

GASOLINA - DETERMINAÇÃO DE BENZENO E TOLUENO POR CROMATOGRAFIA

Método de Ensaio

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não seguí-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatória): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de benzeno e tolueno em gasolinas de aviação e automotiva por cromatografia gasosa.

1.2 Aplica-se a amostras que contenham de 0,06 a 5%, em volume, de benzeno e de 0,5 a 20%, em volume, de tolueno.

Nota 1: As faixas de determinação podem ser alteradas, fazendo-se as modificações necessárias na construção da curva de calibração (ver item 7.2.1).

2 RESUMO

2.1 A amostra, adicionada de um padrão-interno, metil-etil-cetona (MEC), é injetada no cromatógrafo a gás equipado com duas colunas em série. A amostra passa primeiro por uma coluna recheada com uma fase apolar, que separa os componentes de acordo com os seus pontos de ebulição. Após a eluição do octano, o fluxo através da coluna apolar é revertido, descartando do sistema os componentes mais pesados que o octano.

2.2 O octano e os compostos mais leves passam, então por uma coluna recheada com uma fase altamente polar, que separa os compostos aromáticos dos não-aromáticos. Os componentes eluídos são detectados e registrados. As áreas correspondentes aos picos do benzeno, tolueno e MEC são medidas e os percentuais, em volume, do benzeno e tolueno são determinados, utilizando-se curvas de calibração previamente construídas que fornecem as concentrações dos mesmos, através da relação das áreas relativas aos picos do benzeno, tolueno e MEC.

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório.
Foi baseada na ASTM D-3606/87 - Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography.

Linha vertical na margem da página assinala trecho desta Norma alterado da anterior para a presente revisão. A alteração pode ser: modificação, inserção ou supressão do trecho.

Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

Palavras-chaves: benzeno - tolueno - gasolina - cromatografia

3 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

ACS - American Chemical Society Specifications COMMITTEE ON
ANALYTICAL REAGENTS

4 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

4.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos, consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação dos equipamentos.

4.2 O ANEXO A contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes utilizados pelo método.

5 APARELHAGEM E MATERIAIS

5.1 Cromatógrafo

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio ou de condutividade térmica, sistema de injeção para colunas empacotadas e válvula para reversão de fluxo.

5.2 Registrador

Registrador potenciométrico adequado para cromatógrafo a gás com faixa de operação entre 0 e 10 mV.

5.3 Integrador

Integrador eletrônico analógico digital, de grande faixa dinâmica de operação (0 a 1 volt), ou equipamento equivalente para obtenção das áreas dos picos.

5.4 Válvula seletora de colunas

Válvula com seis vias, que possa ser aquecida, no mínimo, até 150°C (Nota 2).

5.5 Seringa

Micro-seringa de 10 µL de capacidade.

5.6 Balões volumétricos de 100 mL e 25 mL (Nota 3).

5.7 Tubo para as colunas

Tubo de aço inoxidável com 0,8 m de comprimento e 0,32 cm (1/8") de diâmetro externo e outro com 4,6 m de comprimento e 0,32 cm (1/8") de diâmetro externo.

Nota 2: Podem, também, ser utilizadas válvulas de quatro e oito vias, porém, a de seis vias permite a configuração mais simples e eficiente.

Nota 3: Todo o material de vidro deve ser previamente limpo e seco.

6 REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes devem ser de grau p.a., equivalente à especificação ACS.

6.1 Nitrogênio (Nota 4).

6.2 Hidrogênio (Nota 4).

6.3 Ar sintético (Nota 4).

6.4 Recheios

6.4.1 Consistindo de 10%, em massa, de OV-101 sobre chromosorb W, 60 - 80 mesh (ANEXO B)

6.4.2 Consistindo de 30%, em massa, de 1, 2, 3-tris (2-cianoetoxi) propano sobre chromosorb P, 80 - 100 mesh (TCEP) (ANEXO C).

6.5 Metil-etil-cetona (MEC).

6.6 Benzeno.

6.7 Tolueno.

6.8 Isooctano.

6.9 n-Nonano.

Nota 4: Pode ser usado ar comprimido, hidrogênio e nitrogênio, desde que passem através de um filtro de linha, consistindo de 1/3 de sílica-gel e 2/3 de peneira molecular 5A (4-8 mesh).

7 PROCEDIMENTO

7.1 Montagem e ajuste da aparelhagem.

7.1.1 Preparar as colunas conforme descrito nos ANEXOS B e C.

7.1.2 Instalar as colunas no cromatógrafo de acordo com o esquema apresentado na Figura do ANEXO D.

7.1.3 Ajustar a vazão das colunas, procedendo da seguinte forma:

7.1.3.1 Colocar a válvula na posição de alinhamento das duas colunas (posição inicial, Figura 1 do ANEXO D); ajustar, através da válvula reguladora A, a vazão do gás de arraste em 30 mL/min., medindo-a na extremidade da coluna B, que vai para o detector.

7.1.3.2 Colocar a válvula na posição de reversão de fluxo (backflush) (Figura 2 do ANEXO D) e medir a vazão na extremidade da coluna B, que vai para o detector. Caso a vazão não esteja regulada em 30 mL/min., ajustá-la para este valor, através da válvula reguladora de vazão B (as vazões podem diferir, no máximo, de 1,0 mL/min).

7.1.3.3 Conectar a extremidade da coluna B ao detector.

7.1.4 Após ajustar a vazão das colunas, ajustar as seguintes temperaturas no cromatógrafo:

- temperatura do forno - 125°C;
- temperatura do injetor - 240°C;
- temperatura do detector - 260°C.

7.1.5 Determinar o tempo de reversão do fluxo (backflush) (Nota 5), conforme procedimento descrito a seguir:

7.1.5.1 Preparar uma mistura contendo 5 %, em volume, de isooctano em n-nonano.

7.1.5.2 Com o cromatógrafo nas condições previamente estabelecidas e a válvula de reversão na posição inicial, injetar 1 µL daquela mistura (item 7.1.5.1) e registrar o cromatograma, até eluir todo o pico do n-nonano.

7.1.5.3 Medir o tempo, em segundos, a partir da injeção até o ponto de retorno à linha-base entre os picos do isooctano e n-nonano. A metade do tempo, assim determinado, deve ser o tempo de reversão do fluxo (backflush).

7.1.5.4 Repetir a corrida acionando a válvula para reverter o fluxo no tempo predeterminado.

7.1.5.5 O cromatograma resultante deve apresentar o pico correspondente do isooctano com pouco ou nenhum n-nonano.

7.1.5.6 Caso seja necessário, fazer outras corridas adicionais, ajustando o tempo estabelecido para a reversão do fluxo até que se obtenha o cromatograma mencionado.

7.1.5.7 Este tempo deve ser o utilizado para reverter o fluxo durante as calibrações e as análises subseqüentes.

Nota 5: O tempo de reversão de fluxo, ou seja, tempo para acionar a válvula para reverter o fluxo da coluna A, varia de acordo com o sistema de colunas empregado e deve ser determinado experimentalmente.

7.2 Execução do ensaio

7.2.1 Levantar as curvas de calibração da seguinte maneira:

7.2.1.1 Preparar, em sete balões volumétricos de 100 mL, os padrões contendo de 0 a 5% em volume de benzeno e de 0 a 20% em volume de tolueno, conforme descrito na TABELA 1, e avolumar com isooctano.

TABELA 1 - Misturas-padrão

Padrão	Volume de benzeno, mL	Volume de tolueno, mL
1	0,06	0,50
2	0,12	1,00
3	0,33	2,50
4	0,67	5,00
5	1,25	10,00
6	2,5	15,00
7	5,0	20,00

7.2.1.2 Adicionar 1,0 mL de MEC em sete balões volumétricos de 25 mL e avolumar cada um com as respectivas misturas-padrão da TABELA 1.

7.2.1.3 Injetar 0,5 μ L de cada uma das misturas-padrão, em triplicata, acionando a válvula de reversão de fluxo no tempo previamente determinado.

7.2.1.4 Medir as áreas dos picos relativos ao benzeno, tolueno e MEC e calcular a relação benzeno/MEC e tolueno/MEC.

7.2.1.5 Traçar as curvas de calibração a partir das relações de áreas benzeno/MEC e tolueno/MEC, pelas suas respectivas percentagens em volume.

7.2.2 Análise da amostra

7.2.2.1 Pipetar 1,0 mL de MEC para um balão volumétrico de 25 mL, avolumar com a amostra e homogeneizar bem (Nota 6).