sus componentes como hidrocarburos aromáticos [3], por lo tanto, el límite permitido para este tipo de combustibles es 35% (v/v), el cual es sobrepasado en casos puntuales.

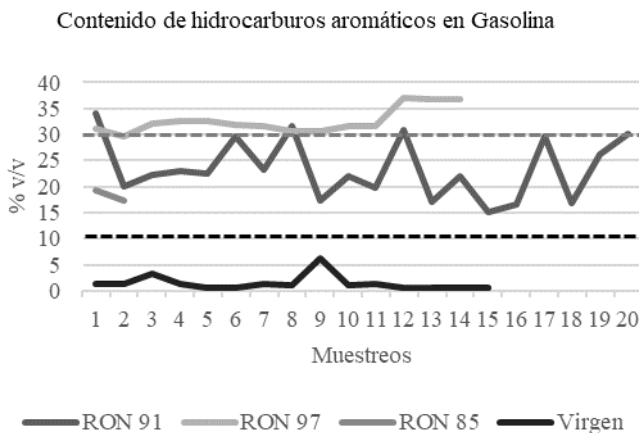


Figura 1. Fracción de hidrocarburos aromáticos en gasolinas del tipo RON 97, RON 91, RON 85 y Nafta virgen. Corresponde al período comprendido entre abril y agosto 2017.

El límite permitido varía según el tipo de combustible y se encuentra relacionado con la calidad del mismo [3], por lo que para las gasolinas del tipo RON 91 y RON 85, el límite es del 30% (v/v). Al igual que la RON 97, la gasolina tipo RON 91, en promedio presenta valores dentro de su límite establecido, sin embargo, también se observan algunos picos que sobrepasan el 30%.

Por otro lado, la gasolina del tipo RON 85, es un tipo de combustible que no es frecuentemente importado, por lo que solo se contaron con dos muestras, las cuales se encuentran dentro del límite.

La nafta virgen es un combustible de calidad inferior, utilizado como componente base en las mezclas con etanol anhidro, aditivos y otros tipos de gasolina de mayor calidad para obtener productos para su comercialización, por lo que la fracción permitida de hidrocarburos aromáticos para este tipo de combustibles es mucho más baja comparado con los otros tipos [15]. Los resultados de las muestras analizadas muestran que contienen cantidades muy bajas de compuestos aromáticos, inclusive mucho menor al límite de 10% establecido para este producto.

3.2 Determinación del contenido de benceno en gasolina

El contenido máximo permitido de benceno en las gasolinas de todos tipos, según la legislación vigente es de 1,5% (v/v) [10].

En las figuras 2, 3 y 4 se observa el comportamiento mensual promedio de los valores obtenidos en las mediciones durante el periodo febrero 2016 – julio 2017, para los tipos RON 85, RON 91 y Nafta virgen. Las barras indican el promedio de resultados en cada mes, mientras que las barras de error se basan en la desviación estándar de los valores obtenidos en cada mes.

Las gasolinas del tipo RON 85 (Fig. 2) y RON 91 (Fig. 3), presentan bajas desviaciones en los resultados y en general se encuentran por debajo del límite establecido; mientras que la nafta virgen (Fig. 4), presentó variaciones mucho mayores y en algunos meses se registraron resultados por encima del límite permitido.

Analizando todos los datos del mes de febrero de 2017 (Fig. 6), vemos que la alta dispersión en los datos, se debe a muestras que arrojaron valores muy por encima del límite establecido.

En la Tabla 1, se muestra la cantidad de muestras que arrojaron resultados fuera del rango permitido y los valores determinados en dichas muestras.

Tabla 1. Contenido de benceno en muestras que superaron el límite establecido.

Periodo	Número de muestras fuera de rango	Contenido de benceno detectado en las muestras % (v/v)
Junio – 2016	1	1,90
Julio – 2016	2	1,58 – 1,51
Noviembre – 2016	6	1,98 – 1,91 – 1,93 – 1,91 – 1,88 – 1,91
Febrero – 2017	4	3,57 – 3,50 – 2,77 – 2,85
Marzo – 2017	2	1,95 – 1,99 – 1,67 – 1,64
Mayo – 2017	3	1,55 – 1,55 – 1,52
Julio – 2017	2	1,58 – 1,55

Los valores son resultados promedios de dos mediciones consecutivas de cada muestra.

No es apreciable ninguna tendencia o comportamiento durante el año, para predecir las temporadas de mayor contenido de benceno en los productos, tampoco se verifican diferencias significativas en los promedios mensuales de los productos comparados entre ellos según análisis de la varianza (ANOVA, $p < 0,05$) entre los distintos meses estudiados en ese periodo.

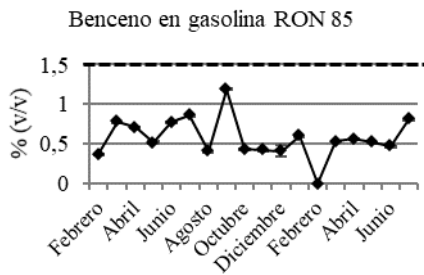


Figura 2. Niveles de benceno en gasolina RON 85. Corresponde al promedio del contenido de benceno en gasolina tipo RON 85 en el periodo comprendido entre febrero 2016 y julio 2017.

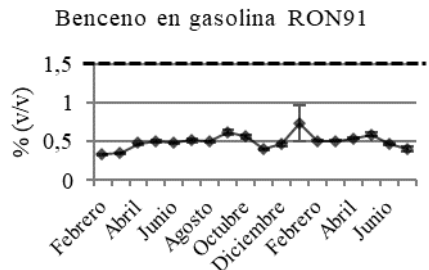


Figura 3. Niveles de benceno en gasolina RON 91. Corresponde al promedio del contenido de benceno en gasolina tipo RON 91 en el periodo comprendido entre febrero 2016 y julio 2017.

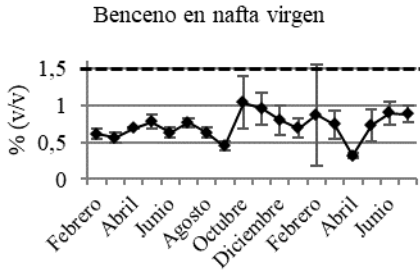


Figura 4. Niveles de benceno en nafta virgen. Corresponde al promedio del contenido de benceno en nafta virgen durante el periodo comprendido entre febrero 2016 y julio 2017.

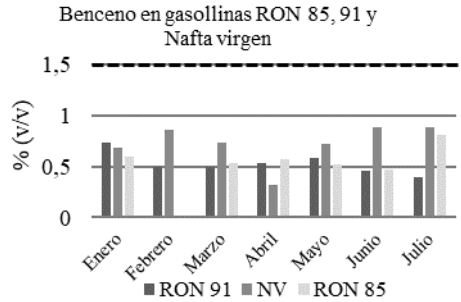


Figura 5. Comparación de los niveles de benceno en gasolina RON 91, RON 85 y Nafta virgen. Corresponde a los promedios del contenido de benceno en gasolina en los tres tipos de combustible analizados durante el primer semestre del 2017.

En la Figura 5, en donde se comparan los valores del contenido de benceno en el primer semestre del año 2017, se observa que la nafta virgen presenta valores más elevados de contenido de benceno, así como una mayor dispersión de resultados.

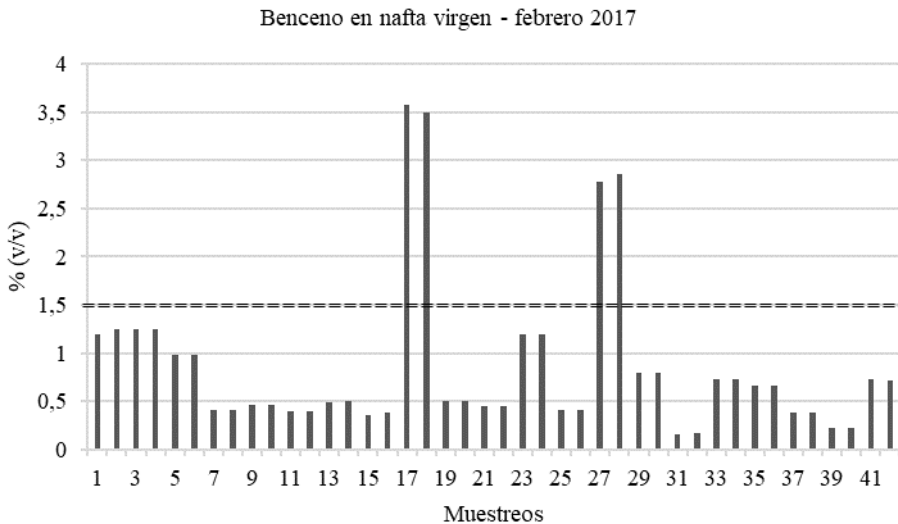


Figura 6. Niveles de benceno en nafta virgen. Corresponde a los resultados obtenidos de benceno en nafta virgen durante todo el mes de febrero 2017.

El promedio anual, determinado a partir de los meses agosto 2016 a julio 2017 es 0,52% (v/v) $\pm 0,004$ para la gasolina tipo RON 91, mientras que RON 85 presenta 0,53% (v/v) $\pm 0,0004$ y nafta virgen 0,74% (v/v) $\pm 0,031$.

3.3 Determinación de compuestos oxigenados

Fueron analizados los siguientes compuestos oxigenados: Éteres (Metil terc butil éter – MTBE, Di isopropil éter – DIPE, etil terc butil éter – ETBE y terc mil metil éter – TAME) y alcoholes (metanol, etanol, 2-propanol, t-butanol), de todos los cuales, en la reglamentación vigente, solo el MTBE tiene un límite máximo permitido, el cual es del 2 % (v/v), sin embargo, todos los valores obtenidos para los compuestos analizados arrojaron valores por debajo del límite de cuantificación del método 0,02 % (v/v), comprobándose de esta manera que los combustibles importados ingresan al país sin agregados de estos compuestos, lo cual es favorable, debido a que antes de su comercialización son mezclados con etanol producido a nivel local, para oxigenar el producto y de esta manera mejorar la calidad de los mismos.

No obstante, es importante acotar que según datos históricos del Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del INTN, en el periodo 2012 a 2014 el promedio de MTBE en gasolina de importación llegó a un 18 % (v/v).

Estudios recientes muestran que la polución del aire actualmente no solo se debe en gran medida a las emisiones vehiculares, sino que, además, existen una gama de productos de uso cotidiano como pesticidas, tintas, pinturas, adhesivos y productos de limpieza en general, que utilizan compuestos químicos volátiles y causan un gran impacto en la contaminación del aire [16].

En países como Estados Unidos, donde han tenido éxito en control de emisiones contaminantes del aire, la proporción en las fuentes de contaminación antropogénica ha cambiado. La fracción correspondiente al uso de combustibles derivados del petróleo ha disminuido y en contrapartida se ha incrementado la cantidad de compuestos químicos volátiles provenientes de productos que contienen compuestos volátiles como alcoholes, cetonas, terpenos, solventes como tolueno, xilenos, etc. [16].

4.- Conclusión

Los resultados obtenidos para los tres grupos de compuestos estudiados, en promedio se encuentran dentro del intervalo esperado, sin embargo, fueron detectadas algunas muestras con resultados por encima del límite establecido en cuanto al contenido de benceno e hidrocarburos aromáticos. El servicio que se generará mediante el proyecto servirá para que las instituciones reguladoras puedan intervenir en los casos de incumplimiento. Los resultados obtenidos pueden ser tenidos en cuenta para ajustar las especificaciones técnicas en las reglamentaciones.

Sobre todo, considerando que el impacto ambiental que genera el uso de combustibles fósiles en nuestro país, se ve cada vez más incrementado por el creciente parque automotor, por lo que se debe seguir endureciendo los controles con el fin de mitigar la contaminación del aire.

No se conocen registros verificados en nuestro país sobre los contenidos de los niveles de benceno, aromáticos y oxigenados en combustibles fósiles, por lo que el aporte de este trabajo es de suma importancia para la continuidad de otros estudios en combustibles importados y sobre todo en productos de comercialización, los cuales son los que finalmente utilizados y en los cuales no se realizan controles como los aquí mencionados. Se necesitan realizar estudios posteriores para evaluar la situación de la calidad del aire en nuestro país con respecto a las distintas fuentes de contaminación que existen actualmente.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología - CONACYT y al Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología – INTN, quienes han financiado completamente las actividades del proyecto.

Referencias Bibliográficas

- 1.- ASTM D4814-17, Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- 2.- European Fuel Oxygenates Association (EFOA). MTBE resource guide, Version no. 3 April 2005. Brussels, Belgium: EFOA. Available at <http://www.efoa.org/>. Accessed 21 December 2017
- 3.- Daly, S. R., Niemeyer, K. E., Cannella, W. J., & Hagen, C. L. Predicting fuel research octane number using Fourier-transform infrared absorption spectra of neat hydrocarbons. 2016, doi:10.1016/j.fuel.2016.06.097
- 4.- ASTM D2699-15, Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
- 5.- Decreto 10397. Por el cual se establece los niveles mínimos de calidad de los combustibles. Presidencia de la República del Paraguay, Asunción, Paraguay. 21 de mayo de 2007. 50p.
- 6.- Correia, R. M., Domingos, E., Cáo, V. M., Araujo, B. R., Sena, S., Pinheiro, L. U., & ... Romão, W. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control. Talanta. 2018, 17626-33, doi:10.1016/j.talanta.2017.07.094
- 7.- International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 105. Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. Lyon, France: 2014.
- 8.- Bonfim, R. R., Alves, M. I., & Antoniosi Filho, N. R. Fast-HRGC method for quantitative determination of benzene in gasoline. Fuel, 2012, 99, 165-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.027>
- 9.- Ródenas-Torralba, E., Ventura-Gayete, J., Morales-Rubio, A., Garrigues, S., de la Guardia, M. Multicommutation Fourier transform infrared determination of benzene in gasolina. 2004, doi:10.1016/j.aca.2004.02.047.

- 10.- Decreto 4562. Por el cual se establecen nuevas especificaciones técnicas de los combustibles derivados del petróleo para la importación y comercialización en el país. Ministerio de Industria y Comercio, Asunción, Paraguay. 11 de diciembre de 2015. 44p.
- 11.- Decreto 10911. Combustibles - Por el cual se reglamenta la refinación, importación, distribución y comercialización de los combustibles derivados del petróleo. Ministerio de Industria y Comercio, Asunción, Paraguay. 25 de octubre de 2000. 44p. 1.
- 12.- ASTM D1319-15, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
- 13.- ASTM D6277-07(2017), Standard Test Method for Determination of Benzene in Spark- Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- 14.- ASTM D4815-15b, Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
- 15.- Torres, J., Molina, D., Pinto, C., Rueda, F. Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímicas. CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro. 2002, Vol(2)3: 71-82.
- 16.- McDonald, B., de Gouw, J., Gilman, J., Jathar, S., Akherati, A., Cappa, C. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. Science. 2018. 359, 760-7