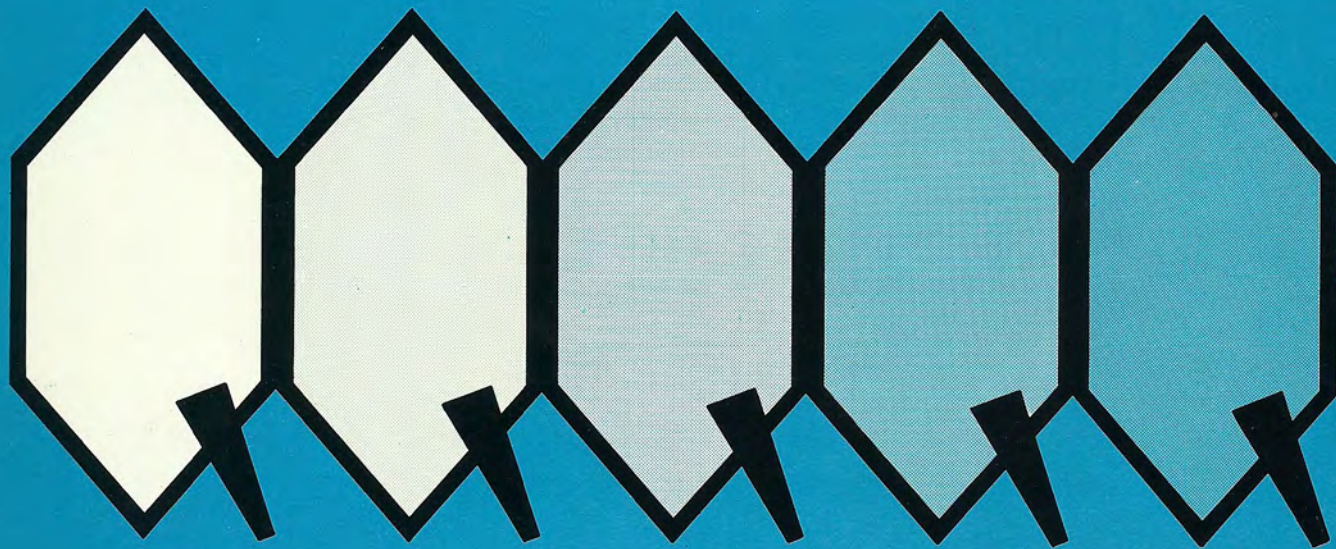


Revista de Química Industrial

ANO 50 — JULHO DE 1981 — Nº 591

1981

ANO DO CINQUENTENÁRIO DESTA REVISTA



— NESTE NÚMERO —

PETROGRAFIA DO CARVÃO
CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA HPLC
CONTROLE DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL

Esta é a melhor Química para seu produto.

Senhor Industrial. Esta revista de indústrias químicas e correlatas é um veículo indicado para a transmissão de suas mensagens publicitárias.

É uma revista tradicional do ramo. Vem sendo editada regularmente desde princípio de 1932.

É uma revista de elevado conceito ético. Seus artigos e informações são construtivos. A linguagem, simples, clara e sintética, convida à leitura.

É uma revista dedicada às indústrias, às técnicas e às ciências relacionadas com o progresso, particularmente do Brasil. São discutidas as questões de química industrial e conexas com isenção e correto conhecimento.

É uma revista de assinaturas pagas. A maior parte das edições vai para os assinantes; uma pequena parte distribui-se como propaganda a possíveis assinantes. Isso significa que ela possui um campo, esclarecido e vasto, de leitores habituais.

Estas quatro características — a vida atuante há quase meio século, o alto conceito que lhe assegura crédito, a boa qualidade de sua colaboração e da matéria redacional, e um extenso grupo de leitores certos — fazem da revista um órgão por excelência destinado a campanhas de anúncios para abrir as possibilidades no caminho do marketing e na consolidação das marcas.

Esta Revista é, assim, a melhor Química para o seu Produto Industrial.

Publicação mensal, técnica e científica,
de química aplicada à indústria.
Em circulação desde fevereiro de 1932.

DIRETOR RESPONSÁVEL E EDITOR
Jayme da Nóbrega Santa Rosa

CONSELHO DE REDAÇÃO
Arikerne Rodrigues Sucupira
Carlos Russo
Clóvis Martins Ferreira
Eloisa Biasotto Mano
Hebe Helena Labarthe Martelli
Jorge de Oliveira Meditsch
Kurt Politzer
Luciano Amaral
Nilton Emilio Bühler
Oswaldo Gonçalves de Lima
Otto Richard Gottlieb

PUBLICIDADE
Jacyrá Ferreira (Secretária)

CIRCULAÇÃO
Italia Caldas Fernandes

CONTABILIDADE
Miguel Dawidman

COMPOSIÇÃO E DIAGRAMAÇÃO
Fotolito Império Ltda.

IMPRESSÃO
Editora Gráfica Serrana Ltda.

ASSINATURAS:
BRASIL: por 1 ano, Cr\$ 2 250,00
por 2 anos: Cr\$ 3 750,00
OUTROS PAÍSES: por 1 ano USA\$ 40,00

VENDA AVULSA
Exemplar da última edição: Cr\$ 225,00
de edição atrasada: Cr\$ 300,00

MUDANÇA DE ENDEREÇO
O Assinante deve comunicar à
administração da revista qualquer nova
alteração no seu endereço, se possível
com a devida antecedência.

RECLAMAÇÕES
As reclamações de números extraviados
devem ser feitas no prazo de três meses,
a contar da data em que foram
publicados.
Convém reclamar antes que se esgotem
as respectivas edições.

RENOVAÇÃO DE ASSINATURAS
Pede-se aos assinantes que mandem
renovar suas assinaturas antes de
terminarem, a fim de não haver
interrupção na remessa da revista.

REDAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO
R. da Quitanda, 199 - 8º - Grupos 804-805
20092 RIO DE JANEIRO, RJ - Brasil
Telefone: (021) 253-8533

Revista de Química Industrial

DIRETOR RESPONSÁVEL: JAYME STA. ROSA

ANO 50

JULHO DE 1981

Nº 591

NESTE NÚMERO

Artigo de Fundo

Sessenta anos de profissão química no Brasil 9

Artigos de colaboração

A petrografia do carvão e suas aplicações, Joanna Nahuys 10
Instrumental de HPLC. Cromatografia líquida sob pressão, A. L. Augusto 17
Controle da produção de álcool por cromatografia em fase gasosa, A. Verga e
outros 24

Artigo da redação

Álcalis e cloro 32

Secções informativas

Indústria Química no Mundo 2
Projetos e Construções 4
Indústria Química no Brasil 4
Conselho Regional de Química — 3ª Região 8



**Editora Químia de
Revistas Técnicas Ltda.**

INDÚSTRIA QUÍMICA NO MUNDO

EUA

Drew Chemical e Drew Produtos Químicos

Drew Chemicals, subsidiária de Filter Company, dos EUA, vendeu seus negócios de produtos químicos no Brasil a Drew Produtos Químicos, com sede em São Paulo, Brasil.

Transammonia deixa os negócios de petróleo

Transammonia, vendedora de produtos da LPG e fertilizantes nos EUA, decidiu deixar os negócios de petróleo e dos seus derivados, encerrando as atividades da subsidiária Tuammo Petroleum.

Transammonia vai dedicar-se a outras atividades.

Dow Chemical e seus planos de Methocel

Dow Chemical planeja aumentar e modernizar suas instalações de *methocel* e derivados (da família de éteres de celulose), nos estabelecimentos da Midland, Mich., e Plaquemine, La.

Monsanto expandirá e modernizará seu projeto de silício

Monsanto tomou a iniciativa de aumentar e modernizar seu projeto de obtenção de silício, na fábrica de St. Peters, Montana.

R.F. DA ALEMANHA

Óxido de prata, novo produto químico da Degussa

Durante algum tempo empregou-se óxido de prata na fabricação de miniaturas de baterias para movi-

mentar relógios e para aparelhos de surdez.

Recentemente, Degussa desenvolveu óxido de prata capaz de fazer render duas vezes mais energia elétrica.

Uma bateria, feita deste novo material, durará duas vezes mais, ou dará o duplo da energia elétrica.

Uma bateria de óxido de prata pode levar à obtenção de um ainda menor e mais eficiente marca-passo para o coração.

Novos derivados de ácidos aminados

A Divisão de Produtos Químicos da Degussa expandiu a faixa de negócios relativos a produtos do ramo de ácidos aminados para incluir dois artigos especiais:

1. L-aspartato de L-ornitina, recomendado para uso em terapêutica (tratamento profilático do fígado);

2. DL-fosforserina, fornecida tanto na forma de mono-hidrato, como na de anidrido, utilizada como reconstituente e tônico.

Estes artigos são feitos pela Rexin S.A.

FRANÇA

Fábrica de sal comum com aproveitamento de coproduto

Uma proposta do governo francês para baratear a produção de cloreto de potássio em Mulhouse, Alto Reno, França, é industrializar o sal comum (cloreto de sódio) obtido como coproduto nas minas de potássio da Alsácia.

O estabelecimento industrial teria capacidade de 300 000 t/ano.

A Câmara de Comércio de Meurthe e Moselle rejeitou o projeto por dar apenas pequena contribuição à solução do problema da grande quantidade de sal comum residual.

DINAMARCA

Novo Industri S/A

Novo Industri é uma empresa há muito conhecida e de notável expressão industrial e científica. Foi fundada em 1925.

Em 1980 conseguiu 97% de vendas fora de seu país, a Dinamarca. Por isso se vê qual é a sua força. Trabalha no campo da biotecnologia.

Realizou altos investimentos em suas indústrias, com as medidas de segurança e de respeito às normas de ambiente limpo.

Seus projetos, em 1980, compreenderam o estabelecimento de novo laboratório para pesquisa de biologia molecular, expansão das capacidades de fermentação e purificação em várias fábricas, e maior expansão na produção de insulina realizada em Kalundborg e Bagsvaerde, bem como o término de uma unidade de granulação de enzima detergente.

Há muito é produtora de insulina. Hoje ocupa a posição de um dos maiores produtores mundiais de enzimas, tanto para fins industriais como para aplicações médicas.

JAPÃO

Mitsubishi Rayon no campo de fibras de carbono

Hitco, subsidiária da Armco Inc., decidiu licenciar sua tecnologia de produção das fibras de carbono a Mitsubishi Rayon, do Japão.

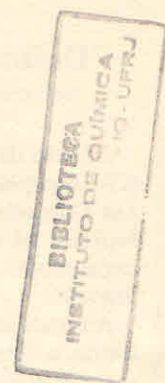
Esta decisão concorrerá para que a firma japonesa se torne um produtor integrado de fibras de carbono e produtos correlatos no Japão.

Eletricidade obtida pela reação do metanol com oxigênio

O Ministro do Comércio Internacional e da Indústria subsidiará vários projetos destinados a obter substitutos do óleo mineral no terreno da energia.

O que oferece (até março) maior interesse é a geração de energia elétrica pela reação entre metanol e oxigênio do ar numa célula especial. ●

Exportar. Medida de progresso.



A COPENE-Petroquímica do Nordeste S.A. é uma empresa que acredita como nunca no futuro.

No progresso. Talvez, por isso, fica atenta às oportunidades do mercado, criando novas frentes, buscando alternativas e vasculhando possibilidades.

Hoje a grande alternativa é o incremento das exportações, ampliando a participação brasileira no concorrido mercado internacional e ali colocando os produtos nacionais, numa prova de que a nossa qualidade está ao nível dos mais altos padrões. A COPENE já exportava habitualmente os seus próprios produtos, como também participava com os insumos básicos necessários às exportações de outras indústrias do Pólo de Camaçari.

Mas a previsão para este ano é que estas exportações sejam aumentadas substancialmente.

Significando para o Brasil alta contribuição a sua balança comercial.

Tudo isso traduz estabilidade e pleno emprego para o setor petroquímico do Nordeste, acelerando o crescimento sócio-econômico, já em ritmo bastante acelerado. Abrindo caminho com a qualidade dos nossos produtos, trazendo divisas e desenvolvendo sobremaneira o setor petroquímico, a COPENE prova sua crença no futuro deste País.

 **COPENE**
PETROQUÍMICA DO NORDESTE S.A.

Medida de progresso.



PROJETOS E CONSTRUÇÕES

Destilarias construídas por Zanini

A partir de novembro de 1979 Zanini S.A. Equipamentos Pesados e Empresas Coligadas assinou contratos para fornecer 24 destilarias de etanol, com capacidade total de 3,06 milhões de litros/dia.

A seguir registramos o nome da destilaria, o Estado em que está sediada, a classificação (autônoma ou anexa), o tipo de álcool e a capacidade em litros por dia.

1. Destilaria de Álcool M. B. Ltda., SP, aut., anidro, 120 000.
2. Demol-Destilaria Moema Ltda., SP, aut., anidro, 120 000.
3. Debrasa-Destilaria Brasilândia S.A., MS, aut., anidro, 120 000.
4. Debrasa-Destilaria Brasilândia S.A., MS, aut., anidro 120 000.
5. Destilaria Nova Andradina S.A., MS, aut., anidro, 120 000.
6. Destilaria Nova Andradina S.A., MS, aut., anidro, 120 000.
7. Destilaria Univalem S.A., SP, aut., anidro, 120 000.
8. Destilaria Outeiro S.A., RN, aut. anidro, 120 000.
9. Destilaria Lago Azul, GO, aut. anidro, 120 000.
10. Destilaria Pioneiros S.A., SP, aut. anidro, 90 000.
11. Destilaria Pite S.A., GO, aut. anidro, 150 000.
12. Cocafé-Cooperativa Agrícola de de Astorga Ltda., PR, aut. anidro 120 000.
13. Destilaria Mandú S.A., SP, aut. hidratado, 90 000.
14. Destilaria Mandú S.A., SP, aut. hidratado, 90 000.
15. Triálcool — Álcool do Triângulo S.A., MG, aut. anidro, 180 000.

16. Destilaria Vale do Verdão S.A., GO, aut. anidro, 90 000.
17. Destilaria Vale do Verdão S.A., GO, aut. anidro, 90 000.
18. Usina Santa Elisa S.A., SP, anexa, anidro, 240 000.
19. Destilaria Cianorte Ltda., PR, aut. anidro, 60 000.
20. Destilaria Cruzálcool S.A., SP, aut. anidro, 150 000.
21. Destilaria Univalem S.A., SP, aut. anidro, 120 000.
22. Unialco — União de Álcool S.A., SP, aut. hidratado, 210 000.
23. Destilaria Vale do Ivaí S.A., PR, anidro, 180 000.
24. Cia. Açucareira Vale do Rosário, SP, anexa, anidro, 120 000.

NATRON Consultoria e Projetos

NATRON — Consultoria e Projetos S.A., uma empresa brasileira estruturada para a prestação de serviços especializados para as indústrias de transformação, atua em ampla faixa de atividades técnicas, abrangendo todas as etapas do desenvolvimento de projetos industriais.

Os principais escritórios da firma, ocupando uma área de 15 000 m², estão localizados no Rio de Janeiro. Outras instalações estão localizadas em São Paulo (2 730 m²) e Salvador (600 m²). Ela dispõe ainda de escritórios menores em outros Estados do Brasil.

O quadro de pessoal permanente da empresa inclui 1 400 funcionários, dos quais 1 200 exercem funções técnicas e de apoio. Cerca de 35% deste quadro são formados por técnicos.

Consciente de que a prestação de serviços de engenharia implica necessariamente em especializações, a empresa estruturou-se para operar em um número restrito de segmentos da indústria de transformação, com ênfase nas áreas de petróleo, química e petroquímica. Mais tarde, em consonância com a grande expansão industrial verificada no Brasil, a empresa diversificou sua operação, para abranger outros setores.

Ao mesmo tempo, deflagrou um considerável esforço visando ao desenvolvimento de tecnologias próprias. Observadas as vocações naturais da economia brasileira. Assim, já nos primeiros anos de sua existência, projetou, com tecnologia própria, duas fábricas de ácido sulfúrico no Brasil, um dos primeiros elos da enorme cadeia dos fertilizantes, a primeira área de especialização tecnológica da empresa.

A empresa acha-se apta para assumir a responsabilidade global pela execução, em qualquer regime de contratação, de projetos integrados nos seguintes campos industriais:

- Álcool e Alcoolquímica
- Carvão — mineração, beneficiamento e gaseificação
- Celulose e Papel
- Cimento
- Defensivos agrícolas
- Energia nuclear
- Fertilizantes
- Infra-estrutura — vias, portos, dutos e terminais
- Metalurgia de não-ferrosos
- Petróleo e Petroquímica
- Química e Eletroquímica
- Saneamento básico
- Siderurgia.

Trata-se, nestas condições, de uma empresa que atua neste ramo de tecnologia industrial com larga folha de serviços.

INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL

Fábrica-piloto de síntese hidrotérmica de cristais

O cristal de rocha, ou o quartzo, de que o Brasil é (ou era) muito abundante, é um material importante, encontrado na natureza.

Possui propriedades piezelétricas, a saber, o desenvolvimento de cargas elétricas nas faces de certos cristais quando nelas são aplicados esforços mecânicos. Como o fenômeno é reversível, aplicadas cargas elétricas, desenvolvem-se esforços mecânicos.

O seu emprego tornou-se grande e generalizado. O nosso país foi um dos ativos fornecedores de quartzo. Houve anos em que exportou quantidade superior a mais de mil toneladas.

Por isso sempre se procurou produzir artificialmente um sucedâneo do cristal de quartzo.

E no Brasil também se procura fazer um cristal, com emprego de técnica adequada.

COLETORES DE PÓ

TREU

TORIT

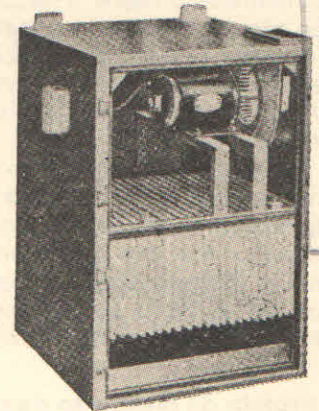
PARA COMBATE À POLUIÇÃO DO AR



CICLONES (SEPARADORES CENTRÍFUGOS) DE ALTA EFICIÊNCIA para remoção de grandes quantidades de pó com partículas de 20 microns ou mais .

FILTROS-COLETORES TIPO COMPACTO com filtros de pano de alta eficiência, para remoção de partículas sub-mícron.

O pó se deposita no lado externo dos filtros, que são fáceis de limpar; o ventilador fica no lado limpo do ar.



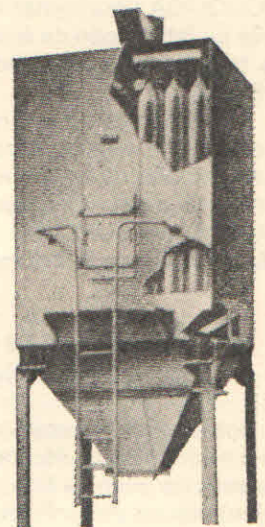
BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
-IG-UFRJ

Outros produtos TORIT:

- Exaustores "Swing-Arc" para trabalhos de solda.
- Coletores de neblina "Torit" para operações de usinagem com borrifamento de líquido.
- Bancadas de ventilação vertical "Torit" para operações de esmerilamento.
- Gabinetes "Torit-Specialaire" para guarda ou operação de instrumentos sensíveis ou peças de precisão.

FILTROS DE MANGAS

para instalações de grande capacidade. As partículas finas são coletadas na superfície interna das mangas filtrantes, e materiais mais pesados são coletados no fundo.



TREU S.A. máquinas e equipamentos

Av. Brasil, 21 000
21510 RIO DE JANEIRO — RJ
Tel.: (021)359.4040 — Telex: (021)21089
Telegramas: Termomatic

Rua Conselheiro Brotero, 589-Conj. 92
01154 SÃO PAULO — SP
Tels.: (011) 66.7858 e 67.5437

A fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais CETEC vem estudando o assunto. Desenvolveu um processo e o está experimentando.

Inaugurou-se no dia 13 de março último uma fábrica-piloto para ensaiá-lo devidamente.

A obtenção do produto constitui uma operação de síntese hidrotérmica de cristais.

Novo combustível para avião obtido em Fortaleza

Informam da capital do Ceará haver sido encontrado lá um sucedâneo do querosene para avião. Foi denominado prosene, e na composição não entra derivado de petróleo.

A invenção é do químico Expedito de Sá Parente, diretor-técnico de PROERG Produtora de Sistemas Energéticos Ltda.

Espera a empresa que até o final do ano corrente de 1981 haverá produção experimental de cerca de 5 000 litros por dia, que serão remetidos para o CTA em São José dos Campos, SP, a fim de ser ensaiados em turbinas de aviões comerciais.

Projeto de produção de acetato de vinila no Recife

Foi assinado no Recife o acordo de acionistas da Cia. Pernambucana de Borracha Sintética COPERBO e da NORQUISA para tornar viável o projeto de fabricação de acetato de vinila (monômero) elaborado pela COPERBO.

A assinatura do acordo de acionistas foi o terreno preparado para constituição de uma sociedade que implante o referido projeto com participação da COPERBO, NORQUISA, Metanor, Grupo Econômico e outros.

Projeto Ricinor de indústria química fina

Foi lançado o projeto da Ricinor-Ricinoquímica do Nordeste S.A., indústria de química fina, que será implantada no Pólo Petroquímico de Camaçari. O lançamento efetuou-se no Bahia Othon Palace, com um jantar oferecido pelos grupos Barreto de Araújo e Indústrias Coelho. Na ocasião foi realizada a cerimônia de

assinatura com a COPENE Companhia Petroquímica do Nordeste, da escritura da compra do terreno na área do complexo básico do Pólo Petroquímico, onde será construída a nova indústria, já aprovada pelo Copec. Também foi assinado contrato entre a Barreto de Araújo Lavoura, Indústria e Comércio S.A. — BALIC e a firma inglesa Lewis and Peat Chemicals.

ZEPED-Zanini e seus ensaios de gaseificação de combustíveis sólidos em Alcântara

ZEPED-Zanini Engenharia, Pesquisa e Desenvolvimento S.A. realizou em seu gaseificador de 50 000 KCAL/A, instalado em Alcântara, próximo de Niterói, RJ, ensaios de vários combustíveis nacionais, havendo completado a segunda fase dos trabalhos.

Efetuaram-se estudos, nesta fase de gaseificação de carvão mineral do RS, de carvão vegetal, de palha de arroz, de serragem de madeira, de cavacos e de lenha.

Estudos em Pernambuco para o estabelecimento de fábrica do ramo de produtos açúcar-químicos

O governo de Pernambuco contratou com a Promon Engenharia S.A. um estudo com o fim de intensificar oportunidades para implantação de indústrias açúcar-químicas no Estado.

O trabalho, segundo o Secretário de Planejamento, Jorge Cavalcanti, vai investigar, prioritariamente, os produtos petroquímicos que possam ser substituídos pelos açúcar-químicos — aproveitamento do açúcar e do melaço — “uma vez que as próprias incertezas da economia do petróleo já conferem, de saída, um aval de sucesso para suas alternativas, desde que técnica e economicamente viáveis”.

Os projetos açúcar-químicos são de menor porte que os álcool-químicos (embora de grande rentabilidade), não exigindo, portanto, o concurso de fortes grupos econômicos, nacionais ou estrangeiros, afirma Cavalcanti.

Fábrica de polietileno de bd no RS

Petroquímica Triunfo S.A., prosseguindo no propósito de realizar na prática o seu plano de fabricação de polietileno de baixa densidade no Pólo Petroquímico do Rio Grande do Sul, contratou com Zanini-Foster Wheeler o detalhamento do projeto.

Será empregada a técnica de Ato Chimie, da França. São acionistas esta firma francesa, a Petroquisa e a Aplub Petroplastic.

Usina para beneficiamento de caulim no Recife

Netsch do Brasil desenvolveu um projeto de beneficiar caulim e está fornecendo os equipamentos para a montagem da usina que a empresa Caulim do Nordeste estabelecerá no Recife.

A usina deverá entrar em operação até o final do corrente ano de 1981 e terá capacidade para tratar 4 t/hora.

Programa Nacional do Alcool e a Copersúcar

Dados divulgados pela Copersúcar mostram que na safra de 1979/80, a produção de álcool etílico subiu a 3 500 milhões de litros.

A contribuição das usinas cooperadas (na Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Alcool) foi da ordem de 2 000 milhões de litros.

Espera-se que a meta governamental de 10 700 milhões de litros em 1985 seja atingida.

Hidrólise ácida da madeira

O processo da hidrólise ácida da madeira (que tem sido discutido sob o aspecto da produtividade) será demonstrado numa unidade industrial que será levantada no município de Uberlândia, MG.

COALBRA Coque e Alcool de Madeira S.A., empresa vinculada ao Ministério da Agricultura, planeja a produção de etanol pelo processo da hidrólise ácida da madeira.

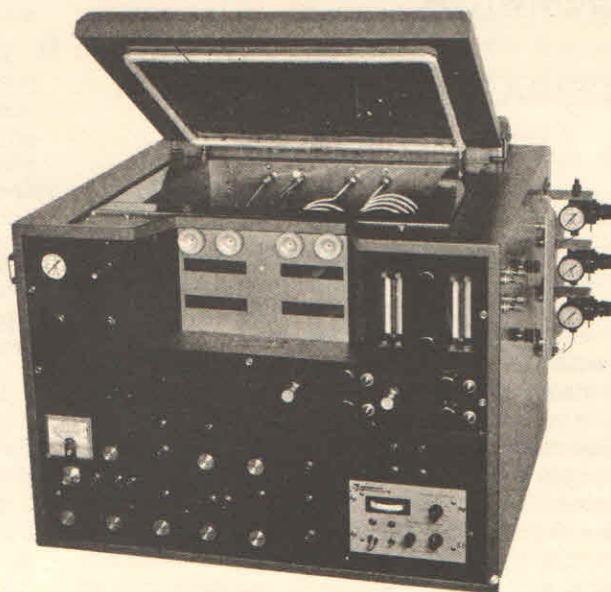
A capacidade de produção de álcool etílico será da ordem de 30 000 litros por dia, com previsão para 60 000 litros/dia.

Nota da Redação. O nome Ricinor sugere uma forma reduzida de ricino do Norte ou do Nordeste. Ricinoquímica dá a entender que se trata de produto químico obtido do óleo de ricino, ou óleo de carrapato.

Nota da Redação. Usamos a expressão açúcar-químico (de açúcar, elemento de composição, do grego sakcharon, que exprime a idéia de sacarose, açúcar, especialmente do açúcar de cana.

CG - Pioneira também na tecnologia do **ÁLCOOL**

A CG desenvolveu e otimizou um processo por cromatografia de gás que permite controlar todas as fases da fermentação alcoólica industrial.



Optimização da fermentação e do fracionamento. Maiores conversões em álcool. Maiores rendimentos. Maior pureza dos produtos. Detecção de falhas do equipamento.

CG-3537-D

Mais de 1.000 cromatógrafos vendidos no Brasil
A CG é garantia de 18 anos de experiência em cromatografia
Consulte a CG, o pessoal da cromatografia



INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. LTDA.

Rua Domingos de Moraes, 2423 e 2444,
FONES: 549-8011 - 544-2584 C.P. 12.839 - CEP 04.035 - São Paulo-Brasil
Rio de Janeiro, Praia de Botafogo, 210-Conj. 508. FONE: 551-6399 - CEP 22.250



Seção Regional do Rio de Janeiro

*Sede própria:
Av. Rio Branco, 156
Sala 907
Tel.: (021) 262-1837
Rio de Janeiro*

Todo químico deve fazer parte da Associação Brasileira de Química. É a entidade de âmbito nacional dos profissionais químicos.

É a instituição que tem promovido os Congressos Brasileiros de Química. É o núcleo dos profissionais químicos que mais têm cumprido os programas técnicos, científicos e culturais da classe, proporcionando a realização de palestras, conferências, seminários e cursos.

Há três modalidades de sócios: individuais, estudantes e coletivos. Consulte-nos sobre condições e preços.

LUGAR DE QUÍMICO É NA ABQ

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA

TERCEIRA REGIÃO

Os químicos devem ser consultados

A partir do ano de 1930 começou a ser acelerado o desenvolvimento econômico e social do país. Tomou um ritmo mais rápido do que o seguido até então.

Veio em 1939 a Segunda Guerra Mundial. Ao se estabelecer a paz em 1945, o mundo se encontrava desorganizado. Foi difícil e onerosa a reconstrução. Mas o Brasil, servindo-se da experiência de outras nações e retomando aquele ritmo de trabalho, diminuído com a guerra, mas estimulado pelas novas conquistas técnicas, traçou a seguir um plano de progresso ainda mais intenso do que o observado no período anterior.

A classe dos químicos, trabalhando em alguns laboratórios e em fábricas, cresceu com o progresso industrial e cresceu profissionalmente, a partir da década de trinta.

A profissão foi-se tornando atraente e os jovens procuravam as escolas e as universidades para se preparar e ingressar na chamada "carreira do futuro". A Química é, com efeito, a ciência do progresso.

Atinge todos os campos de atividade. Constitui o fundamento da produção de energia, do condicionamento das matérias primas, das indústrias de transformação. Nela se encontram as bases para os transportes, para as comunicações, por que se ocupa de obter os materiais, de estudar-lhes as características, de protegê-los e torná-los cada vez melhores e mais econômicos.

A Química e os químicos estão trabalhando nos lugares em que se realizam os empreendimentos. Defendem contra o desperdício os recursos naturais, tratam do melhor aproveitamento das matérias primas, procuram pela técnica os substitutos para elas quando necessário, zelam pelo ambiente puro, procuram neu-

tralizar ou aproveitar, dando-lhes valor, os poluentes. Trabalham nos laboratórios pela saúde pública, pelos alimentos de maior valor nutritivo.

Entretanto, quando se elaboram nos gabinetes governamentais planos para novas indústrias, para novos projetos, novos estudos tipicamente envolvidos em Química, nem sempre são chamados os químicos para opinar, esclarecer e orientar.

São inúmeros os assuntos ligados à tecnologia química resolvidos sem a participação dos profissionais indicados.

Muitas resoluções a respeito de alimentos, drogas e tantos outros produtos químicos e conexos são tomadas e transformam-se em regulamentos que não funcionam, que prejudicam a economia nacional, ou a saúde de pessoas, ou o bem-estar físico, por que partiram de conhecimentos falhos de quem não conhece Química.

O Brasil chegou a uma situação de emancipação profissional dos químicos. Eles precisam ser consultados.

Precisam opinar na sua área de ação. Não estamos mais na época do obscurantismo, mas numa fase de vida em que o trabalho resulta de capacidade e do esforço de todos.

Coordenação de Educação

Reuniram-se em 24 de março do corrente ano os membros desta Coordenação.

Participaram dos trabalhos os Prof. Stamatou e Maria Luiza, pela Coordenação de Educação; o Prof. Arikele Rodrigues Sucupira, presidente do Conselho Regional de Química — 3ª Região; e os Conselheiros Aloísio Mário Bomtempo Bittencourt, Dilson Rosalvo dos Santos e Ronaldo Seabra de Vasconcellos.

O assunto em pauta foi a Legislação a nível de 2º grau — Análise ocupacional para os futuros profissionais.

Ponto básico: Conselho e Secretaria de Educação. Como viabilizar. No expediente, houve a comunicação dos contatos entre o Conselho Regional de Química — 3ª Região e a Secretaria de Educação.



Na parte relativa à Cooperação Técnica, após discussão conclui-se que o Conselheiro seria um fiscal nas

Escolas para averiguar as irregularidades existentes com relação ao ensino profissional da Química.

Sessenta anos de profissão química no Brasil

Há cerca de sessenta anos vêm sendo diplomados químicos de nível superior no Brasil. As primeiras escolas criadas já se distribuíam pelas regiões geográficas mais adiantadas do país, o que dava um cunho nacional à emergência dos novos profissionais.

Como país de formação latina, era natural que nos currículos predominasse o espírito de cultura científica com fundamento nos valores humanísticos. Procurava-se desde os primeiros tempos de nossa formação de povo, seguindo o exemplo dos eminentes vultos da nacionalidade, como José Bonifácio, imprimir um caráter de humanismo às nossas ações no campo intelectual.

Estudava-se com o pensamento fixo nas humanidades, isto é, na importância das letras clássicas, que levariam à educação moral. Colocava-se o ser humano no centro das conquistas econômicas e sociais. Exaltava-se a natureza e acreditava-se na faculdade criadora do homem. Em certa época, recentemente, o estudo secundário denominava-se curso de humanidades.

Os poucos estabelecimentos de ensino que havia nos reinados de Pedro I e Pedro II refletiam essas idéias. Tornaram-se conhecidas então as pequenas escolas de latinidade, em que se ensinava de preferência a língua latina para que os alunos pudessem ler nos originais as preciosas obras da literatura clássica, com ponderável acento filosófico.

Esta atitude em nossa terra refletia o novo sentido que ocorrera na Europa central, após o Renascimento, onde o latim era a língua dos escritores e dos cultores das ciências de então.

Voltando ao ensino da Química entre nós a partir de 1920, podemos compreender agora a preocupação, que vigorava, da cultura científica pura sobre o conhecimento das técnicas de uso imediato.

É claro que se ensinavam as matérias hoje conhecidas como tecnologia química; os processos de fabricação; os modos corretos de proceder nas indústrias; mas tudo se baseava nos tratados científicos gerais, e não nos específicos.

Desse estado de coisas se originava a capacidade do químico de adaptar-se a trabalhar em qualquer indústria química. Ele possuía a base; a especialidade era acessória e viria com o estudo e o tempo.

Por isso se pode compreender em parte por que o diploma que ele recebia era de 'Químico Industrial. Essa expressão, todavia, não foi criada no Brasil, mas na França, de formação latina, e que na época representava para nós brasileiros a cultura científica. Além disso, Paris era o centro para onde se dirigiam os sábios de outras nações e de onde irradiava o saber em conjunto com as belas-artes, o bom gosto e a civilização.

Na França os cientistas estabeleceram que, quando a ciência se devotasse à indústria, os profissionais da nova classe se chamariam cientistas industriais. Conseqüentemente, os químicos que se destinassem a orientar indústrias seriam químicos industriais. A profissão: La Chimie Industrielle. O profissional: Le Chimiste Industriel.

Outros povos, de formação pragmática, mais utilitários, que cultivavam o utilitarismo ou o proveito como princípio de moral, logo optaram pela expressão engenheiro químico, aquele que que engenha, planeja, constrói, servido de conhecimentos químicos. Engenho é habilidade de fazer, inventar. É talento. Disse o grande poeta: "... se a tanto me ajudar o engenho e arte". No sentido antigo, engenho é astúcia, ardil.

Com as inúmeras especializações dos tempos atuais, criou-se no Brasil a carreira de engenheiro químico. É engenheiro ou químico? Se predominaram as cadeiras de Química na sua escola, mais apropriado seria que o profissional fosse chamado químico engenheiro.

Nestes sessenta anos decorridos, a classe dos químicos tem servido com dignidade às instituições do país.

Jayme Sta. Rosa

A petrografia do carvão e suas aplicações

A grande importância que apresenta na prática

JOANNA NAHUYS
CIENTEC — FUNDAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PORTO ALEGRE — R. G. DO SUL

1 — INTRODUÇÃO

2 — GENERALIDADES

2.1 — Constituintes Petrográficos — Nomenclatura, Características.

2.2 — Determinação do Grau de Carbonificação

2.3 — Fluorescência

3 — IMPORTÂNCIA PRÁTICA DA PETROGRAFIA DOS CARVÕES

3.1 — Previsão de Propriedades Coqueificantes.

RESUMO

No presente trabalho é apresentada a petrografia do carvão, com os princípios em que se baseia e as aplicações que pode ter.

São fornecidos dados gerais referentes aos conceitos de análise maceral e medida de rango (grau de carbonificação).

É mostrada a possibilidade de aplicação da petrografia como auxiliar na resolução de problemas de coqueificação e a potencialidade de sua aplicação na aglomeração, combustão, gaseificação, lavabilidade, mineração.

É dada ainda a ligação da petrografia com a gênese do petróleo e apresentada sua aplicação como base para classificação universal de combustíveis fósseis.

1. INTRODUÇÃO

O estudo do carvão ao microscópio é o objetivo da petrografia desse combustível fóssil.

Sobre o assunto há uma quantidade enorme de observações e resultados obtidos pelo emprego de múltiplos métodos de pesquisa. Procuraremos, na presente explanação, apresentar resumidamente os progressos realizados durante os últimos decênios neste ramo, e as bases sobre as quais se apoiam atualmente tais pesquisas.

Até o estabelecimento da nomenclatura atual sobre a qual se baseia, em nossos dias, a petrografia do carvão, coexistiram numerosas classificações

locais mais ou menos equivalentes, mas nenhuma se impunha a todas as outras. Do conjunto, emergem alguns trabalhos que influenciaram a nomenclatura atual e que citaremos a seguir.

2. GENERALIDADES

Após Fayol na França, em 1887, e Thiessen nos EUA, em 1920, a médica inglesa Mary Stopes (1919-1935) criou os termos de VITRÊNIO, CLARÊNIO, DURÊNIO, FUSÊNIO, introduziu o conceito de maceral e publicou a primeira classificação internacional, chamada classificação de Heerlen. Os autores descreviam, então, sejam constituintes macroscópios, sejam constituintes microscópicos, vistos em transparência, sobre lâminas delgadas de carvão.

Conforme citado em trabalho do petrógrafo francês Prof. B. Alpern, as técnicas por reflexão a seco se desenvolveram posteriormente por Duparque (1933) na França, enquanto E. Stach (1931) utilizava o primeiro exame em imersão em óleo e o inglês Seyler ligava refletometria e química (1938). Na Rússia, Jemchovnikov, depois Ammosov seguiam caminhos paralelos, mas chegavam a nomenclaturas genéticas muito diferentes, atualmente desenvolvidas por Timofev e Bogoliubova.

Em 1952, criou-se em Heerlen, na Holanda, por ocasião do Congresso Internacional de Geologia do Carbonífero, um Comité Internacional de Petrografia dos Carvões, C.I.P., sob a presidência de R. Potonié, que teve por tarefa a criação de uma

nomenclatura internacional unificada. Esta, praticamente concluída na hora atual, fez o objeto de uma edição em dois volumes pelo Centre National de la Recherche Scientifique e constitui a base do que é apresentado a seguir.

2.1 — Constituintes Petrográficos — Nomenclatura e Características

Os constituintes elementares das hulhas são chamados MACERAIS, síntese de meceração e mineral.

O estudo petrográfico do carvão começou pelo das hulhas e foi seguido pelo dos linhitos. Apresentamos a seguir a nomenclatura dos macerais das hulhas e dos linhitos, tal como está oficializada pelo Comité Internacional de Petrografia dos Carvões, C.I.P.

Tanto a nomenclatura das hulhas como a dos linhitos referem-se ao estudo de corpo-de-prova de carvão em luz refletida, imersão em óleo, em microscópio de luz refletida, tipo metalográfico, especial para petrografia, com todas as luzes parasitas corrigidas.

Os corpos-de-prova podem ser constituídos por carvão em grãos, granulometria de cerca de 750 microns (peneira 20) ou por pequenos pedaços de carvão, engastados em resina sintética, perfeitamente aplainados e polidos, de modo a poder ser analisados com luz refletida.

A análise deve ser realizada segundo norma estabelecida pela Comissão Internacional de Petrografia de Carvão, publicada no Léxico Internacional de Petrografia de Carvão, anos 1963, 1970 e 1971.

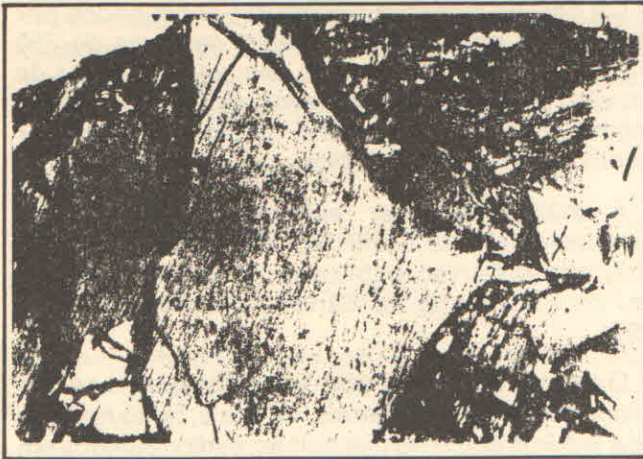
O estudo da petrografia do carvão baseia-se nas propriedades dos macerais, os quais, tanto no caso dos linhitos como no das hulhas, estão reunidos em três grandes grupos em função de suas propriedades óticas, físico-químicas e tecnológicas: VITRINITA, EXINITA, INERTINITA, para as hulhas e HUMINITA, LIPTINITA, INERTINITA, para os linhitos.

Em função da aplicação tecnológica das hulhas, consideremos separadamente cada um dos seus três grupos de macerais;

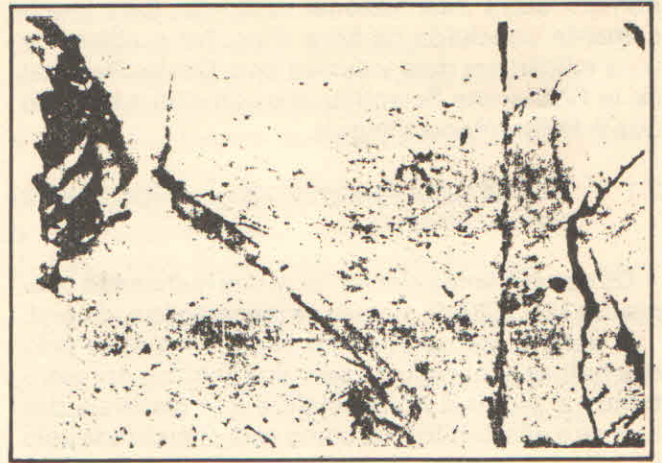
QUADRO I

MACERAIS DAS HULHAS L.R.			MACERAIS DOS LINHITOS L.R.			
SUBMACERAL	MACERAL	GRUPO	GRUPO	SUBGRUPO	MACERAL	SUBMACERAL
Telinita 1 Telinita 2	Telinita	Vitrinita	Huminita	Humotelinita	Textinita	
					Ulminita	Texto ulminita Eu ulminita
Gelocolinita Cesmocolinita	Colinita			Humocolinita	Gelinita	Porigelinita Levigelinita
Celocolinita Corpocotinita					Corpohuminita	Flobafinita Pseudoflobafinita
	Vitrodetrinita		Humodetrinita	Atrinita Densinita		
	Esporinita Cutinita Resinita Alginita Liptodetrinita (Bituminita)* (Fluorinita)* (Exudatinita)*	Exinita	Liptinita		Esporinita Cutinita Suberinita Resinita Alginita Liptodetrinita Clorofinita (Bituminita)* (Fluorinita)* (Exudatinita)*	
Sirofusinita Degradofusinita	Fusinita Semifusinita Macrinita Micrinita Esclerotinita Inertodetrinita	Inertinita	Inertinita		Fusinita Semifusinita Macrinita Esclerotinita Inertodetrinita	

* Termo em discussão na C.I.P.



VITRINITA (432)



VITRINITA



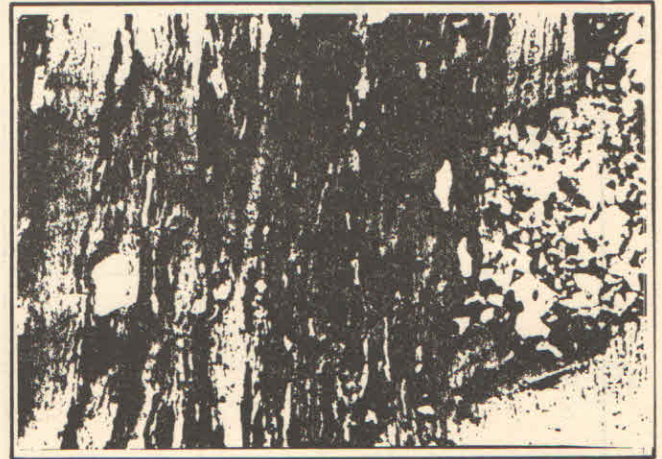
EXINITA



EXINITA



INERTINITA (432)



INERTINITA

VITRINITA, contendo o grupo dos macerais o mais abundante nas hulhas húmicas do hemisfério norte (cerca de $75 \pm 20\%$). Por isso a Vitrinita serve de referência para a medida do grau de carbonificação dos carvões e eventualmente para o grau de evolução dos sedimentos associados. Essa proporção pode abaixar consideravelmente nos carvões do Gondwana, como é o caso dos brasileiros.

Este grupo de macerais é formado pela Telinita, Colinita e Vitrodetrinita que são caracterizadas por sua estrutura, conforme descrito no Léxico Internacional e Petrografia de Carvão, e por tonalidades da cor cinza.

EXINITA, é formada principalmente pela exina dos esporos e polens que é a membrana protetora, mecânica e quimicamente muito resistente, protegendo as células germinais dos vegetais.

Formam este grupo de macerais: a Esporinita, a Cutinita, a Alginita, a Resinita, e a Liptodetrinita. A descrição da forma e da cor pela qual se identifica cada um desses elementos vem descrito no Léxico Internacional de Petrografia de Carvão. Em luz refletida a Exinita, em geral, tende para a tonalidade preta, podendo apresentar variantes de marrom, castanho escuro, castanho avermelhado, conforme a natureza do carvão a que pertence.

INERTINITA, esse grupo é principalmente o dos tecidos linhosos fusinizados em lentes ou em fragmentos, e seu nome provém das propriedades quase nulas de fusibilidade por ocasião da coqueificação.

Formam este grupo de macerais: a Fusinita, a Semifusinita, a Inertodetrinita, a Macrinita, a Micrinita e a Esclerotinita, cada um deles podendo ser identificado por características de cor e forma, também descritos no Léxico Internacional de Petrografia. Sua cor característica são as variadas tonalidades de branco.

Devemos ainda considerar os microlitotipos, que são associações de macerais.

A determinação de um microlitotipo não é possível senão ao microscópio, e existe uma diferença fundamental entre litotipo e microlitotipo.

Um litotipo, determinado macroscopicamente, pode, ao microscópio, revelar ser constituído de alguns microlitotipos alternados de maneira mais ou menos regular.

No quadro II apresentamos a relação dos microlitotipos, os quais têm suas características descritas no Léxico Internacional de Petrografia de Carvão; fixou-se em 50 microns a espessura mínima dos leitos contados como microlitotipos.

QUADRO II

MICROLITOTIPOS	GRUPO DE MAGERAIS
VITRITA ESPORITA OU LIPTITA FUSITA CLARITA DURITA VIRTITA DURO CLARITA CLARO DURITA	VITRINITA EXINITA OU LIPTINITA 95% INERTINITA SALVO MICRINITA VITRINITA + EXINITA INERTINITA + EXINITA VITRINITA + INERTINITA VITRINITA+EXINITA+INERTINITA ($V > I$) INERTINITA+EXINITA+VITRINITA ($I > V$)

As propriedades dos microlitotipos correspondem às dos macerais que o compõem e sua análise, segundo método internacional, é feita sempre que se necessitar de caracterização mais ampla para um carvão do que a fornecida pela análise dos macerais. Seja dado como exemplo o caso do estudo da combustão, em que o conhecimento do modo de associação dos macerais é fundamental para previsão de como a mesma se processará. Sabe-se que a combustão é tanto mais rápida quanto mais heterogêneos forem os microlitotipos.

A fusita queima muito mais rápido do que a vitrita. A ordem de combustão dos constituintes petrográficos é função de sua heterogeneidade e é a seguinte, em grau de velocidade crescente:

1. VITRITA
2. CLARITA
3. DURO CLARITA
4. FUSITA

2.2 — Determinação do Grau de Carbonificação de um Carvão

Uma das mais importantes aplicações da petrografia dos carvões é a determinação do grau de carbonificação, chamado "RANGO", que é utilizado também para fins tecnológicos e de classificação desse combustível fóssil.

Até bem pouco tempo o critério unanimemente utilizado para determinar o rango de um carvão era seu teor de matérias voláteis, sobre carvão total ou beneficiado. Mas, de uns anos para cá, verificou-se que este teor não pode ser utilizado porque ele depende, principalmente para os carvões pouco evoluídos (como os brasileiros) não somente do grau de evolução mas também da composição

maceral do carvão. Assim, tomando-se dois carvões que apresentam as seguintes características:

Europeu: Vitrinita: 75%
Exinita: 20%
Inertinita: 5%

Gonduânico: Vitrinita: 15%
Exinita: 5%
Inertinita: 80%

ver-se-á que, embora o poder refletor seja de 1% para ambos estes carvões, as matérias voláteis são de 40% para o tipo europeu e de cerca de 20% para o de tipo gonduânico. Isto vem a confirmar o fato de que a percentagem de matéria volátil, como a de todo ensaio químico global, não depende apenas do rango, mas também da composição maceral.

Sua longa utilização como parâmetro de rango se explica pela razões históricas, na utilização em indústrias que se abasteciam apenas do carvão no local, de composição petrográfica constante. Portanto, qualquer tentativa de correlação de parâmetros químicos de rango entre carvões da paleoprovíncia do gonduana, e carvões do hemisfério norte, é falso. O poder refletor da vitrinita é o melhor método possível para determinar o grau de carbonificação, portanto, o rango.

Por definição, o poder refletor de uma amostra é igual ao valor da relação entre a intensidade da luz refletida e a da luz incidente. Na prática, compara-se a quantidade de luz refletida por uma área determinada da superfície polida de um padrão de referência, de poder refletor conhecido, à quantidade de luz refletida por uma área idêntica da superfície polida da vitrinita pura da hulha; uma regra de três dá o poder refletor relativo da vitrinita considerada. O poder refletor se expressa em percentagem.

Essas medidas necessitam aparelhagem muito aperfeiçoada: um microscópio por reflexão, um foto multiplicador, um sistema registrador, aparelhos estabilizadores de corrente. As medidas são realizadas em imersão em óleo, sobre superfície secas, submetidas a um polimento sem relevo.

Para determinar o rango da hulha de uma camada, mede-se o poder refletor de cem grãos de vitrinita uniformemente repartidos sobre a superfície polida de uma amostra granular representativa da camada considerada. Opera-se em condições normalizadas em escala internacional, com objetiva de 25 x ou 50 x, em imersão em óleo, com luz incidente cuidadosamente estabilizada e filtrada a 546 nanômetros.

A fórmula técnica do cálculo do poder refletor é:

$$R = \frac{(n-N)^2 + n^2K^2}{(n+N)^2 + n^2K^2}$$

na qual n e k são os índices de refração e de absorção do carvão e N o índice de refração do meio de imersão.

As vantagens da determinação do poder refletor são as seguintes: a medida é não destrutiva; ela se estabelece sobre pequenas quantidades de produtos; o ensaio cobre de maneira satisfatória a série evolutiva do linhito ao antracito, tendo valor universal insubstituível.

2.3 — A Fluorescência

A fluorescência é a mais nova das técnicas microscópicas de absorção e tem grande importância, tanto para o reconhecimento dos constituintes das hulhas, quanto para medida de sua evolução.

A fluorescência é um fenômeno provocado em uma substância inorgânica ou orgânica por uma radiação de curto comprimento de onda focalizada sobre o objeto. A matéria orgânica irradiada desse modo emite uma auto radiação (auto fluorescência ou fluorescência primária) no espectro visível. Essa auto fluorescência é característica do constituinte observado, assim como de seu grau de evolução.

Recentemente, a aplicação da fluorescência permitiu descobrir, nos carvões, constituintes que não haviam jamais sido observados e que fazem parte da família do "betumes", seja primários (bituminita), seja secundários e parcialmente migrados (exudatinita).

Essas descobertas podem ter grande importância na compreensão da evolução das hulhas e mesmo na da formação dos petróleos.

3. IMPORTÂNCIA PRÁTICA DA PETROGRAFIA DOS CARVÕES

A petrografia dos carvões conheceu, durante os dois últimos decênios, um desenvolvimento considerável, tendo por objetivo principalmente analisar este combustível fóssil, descrever de maneira detalhada todos os seus constituintes, determinar-lhes suas principais propriedades, estudar a estrutura das jazidas carboníferas e avaliar as reservas sobre a base do estudo de sua gênese e tipo de jazida.

Há uma ligação importante entre a estrutura microscópica das hulhas e certas propriedades físicas e químicas desse combustível fóssil, daí as possibilidades de aplicação prática da petrografia do carvão nos ramos da coqueificação, da mineração, da lavabilidade e da combustão. Pode-se ainda, pela petrografia, prever a aptidão do carvão à moagem e aos desprendimentos instantâneos, bem como classificá-los com bases científicas e de maneira universal.

A importância do conhecimento das proporções em que cada um dos grupos de macerais entra na

composição de um carvão, e que são objeto da análise maceral, advém sobretudo dos seguintes fatos:

A VITRINITA, nos carvões fusíveis tendo mais de 18% de matérias voláteis, possui *poder coqueificante* muito elevado ligado ao seu poder de inchamento e à sua forte plasticidade.

Em virtude de seu teor em hidrogênio, a vitrinita dos carvões, tendo mais de 25% de matérias voláteis, é facilmente *hidrogenável*.

A EXINITA, principalmente esporos e cutículas que constituem a fração mais leve ($d=1$), é o material mais rico em matérias voláteis, o de maior poder de inchamento, o menos móvel, o mais *rico em alcatrões* e hidrogênio.

Intervem na coqueificação dos carvões de mais de 25% de matérias voláteis, como o elemento mais rico em subprodutos e na *gaseificação*.

A INERTINITA é a fração mais densa e a menos rica em matérias voláteis, tem alto teor de carbono e baixo de hidrogênio.

Não tem poder coqueificante, mas no *fabrico de coque* desempenha papel importante para controlar, nas misturas a coqueificar, o excesso de carvões graxos, daí se considerada um "amaigrissant".

Certamente a aplicação prática mais desenvolvida da petrografia da hulha é a da previsão das propriedades coqueificantes de misturas de carvão.

A determinação do poder refletor associada à análise quantitativa dos macerais, qualificados em reativos e inertes, permite ao fabricante de coque conhecer com exatidão a composição dos carvões de que ele dispõe para enforamento, podendo corrigir suas misturas em função dessa composição, a fim de obter, em todos os casos, o melhor coque siderúrgico possível.

Conforme explanado anteriormente, os macerais da hulha têm propriedades físicas e químicas, portanto coqueificantes, extremamente diferentes. O teor em matérias voláteis, em hidrogênio, a densidade e o inchamento variam de um grupo de macerais a outro. A estrutura dos coques correspondentes é reflexo dessas propriedades; o coque tem cavidades tanto maiores e mais abertas quanto mais elevado é o teor em vitrinita e em exinita.

Essa estrutura particular corresponde a um forte despreendimento de gás (matérias voláteis) durante a zona de fusão ou fase plástica. A fusão não é suficiente para provocar o inchamento e, se a matéria fundida é muito fluida e muito pouco aglutinante, os gases se escapam sem produzir inchamento, e este é fator indispensável na obtenção do coque.

Todos esses fatores podem ser previstos pela análise petrográfica que, assim, dá base para corrigir as deficiências dos carvões e programar a mistura com as condições ótimas para o fabrico de coque de melhor qualidade.

A petrografia torna pois possível a obtenção de coques pela adequada mistura de carvões que, isoladamente, não serviriam para essa finalidade e ainda permite prever a qualidade do coque que se obterá.

A maneira prática de aplicar a petrografia do carvão na coqueificação será o objetivo de capítulo à parte deste trabalho, no qual detalharemos o método a empregar para prever propriedades coqueificantes de um carvão.

Em virtude da grande diferença da resistência mecânica entre os diversos litotipos, a descrição petrográfica dos perfis de camada auxilia na escolha do material de exploração da mina de carvão e na previsão das curvas de repartição granulométrica da hulha extraída.

Também no beneficiamento de carvões, para prever as possibilidades de separação da matéria carbonosa da mineral, o exame petrográfico do carvão, que compreende também o de suas inclusões minerais e de sua repartição, permite ainda medir o grau de pureza do carvão e prever seu grau de lavabilidade.

No domínio da combustão o estudo petrográfico dos carvões industriais mostrou, por exemplo, o papel desfavorável desempenhado pela fusita na fabricação de briquetes.

Nas centrais elétricas esse microlitotipo provoca uma inflamação retardada, uma baixa de temperatura nas câmaras de combustão, dando origem também a um desmoronamento das superfícies dos circuitos de aquecimento.

No que concerne à poluição atmosférica, os métodos petrográficos podem ser aplicados com sucesso no domínio das poeiras industriais provenientes da siderurgia, da coqueira e, evidentemente, da indústria carbonífera.

O estudo morfológico das poeiras examinadas ao microscópio em luz refletida, associado à medida de seu poder refletor, permite, não somente determinar a natureza e daí achar a origem de sua emissão, mas ainda dar uma análise quantitativa dessas poeiras, o que conduz ao estabelecimento de zonas de poluição, a partir dos centros de emissão, facilitando assim a escolha das medidas suscetíveis de diminuir ou de suprimir a poluição.

Para a prospecção de petróleo, aplica-se a petrografia ao estudo da matéria orgânica dispersa nas rochas: medida do poder refletor sobre a superfície polida e medida da absorção luminosa, seja sobre lâmina delgada polida, seja sobre uma preparação contendo matéria orgânica extraída da rocha segundo os métodos tradicionais da palinologia.

Conforme citado em trabalho do professor B. Alpern, e alias, sobre a petrologia dos carvões, de há muito se sabe existiu relação entre o grau de evolução dos carvões e os índices de petróleo: a zona dos antracitos é privada de óleo, apesar da presença de estruturas geológicas favoráveis; a zona dos carvões flambantes graxos e secos não

comporta senão indícios de óleo e de gás; só a zona dos flambantes secos e dos linhitos comporta acúmulos comerciáveis.

As mais recentes pesquisas sobre a gênese dos petróleos mostraram que o fator térmico desempenha papel preponderante sobre a transformação em petróleo da matéria orgânica dispersa nas rochas. É também o fator térmico que desempenha papel preponderante na evolução dos carvões, do linhito ao antracito e grafite.

Foi assim da análise petrográfica e da observação dos fatos supracitados que veio a idéia de utilizar os métodos petrográficos e palinológicos (estudo dos esporos) de medida de rango para avaliar o grau de evolução da matéria orgânica das rochas.

Além das aplicações já citadas, cumpre-nos ainda fazer referência à aplicação da petrografia do carvão como base para sua classificação universal.

O professor Boris Alpern, recentemente, propôs a normalização de um sistema de classificação de carvão que se baseia no tipo do carvão, determinado pela análise dos macerais, (fusítico, vitrítico

ou liptítico), pelo rango (turfa com poder refletor $< 0,2$; linhito entre 0,2 e 0,5 de P.R.; betuminoso entre 0,5, e 1,5 e antracito de 1,40 a 5,00) e complementado pelo facies (carvão de 10 a 20% de cinzas, mistos de 20 a 80% e folhetos com cinza acima de 80%).

Essas são, em síntese, as principais aplicações práticas possíveis da petrografia dos carvões, em desenvolvimento em nossos dias.

A importância da aplicação tecnológica da petrografia dos carvões tende a crescer, à medida que métodos forem estabelecidos para prever, com a necessária antecedência, o comportamento do carvão para o uso para o qual desejamos empregá-lo.

Até, o presente, apenas para o caso do coque existem métodos normalizados, como explanaremos depois, para prever e quantificar as possibilidades coqueificantes de carvões.

Na CIENTEC estamos aparelhados e temos programado utilizar a petrografia como instrumento básico para prever a aplicação do carvão nos diversos ramos anteriormente citados. ☆

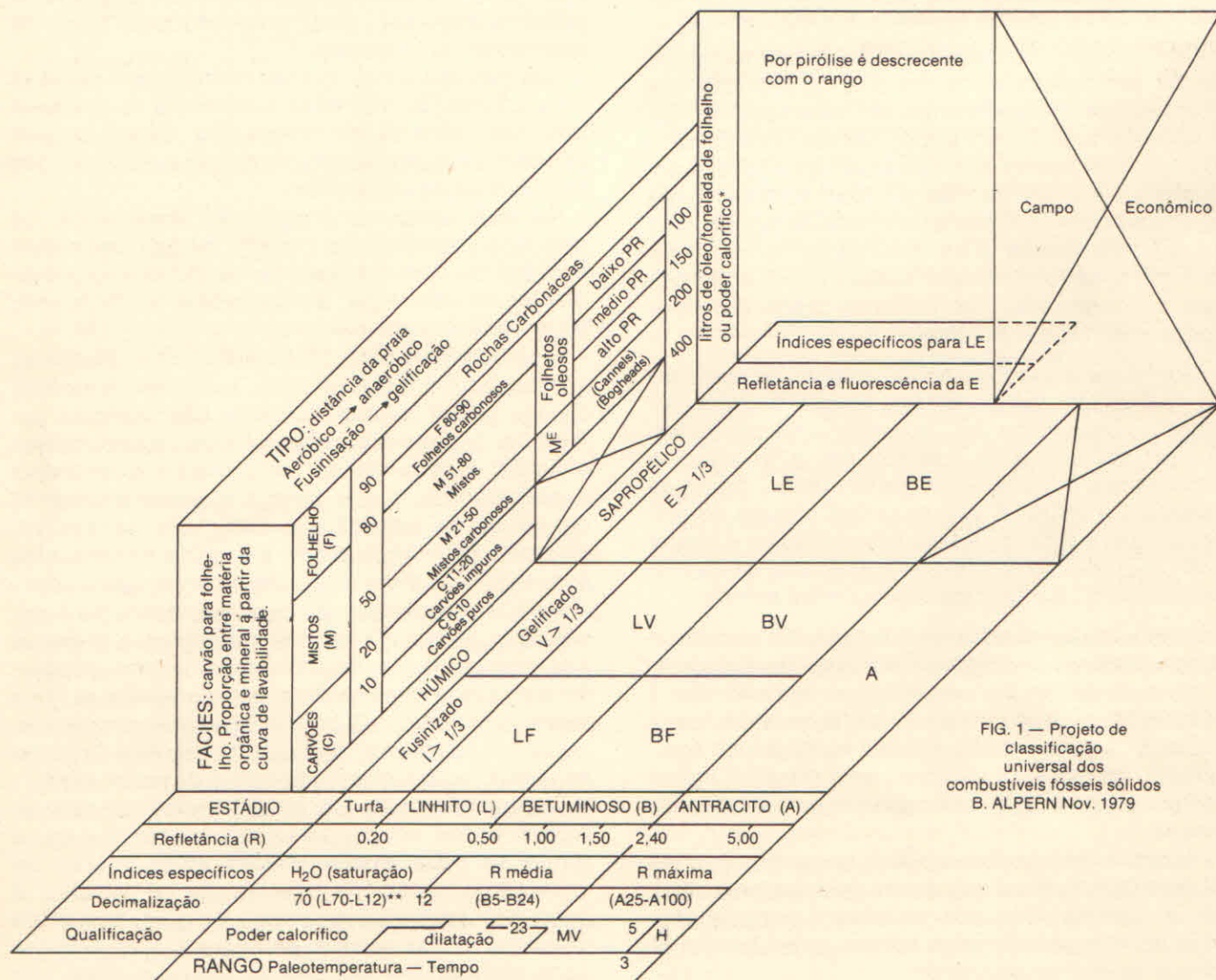


FIG. 1 — Projeto de classificação universal dos combustíveis fósseis sólidos
B. ALPERN Nov. 1979

INSTRUMENTAL DE HPLC

Cromatografia líquida sob pressão

A. L. AUGUSTO

MERCK-QUIMITRA COM. IND. QUÍM. S.A.
DEPT. TÉCNICO

INTRODUÇÃO

No estágio atual de desenvolvimento da Cromatografia Líquida sob pressão, podemos afirmar que os equipamentos para esta técnica alcançaram o grau de aperfeiçoamento e sofisticação que caracterizou o desenvolvimento da Cromatografia Gasosa.

Podem-se comprar hoje em dia Cromatógrafos Líquidos da mais diversa complexidade e versatilidade a preços também numa ampla faixa, dependendo do grau de sofisticação desejado.

Como qualquer instrumento científico, o Cromatógrafo Líquido deve ter certas características que pesam no ato de sua escolha, quando for adquirido.

a) *Versatilidade* — O equipamento deve ser capaz de separar amostras dos mais variados tipos, deve realizar um número elevado de operações, tais como: programação da fase móvel, operação a altas pressões, controle de fluxo das bombas, integração das áreas dos picos, com ou sem sistemas de programação, deve ser possível a utilização de diversos detetores, etc...

b) *Reprodutibilidade e Estabilidade* — Estas são as características básicas que se esperam de um instrumento científico para funcionamento efetivo a longo prazo (aproximadamente 10 anos). Assim sendo o instrumento de HPLC deve permitir um ajuste refinado do fluxo das bombas, pressão, composição da fase móvel, temperatura da Coluna, etc...

Quando equipado com processador este deve ser capaz de controlar o fluxo, a temperatura do módulo da coluna, programação da fase móvel, controle remoto dos detetores (comprimento de onda desejado para análise).

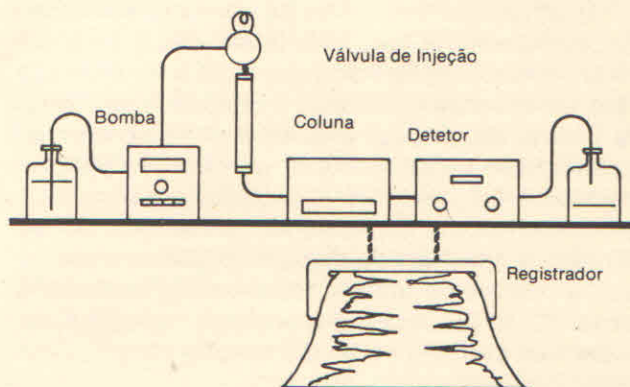
c) *Sensibilidade* — Um instrumento de HPLC deve ser capaz de detetar pequenas quantidades de amostra. A sensibilidade de qualquer Cromatógrafo Líquido depende sobretudo do sistema de deteção utilizado. Com os equipamentos atuais consegue-se detetar amostras da ordem de 10^{10} g.

d) *Rapidez* — A análise por HPLC é tão rápida quando a escolha é adequada de Colunas de alta eficiência e de sistemas de bombas e programadores de fases móveis. A rapidez na análise é acelerada principalmente se o equipamento possui um sistema processador da análise com integração automática, reduzindo o tempo final na obtenção dos resultados.

Um Cromatógrafo Líquido de alta pressão consiste basicamente de:

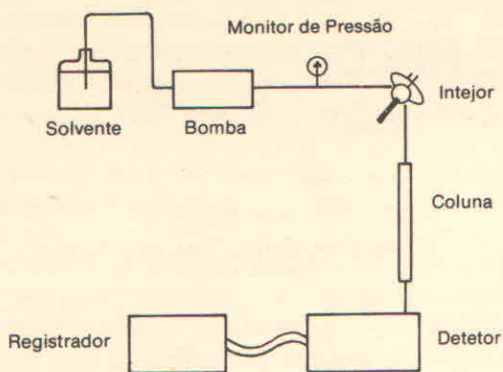
1. Reservatório de solventes
2. Sistema de bombeamento de solventes a alta pressão (5000 Psi)
3. Programador de fase móvel
4. Sistema de injeção de amostra
5. Coluna
6. Detetor
7. Registrador
8. Integrador/Processadores (Opcional)

A seguir, apresentamos um esquema básico de um Cromatógrafo Líquido.

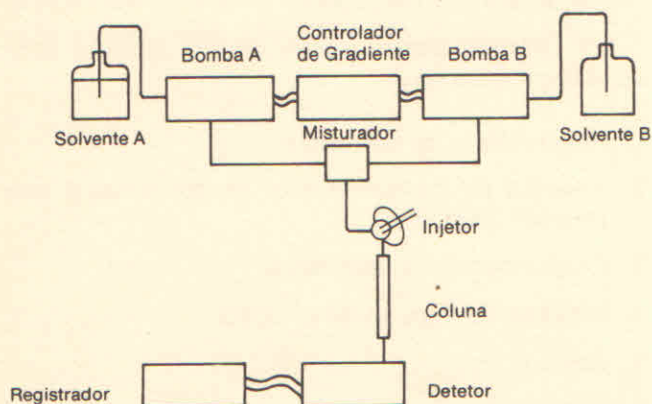


Em função do tipo de operação o processo cromatográfico pode ser isocrático ou com gradientes; assim sendo temos equipamentos diferentes para cada um dos tipos de operação consideradas:

a) Operação Isocrática



b) Operação com gradiente



A seguir, apresentamos as características individuais de cada componente do Cromatógrafo.

1. Reservatório de Solventes

São utilizados recipientes de vidro, aço inoxidável ou plástico inerte para esta finalidade, e a capacidade depende do tipo de separação a ser efetuada. Para separações analíticas o recipiente tem cerca de 1 Litro, separações preparativas requerem mais quantidade de solvente e também recipientes maiores.

O reservatório de solventes pode ou não ser dotado de sistemas de degaseificação dos solventes (normalmente utilizando gás Hélio, muito caro, tornando o processo dispendioso na rotina) ou podem-se utilizar processos simples de degaseificação no Laboratório, a saber:

- Placa de aquecimento com agitador magnético
- Vácuo e agitação magnética
- Ultra-som e vácuo.

A degaseificação deve ser cuidadosa porque caso as bolhas existentes nos solventes (devido ao Oxigênio ou outros gases dissolvidos) não sejam retiradas, podem ser liberadas dentro da coluna ou no detetor, diminuindo a eficiência da Coluna e prejudicando o funcionamento do detetor.

2. Sistema de Bombeamento de Solventes

As colunas utilizadas em HPLC são empacotadas com fases estacionárias de tamanho de partícula muito pequeno (5μ , 10μ), as quais fazem com que a resistência ao fluxo da fase móvel seja muito elevada. Daí temos a necessidade de sistemas de bombas que façam fluir a fase móvel a um fluxo razoável para tornar a análise mais rápida.

O sistema de bombas de 1 Cromatógrafo Líquido moderno tem que apresentar as seguintes características:

- Pressão máxima em torno de 500 Psi
- Livre de pulsação ou dotado de amortecedor de pulsos (pulse dampner)
- fluxo de 0 — 10 ml/minuto com incrementos de 0,1 ml para sistemas analíticos
- fluxo de 0 — 30 ml/minuto para sistemas preparativos
- Reprodutibilidade do fluxo melhor que 0,3%
- Câmara da bomba com volume de descarga pequeno (máximo $200\mu\text{l}$)
- Volume interno da bomba (aprox. 2,5 ml) para volta completa do Excêntrico
- Quimicamente inerte a solventes comuns
- Selos dos pistões das bombas de aço inoxidável em teflon
- Pistões de safira resistentes a corrosão
- Sistema de fácil limpeza (tubulação de baixa e alta pressões de fácil acesso).
- Sistema fácil de se mudar a fase móvel
- Sistema dotado de válvula de purga para eliminar o ar e bolhas no início de operação.

As bombas para Cromatógrafo líquido podem ser classificadas segundo as características de funcionamento e o desenho em dois tipos básicos:

- Bombas Pneumáticas (ou de pressão constante)
- Bombas mecânicas (ou de volume constante)
 - bombas de deslocamento contínuo
 - bombas recíprocas (de 1 pistão e de 2 pistões)
 - bombas de diafragma

a. Bombas Pneumáticas

Nestas bombas o líquido é deslocado mediante a pressão exercida por um gás inerte a alta pressão, seja diretamente sobre o líquido ou sobre a câmara comprimível que o contém. O fluxo obtido é de pressão constante, livre de pulsos; mas caso a

pressão na coluna variar o fluxo também mudará, tem como desvantagens a limitação do volume total de solvente a bombear, e não são precisas como as bombas de volume constante. Além da possibilidade da difusão do gás no líquido, ocasionando bolhas na interface, provocando turbulência na coluna e prejudicando o sistema de detecção.

Atualmente nenhum cromatógrafo líquido utiliza este tipo de bombas por ser antiquado.

b. Bombas recíprocas

1. Bombas de deslocamento contínuo (também chamadas de êmbolo ou tipo Seringa)

São aquelas em que um êmbolo ou pistão é deslocado de forma contínua e uniforme por um motor de precisão comprimindo o líquido contido numa câmara de certo volume. O líquido flui através de uma abertura na câmara, obtendo-se um fluxo constante, que pode variar por meio do deslocamento do êmbolo a uma velocidade maior ou menor.

Vantagens

- 1) livre de pulsos
- 2) altas pressões (até 7500 Psi)

Desvantagens

- 1) alto custo
- 2) capacidade limitada de solvente, pois quando acabar o conteúdo do reservatório, temos que parar a bomba e reenchê-lo.

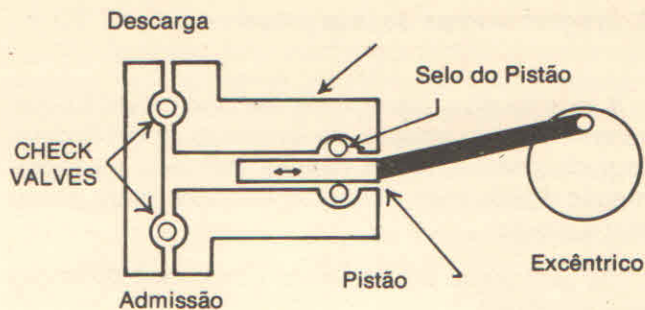
Obs.: Atualmente nenhum Cromatógrafo Líquido está utilizando este tipo de bomba.

2. Bombas recíprocas

2.1 Bombas de 1 pistão

São bombas que deslocam fluxos de volume constante de forma não contínua, ou seja, a saída do solvente da bomba ocorre com pulsos e, nestes casos, devem ser acoplados um "pulse dampner", para amortecer estes pulsos que são os responsáveis pelo ruído na linha de base. Uma das vantagens deste tipo de bomba é a de seu volume interno ser muito pequeno e a sua capacidade de alimentar o sistema de forma contínua.

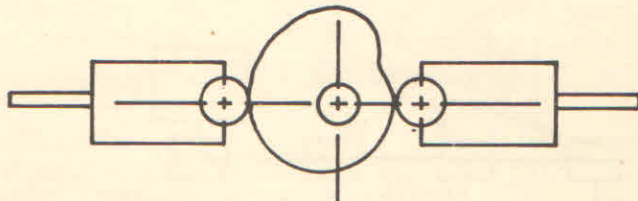
Obs.: Os sistemas de *pulse dampner* só são recomendados quando a pressão máxima de operação for 1200 Psi; pois acima desta pressão os sistemas de amortecimento não funcionam satisfatoriamente e são necessários equipamentos com capacidade de nivelamento (correção) da linha base (sistemas processadores).



2.2 Bombas de dois pistões recíprocos

Nestas bombas o sistema de amortecimento do fluxo é efetuado pela atuação conjunta dos pistões recíprocos, orientado por um excêntrico, de tal forma que enquanto um dos pistões está impulsinando o fluido, o outro está na admissão de solvente, isto é, os sistemas de carga e descarga de solvente das câmaras são compensados e seguem até uma pequena câmara com um pequeno *pulse* e daí para o sistema já livre de pulsos.

Este sem sombra de dúvidas é o processo mais eficiente até o presente momento; pois mesmo a elevadas pressões de operação o fluido permanece livre de pulsos.



c. Bombas de diafragma

As bombas tipo diafragma apresentam no lugar do pistão único das bombas recíprocas, uma câmara de óleo "flutuante" separada da fase móvel por um diafragma de aço inoxidável. Aqui temos que semelhante às bombas de um pistão utilizar sistema de amortecimento de pulsos (*Pulse Dampner*), e temos que efetuar manutenção periódica nos selos de vedação destas bombas para que não vazem óleo, com prejuízo para o funcionamento adequado do sistema de diafragma.

Nota: A fim de proteger as bombas (de qualquer tipo) devem ser colocados filtros de aço inoxidável (2 μ de espessura) entre o reservatório de solventes e a entrada das bombas para proteger suas válvulas e selos das partículas de poeira, etc... e, após as bombas, para proteger a tubulação, a qual tem diâmetro interno muito pequeno e portanto suscetível a entupimento. Este filtro serve também para proteger adicionalmente a coluna, além do filtro já existente nestas.

3. Programadores de fase móvel

A técnica da programação da fase móvel é equivalente à programação de temperatura em Cromatografia gasosa. Nesta técnica efetua-se a programação do solvente, alterando sua polaridade, pH ou força iônica.

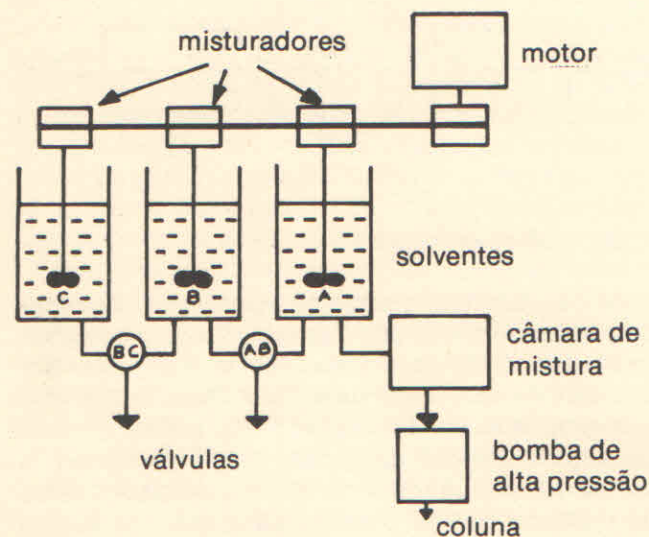
Os geradores de gradiente podem ser divididos em dois tipos:

1. geradores de gradiente a baixas pressões
2. geradores de gradiente a alta pressão

1. Geradores de gradiente a baixa pressão

São sistemas simples e baratos, requerem apenas uma bomba para enviar a mistura de solventes efetuada numa câmara para a Coluna. Com estes sistemas pode-se variar, de forma exponencial, a composição dos elementos.

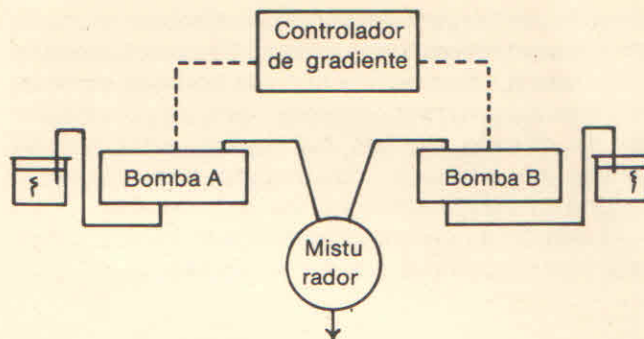
Com estes sistemas, devido ao volume das câmaras não se consegue em curto espaço de tempo variações com pequena porcentagem de um dos solventes, porque demoram a entrar em equilíbrio.



2. Geradores de gradiente a altas pressões

Neste caso os solventes são bombeados separadamente, a alta pressão para uma câmara com pequeno volume onde são misturados por um agitador magnético e depois enviados à coluna.

Estes sistemas apresentam a vantagem de permitir qualquer tipo de gradiente (linear, côncavo e convexo), bastando para tanto programar os fluxos de cada uma das bombas do sistema.



4. Sistemas de Introdução da Amostra

Podemos introduzir a amostra em Cromatografia Líquida por dois modos distintos:

- a. Através de seringas de alta pressão
- b. Com válvulas de injeção a alta pressão

Em qualquer dos dois processos devemos ter muito cuidado neste procedimento porque a eficiência máxima da Coluna cromatográfica depende diretamente deste processo, e este é um requisito mais crítico que em Cromatografia gasosa. Pois solutos com pequenos valores de coeficiente de distribuição são particularmente mais suscetíveis a alargamento de bandas fora da Coluna.

- a. Seringas de alta pressão (até 1500 Psi)
Aqui temos dois procedimentos distintos.

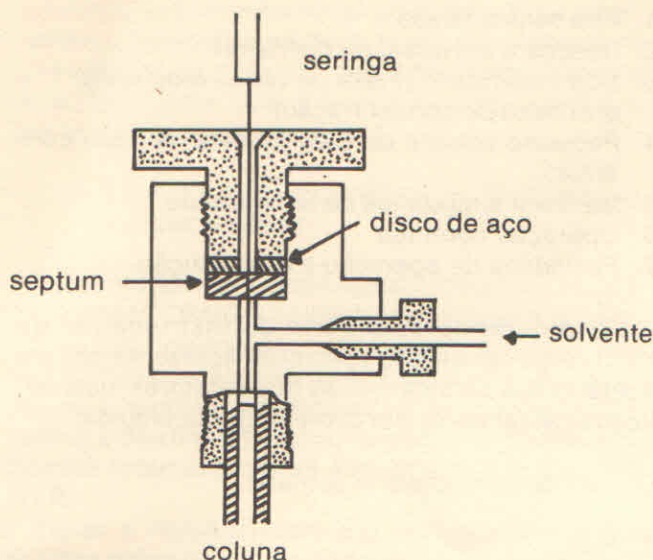
Com interrupção do fluxo da fase móvel

Neste processo desliga-se a bomba, introduz-se a amostra e volta-se a ligar a bomba. Tem como principal desvantagem a imprecisão nos tempos de retenção e também pode causar problemas nos detetores em função de prováveis pequenas bolhas surgidas no processo de desligar e tornar a ligar a bomba do equipamento. Em trabalhos de rotina não se consegue boa reprodutibilidade no volume injetado, dependendo bastante da prática do operador.

Sem interrupção do fluxo da fase móvel

Este processo só pode ser usado com seringas especiais, muito caras e com a limitação da pressão em aproximadamente 1500 Psi.

A injeção é feita através de septum de diversos materiais, como "Viton", "Silicone", "Buna", etc. ou através de septum duplos de teflon e neopreno, pois algumas fases móveis atacam os septums tradicionais. Além destes inconvenientes temos o maior problema com as colunas porque pequenos pedaços do septum podem bloquear as colunas (entupimento do Frit).

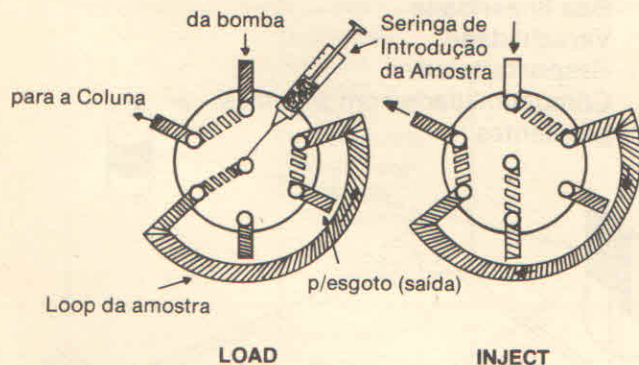


2. Com válvula de injeção a alta pressão

Este sistema é o mais eficiente até o momento para introdução de amostras em HPLC. Quase todos fabricantes de equipamentos para Cromatografia Líquida utilizam a válvula de injeção fabricada pela Rheodyne — USA ou Valco — USA.

Este procedimento permite as seguintes vantagens:

1. Possibilidade de injetar amostras de diferentes volumes (10 - 500 μ l), bastando para tanto somente trocar o "loop" calibrado na parte posterior da válvula.
2. Injeção de amostras a alta pressão sem interrupção do fluxo.
3. Ausência de septum que pode bloquear a coluna.
4. Possibilidade de automação com uso de sistemas automáticos de introdução de amostras.
5. Alto grau de reprodutibilidade na injeção (extremamente necessário para trabalhos quantitativos).



5. Coluna Cromatográfica para HPLC

A Coluna é o coração do Cromatógrafo. O sucesso ou fracasso de uma análise por HPLC depende principalmente da escolha adequada da Coluna.

As Colunas variam de tamanho e diâmetros em função dos diversos fabricantes e sua aplicação, por exemplo:

Colunas analíticas — 12,5 — 30 cm com 3,0 — 4,6 mm de diâmetro interno.

Colunas preparativas — 30 — 60 cm com diâmetros internos de 5,0 — 8,0 mm.

Colunas para *Gel permeation* — 30 — 60 cm com diâmetros internos de 5-0 — 10,0 mm.

Assim sendo, dependendo do fabricante e finalidade, temos muitas variáveis; porém de uma forma geral as colunas para HPLC devem apresentar as seguintes características:

1. Devem ser de aço inoxidável especial, polidas internamente, com diâmetro interno uniforme.
2. Devem ser empacotadas com suportes com mesmo tamanho de partículas (5 μ , 10 μ , ou 30-40 μ).
3. Devem conter um "Frit" em cada lado da Coluna para reter o material de empacotamento e impurezas (partículas) que por ventura ainda estejam presentes. Os "Frits" são de aço inoxidável poroso.
4. Devem ser capazes de ser acopladas a qualquer equipamento comercial de HPLC. Assim sendo, os adaptadores das colunas às tubulações do equipamento devem ter volume morto mínimo e sem locais onde a amostra possa ficar retida ou ser diluída pela fase móvel.

6. Detetores para HPLC

O estágio atual de desenvolvimento da HPLC só foi possível ser alcançado com o aperfeiçoamento e desenvolvimento de detetores sensíveis, adaptáveis à corrente de fase móvel a alta pressão. Na Cromatografia Líquida as propriedades físicas das amostras e da fase móvel são frequentemente similares. Assim sendo, este fato levou ao desenvolvimento de dois tipos básicos de detetores, os quais podem ser classificados em:

1. Medida diferencial de uma propriedade comum à amostra e a fase móvel

Por ex.: Detetor de Índice de Refração
Detetor de Condutividade

2. Medida de uma propriedade física da Amostra

Por ex.: Detetor UV/VIS
Detetor UV fixo
Detetor UV variável
Detetor de Fluorescência

Além desta classificação, podemos classificar os Detetores para Cromatografia Líquida em função da resposta dos mesmos; assim sendo, temos a classificação mais usual nos livros de Cromatografia:

1. *Detetores de Resposta Universal*

Por ex.: Detetor de Índice de Refração

2. *Detetores de Resposta Seletiva*

Por ex.: Detetores ultra-violetas (fixos ou variáveis)
Detetor de Fluorescência

Na escolha de um tipo de detetor para uma determinada amostra, devemos levar em consideração as seguintes propriedades dos mesmos:

a. *Detectabilidade* — É a quantidade mínima de substância que pode ser detectada, ou seja, que produza um sinal de intensidade igual ou dupla do ruído.

O limite de detecção é função do tipo de detetor e de todo sistema cromatográfico; pois depende do grau de diluição da amostra (espalhamento de banda) causado pelo injetor, coluna, tubos de conexão e detetor.

b. *Sensibilidade* — É a relação entre a intensidade do sinal do detetor e a quantidade de amostra responsável pela resposta. Assim sendo, uma característica necessária aos detetores de HPLC é a alta sensibilidade.

c. *Linearidade* — É a propriedade segundo a qual o sinal de resposta do detetor é diretamente proporcional à concentração de soluto, permitindo a quantificação. Cada detetor tem uma faixa de linearidade, definida como a razão entre as concentrações máximas e mínimas de soluto entre as quais a resposta do detetor é linear.

Obs.: Caso a concentração do soluto seja alta demais, temos que diluir a amostra para cair na faixa de linearidade do detetor ou usar uma curva de calibração que cubra a faixa de concentração desejada.

d. *Repetibilidade* — Na análise quantitativa é necessário que o detetor responda sempre na mesma proporção em relação à concentração. A repetibilidade pode ser medida quantitativamente pelo desvio padrão ou desvio médio de uma série de respostas obtidas para a mesma amostra.

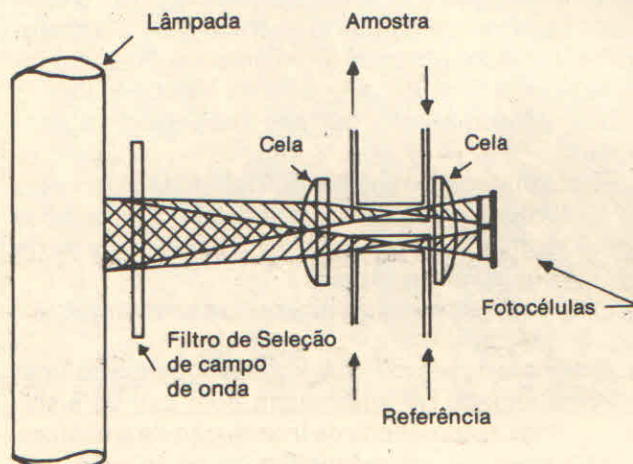
Assim sendo, temos como um perfil do detetor ideal para HPLC o seguinte:

1. Alta sensibilidade
2. Resposta universal ou previsível
3. Boa linearidade (Faixa de várias ordens de grandeza de concentração)
4. Pequeno volume da Cella (cubeta de fluxo contínuo).
5. Insensível à mudança de temperatura.
6. Operação contínua
7. Facilidade de operação e manutenção.

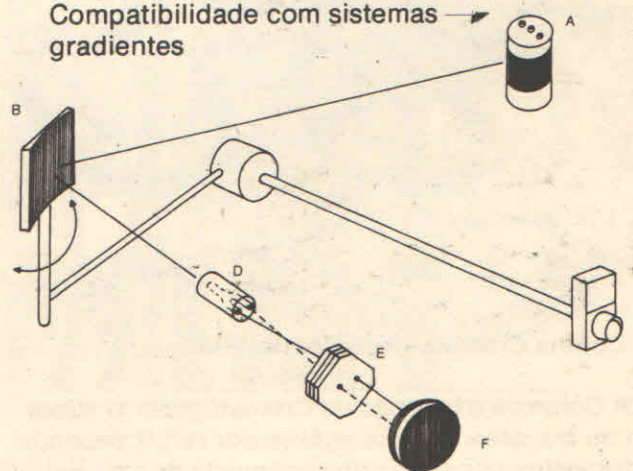
Considerando esta parte do instrumental de HPLC uma das mais importantes, apresentamos um sumário das características dos detetores mais utilizados atualmente em Cromatografia Líquida.

Detetor de Ultravioleta — Sumário

1. *Fixo*
Excelente sensibilidade
Excelente linearidade
Resposta seletiva
Compatibilidade com sistemas gradientes

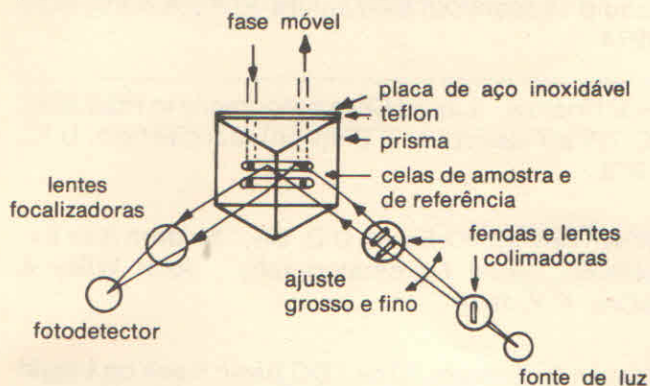


2. *Variável*
Alta sensibilidade
Boa linearidade
Versatilidade
Resposta seletiva
Compatibilidade com sistemas gradientes



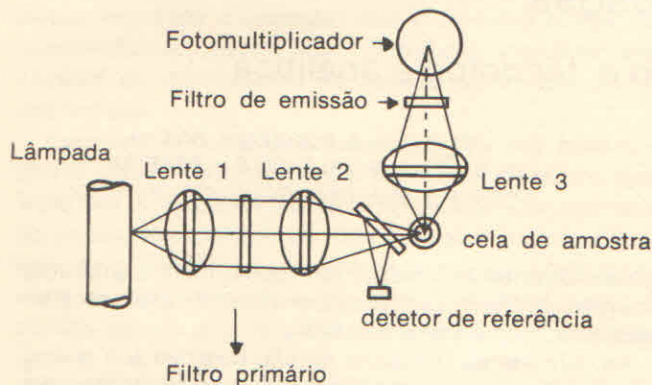
Detetor de Fluorescência — Sumário

Elevada sensibilidade
Elevada Seletividade
Compatível com sistemas gradiente.



Detetor de Índice de Refração — Sumário

Resposta universal
Moderada sensibilidade
Incompatível com sistemas gradiente
Sensível a mudanças de temperatura



Detetores menos comuns em HPLC

1. Infravermelho
2. Amperométrico
3. FID — com correia transportadora
4. DME — Polarográfico
5. Radioatividade

7. REGISTRADORES

Os sinais recebidos do detetor podem ser traduzidos em sistemas simples com um registrador potenciométrico (1 a 100 mv). Os registradores para HPLC devem ter controle de velocidade do papel; pois em separações mais demoradas devemos trabalhar com pequenas velocidades para economizar

o papel gráfico. Além deste fato podemos ter registradores com 1 ou 2 penas. Para sistemas isocráticos, usamos o registrador de 1 pena e para sistemas gradientes usamos o de 2 penas; pois a pena principal registra o cromatograma e a outra pode, por exemplo, registrar a forma do gradiente.

8. INTEGRADORES/PROCESSADORES

Com os avanços tecnológicos incorporados aos atuais instrumentos de cromatografia e com a necessidade de se obter resultados mais precisos e rápidos, uma presença que gradativamente vai sendo mais freqüente nos laboratórios são os Integradores Automáticos e os Processadores.

Aqui podemos fazer uma divisão entre os principais sistemas existentes no mercado, em função da sofisticação e da capacidade de resolução de cada um.

1. *Sistemas integradores automáticos* — São sistemas baratos que servem para calcular a área dos picos (%), altura dos picos; utiliza a normalização de áreas com ou sem fatores de correção, padrões externos ou padrões internos e também podem calcular o desvio padrão. Estes sistemas são na realidade simplesmente uma calculadora, sem possibilidades de programar os parâmetros cromatográficos. Estes equipamentos, de um modo geral, listam os tempos de retenção dos picos e suas áreas respectivas, corrigem desvios positivos e negativos da linha de base e processam no cálculo os níveis de ruído externo introduzidos no sistema, eliminando-os.
2. *Sistemas Processadores P/HPLC* — São sistemas sofisticados, destinados aos laboratórios que executam um grande número de análises por cromatografia líquida na rotina. Os sistemas existentes no mercado permitem a operação de 1, 2 ou 4 canais, servindo para cromatógrafos gasosos ou líquido.

Os sistemas comerciais apresentados operam 1 canal ou 2 canais simultâneos, com capacidade de memória de 8 Kbytes até 32 Kbytes (com acessórios para expansão). Alguns sistemas apresentam cassette para programação ou registro de dados, podem conter ou não um *display*. A programação em leitura *basic* pode ser efetuada através de *Keyboard* com 64 caracteres ou via *input* do cassette.

Estes processadores possuem, quase que na totalidade, sistemas *pinter plotter* com 1 ou 2 penas, utilizando papel termo-sensível.

Dentre as possíveis operações destes equipamentos, destacamos:

1. Controle do fluxo e pressão das bombas
2. Controle de injetor automático

3. Programação de infinitos tipos de gradiente
4. Programação do detetor através de controle remoto (comprimento de onda necessário à análise)
5. Programação do tempo de corrida
6. Delay time (tempo entre 2 corridas simultâneas)
7. Velocidade do papel gráfico
8. Cálculo da área (%)
9. Normalização
10. Cálculo com padrões internos e externos
11. Recalibração automática com fatores de correção
12. Correção automática da linha base
13. Relação entre as áreas dos picos
14. Análise estatística dos resultados, etc.

Obs.: Alguns sistemas com 2 canais podem operar simultaneamente 2 detetores, imprimindo no mesmo papel gráfico com anotação dos tempos de retenção dos picos no cronograma. ☆

Bibliografia:

J.J. Kirkland, "Modern Practice of Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, N.Y. 1971

J.J. Kirkland, L.R. Snyder, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, N.Y., 1974

P.A. Bristow, "Liquid Chromatography in Practice", ICI (Pharmaceutical S Division) Macclesfield, U.K., 1976

W.W. Yan, J.J. Kirkland, D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, N.Y. 1979

Steven B. Schram, "The LDC Basic Book on Liquid Chromatography", St. Petersburg, Florida, 1981

INSTRUMENTAL CIENTÍFICO

Controle da produção de álcool por cromatografia em fase gasosa*

Equipamento cromatográfico e tecnologia analítica

A. VERGA, A. BORGES, L. BRAVO,
R. CIOLA, S. SALCEDO E V. PEREIRA
CONTRIBUIÇÃO DE INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. LTDA.

A crise energética dos anos 70 provocou, em todos os países, uma conscientização dirigida ao:

- Desenvolvimento de novas fontes de matérias primas e energia e minimização do seu consumo.
- Melhoramento de base, no processamento industrial objetivando maiores rendimentos, seletividade e barateamento dos produtos.
- Desenvolvimento de processos alternativos empregando matérias primas clássicas.
- Uma tendência generalizada a substituição de fontes de energia não renováveis para renováveis.

O álcool mostrou ser, para o Brasil, uma das opções lógicas para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo (gasolina e querosene) e, para algumas regiões, também um substituto de frações de petróleo para a produção de alguns produtos químicos básicos importantes tais como etileno, acetaldeído e butadieno.

A produção do álcool no Brasil foi, quase sempre, efetuada ao lado da produção de açúcar empregando uma tecnologia secular que não envolvia operações objetivando um menor consumo de energia e uma otimização de produção máxima econômica. O programa

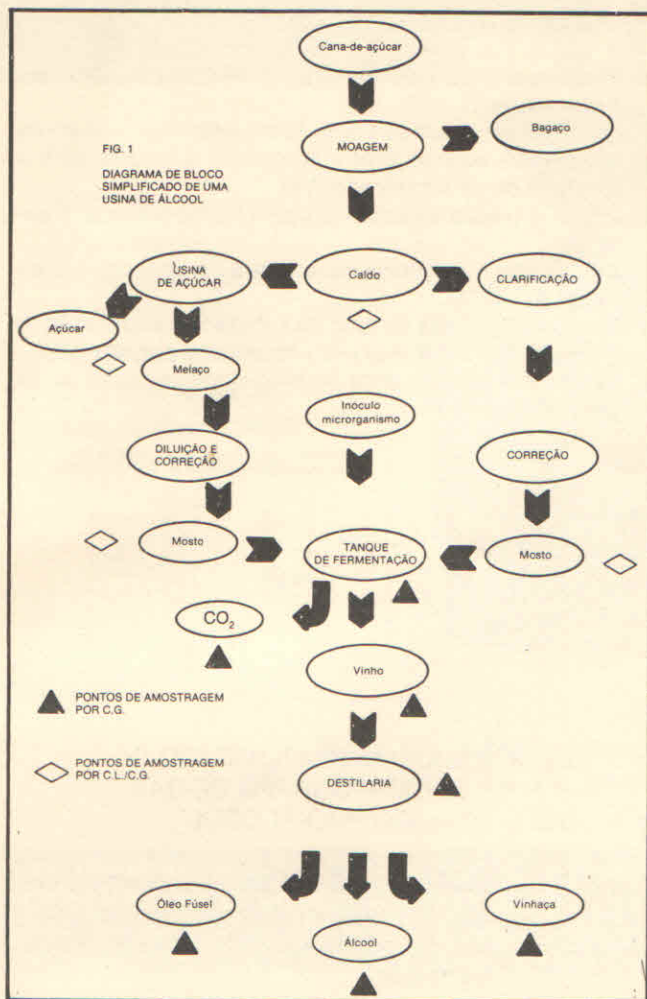
governamental Pró-Álcool tem como meta a produção máxima de álcool para o país envolvendo processos em pequena, média e grande escala.

As mini-usinas (pequena escala) baseiam sua economia de fabricação no uso geralmente captivo de fazendas ou pequenas localidades. Elas empregam instalações e mão de obra barata. A sua produção anual é pequena 50 — 100 000 litros destinado ao uso combustível. Nestas, o controle operacional é simples e primário. As usinas que operam em média ou grande escala enfrentam os problemas tecnológicos da atualidade onde o lucro é função da economia energética e da eficiência de processamento. A meta é sempre alcançar maior rendimento e conversões em todos os passos do processamento.

O emprego do álcool em grande escala como combustível torna imperativo, a fim de que o plano do álcool não fracasse, uma diminuição drástica do seu custo de fabricação, o que irá obrigar a construção de usinas gigantes operando em economia de grande escala, e principalmente a introdução de processos contínuos na fermentação e no fracionamento. Neste aspecto, deverão ser introduzidos a tecnologia e filosofia de operação das grandes refinarias de petróleo empregando todos os desenvolvimentos modernos da engenharia química.

De um modo simples, uma fabricação de álcool pode ser representada pelo diagrama de bloco da figura 1.

* Trabalho apresentado ao XI Seminário Técnico da STAB Sociedade dos Técnicos Açucareiros do Brasil, realizado em 25 e 26 de setembro de 1980, em Águas de São Pedro, Estado de São Paulo.



Em todos esses passos é necessário um controle técnico-econômico rigoroso desde a logística da plantação e transporte da cana, manutenção da frota, consumo de combustível, etc, moagem e principalmente um controle biológico e químico rigoroso do processo fermentativo e das operações unitárias envolvidas no fracionamento.

A indústria química moderna se caracteriza por empregar processos altamente científicos de controle operacional, seja tanto na instrumentação de controle de processamento como na instrumentação de química analítica onde eles devem oferecer:

- Rapidez
- Precisão
- Exatidão
- Facilidade de operação
- Facilidade de manutenção, de preferência equipamento do próprio país
- Operação por técnicos facilmente treináveis (analistas de laboratório)
- Baixo investimento
- Baixo custo operacional.

Para a fabricação de álcool, a cromatografia de gás mostrou ser a única técnica analítica de controle capaz de satisfazer completamente todos os itens acima.

O presente trabalho é uma contribuição de Instrumentos Científicos C.G., ao programa PRÓ-ÁLCOOL para o qual ela desenvolveu um equipamento cromatográfico e tecnologia analítica que permitem, num único instrumen-

to "CROMATÓGRAFO DE GÁS CG — PRÓ-ÁLCOOL", controlar rápida e eficientemente todas as fases da fabricação do álcool. Neste ponto aparece a pergunta: o que é cromatografia e o que são cromatógrafos?

A cromatografia pode ser definida como um processo físico-químico de separação, no qual os componentes a ser separados são distribuídos entre uma fase fixa e de grande área (sólida ou líquida) e outra fluida (gás ou líquido) que percola através da primeira — fase móvel.

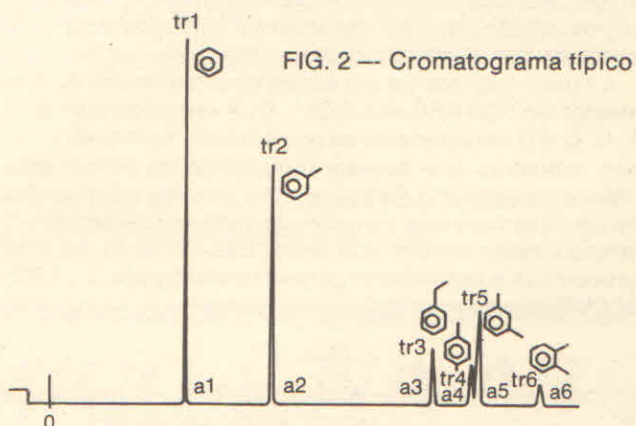
Como fase móvel, empregam-se gases (H_2 , N_2 , He, Ar) na Cromatografia de Gás, ou líquidos (pentano, água, álcoois, etc.) na Cromatografia de Líquido. Como fase fixa, empregam-se líquidos pouco voláteis ou insolúveis na fase móvel, suportados sobre sólidos especiais (suportes) que são empacotados firmemente dentro de um tubo de vidro ou metal, de dimensões convenientes (coluna). A amostra é introduzida na corrente da fase móvel, que a leva sobre a fase fixa contida na coluna.

Cada constituinte da amostra distribui-se de maneira característica, de acordo com suas propriedades físicas, coeficientes de adsorção ou coeficiente de partição, entre a fase móvel e a fixa, movendo-se, a porção que está na fase móvel, com a corrente fluida. Em casos favoráveis, os componentes da amostra são separados e saem da coluna no fluido eluente em tempos diversos, conforme a coluna e as condições experimentais fixadas. À saída da coluna, existe um detector convenientemente acoplado a um resitrador potenciométrico, quetraça sobre um papel a distribuição dos produtos durante a eluição. Obtém-se um gráfico, cromatograma (fig. 2) do qual se pode determinar as constantes experimentais que permitem identificar os constituintes da amostra e, determinadas as áreas dos picos ou sua altura, calcular a composição quantitativa.

Os instrumentos que se baseiam nesta técnica são chamados Cromatógrafos e a tabela 1 mostra-nos alguns de seus campos de aplicação, enquanto que a figura 3 apresenta um diagrama geral de um cromatógrafo de gás.

A cromatografia de gás é empregada para a análise de compostos voláteis, em decomposição, com peso molecular entre 2 e cerca de 800.

A cromatografia de líquido é usada na análise de compostos voláteis ou não, com peso molecular entre 30 e 2 000 e, empregando-se técnicas de permeação de gel, para compostos com peso molecular até 3 milhões. Ela é altamente indicada para a análise de compostos lábeis, fortemente polares ou mesmo iônicos (ácidos, bases, sais orgânicos, açúcares, vitaminas, hormônios, etc.).



A figura 2 apresenta um cromatograma típico de 6 substâncias. Os valores de t_{r1} a t_{r6} (tempos de retenção) e a separação, bem como a resolução, são funções das condições experimentais (coluna, temperatura, vazão de fase móvel, natureza de fase móvel e da estacionária).

FIG. 3 — DIAGRAMA GERAL DE UM CROMATÓGRAFO DE GÁS

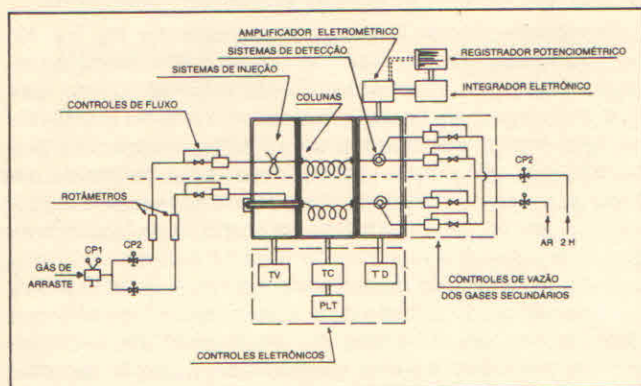


TABELA 1 — CAMPOS DE APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA

INDÚSTRIA QUÍMICA	INDÚSTRIA ALIMENTAR	INDÚSTRIA FARMACÉUTICA	MEDICINA
Controle de síntese, fabricação e purificação Detergentes, ceras Polímeros, plásticos e tintas Corantes e intermediários Petróleo e petroquímica Metais e metalúrgica Síntese e formulações de pesticidas Plastificantes Explosivos Celulose, amido e derivados Óleos essenciais e perfumes Gases de síntese Gases industriais, fornos, atmosferas de tratamento de metais, etc. Monômeros, síntese e polimerização Controle e avaliação de reatores catalíticos Gases de óleos de transformadores	Essências, sabores Aromatizantes Corantes Antioxidantes Conservantes Contaminantes Gorduras Ácidos, alcoóis, ésteres Carboidratos Aditivos Controle de processamento dos produtos finais e enlatados Óleos vegetais Vitaminas Pesticidas residuais Alcool, bebidas alcoólicas ou não Aflatoxinas	Antibióticos Alcalóides Bacteriostáticos Barbitúricos Diazepínicos Esteróides Sulfas Tranquilizantes Vitaminas Produtos de fermentação Glicosídeos Esteróides Anti-histamínicos Entorpecentes Drogas de uso e abuso Controle de síntese	Aminoácidos Carboidratos Lipídeos Proteínas Nucleosídeos Nucleotídeos Ácidos orgânicos Hormônios Metabólitos de fármacos Estudo de mecanismo de ação de drogas Processos bioquímicos Pesticidas residuais

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o controle global de uma usina de álcool foi desenvolvido um cromatógrafo de gás "CG PRÓ-ÁLCOOL" que opera com quatro colunas, sistemas de injeção e detecção específicas para os constituintes do álcool.

O cromatógrafo efetua as análises isotermicamente a uma única temperatura. Nestas condições o instrumento está sempre pronto para analisar 24 horas por dia podendo ser operado por qualquer técnico analista treinado. O cromatógrafo pode ser associado a um registrador ou a sistemas de registro e cálculo.

A figura 4 apresenta um esquema simplificado do cromatógrafo "CG PRÓ-ÁLCOOL". Os 4 canais de operação A, B, C e D caracterizam-se por analisar, com suas colunas, amostras que provêm dos pontos de amostragem (PA) do fluxograma da figura 1. As colunas empregadas foram desenvolvidas para efetuar cada análise no menor tempo e maior eficiência possível. São, portanto, colunas específicas e otimizadas para o cromatógrafo CG PRÓ-ÁLCOOL.

CANAL A

Método de Análise A — Análise do vinho — Controle da fermentação e seu término.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

- Filtrar a amostra do vinho com membrana ou centrifugar (Nota 1)
- Num frasco volumétrico de 10 ml adicionar 1,00 ml da substância padrão (Vp) e completar o volume com a amostra de vinho filtrado (Va). Agitar o frasco volumétrico para homogeneizar a solução.
- Injetar três microlitros da amostra no vaporizador do canal A.
- Determinar a área do pico da substância padrão (Ap) e do pico do álcool (Aa) por um método conveniente. Em certos casos a área do pico pode ser substituída pela sua altura.

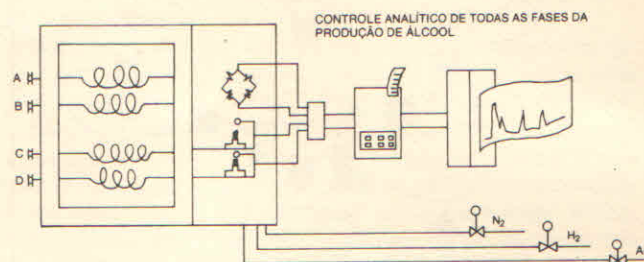


FIG. 4 ESQUEMA SIMPLIFICADO DO CROMATÓGRAFO DE GÁS "CG PRÓ-ÁLCOOL"

Canal A — análises do vinho para um controle preciso da fermentação e teor de álcool nas águas de recuperação em dornas fechadas.

Canal B — controle do teor alcoólico do produto final.

Canal C — análises de álcoois superiores, aldeídos, ésteres no produto final.

Canal D — análise de metanol, acetaldeído no produto final e teor de álcool residual na vinhaça, flegmassa, água de refrigeração, etc.

CÁLCULOS

A percentagem em volume de álcool no vinho, Pa, é calculada pela equação:

$$P_a = \frac{A_a}{A_p} \cdot \frac{V_p}{V_a} \cdot f'_a = \frac{A_a}{A_p} \cdot f_a = \frac{A_a}{A_p} \cdot 9,89$$

onde

$f_a = 9,89$ é um fator de correção específico para as condições de análise e de amostragem descritas acima.

Tempo gasto por análise - 5 minutos.

NOTA 1 . Neste método a centrifugação ou a filtração são recomendáveis, porém podem ser dispensáveis. A eliminação de partículas em suspensão aumenta a vida da coluna protetora.

A tabela 3 apresenta um teste de precisão do método, notando-se que a parte experimental foi efetuada por diversos operadores.

TABELA 3 — ANÁLISE DO TEOR DE ÁLCOOL EM DOIS VINHOS. TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO A.

ANÁLISE	TEOR DE ÁLCOOL POR CROMATOGRAFIA DE GÁS CG	
	VINHO A	VINHO B
1	7,81	7,71
2	7,87	7,77
3	7,87	7,77
4	7,84	7,70
5	7,88	7,70
6	7,81	
7	7,97	
8	7,86	
9	7,90	
Média	7,87	7,73
Desvio Padrão	±0,05	±0,04
Desvio Percentual	±0,6%	±0,5%

A tabela 4 apresenta a evolução de uma fermentação numa dorna industrial enquanto que o gráfico 1 mostra de maneira mais clara a evolução da fermentação, medida pelo teor de álcool existente no meio reacional. Devemos notar que o método cromatográfico A determina somente o álcool etílico e, portanto, não sofre interferência de outros álcoois ou produtos oriundos da fermentação. A figura 5 apresenta um cromatograma típico obtido.

TABELA 4 — DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁLCOOL NUMA FERMENTAÇÃO INDUSTRIAL — ANÁLISE PELO MÉTODO A.

TEOR DE ÁLCOOL

HORA	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	MÉDIA
8,30	6,74	6,77	6,75
9,30	6,84	6,88	6,86
10,30	7,05	7,06	7,05
11,30	7,22	7,18	7,20
12,30	7,20	7,17	7,18
13,30	7,28	7,25	7,27
14,30	7,33	7,30	7,32
15,30	7,31	7,22	7,27
24,00	7,21	7,21	7,21

Os métodos empregados comumente na análise A são:

Ebuliométrico — Tem uso atual rotineiro. É afetado pela composição do sistema e precisão dos termômetros empregados.

Tempo de análise — 20 minutos.

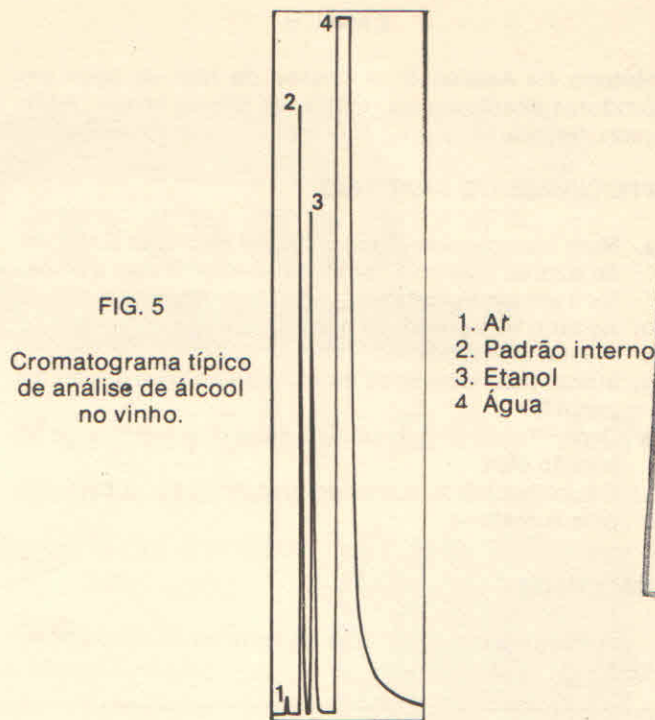
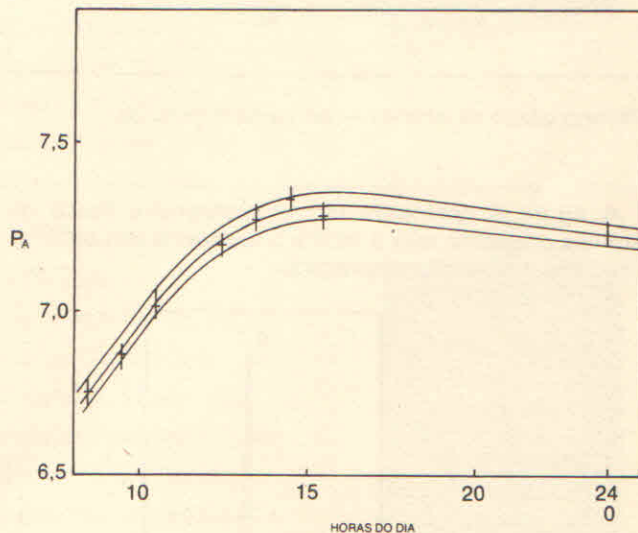


FIG. 5
Cromatograma típico de análise de álcool no vinho.

- 1. Ar
- 2. Padrão interno
- 3. Etanol
- 4. Água

GRÁFICO 1 — TEOR DE ÁLCOOL NUMA FERMENTAÇÃO INDUSTRIAL



Destilação/Densidade — Lento, impreciso e inexacto — Quando operado por sistemas de medida instrumental é mais preciso, porém, não possuem exatidão, pois é afetado também pela composição do sistema.

Nestas condições a determinação por cromatografia de gás se mostra cerca de quatro vezes mais rápida que a ebuliométrica, podendo um mesmo analista controlar diversas dornas por hora.

APLICAÇÕES DO MÉTODO A

O mesmo método A se aplica à determinação do teor de álcool nas amostras 1, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 da tabela 2 empregando um padrão de concentração conveniente.

CANAL B

Método de Análise B — Análise do teor de água em produtos destilados ou retificados (álcool anidro, retificado, flegma, etc.).

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

- Num frasco volumétrico de 50 ml adicionar 2 ml (Vp) do padrão interno e completar o volume com a amostra a ser analisada (Va).
- Agitar o balão a fim de homogeneizar a solução.
- Ajustar a polaridade.
- Injetar três microlitros da amostra no vaporizador do canal B.
- Determinar a área do pico da água (Aaq) e a do pico do padrão (Ap).
Em certos casos a área do pico pode ser substituída pela sua altura.

CÁLCULOS

A percentagem do volume de água no destilado (Paq) sera:

$$Paq = \frac{Aaq}{Ap} \cdot \frac{Vp}{Va} \quad f'_{aq} = \frac{Aaq}{Ap} \quad f_{aq}$$

$$Paq = \frac{Aaq Vp}{Ap Va} \cdot 62,5 = \frac{Aaq}{Ap} \cdot 2,50$$

Tempo gasto na análise — cerca de 3 minutos.

A figura 6 apresenta um cromatograma típico da análise enquanto que a tabela 5 apresenta um teste de precisão do método empregado.

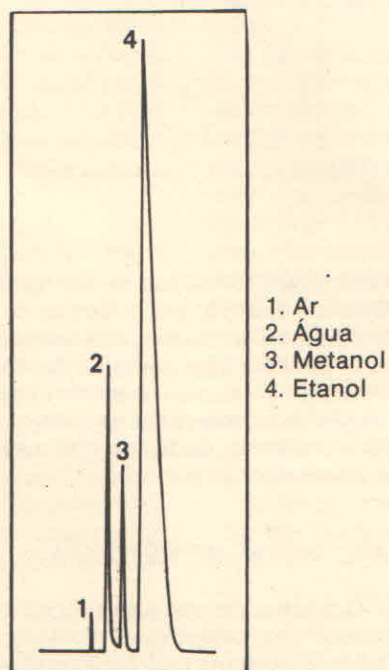


FIG. 6

Cromatograma típico da análise de água no álcool produto.

TABELA 5 — TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO B — DETERMINAÇÃO DE ÁGUA NUM ÁLCOOL.

ANÁLISE	Percentagem de água — Paq
1	5,06
2	5,01
3	5,01
4	5,06
5	5,0
6	5,04
7	4,98
8	4,99
Média	5,02
Desvio Padrão	0,03
Desvio Percentual	0,6%

Interessante é comparar a precisão e exatidão do método cromatográfico com dados obtidos por densímetro. A precisão deste último depende do termômetro empregado e da sua qualidade.

Os resultados obtidos com um mesmo álcool foram os seguintes:

Densímetro com o termômetro A	3,85% água
Densímetro com o termômetro B	3,35% água
Cromatografia de Gás	4,60% água

A diferença entre as duas medidas com densímetro são de 15%.

Ao mesmo álcool foram adicionados (5,0 ± 0,1)% de água e novamente analisados pelos três processos. Os resultados obtidos foram os seguintes:

PROCESSO	Paq esperado	Paq obtido após adição	Paq acréscimo	Erro%
DENS.C/TERM. A	8,85	8,01	4,18	16%
DENS.C/TERM. B	8,35	7,27	3,92	22%
CROM. DE GÁS	9,6	9,70	5,1	2%

Como podemos verificar, a cromatografia é o único processo que é preciso e exato, pois a determinação não é afetada pela medida da temperatura nem de técnicas de interpolação em tabelas ou a existência de outros componentes que, no processo por medida de densidade, afetam os resultados. Esta observação é válida para todos os métodos que intervêm a densidade ou outras propriedades que cujo valor é função da temperatura. O método B é aplicado na análise da amostra 2 da tabela 2 empregando um padrão de concentração conveniente.

CANAL C

Método de Análise C — Determinação de traços de metanol e acetaldeído no álcool produto.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

- Injetar no canal C um volume fixo e exato (Vi) da solução do padrão interno contendo acetaldeído e metanol em concentrações próximas às encontradas no álcool.

PRODUTOS E SERVIÇOS

Ácidos

Incomex S.A. Fabricantes
R. São Luiz Gonzaga, 555
20910 Rio Tel.: 284-3822

Adesivos

Adesivos industriais
Gerlinger & Cia. Ltda.
Rua Porena, 113 — Ramos
21040 Rio Tel.: 260-0949

Águas e Esgotos

Tratamento, Análises, Estudos,
Projetos, Consultoria
Hidroquímica Eng. e Laborat.
Rua S. Alexandrina, 535
20261 Rio Tel.: 273-8140

Amido

Amido para fins industriais
Indústrias de Fécula Cia. Lorenz
Av. Pres. Vargas, 446 - S. 1805
20071 Rio - Tel. 233-0631

Ampolas de Vidro

Ind. e Com. Vitronac S.A.
Rua José dos Reis, 658
20770 Rio Tel.: 269-7552

Análises Químicas

L.I.A.Q. - Aços, Água, Despejos
Industriais, Minérios
R. Cte. Vergueiro da Cruz, 22 - Olaria
21021 Rio - Tel. 230-8200

Balanças

Balança ensacadeira automática
MATISA. Solicite catálogos
Matisa S.A. Caixa Postal 175
13480 Limeira - SP Tel. (0194) 41-2105

Empilhadeiras

Hidráulica, manual e a motor
Zeloso, Ind. e Com. Ltda.
Av. Santa Marina, 181
05036 São Paulo Tel.: 263-7222

Energia Solar

Aquecedores, Projetos, Vendas,
Montagens
Aqualar Metais Ltda.
Rua São Luiz Gonzaga, 1701
20910 Rio - Tel. 228-7120

Aquecimento de água e ar
Hidrosolar S.A. Energia Solar
Rua Teixeira Ribeiro, 619
21040 Rio Tel.: 230-9244

Sistemas de aquecimento de
água para indústrias
Espectrosol Ind. e Com. Ltda.
Rua Pedro Lessa, 35-904
20030 Rio Tel.: 240-1139

Estufas

Estufas para indústrias
e laboratórios
Calefação Elétrica Ltda.
Rua Eloi Mendes, 81
25000 Duque de Caxias — RJ
Tel.: 771-3434
Rio Tel.: 227-7548

Fornos

Indústrias químicas e outras
Sigma S.A. Metalurgia e Calefação
Av. Franklin Roosevelt, 39-501
20021 Rio Tel.: 220-0576

Gaxetas

Gaxetas de vários tipos e
para diferentes fins
Asberit S.A.
Av. Automóvel Clube, 8939
21530 Rio Tel.: 391-7155

Matérias-Primas Farmacêuticas

Alquim Ind. e Com. de
Produtos Químicos Ltda.
Rua Ourique, 1150
21011 Rio Tel.: 351-1788

Papel Filtrante

Diversos tipos e tamanhos
LARDOSA, LEAL & CIA. LTDA.
Rua Leandro Martins, 70 - 1º Andar
20080 - Rio - Tel.: 263-0939

Polição

Controle, Aparelhos, Cabinas
de Pintura, Transporte pneumático
Pedro Neuenhaus & Cia. Ltda.
Caixa Postal 710
09000 Santo André SP Tel.: 444-8044

Produtos Químicos

Produtos químicos em geral
Carmoquímica Produtos
Químicos Ltda.
Av. Braz de Pina, 854
21210 Rio Tel.: 391-0125

Sulfeto de sódio

Química Geral do Nordeste S.A.
Av. Pres. Wilson, 165 — S. 1020
20030 Rio Tel.: 240-0212

Torneiras

Para tambores
Metalúrgica Verardi Ltda.
Rua Urupiara, 464/468
02032 São Paulo SP

Transportes

De produtos químicos
Transultra S.A.
Av. Graça Aranha, 206 — S. 505
20030 Rio Tel.: 242-5911

- b. Injetar, no mesmo canal o mesmo volume fixo (V_i) do álcool a ser analisado ($V_i = 3,00 \mu\text{l}$)
- c. Determinar a área dos picos do acetaldeído e do metanol nos dois cromatogramas.

O valor das áreas, a_1 a a_6 é uma função da massa analisada e do sistema de detecção empregado.

Alguns detectores são universais, isto é, detectam todas as substâncias acima do limite de detecção: é o caso de Detector de Condutividade Térmica.

Outros são seletivos. Detectam somente uma classe de substâncias. Como exemplo temos: Detector de Ionização de Chama, específico para compostos orgânicos que contém hidrogênio.

Estes detectores permitem facilmente concentrações de impurezas no álcool na região de porcentagem até partes por milhão.

A tabela 2 apresenta as aplicações do Cromatógrafo de Gás na análise de amostras do processo da fabricação de álcool.

TABELA 2 — PONTOS DE ANÁLISE NA FABRICAÇÃO DO ÁLCOOL

AMOSTRA 1	Controle da fermentação por meio da análise do teor de álcool etílico diretamente no vinho.
AMOSTRA 2	Controle do teor alcoólico por meio da análise da concentração de água no álcool final.
AMOSTRA 3	Deteção de vazamentos nos trocadores de calor, controlando a concentração do álcool na água de refrigeração.
AMOSTRA 4	Determinação do esgotamento do álcool na destilação do vinho, através da análise do teor de álcool na vinhaça.
AMOSTRA 5	Determinação do teor de álcool nos efluentes gasosos dos fermentadores.
AMOSTRA 6	Determinação de álcool nas águas de lavagem dos efluentes gasosos dos fermentadores.
AMOSTRA 7	Determinação do teor de álcool residual na flegmassa.
AMOSTRA 8	Determinação do teor de álcool na flegma.
AMOSTRA 9	Controle da qualidade do álcool final por meio da análise dos constituintes leves (acetato de etila, acetaldeído e metanol) a álcoois superiores de acordo com o Decreto nº 80 762 de 18 de novembro de 1977 do Programa Nacional do Álcool e Ato nº 14/80 de 03/07/80 do I.A.A.
AMOSTRA 10	Em casos especiais a detecção de fermentações secundárias que acarretam perda de seletividade do processo.

CÁLCULOS:

$$Pia = \frac{Pip}{Aip} \cdot Aia$$

onde:

Pia = porcentagem do constituinte de interesse no álcool

Aia = Área de i no cromatograma do álcool

Pip = Porcentagem de i no padrão

Aip = Área de i no cromatograma padrão.

Tempo de análise: 2 minutos.

O método C é aplicado nas análises das amostras 9 e 10 da tabela 2 empregando padrão com teores convenientes.

CANAL D

Método de Análise D — Determinação de traços de álcoois superiores no álcool produto.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

- a. Injetar no canal D um volume fixo e exato (V_i) da solução do padrão interno contendo álcoois superiores de interesse em concentrações próximas às encontradas no etanol.
- b. Injetar, no mesmo canal, o mesmo volume fixo (V_i) do álcool a ser analisado ($V_i = 3,00 \mu\text{l}$)
- c. Determinar a área dos picos dos álcoois de interesse nos dois cromatogramas.

CÁLCULOS:

$$Pia = \frac{Pip}{Aip} \cdot Aia$$

onde:

Pia = porcentagem do constituinte de interesse no álcool

Aia = Área de i no cromatograma do álcool

Pip = Porcentagem de i no padrão

Aip = Área de i no cromatograma padrão.

Tempo de análise: cerca de 20 minutos.

O método D é aplicado nas análises das amostras 9 e 10 da tabela 2 empregando um padrão com teores convenientes.

As figuras 7 e 8 apresentam Cromatogramas típicos obtidos nos Canais C e D, respectivamente, no Cromatógrafo de Gás "CG — PRÓ — ÁLCOOL"

CONCLUSÕES:

Como contribuição ao plano nacional do álcool a CG desenvolveu equipamento e tecnologia que permitem por cromatografia de gás a análise de todos os produtos voláteis envolvidos em todas as etapas de fabricação do álcool e o controle da sua qualidade final.

Os métodos analíticos desenvolvidos, que podem ser feitos por analistas de laboratório treinados, demonstram ser precisos, exatos, aliados à rapidez necessária para efetuar um controle global da fabricação de álcool numa usina.

AGRADECIMENTOS:

I.A.A. Instituto do Açúcar e do Álcool — Na pessoa do Dr. Augusto Weber, que nos forneceu orientações para estabelecermos os objetivos de trabalho, no início do ano de 1980.

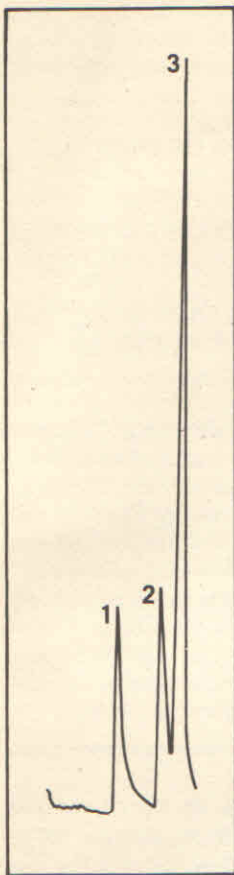


FIG. 7

Cromatograma típico de metanol e acetaldeído

1. Água
2. Metanol
3. Acetaldeído

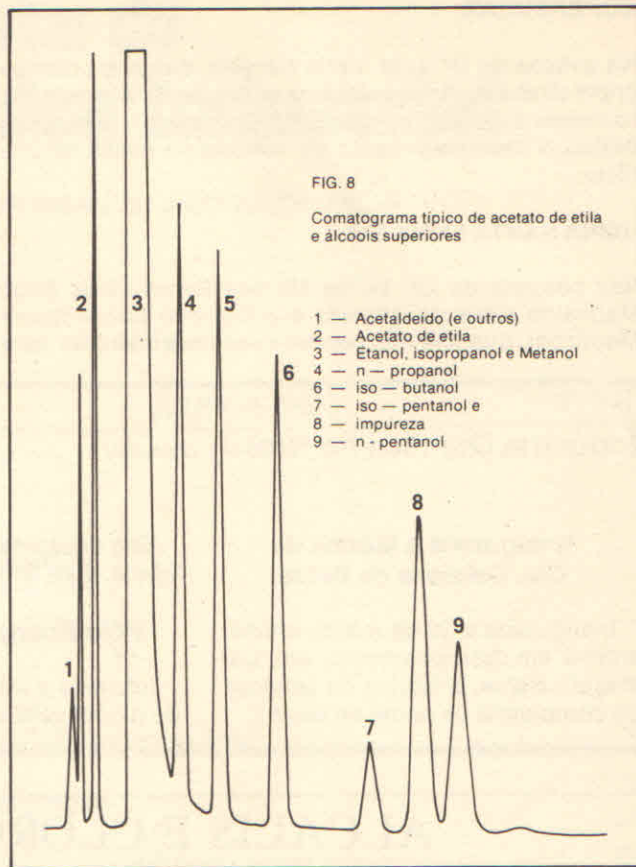
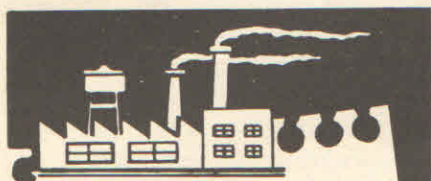


FIG. 8

Comatograma típico de acetato de etila e álcoois superiores

- 1 — Acetaldeído (e outros)
- 2 — Acetato de etila
- 3 — Etanol, isopropanol e Metanol
- 4 — n — propanol
- 6 — iso — butanol
- 7 — iso — pentanol e
- 8 — impureza
- 9 — n - pentanol



**USINA
COLOMBINA**
PRODUTOS QUÍMICOS
PARA TODOS OS FINS

**AMÔNIA (GÁS E SOLUÇÃO)
ÁCIDOS - SAIS**

FABRICAÇÃO, IMPORTAÇÃO E COMÉRCIO
DE CENTENAS DE PRODUTOS
PARA PRONTA ENTREGA

MATRIZ SÃO PAULO:
Tels.: 268-5222, 268-6056 e 268-7432
Telex N° (011) 22788
Caixa Postal 1469

RIO DE JANEIRO
Av. 13 de Maio, 23 - 7º andar - s/712
Tels.: 242-1547, 222-8813

Fórmula perfeita para seu laboratório



Visite o
Expo-labor

Fórmula Vidy: projeto, fabricação e instalação de laboratórios completos em química, física, biologia e eletrônica. No ensino ou na indústria. Todos os tipos de instalações: mesas moduladas, capelas, bancadas, válvulas. Vidy é a fórmula perfeita para montagem do seu laboratório.



PROJETOS, FABRICAÇÃO
INSTALAÇÕES DE LABORATÓRIOS

Rodovia Régis Bitencourt (BR 116) - km 272,5, N.º 3360 - CEP 06750
Tels. 491-5511, 491-5721 e 491-5921 - Taboão da Serra, SP

COPERSUCAR

Na pessoa do Dr. Luiz Mário Bacarin, que nos orientou sobre as etapas do processo de obtenção do álcool, e nos forneceu as amostras das diversas etapas, o que possibilitou o desenvolvimento do método no nosso laboratório.

USINA SANTA LYDIA S/A

Nas pessoas do Dr. Willes Martins Banks Leite, Engº Marivaldo Alves de Almeida e o Químico Luiz Antônio Magazoni, que nos ofereceram suas dependências para

instalação do "Cromatógrafo de Gás CG PRÓ-ÁLCOOL", para execução de pesquisas e análises das várias etapas do processo, em paralelo com as análises rotineiras efetuadas por outros métodos.

PRODUCTA INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PROD. QUÍMICOS LTDA.

Na pessoa do Engº Adriano de Oliveira que nos forneceu solventes de boa qualidade para preparação dos padrões.

Srta. Roseli F. Toste, que nos auxiliou na preparação dos gráficos, diagramação e datilografia deste trabalho. ☆

Indústria Química no Brasil (conclusão)

Inaugurada a fábrica da Cia. Celulose da Bahia

Inaugurada a 26 de março último, entrou em funcionamento, em Camaçari, Bahia, a fábrica de celulose da companhia de nome no título.

Sua capacidade de produção, instalada, é de 200 toneladas por dia.

Pólo Energético Brasilinvest

Inicia-se a instalação da destilaria de álcool etílico do Pólo Energético

Brasilinvest em Santa Cruz Cabralia, Porto Seguro, no sudeste da Bahia.

O empreendimento é da Embauba S.A. Desenvolvimento Energético, com inversões financeiras de quantia superior a 45 milhões de dólares.

Já foram iniciadas as obras civis e a plantação de cana de açúcar. Capacidade de produção: 150 000 litros por dia. A unidade deverá iniciar produção em meados de 1983. *

ALCALIS E CLORO

Segundo o Relatório Kline, a produção de cloro e álcalis declina

Segundo a firma especializada Kline & Company, a produção de cloro, soda cáustica e carbonato de sódio tem decrescido no período 1979-1980; o inquérito mundial por ela efetuado não compreende os países comunistas.

Abarca tão somente as nações de regime político fora do comunismo.

A produção de cloro, que foi, em 1979, de 24,7 milhões de t, caiu para 23,0 milhões de t em 1980; a de soda cáustica, de 26,7 milhões de t em 1979, decresceu para 24,9 milhões

de t em 1980; a de barrilha, que chegou a 27,0 milhões de t em 1979, desceu para 25,7 milhões de t em 1980.

Podem ser encontradas as causas para essa queda em alguns fatores, como encarecimento de energia, regulamentos governamentais e alta de impostos, mudanças de processos tecnológicos e forte concorrência comercial, que obriga a descontos, maiores vantagens e, paradoxalmente, custos adicionais.

No período de 1975 a 1979, a produção das três matérias-primas químicas fundamentais subiu um pouco. Mas depois caiu, como se acaba de ver.

Entre as mudanças tecnológicas, podem contar-se a diminuição de fabrico de produtos clorados, como fluorocarbonetos e hidrocarbonetos clorados, e a menor procura de cloro para cloreto de vinila e de PVC.

Merece ser assinalada também — o que não consta do relatório de Kline & Co. — uma tendência para o consumo de acordo com as necessidades verdadeiras, e não em consonância com o consumo exagerado, próprio da chamada economia do desperdício. *

REAJUSTAMENTO DOS PREÇOS DE ASSINATURAS

Em janeiro de 1981 verificaram as entidades que estudam os preços e determinam os índices de elevação dos custos de vida ter havido nos últimos 12 meses uma inflação da ordem de 115%. E continua alta a inflação.

Tornava-se imperioso um reajuste, um restabelecimento do equilíbrio. E o efetuamos em duas fases, ou seja, um em janeiro e outro agora em julho.

E como a situação recomenda reduções de preços, deliberamos ceder um pouco e considerar a percentagem de inflação em uns 100%, e não 115%, ao ano.

Ficam então agora reajustados os preços com o acréscimo de 50%, como foi o de janeiro. Os novos preços são estes:

Assinatura por 1 ano Cr\$ 2 250,00
Assinatura por 2 anos Cr\$ 3 750,00

NÃO HÁ ASSINATURA POR DOAÇÃO

ASSINE. MAS, PORQUE?

O momento econômico nacional exige do empresário brasileiro uma constante atualização:

- sobre as novas técnicas mundiais de industrialização;
- sobre as atividades das empresas de bens e serviços;
- sobre as matérias-primas necessárias à sua produção;

Por isso:

Nós não precisamos dizer que nossa revista é a melhor ou a mais importante no seu ramo de atuação; basta dizer que esta é a nossa diretriz redacional.

E a cumprimos. Está aí o "PORQUE?"

50 anos

1 ano: Cr\$ 2 250,00
2 anos: Cr\$ 3 750,00

Agora, assine!

AUTORIZAÇÃO DE ASSINATURA

Editora Químia de Revistas Técnicas Ltda.
Rua da Quitanda, 199 — Grupos 804-805
20092, Rio de Janeiro, RJ

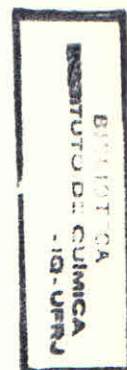
Em anexo segue um cheque de Cr\$
nº Banco para pagamento de
uma assinatura de RQI por ano(s).

Nome:

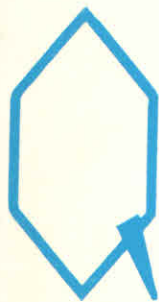
Ramo:

Endereço:

CEP: Cidade: Estado:



Preencha esta papeleta e envie à nossa Editora.





Todo grande produto leva um pouquinho da Rhodia.

As matérias-primas da Rhodia estão presentes nos mais variados setores da indústria brasileira. E sempre colaborando na elaboração e sucesso de produtos finais químicos, farmacêuticos, têxteis, automobilísticos, tintas e vernizes, papéis e embalagens, plásticos, adesivos, borrachas, etc. Matérias-primas Rhodia. Questão de qualidade.

Produtos Químicos Industriais

Acetato de Butila - Acetato de Etila - Acetato de Isoamila - Acetato de Isobutila - Acetato de Sódio Cristalizado - Acetato de Vinila Monômero - Acetona - Ácido Acético Glacial - Ácido Adípico - Aldeído Acético - Alfametilestireno - Anidrido Acético - Bicarbonato de Amônia - Bisfenol A - Ciclohexanol - Diacetona Álcool - Dietilftalato - Dimetilftalato -

Éter Sulfúrico - Fenol - Hexilenoglicol - Hidroperóxido de Cumeno - Isopropanol - Metilisobutilcetona - Percloroetileno - Sal de Nylon - Tetracloreto de Carbono - Triacetina

Produtos Vinílicos - Emulsões

Matérias-primas para: Indústria de Tintas - Indústria Automobilística - Indústria de Colas - Indústria Alimentícia - Indústria Têxtil

Colas - Rhodopás Linha 500
Campos de Aplicações:
Indústria de Embalagens -
Indústria de Madeira e Móveis -
Indústria de Calçados

Colataco para tacos e parquetes

Ligaforte para carpetes

Massa Rhodopás 508-D para azulejo e revestimentos cerâmicos

Sólidos - Matérias-primas para: Indústria Alimentícia

Soluções - Matérias-primas para: Indústria de Calçados - Indústria de Tintas - Indústria de Adesivos - Indústria Alimentícia - Indústria de Embalagens

Matérias-primas para: Indústria de Plásticos

a) Rhodialite Peletizado (Acetato de Celulose) para injeção e extrusão
b) Technyl Granulado - Nylon natural e em cores para moldagem por injeção - Tipos:

A216 - A217 - A226 - A216-V33 (Com fibras de vidro)

Technyl Semi-Acabado (PSA) Nylon na forma de barras, tubos e chapas para usinagem



DIVISÃO QUÍMICA INDUSTRIAL E POLÍMEROS