

# VALIDAÇÃO DO USO DO N-HEPTANO RECUPERADO NA ANÁLISE DE GOMA LAVADA EM GASOLINA AUTOMOTIVA

## ▶ Resumo

O n-heptano é utilizado como um solvente de lavagem do resíduo não volátil no ensaio de determinação de goma em gasolinas automotivas. O solvente é um reagente caro, nem sempre está disponível no mercado para consumo imediato e é o único recomendado pela norma ASTM D381 para a determinação. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo a purificação e reciclagem do reagente para reduzir os custos e a quantidade de resíduo a ser descartado com a análise. O procedimento consistiu na determinação do teor de goma utilizando n-heptano PA, n-heptano destilado e redestilado como solvente de lavagem, em uma mesma amostra de gasolina. A análise estatística dos resultados indicou que os teores de goma não diferiram significativamente, constatando que a reciclagem do solvente não interferiu na determinação do teor de goma. Observou-se ainda que a taxa de recuperação do solvente foi de 70%, mostrando a viabilidade econômica e ambiental.

Palavras-chave: reciclagem de n-heptano, gasolina, teor de goma, ASTM D381

## ▶ Summary

The n-heptane is used as solvent for washing out the non-volatile residues during gum determination in automotive gasoline. The reagent is very expensive, not readily available from chemical product suppliers and is the only product recommended by ASTM D381 for gum content determination in gasoline. This contribution proposes the purification and recycling of n-heptane, thus reducing analysis costs and the amount of residue discarded to the environment. The procedure involved the determination of gum using PA grade n-heptane, distillate and re-distillate n-heptane as washing out solvent during the determination of gum content in a same sample of gasoline. The results and statistical analyses show no significant differences in gum content obtained. This demonstrates that re-using n-heptane may be very interesting both economic, since recovery rates of up 70% have been observed, and environmental viewpoints.

Keywords: n-heptane recycling, gasoline, gum content, ASTM D381

## ▶ Introdução

Atualmente, a preocupação com o meio ambiente tem se tornado um assunto de grande relevância e repercussão na sociedade. Para a indústria, este tema pode definir a sobrevivência

de algumas empresas ou atividades ligadas à química (1). A Organização das Nações Unidas, que possui programas na área de meio ambiente e desenvolvimento industrial visando

*Jurema de C. Souza<sup>1</sup>,  
Jorge L. O. Costa<sup>2</sup>,  
Anselmo A. G. de Lim<sup>1</sup>,  
Luiz A. M. Pontes<sup>1</sup>,  
Paulo R. B. Guimarães<sup>1</sup>,  
Eledir V. Sobrinho<sup>1</sup>,  
Regina F. Vianna<sup>3</sup>,  
Leonardo S. G. Teixeira<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Universidade Salvador -  
Departamento de  
Engenharia e Arquitetura

<sup>2</sup>Serviço Nacional de  
Aprendizagem Industrial -  
Centro de Tecnologia  
Industrial Pedro Ribeiro  
Lauro de Freitas. BA

<sup>3</sup>Agência Nacional do  
Petróleo (ANP)  
Salvador. BA

\*Autor para correspondência:  
Universidade Salvador  
Depto. de Engenharia e  
Arquitetura  
Av. Cardeal da Silva, 132  
40220-141. Salvador. BA  
E-mail:  
leonardoteixeira@unifacs.br  
Fone/Fax: (71) 203-2712

à redução da geração de resíduos industriais, já teria afirmado que poluição seria uma demonstração de ineficiência dos processos produtivos (2). Seguindo este pensamento, indústrias químicas e centros de pesquisa têm adotado uma postura de redução, prevenção, eliminação e reutilização dos resíduos de processo. Esta filosofia é chamada de química limpa e tem como princípio procurar diminuir a poluição através da redução dos resíduos.

A gasolina é uma mistura de vários hidrocarbonetos, dentre os quais os insaturados que podem se oxidar em presença do ar e do calor, formando um material resinoso chamado goma (3). A goma formada apresenta-se como um material resinoso que, no estágio primário de sua formação pode permanecer em solução, mas que depois, por novas reações químicas, pode precipitar. Na reação para a formação da goma, o oxigênio "ataca" a ligação dupla da cadeia insaturada de componentes presentes na gasolina, formando um composto iônico, que por sua vez reage com outros hidrocarbonetos, num processo que ocorre em cadeia formando assim um composto polimérico (Figura 1). O alto teor de goma em gasolinas

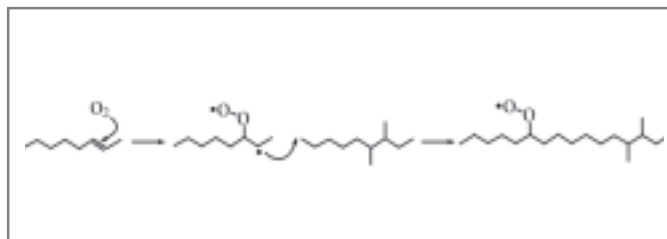


Figura 1. Reação de oxidação de um hidrocarboneto insaturado para formação de goma.

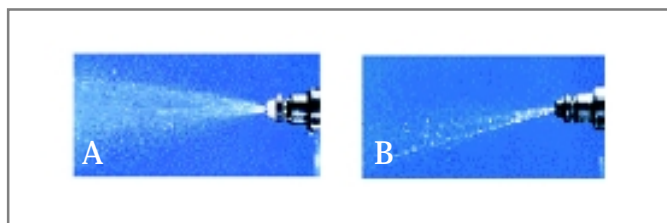


Figura 2. Comparação entre um bico injetor limpo (A) e outro sujo devido ao depósito de goma (B) na eficiência de nebulização de combustível.

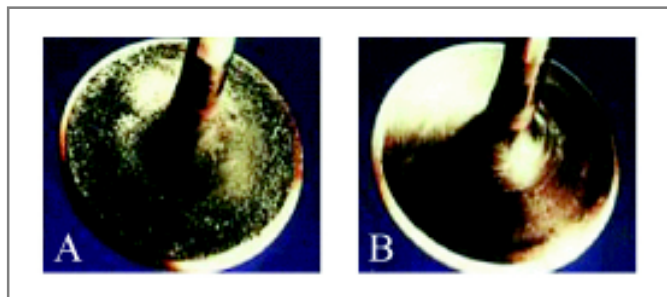


Figura 3. Comparação entre válvula de admissão de combustível limpa (A) e outra com depósito de goma (B).

automotivas pode causar depósitos na bomba, e sistema de alimentação, além de entupimentos no bico injetor (Figura 2) e nas válvulas de admissão dos veículos (Figura 3) restringindo o fluxo de combustível podendo ocasionar problemas de dirigibilidade e aumento nos gastos com manutenção do automóvel.

A Portaria da Agência Nacional do Petróleo (ANP) Nº 309 de 27 de dezembro de 2001 (4) estabelece que o teor máximo de goma permitido na gasolina automotiva brasileira é de 5mg/100mL e que o método analítico para determinação da goma deve seguir a norma ASTM D381 (5). Neste método, existe uma etapa de lavagem da amostra com n-heptano PA para remoção do resíduo da evaporação proveniente de componentes não voláteis. Este solvente é caro, bastante consumido nas análises de determinação de goma em combustíveis, e nem sempre existe disponibilidade no mercado para compra imediata. Estes fatos geraram a necessidade de uma modificação e adaptação da metodologia original através do uso de n-heptano reciclado que precisava ser validada para garantir a obtenção de resultados confiáveis e compatíveis com a qualidade pretendida.

A validação de um método analítico pode demonstrar que o referido método é adequado ao uso pretendido e é um aspecto importante para a garantia da qualidade analítica com conseqüente obtenção de resultados confiáveis (6). Os métodos normalizados, como os da ASTM, já são métodos validados e não é necessário proceder ao processo de validação desde que não ocorram alterações dos mesmos para atender a requisitos específicos. No presente trabalho, o método para determinação de goma, normatizado pela ASTM D 381, foi modificado utilizando-se o n-heptano recuperado por destilação simples ao invés do n-heptano PA como solvente de lavagem a fim de diminuir o custo e a geração de resíduos no laboratório. Os resultados foram analisados estatisticamente de modo a se verificar se os teores de goma obtidos diferiam significativamente.

## Materiais e Métodos

### *Critérios operacionais para validação*

As características de desempenho foram investigadas no processo de validação a fim de caracterizar o método. Entretanto, como a única modificação realizada no método foi a alteração do uso do n-heptano PA para o uso do n-heptano destilado na etapa de lavagem e as outras condições estabelecidas pelo método foram mantidas, a característica de desempenho foi centralizada na precisão dos resultados dos ensaios. O uso de ferramentas estatísticas como o teste F e a análise de variância foram também utilizados para demonstração de evidência objetiva da validade do método.

### Precisão

A precisão foi utilizada para avaliar a dispersão dos resultados entre os ensaios independentes com n-heptano PA, o n-heptano destilado e n-heptano redestilado, e entre as medidas obtidas para o mesmo ensaio. Para tanto, os resultados foram obtidos em 5 replicatas, para cada ensaio, de uma mesma amostra e em condições experimentais constantes. Uma das formas mais comuns de expressar a dispersão dos resultados é por meio da repetitividade ( $r$ ). A repetitividade de resultados dos experimentos mede o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob a mesma condição de medição (7). A repetitividade foi avaliada utilizando os resultados obtidos para cada ensaio. A Equação 1 apresentada abaixo mostra a repetitividade esperada pelo método normatizado:

$$r = 1,298 X^{0,3} \quad (1)$$

onde  $X$  é a média dos resultados obtidos.

### Procedimento

Para realização dos experimentos, utilizou-se 1 L de gasolina tipo "C" (com 25%, v/v de etanol) comum e 1 L de gasolina tipo "C" aditivada, cujos parâmetros de qualidade obedeciam às especificações de qualidade exigidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) (4). A determinação da goma lavada na gasolina foi realizada seguindo o método ASTM D 381 (5) que, em resumo, consistiu em evaporar 50 mL de cada amostra com auxílio de um evaporador a jato (Walter Herzorg GmbH) por 30 minutos. Cada amostra foi então submetida a um jato de ar sintético pré-aquecido à temperatura de 160 °C e pressão de 0,2 bar. O resíduo obtido da evaporação foi lavado sucessivas vezes utilizando-se 25 mL de n-heptano, até obtenção do solvente límpido. Após a lavagem, o resíduo que não evaporou no término do ensaio, foi seco e pesado. O resultado foi expresso em mg/100mL.

Após a lavagem do resíduo de evaporação com o n-heptano

# Nova Ética, qualidade que você precisa.

Freezer -20° C  
modelo 415D

Durômetro de Comprimidos com  
Medidor de Espessura e Diâmetro  
modelo 298-ED



Estufa para  
Esterilização  
modelo 400D



Nova Ética  
Rua Francisca Manoel Oliveira, 500  
06730-000 - Vargem Grande Paulista - SP

Tel.: (11) 4158-2525  
e-mail: novaetica@novaetica.com.br  
www.novaetica.com.br



**Nova Ética**  
Qualidade e Precisão no seu Laboratório

PA (1º ensaio), o líquido sobrenadante obtido ao invés de ser descartado foi destilado, obtendo assim o n-heptano destilado para ser reutilizada em novo ensaio (2º ensaio). O líquido sobrenadante obtido do 2º ensaio, onde o n-heptano destilado foi utilizado, foi novamente submetido a uma nova destilação simples, obtendo o n-heptano redestilado, e, mais uma vez, reutilizado em mais um ensaio (3º ensaio). Foram realizadas cinco determinações para cada ensaio.

Considerou-se que a utilização de n-heptano após destilações sucessivas poderia afetar a média ou a dispersão dos resultados. Dessa forma utilizou-se um plano de experimentos com 1 nível de concentração de não voláteis (teor de goma) e três níveis de n-heptano (puro, destilado e redestilado). Os resultados de teor de goma obtidos com o n-heptano PA, o destilado e o redestilado foram submetidos a Análise de Variância (Anova), teste F, repetitividade e a reprodutibilidade esperada pela metodologia ( $r = 1,298 X^{0,3}$  e  $R = 2,494 X^{0,3}$ , respectivamente, onde X é a média dos resultados obtidos) para a interpretação dos resultados.

## Resultados e Discussão

### Teores de goma obtidos para diferentes ensaios

Os resultados obtidos na determinação do teor de goma nas amostras de gasolina comum e aditivada em função do uso dos solventes n-heptano PA, n-heptano destilado e n-heptano redestilado estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que os teores de goma obtidos encontram-se abaixo de 5,0 mg/100mL, limite máximo especificado pela ANP para este parâmetro (4).

Tabela 1. Teor de goma lavada (mg/100mL) em amostras de gasolina utilizando n-heptano PA, destilado e redestilado.

Amostra	n-Heptano		
	PA (1º ensaio)	Destilado (2º ensaio)	Redestilado (3º ensaio)
Gasolina comum 1	3,0	4,2	3,4
Gasolina comum 2	3,0	3,8	4,0
Gasolina comum 3	4,4	3,8	3,4
Gasolina comum 4	3,2	4,4	3,6
Gasolina comum 5	3,4	4,4	3,6
Gasolina aditivada 1	4,6	3,8	4,2
Gasolina aditivada 2	4,6	3,6	3,8
Gasolina aditivada 3	4,0	4,4	4,4
Gasolina aditivada 4	4,2	3,8	4,0
Gasolina aditivada 5	3,4	4,0	3,8

A estatística descritiva dos resultados de goma lavada para as amostras de gasolina comum e aditivada está mostrada na

Tabela 2, enquanto que a análise de variância (Anova) e o teste F (nível de confiança de 95%) estão mostrados na Tabela 3. Os resultados indicam que os teores de goma obtidos entre os ensaios não diferem significativamente entre si, pois não foi detectado nenhum efeito significativo entre os ensaios realizados no mensurando.

Tabela 2. Estatística descritiva dos resultados de goma lavada nas amostras de gasolina.

Gasolina comum				
n-heptano	PA	Destilado	Redestilado	Total
Contagem	5	5	5	15
Soma	17	20,6	18	55,6
Média	3,4	4,1	3,6	3,7
Variância	0,34	0,09	0,06	0,24
Gasolina aditivada				
Contagem	5	5	5	15
Soma	20,8	19,6	20,2	60,6
Média	4,2	3,9	4,0	4,0
Variância	0,25	0,09	0,07	0,13

Tabela 3. Anova e o teste F (nível de confiança de 95%) aplicados aos resultados de teores de goma lavada obtidos para amostras de gasolina.

Fonte de variação	<sup>a</sup> SQ	<sup>b</sup> GL	<sup>c</sup> MQ	F	<sup>d</sup> P valor	F crítico
Amostra	0,833	1	0,833	5,556	0,027	4,260
Tipo de heptano	0,331	2	0,165	1,102	0,348	3,403
Interações	1,195	2	0,597	3,982	0,032	3,403
Resíduo	3,6	24	0,15	-	-	-
Total	5,959	29	-	-	-	-

<sup>a</sup>SQ = soma de quadrados. <sup>b</sup>GL = graus de liberdade. <sup>c</sup>MQ = média de quadrados. <sup>d</sup>P nível = nível de probabilidade.

Na Figura 4 é mostrado o comportamento gráfico do teor de goma para cada um dos três ensaios realizados para as amostras de gasolina comum e aditivada. É observada uma pequena interação entre as duas amostras no ensaio com o n-heptano destilado. Entretanto, o resultado da Anova mostrou não ser um efeito muito grande. Outra justificativa que reforça o fato desta interação não ter um grande efeito é que os resultados obtidos em cada ensaio e para cada amostra estão compatíveis com a repetitividade requerida pelo método, como será mostrado a seguir.

### Repetitividade

Na Tabela 4 estão apresentados os cálculos de repetitividade do método, utilizando a Equação 1, comparado com a média dos resultados obtidos com os mesmos ensaios. Os resultados mostram que a diferença dos resultados obtidos não excedeu os valores de repetitividade requerido

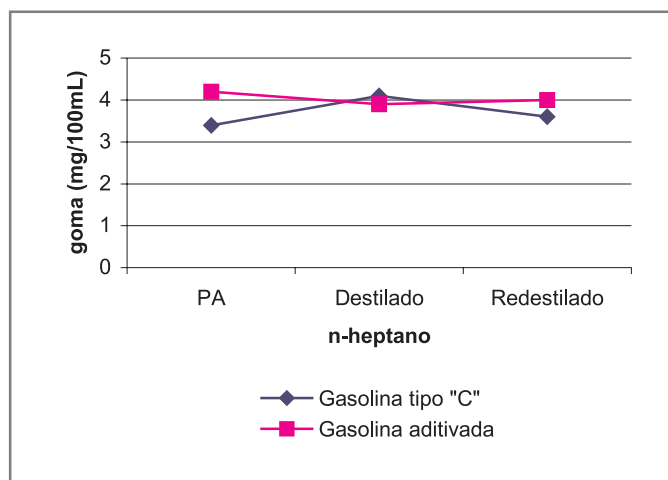


Figura 4. Teores médios de goma lavada para cada ensaio realizado nas amostras de gasolina.

pelo método. Com isso, observa-se que todos os experimentos apresentaram uma repetitividade compatível com o esperado pela norma.

Apesar do estudo da validação do método necessitar de várias características de desempenho, foi avaliada apenas a precisão através da repetitividade. A repetitividade é perfeitamente aplicável neste trabalho pelo fato de ser utilizado o mesmo operador, com a mesma aparelhagem, sob condições constantes de operação, em amostras de material idênticos e com a execução correta e normal de um método normatizado.

### Consumo do n-heptano

Em cada experimento para determinação do teor de goma lavada em gasolina automotiva, estima-se que o gasto de n-heptano seja em torno de 75mL, uma vez que normalmente são realizadas três lavagens com 25mL do solvente na determinação. Considerando que na maioria das vezes são realizadas pelo menos mais duas determinações por amostra, para um posterior tratamento estatístico, estima-se um gasto de aproximadamente 225mL do solvente por amostra. Utilizando a destilação simples como forma de purificação do n-heptano

Tabela 4. Comparação entre a repetitividade do método e a diferença das medidas sucessivas para cada ensaio.

Ensaio	$r_c$	$\Delta_{rc}$	$r_a$	$\Delta_{ra}$
n-heptano PA	1,9	1,4	2,0	1,2
n-heptano destilado	2,0	0,6	1,9	0,8
n-heptano redestilado	1,9	0,6	2,0	0,6

$r_c$  = repetitividade para gasolina comum;  $\Delta_{rc}$  = diferença entre o nível maior e menor dos resultados para amostra de gasolina comum;  $r_a$  = repetitividade para gasolina aditivada;  $\Delta_{ra}$  = diferença entre o nível maior e menor dos resultados para gasolina aditivada.

busado, atingiu-se uma recuperação de pelo menos 70% do solvente e este solvente após o uso em novas determinações de goma pôde ainda ser redestilado para utilização em novas análises.

### Conclusão

A modificação do método ASTM D381, através do uso de n-heptano recuperado, não produziu a redução da confiabilidade metrológica do ensaio. Com isso, é possível utilizar o n-heptano reciclado como solvente de lavagem na determinação de goma em gasolinas automotivas. Este procedimento, além de não afetar o mensurando, reduz os custos e a geração de resíduos nos laboratórios. É sugerida a utilização de um controle de verificação da qualidade analítica para cada seqüência de análises, utilizando o solvente PA.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do Fundo Setorial CTPetro, pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### Referências

- Torres EMM. *A necessidade de redução da geração de resíduos nos processos de fabricação*. Revista Química Industrial 1996, 64 (704): 12-14.
- Sanseverino AM. *Síntese orgânica limpa*. Química Nova 2000, 23 (1): 102-107.
- Campos AC. e Leontsinis E. *Petróleo e derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho*. JR. Editora Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 1990, 94p.
- Agência Nacional do Petróleo (Brasil). Portaria n( 309, de 28 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário oficial. Brasília-DF, 27 dez. 2001.
- America Society for Testing and Materials (ASTM). Annual Book of ASTM Standards. ASTM D381: Standard Test Method for Gum Content in Fuels by jet Evaporation.
- Barros CB. *Validação de Métodos Analíticos*. Biológico 2002, 64 (2): 175-177.
- Inmetro. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. Instituto Nacional de Metrologia: normalização e qualidade industrial, Rio de Janeiro, 2003.