

## DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO TEOR DE ÓLEO EM AMOSTRAS DE PARAFINA

Julio. C. Assis<sup>1</sup>, Luciene.S. de Carvalho<sup>1</sup>, Paulo. R. B. Guimarães<sup>1</sup>,  
José. R. R. Torres<sup>1</sup>, Jayna.C. D. B. Santana<sup>1</sup>, Helena.V. Jaeger<sup>1</sup>,  
Cristiano H. O. Fontes<sup>1</sup>, Ana Cláudia G. Medeiros<sup>1</sup>, Marcone L. Silva<sup>1</sup>,  
Sérgio B. Neves<sup>1</sup>, Nilza M. Q. Santos<sup>2</sup>, Magnus Pereira<sup>1</sup>  
e Regina F. Vianna<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Petróleo Brasileiro S. A. – PETROBRAS, nilzaq@petrobras.com.br

**Resumo** – Atualmente a quantificação de óleo é feita utilizando o método gravimétrico descrito na ASTM-721. Este trabalho apresenta resultados obtidos para o método inovador de determinação de teor de óleo na parafina utilizando técnicas espectrofotométricas. Ensaios preliminares foram apresentados no 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.. O método espectrofotométrico baseia-se na obtenção de uma curva analítica do óleo puro ou com teor de parafina previamente determinado e na leitura do óleo em espectrofotômetro UV-VIS, contra o branco do solvente, na região do UV (entre 200 e 300nm). Para tanto, foram preparadas amostras de misturas (óleo+parafina), obtidas de uma unidade de desparafinação de óleos lubrificantes de uma refinaria do Brasil, utilizando como solvente, o ciclohexano (P.A.). Os resultados obtidos empregando-se a espectrofotometria foram validados por comparação com método gravimétrico. O método proposto apresenta resultados quantitativos, com erro menor do que 2% com redução significativa no tempo de análise.

Palavras-Chave: teor de óleo; espectrofotometria molecular; gravimetria

**Abstract** – The present work proposes a new procedure for the determination of oil content in paraffin samples using molecular spectrophotometry. 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 is based on obtaining an analytical curve for pure oil, or oil with known paraffin content, followed by a reading for an oil sample on a UV-VIS spectrophotometer (200 – 300 nm). The method has been applied to oil samples obtained from an industrial unit, which were dissolved in ciclohexane prior to the analysis. The results obtained show a very good agreement with those obtained through the gravimetric method. This indicates that molecular spectrophotometry is a very good candidate as substitute for the gravimetric method, since it reduces both costs and analysis time.

Keywords: oil content; molecular spectrophotometry; gravimetric method

## 1. Introdução

As parafinas são sólidos brancos opacos semicristalinos que quando fundidas apresentam-se como líquidos incolores e inodoros. A linha de parafina é composta por ceras parafínicas altamente refinadas obtidas por processo de extração e hidrogenação de correntes de petróleo. A parafina utilizada nos diversos setores da indústria e comercializada no Brasil não é pura, apresentando um teor de óleo máximo de 1% para que seja especificada, o que permite a sua comercialização, sendo considerada de ótima qualidade. Segundo Campos e Leontsinis (1975), o teor de óleo na parafina pode ter um efeito significativo em suas propriedades, assim como, dureza, flexibilidade, resistência ao atrito, coeficiente de fricção, coeficiente de expansão, ponto de fusão e filtragem do óleo. A importância destes efeitos será dependente da utilização final da parafina. A determinação do teor de óleo na parafina permite avaliar a eficiência da desoleificação durante o processo de fabricação

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 efetivados para a tentativa de diminuição desse teor de óleo nesta etapa do processo, através da otimização de um dos sistemas de filtração para a desparafinação do óleo, que é solubilizado no MIBK (metil isobutil cetona) e obtenção do produto especificado com um teor óleo abaixo do máximo especificado.

Os óleos lubrificantes derivados do petróleo são constituídos, essencialmente, por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, podendo conter quantidades menores de aromáticos e mais raramente olefínicos. A composição dos óleos lubrificantes depende da composição química do petróleo bruto que os originou. Usualmente, os lubrificantes mais empregados possuem moléculas com mais de setenta átomos de carbono. Dependendo do petróleo e da predominância dos hidrocarbonetos constituintes da fração usada, temos óleos lubrificantes parafínicos ou naftênicos. Óleos lubrificantes estão presentes no resíduo que destila acima de 370°C (698°F), isto é na fração denominada cru reduzido, que é retirada na base da torre que realiza a destilação fracionada a pressão atmosférica. O resíduo desta torre é em seguida, destilado em uma outra torre que opera sob vácuo para evitar a decomposição térmica e o craqueamento dessas frações pesadas. Obtém-se uma série de frações que darão origem aos óleos lubrificantes de várias viscosidades. No caso dos petróleos de base parafínica, retira-se no topo da torre um gasóleo pesado ou um óleo tipo spindle e lateralmente os chamados destilados parafínicos que geralmente são três cortes: leve, médio e pesado. Os óleos lubrificantes sofrem uma série de tratamentos posteriores para remover constituintes indesejáveis ou instáveis, tais como: extração por solvente, o furfural, para eliminar compostos aromáticos indesejáveis, aumentando a resistência à oxidação e o índice de viscosidade do óleo; uma desparafinação com um solvente constituído de uma mistura de metiletilcetona (ou metil isobutylcetona) e tolueno, o que melhora o ponto de fluidez do óleo, e uma hidrogenação catalítica que satura componentes instáveis e elimina compostos de enxofre, de nitrogênio e de oxigênio, sob a forma, respectivamente de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e água. A hidrogenação melhora a estabilidade da cor e a resistência à oxidação. Para a comercialização dos óleos lubrificantes faz-se a determinação do ponto de fluidez segundo o método da ASTM D-97 que é utilizado para a especificação do óleo.

Segundo Skoog (1998) a espectroscopia de absorção é uma das ferramentas mais úteis amplamente usadas para análise quantitativa. Características importantes dos métodos espectrofotométricos incluem: ampla aplicação a sistemas orgânicos e inorgânicos, sensibilidades típicas de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-5</sup>, seletividade moderada, boa exatidão e facilidade de aquisição de dados.

Convencionalmente, o teor de óleo na parafina é determinado utilizando-se o método gravimétrico designado pela ASTM D-721, que consiste na dissolução da amostra em metil etil cetona, resfriamento da solução obtida a -32°C para precipitar a parafina e separação por filtração com equipamento específico. O óleo obtido no filtrado 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 um método alternativo para a quantificação de teor de óleo em amostras de parafina empregando a técnica de espectrofotometria molecular conforme metodologia proposta por Carvalho et al. (2002).

## 2. Metodologia e Discussão de Resultados

A aplicação do método espectrofotométrico para a determinação do teor de óleo em amostras de parafina foi possível, uma vez que, verificou-se que a parafina pura não absorve na região do uv-visível, e amostras de parafina contaminadas com o óleo geram espectros de absorção molecular na região de 210 a 300nm, o que representa a região de detecção correspondente aos componentes insaturados do óleo. As curvas analíticas de calibração foram obtidas nesta faixa de detecção, o que permite uma correlação adequada na obtenção dos resultados para as amostras.

### 2.1. Preparo da amostras

As amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho tinham a seguinte composição: 90% de metil isobutil cetona (MIBK) e 10% de parafina contaminadas com óleo. O elevado percentual de MIBK, presentes nas amostras, é proveniente do processo industrial de desparafinação, que utiliza este solvente para promover a cristalização da parafina. Entretanto, elevados teores de MIBK interferem no processo de quantificação do óleo tanto no método gravimétrico, convencionalmente usado, quanto no método espectrofotométrico proposto. A Figura 1 mostra o

espectro de absorção molecular do solvente MIBK e pode-se observar a intensidade desta interferência na quantificação do óleo. Portanto, para a realização dos testes espectrofotométricos foi necessário eliminar o solvente das amostras através de um processo de destilação em rotaevaporador com sucção por bomba de vácuo, com aquecimento a 65° C durante 20 minutos. Após este procedimento, que reduziu, significativamente, os percentuais de MIBK as amostras foram dissolvidas em ciclohexano.

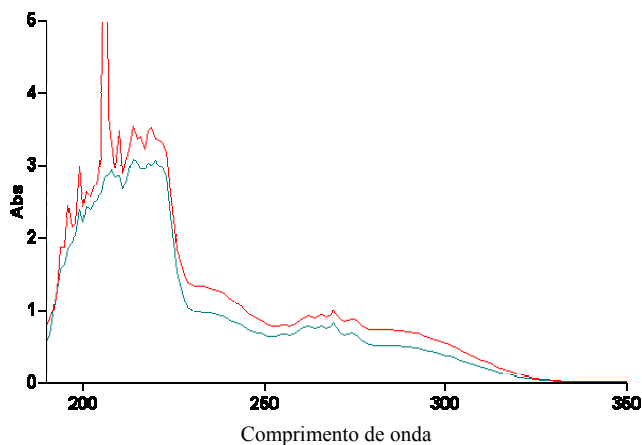


Figura 1. Espectro de absorção molecular do solvente MIBK (linha vermelha) contra branco de ciclohexano (linha azul)

## 2.2. Curva analítica de calibração

As medidas de absorvâncias foram feitas no comprimento de onda de 262 nm. Este comprimento de onda embora não represente o ponto de máxima absorção molecular do óleo, conforme pode ser visto na Figura 2, foi selecionado em função da minimização do efeito de interferência provocado pelo teor residual de MIBK. A Figura 2 contém o espectro de absorção molecular de amostras com diferentes percentuais de óleo destilados na refinaria. O óleo utilizado contém resíduo de MIBK e pode-se observar que o perfil deste espectro é semelhante ao espectro mostrado na Figura 1 que corresponde à absorção do solvente MIBK evidenciando, mais uma vez, a interferência provocada pelo solvente.

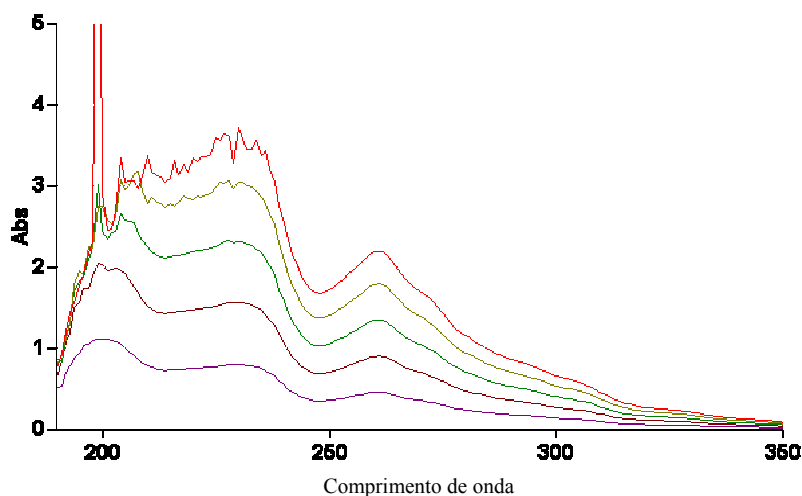


Figura 2. Espectro de absorção molecular de amostras com diferentes teores de óleo lubrificante, destilados na RLAM

A curva analítica de calibração foi preparada em ciclohexano utilizando-se as concentrações de 0,05 a 0,25 mg/mL do óleo lubrificante. A Figura 3 mostra a curva analítica e o respectivo coeficiente de correlação obtida com o seguinte procedimento: dissolução de 50mg de óleo lubrificante em ciclohexano (P.A.), para um volume final de 50mL, seguida, de tomadas sucessivas de alíquotas desta solução que foram adicionadas em balão volumétrico de 25mL. Foi verificado um comportamento linear da curva analítica na faixa de concentração entre 0,04 a 0,28 mg/mL com obediência à Lei de Lambert Beer.

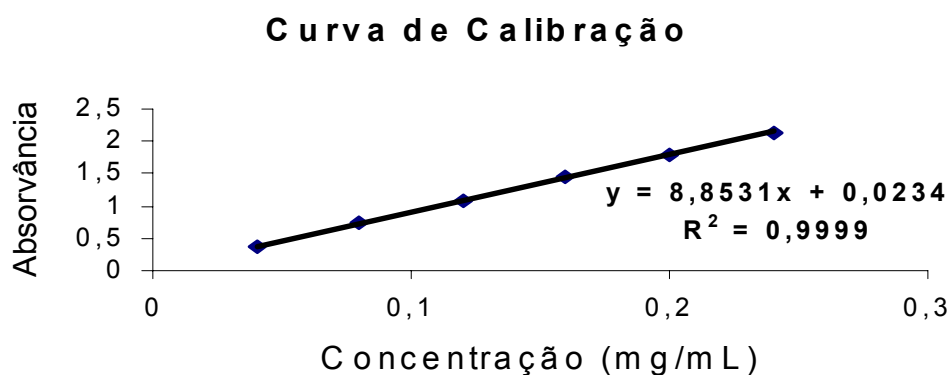


Figura 3. Curva Analítica de Calibração de óleo lubrificante em ciclohexano

### 2.3. Determinações do Teor de Óleo por Espectrofotometria Molecular

As amostras de parafina com diferentes teores de óleo foram preparadas conforme o procedimento descrito acima e as medidas de absorvância foram feitas em 262 nm. Os resultados obtidos na análise espectrofotométrica foram comparados com os resultados obtidos pelo procedimento padrão P-MB-962 e pela ASTM D-721.

Tabela 1 – Teores de óleo em amostras de parafinas

Parafina	Procedimento ASTM D-721 (%)	Determinação Espectrofotométrica (%)
DNL	13,76	13,15 ± 0,15
DNL	10,42	10,27 ± 0,20
DNL	11,26	11,13 ± 0,10
DNL	13,02	12,96 ± 0,21
DNM	20,5	21,8 ± 0,18
DNM	17,8	19,5 ± 0,24
DNM	14,3	16,0 ± 0,14

A Tabela 1 apresenta os resultados de 7 amostras: DNM (destilado neutro médio) e DNL (destilado neutro leve), como média de três replicatas, com os respectivos desvios padrão. Os resultados obtidos na determinação do teor de óleo em amostras de parafinas oleosas pelo método espectrofotométrico foram concordantes com os resultados obtidos pela metodologia padrão. Portanto, esta metodologia pode ser aplicada para a quantificação do teor de óleo nas amostras de parafina apresentando uma série de vantagens, mostrada na Tabela 2

Tabela 2 – Comparação entre os métodos utilizados na determinação de teor óleo em parafinas

	Método Gravimétrico	Método Proposto
Aparelhagem	Agitador elétrico Bomba compressora Banho criostático Câmara de Evaporação	Espectrofotômetro
Vidraria	Camisas Erlenmeyer Filtro Bureta	Bureta Balões volumétricos
Erro	10%	5%
Tempo de análise	2 a 3,5 horas	15 minutos

### 3. Conclusão

Na faixa de concentração em que a lei de Beer é obedecida, a determinação do teor de óleo apresentou resultados satisfatórios, em comparação com os resultados obtidos com o método gravimétrico em uso. A metodologia designada pela norma ASTM D721 apresenta como desvantagem um longo tempo de análise, perdas devido às sucessivas pesagens, utilização de solventes tóxicos na limpeza do material entre outros fatores que nos incentiva a pesquisar um método alternativo para esta determinação. O método proposto supera todos estes obstáculos e apresenta uma redução de 80% no tempo gasto com a análise. Esta rapidez do método permite realizar o acompanhamento imediato do teor de óleo nas diversas etapas de purificação da parafina, na indústria de petróleo.

### 4. 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).

### 5. Referências

- 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,1975
- CARVALHO, L. S. ; ASSIS, J. C.; GUIMARÃES, P. R. B; *Revista Técnica de Energia Petróleo e Gás* ; N.1; Ano 1; 93, Abril/maio/junho 2002.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. – *Princípios de Análise Instrumental* – 5ª ed., Editora Bookman, 1998.