

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM AMOSTRAS DE PARAFINA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Jayna C. D. B. Santana¹, Luciene S. de Carvalho¹, Paulo R. B. Guimarães¹,
José R. R. Torres¹, Helena V. Jaeger¹, Júlio C. Assis¹, Cristiano H. O.
Fontes¹, Ana Cláudia G. Medeiros¹, Marcone L. Silva¹, Sérgio B. Neves¹,
Nilza M. Q. Santos², Magnus Pereira¹ e Regina F. Vianna¹

¹ Universidade Salvador – Unifacs, Departamento de Engenharia e Arquitetura.
Av. Cardeal da Silva, 132 – Federação, 40.220-141, Salvador-BA, Brasil,
luciene.carvalho@unifacs.br

² Petróleo Brasileiro S. A. – PETROBRAS, nilzaq@petrobras.com.br

Resumo – O presente trabalho propõe um novo procedimento para a determinação de teor de óleo em amostras de parafinas empregando a cromatografia em fase gasosa como técnica de quantificação. Atualmente a quantificação de óleo é feita utilizando-se o método gravimétrico. Entretanto, esse tipo de método demanda longo tempo de análise e está sujeito a erros oriundos da manipulação da vidraria devido às sucessivas pesagens. O método proposto apresenta resultados concordantes com os obtidos através do método gravimétrico e demanda um tempo de análise de 35 a 50 minutos por amostra. As amostras de parafinas, com diferentes percentuais de óleo, foram solubilizadas em ciclohexano e analisadas no cromatógrafo GC-17A Shimadzu, utilizando uma coluna cromatográfica WCOT ULTI-METAL CP SIL5CB de 25 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro interno com filme de 5% metilsilicone.

Palavras-Chave: teor de óleo; cromatografia gasosa; parafina, gravimetria.

Abstract – The present work proposes a new procedure for the determination of oil content in paraffin samples using gas phase chromatography. The traditional procedure used for determining oil content uses a gravimetric method. However, this method is time demanding and is subject to mistakes originating from sample manipulation due to successive weightings. The proposed method has been applied to paraffin samples, with different amounts of oil, obtained from an industrial unit. These were dissolved in ciclohexane and analyzed directly in a GC-17A Shimadzu chromatograph, using a 25 m WCOT ULTI-METAL CP SIL5CB chromatographic column with an internal diameter of 0.53 mm and a 5% methyl silicon film. The analysis time ranged from 35 to 50 minutes for each sample, and the results have a very good agreement with those obtained through the gravimetric method.

Keywords: oil content; gas chromatography; paraffin, gravimetric method.

1. Introdução

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas, segundo Pecsok et al. (1968). A Cromatografia é definida, segundo Lanças (1993), como um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel. A Cromatografia gasosa desenvolveu-se na década de 50 e a partir da década de 60 tornou-se consolidada como uma técnica analítica que permite a separação e identificação de diferentes espécies, entretanto, o emprego desta técnica requer o conhecimento e ajuste de uma série de parâmetros a fim de obter os resultados desejados. Atualmente a técnica cromatográfica também está sendo utilizada para elucidação da composição por teor de carbono em amostras mais complexas tais como óleos lubrificantes e parafinas, além da determinação do teor de óleo em parafina para a especificação da mesma que é comercializada no Brasil conforme Carvalho et al. (2002). O teor de óleo presente em uma parafina é um importante fator que influencia nas propriedades desta parafina produzindo efeitos na dureza, flexibilidade, resistência ao atrito, coeficiente de expansão e ponto de fusão, sendo que, a importância destes efeitos é dependente da utilização final da parafina.

O objetivo de uma refinaria é a separação do petróleo nos seus componentes principais, visando a alteração das suas concentrações e propriedades, a fim de atender interesses econômicos. O processo inicial da refinaria separa petróleo bruto em diferentes frações, tendo como base os diferentes pontos de ebulição. Enquanto que algumas das frações intermediárias mais leves são imediatamente combinadas para dar origem a produto acabado, as mais pesadas podem ser sujeitas a processos de craqueamento, com vista à obtenção de hidrocarbonetos de cadeia mais curta.

A determinação do teor de óleo na parafina permite avaliar a eficiência da desoleificação durante o processo de fabricação da mesma. Em uma unidade de desparafinação de óleos lubrificantes de uma refinaria no Brasil, a parafina apresenta o teor de óleo entre 8-20 %, por este motivo, testes são feitos para a diminuição desse teor de óleo nesta etapa do processo. A redução é feita através da otimização do sistema de filtração para a desparafinação do óleo, que é solubilizado no MIBK (metil isobutil cetona), obtendo assim um produto com um teor de óleo abaixo do máximo especificado. Segundo Araújo (1996), óleos básicos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) e aromáticos, com mais de 15 átomos de carbono por molécula que são obtidos a partir de petróleos selecionados, mediante processos de refino e segundo Campos et al. (1975) parafinas são misturas cristalinas sólidas constituídas de hidrocarbonetos de cadeia normal possuindo, predominantemente, 20 a 30 átomos de carbono.

Atualmente, o teor de óleo na parafina é determinado utilizando-se o método gravimétrico designado pela ASTM D-721 (1997), que consiste na dissolução da amostra em metil etil cetona a quente e, logo em seguida, promove-se o resfriamento da amostra a -32°C para precipitar a parafina e extrair o óleo. O óleo obtido é determinado gravimetricamente como resíduo, após a evaporação do solvente, metil etil cetona. Este método demanda um longo tempo de análise, em torno de 04 horas e meia para cada determinação em triplicata.

O presente trabalho propõe o uso de Cromatografia em fase gasosa para quantificar o teor de óleo nas amostras de parafinas. O objetivo é reduzir o tempo de análise, mantendo-se a precisão dos resultados obtidos através do método gravimétrico descrito pela norma.

2. Experimental

2.1. Preparo da Amostra

Para a realização dos testes cromatográficos foi necessário eliminar o solvente metil isobutil cetona (MIBK) das amostras de parafina compostas de 90% de solvente e 10% de parafina misturada com óleo. Para a separação do solvente promoveu-se a destilação da amostra utilizando-se um rotaevaporador com sucção através de bomba de vácuo, com aquecimento a 65°C durante 20 minutos. Após este procedimento, que reduziu, significativamente, os percentuais de MIBK, as amostras foram liquefeitas e pesadas em porções de 0,05 a 0,15 g que foram em seguida dissolvidas em 1,5 mL de ciclohexano e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

2.2. Instrumental

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo GC-17A Shimadzu de acordo com seguintes parâmetros:

- Programação de temperatura da coluna conforme mostra tabela 1;
- Temperatura do injetor: 270°C ;
- Temperatura do detector: 300°C ;
- Detector : detector de ionização de chama (FID);
- Injeção com split na razão de 20:1;
- Gás de arraste: hidrogênio;
- Fluxo da coluna: constante de 2,5 mL/min;
- Coluna cromatográfica: WCOT CP SIL 5CB de 25 m de comprimento e diâmetro interno 0,53 mm;
- Espessura do Filme: 0,50 μm .

Tabela 1. Programação de temperatura da coluna

Amostra DNM e DAO			Amostra DNL		
Temp (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C/min)	Temp (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C/min)
170	1	-	170	1	-
200	1	10	200	1	10
300	25	5	300	10	5

2.3. Reagentes e Materiais

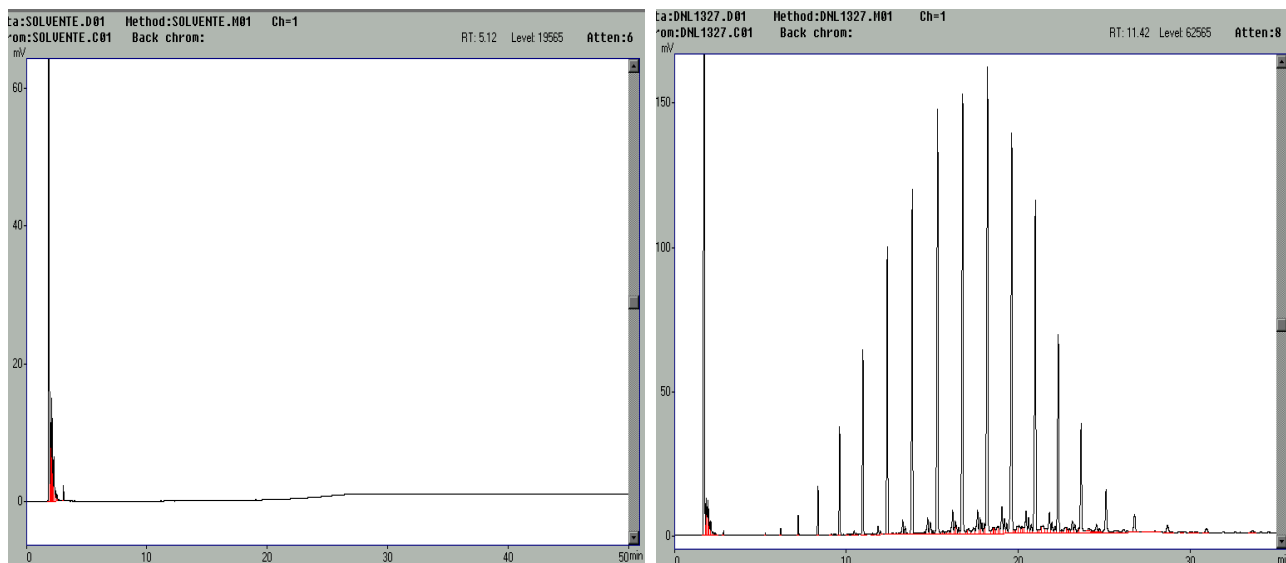
- -Ciclohexano;
- -Acetona;
- -Gás Hidrogênio 99,9% de pureza;
- -Gás Nitrogênio 99,9% de pureza;
- -Ar sintético;
- -Vial;
- -Seringa de 10 µL.

3. Resultados e Discussão

O emprego da cromatografia em fase gasosa requer o conhecimento e ajuste de uma série de parâmetros a fim de se obter os resultados desejados. Na etapa inicial do trabalho, foram realizados os ajustes dos parâmetros a partir da combinação de dados extraídos da literatura com dados obtidos experimentalmente.

As amostras de parafina cedidas pela Refinaria são obtidas a partir de diferentes pontos da destilação do petróleo portanto, apresentam composições diferentes no que se refere à presença de compostos leves, médios e pesados. Estas amostras recebem a nomenclatura de DNL que significa destilados neutros leves, DNM destilados neutros médios e DAO destilado de óleo residual rico em aromático. As diferenças de composição influenciam no processo de solubilização das amostras que serão analisadas, ou pelo procedimento gravimétrico ou cromatográfico.

A Figura 1 mostra os cromatogramas do solvente e das amostras de parafinas DNL, enquanto a Figura 2 mostra os cromatogramas das amostras de parafinas DNM e DAO. Observa-se a existência de picos definidos como de n-parafinas, que caracterizam a parafina sólida, intercalados com picos menores, definidos como dos componentes do óleo. Observa-se também, que os perfis dos três cromatogramas são diferentes, ou seja, apresentam composições químicas diferentes. A corrida cromatográfica para as amostras de DNL foi realizada em menos tempo devido a um maior percentual de compostos leves. Enquanto que para amostras de DNM e DAO o tempo de análise necessário para a eluição de todos os componentes foi maior devido à presença de compostos de maior massa molecular e de compostos aromáticos.



(a)

(b)

Figura 1. Cromatogramas do (a) solvente – ciclohexano; e do (b) DNL

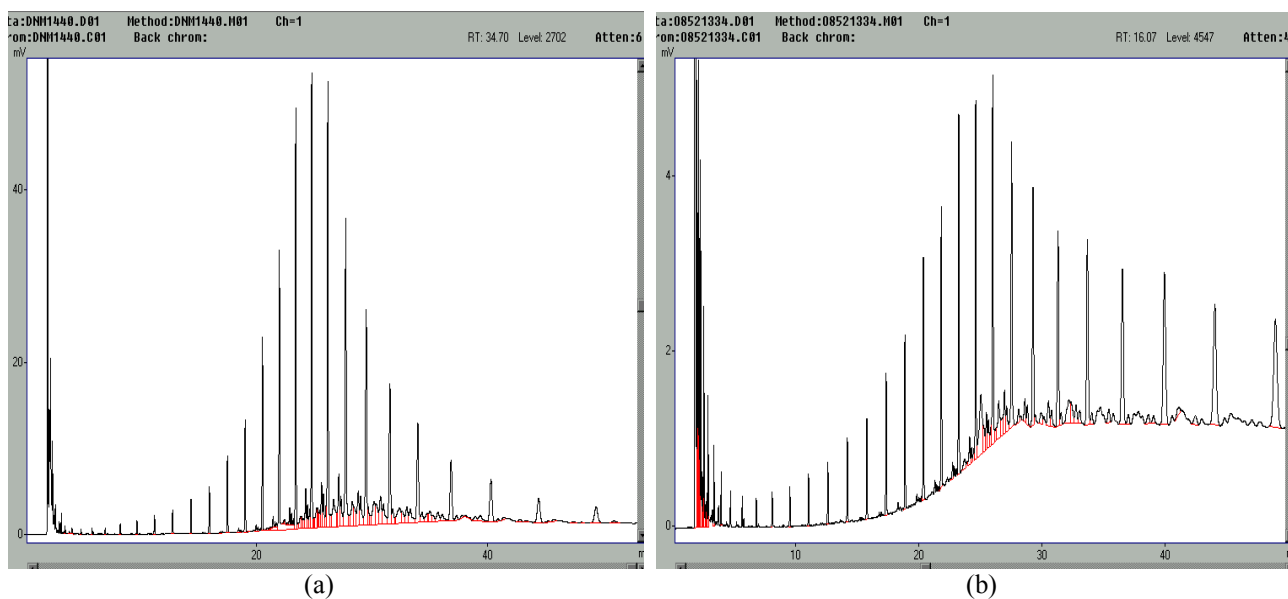


Figura 2. Cromatogramas do (a) DNM; e do (b) DAO

A quantificação do teor de óleo presente nas amostras de parafina foi obtida através da normalização por área dos picos apresentados no cromatograma e excluindo o pico do solvente. A área do pico permite determinar a concentração em percentual de cada componente separado na coluna. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 2.

Considerando-se que as amostras utilizadas são de parafinas oleosas, os picos de menores intensidades existentes entre as n-parafinas são os referentes aos componentes do óleo. É provável que dentre estes picos existam alguns poucos picos referentes a iso-parafinas, que são contados como óleo, mas este é um erro possivelmente aceito neste método, já que o método padrão ASTM 721, admite um erro de 10% na determinação pelo método gravimétrico. Este erro aceito no método padrão ASTM 721 deve estar considerando a extração de algumas isoparafinas na etapa de extração do óleo pelo metiletilcetona. Considerando-se que no método cromatográfico, na etapa de separação, não há interações entre os componentes e o gás de eluição, e que é um método mais barato e mais rápido que o método gravimétrico, é possível admitir-se um erro em torno de 10% devido à contagem de isoparafinas como óleo e, ainda assim tornar-se uma interessante alternativa para a indústria utilizar pois, o método pode ser automatizado, o que reduziria em grande parte as etapas referentes ao trabalho do analista além disso, teremos um resultado em tempo real para a avaliação das etapas e processos de separação óleo - parafina.

Tabela 2. Teores de óleo em amostras de parafinas

Amostras	Procedimento ASTM D-721 (%)	Determinação Cromatográfica (%)	Desvio (%)
DNL	9,58	9,71	1,37
DNL	12,12	12,39	2,23
DNM	13,28	13,44	1,21
DNM	23,55	23,01	2,29
DAO	12,59	12,84	1,99
DAO	17,23	17,47	1,39

Com a análise cromatográfica realizada nas condições referidas na Tabela 1, obteve-se boa separação dos picos eluídos, permitindo a quantificação do teor de óleo nas amostras. Os resultados cromatográficos obtidos foram comparados com os resultados gravimétricos e não apresentaram diferença significativa entre eles.

Apesar dos desvios na linha de base percebidos nos cromatogramas das figuras 2a e 2b, trabalhos preliminares foram feitos em um Cromatografo Varian CP 3800 que é equipado com um software que trabalha a linha de base minimizando os erros que são obtidos para este método quando há variação muito acentuada. No decorrer deste trabalho o mesmo equipamento não estava disponível e então estes resultados aqui apresentados foram obtidos utilizando-se um cromatografo Shimadzu 17 A que não possui um software que tem a função de minimizar o desvio da linha de base porém, foram obtidos ainda assim resultados satisfatórios. Próximas etapas deste trabalho serão retomadas no Cromatografo Varian CP 3800 para obtenção de cromatogramas mais reprodutíveis para o teor de óleo em parafinas.

4. Conclusão

O método discutido neste trabalho ainda está em desenvolvimento e baseia-se no fato de que a quantidade de não lineares na parafina é muito menor que no óleo lubrificante.

A teoria da cromatografia gasosa encontra-se consolidada, entretanto como a maioria das técnicas analíticas, sofre influência de vários fatores tais como natureza da amostras, condições operacionais, fenômenos de co-eluição entre outros, que podem dificultar a separação e conseqüentemente a quantificação dos componentes de interesse. O método proposto neste trabalho para determinação de teor de óleo em parafinas por cromatografia apresenta a vantagem de alta sensibilidade e precisão em relação ao método gravimétrico, além de significativa redução de tempo de análise. Os resultados obtidos por cromatografia foram concordantes com os resultados gravimétricos evidenciando a potencialidade da técnica de cromatografia gasosa para a determinação do teor de óleo em amostras de parafina.

Considerando-se que o método cromatográfico é um método mais barato e mais rápido que o método gravimétrico, o erro admitido em torno de 10% devido à contagem de isoparafinas como óleo, ainda assim permite ser uma interessante alternativa para a indústria utilizar devido a possibilidade de automatização, o que reduziria o trabalho do analista além disso, o resultado em tempo real para a avaliação das etapas e processos de separação óleo – parafina é um importante ganho para a indústria.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), através do Fundo Setorial CTPetro, pela PETROBRAS, através da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB).

6. Referências

- ARAÚJO, M. A. S. Adsorção aplicada ao re-refino de óleos lubrificantes usados – Tese de doutorado; Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- American Society for Testing And Materials. *Standard Test Method for Oil Content of Petroleum Waxes* – ASTM-D 721, 1997.
- CAMPOS, A . C., LEONTSINIS E. *Petróleo e derivados*; obtenção, especificações, requisitos e desempenho; Editora Técnica Ltda., São Paulo, 1990.
- CARVALHO, L. S., ASSIS, J. C., GUIMARÃES, P. R. B. *Revista técnica de energia petróleo e gás*, pág 93, N.1, Ano 1, abril/maio/junho 2002.
- LANÇAS, F. M. *Cromatografia em fase gasosa*, Acta, São Carlos, 1, 1993.
- PECSOK, R. L., SHIELDS, L.D. *Modern methods of chemical analysis*, Wiley, New York, 1968.