revista de

ANO 60 - 1992

QUÍMICA INDUSTRIAL

Edição Científica



ABQ-PE
50 anos

NÚMERO ESPECIAL

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA
Utilidade Pública: Decreto nº 33.254 de 8 de julho de 1953
Rua Alcindo Guanabara, 24/13º andar
CEP 20031 - TEL.: (021) 262-1837 FAX: (021) 262-6044
Caixa Postal 550 - Rio de Janeiro - RJ - BRASIL

CONSELHO DIRETOR DA ABQ
Arikerne Rodrigues Sucupira
Arno Gleisner
David Tabak
Ernesto Giesbrecht
Luciano do Amaral
Paulo José Duarte
Roberto Rodrigues Coelho

DIRETORIA DA ABQ
Peter Rudolf Seidl
(Presidente)
Norma dora Mandarino
(Secretária)
Arikerne Rodrigues Sucupira
(Tesoureiro)
Alvaro Chirspino
(Dir. de Educação e Difusão Quimica)
Bartira Arezzo
(Dir. de Educação e Difusão Quimica)
Carmem Lucia Branquinho
(Secret. Executiva da ABQ junto à IUPAC)

SEÇÕES REGIONAIS

ABQ-Regional Ceará
Presidente: Helder Barbosa Teixeira
Caixa Postal 3010
Campus do Pici - Blocos 938/939
60000 - Fortaleza - CE

ABQ-Seção Regional Maranhão
Presidente: Celio Silveira Pinto
Rua da Palmeiras, Quadra 66
Casa 15 - 65075 São Luis - MA

ABQ-Seção Regional Pará
Presidente Interino: Harry Serruya
Caixa Postal 3050
66075 - Belém - PA

ABQ-Seção Regional Pernambuco
Presidente: Arão Horowit
Rua Marquês do Herval, 167/611
50020 - Recife - PE

ABQ-Seção Regional
Rio de Janeiro
Presidente: Arikerne Rodrigues Sucupira
Rua Alcindo Guanabara, 24 cj. 1606
20031 - Rio de Janeiro - RJ

ABQ-Seção Regional
Rio Grande do Sul
Presidente: Newton Mario Battastini
Rua Vigário José Inácio, 263 cj. 112
90020 - Porto Alegre - RS

ABQ-Seção Regional São Paulo
Presidente: Geraldo Vicentini
Caixa Postal 20780
Instituto de Química - USP
Cidade Universitária
01498 - São Paulo - SP

revista de
QUÍMICA INDUSTRIAL

Publicação técnica e científica de química aplicada à indústria. Circula desde fevereiro de 1932 nos setores de especialidades químicas, petroquímica, química fina, polímeros, plásticos, celulose, tintas e vernizes, combustíveis, fármacos, instrumentação científica, borracha, vidros, têxteis, biotecnologia e instrumentação analítica.

FUNDADOR
Jayme da Nóbrega Stª Rosa
CONSELHO DE REDAÇÃO
Arikerne Rodrigues Sucupira
Carlos Russo
Eloisa Biasotto Mano
Hebe Helena Labarthe Marteli
Kurt Polizer
Luciano do Amaral
Nilton Emilio Buhrer
Otto Richard Gottieb
Paulo José Duarte
Peter Rudolf Seidl
Reberto Rodrigues Coelho
Yiu Lau Lam
EDITOR
Wilson Millfont Jr
SECRETARIA GERAL
Italia Caldas Fernandes
GERENTE ADMINISTRATIVO E COMERCIAL
Celso Augusto Fenandes
CONTABILIDADE
Miguel Daeidman
AUXILIAR DE EDITORIA
Danilo de Souza Medeiros
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA
Arte Final Planej. Gráfico
Tel.: (021) 240-9735
Formatus
Tel.: (021) 220-6946
FOTOLITOS E IMPRESSÃO
Editora Gráfica Serrana Ltda.
Tel.: (0242) 42-4030

REGISTRO NO INPI/MIC
Nº 812.307.984
ISSN: 0370-694X
TIRAGEM: 8.000 exemplares
CIRCULAÇÃO: trimestral
ASSINATURAS 94 NÚMEROS):
Renov.: Cr$ 48.000,00
Novas: Cr$ 60.000,00
Exterior: US$ 50.000

REDAÇÃO, PUBLICIDADE E ADMINISTRAÇÃO
Rua Alcindo Guanabara, 24 cj. 1606
20031 - Rio de Janeiro - Rj - Brasil
Telefone: (021) 262-1837
Fax: (021) 262-6044

REPRESENTANTES

Rio de Janeiro
H. Sheldon Serviços de Marketing
Rua Evaristo da Veiga, 55 grupo 1203
20031 - Rio de Janeiro - RJ
Telefone: (021) 533-1594
São Paulo
R. Carrozza Representação
Rua Pires da Mota, 647 cj. 1
01529 - São Paulo - Sp
Telefone: (011) 270-1020

revista de
QUÍMICA
INDUSTRIAL
EDIÇÃO CIENTÍFICA

ANO 60 1992

Apresentação

De 21 a 25 de outubro de 1991, realizou-se no Centro Tecnológico da Universidade Federal de Pernambuco (foto da capa), o XXXI Congresso Brasileiro de Química e a IV Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química.

O evento, que reuniu 1.300 participantes entre pesquisadores, cientistas, empresários, professores e estudantes de quase todos os estados do Brasil e representantes dos Estados Unidos da América e da França, serviu para comemorar 50 anos de fundação da Regional de Pernambuco da Associação Brasileira de Química.

Foram apresentados 261 trabalhos científicos e tecnológicos e 86 trabalhos de Iniciação Científica.

Este volume apresenta alguns destes trabalhos. Os demais deverão ser publicados em próxima edição.

Este é o primeiro volume da Revista de Química Industrial - Edição Científica.

Mais uma publicação da Associação Brasileira de Química, este veículo científico trará, todos os anos, os trabalhos apresentados nos Congressos Nacionais.

Esta publicação apresenta os trabalhos fotografados diretamente dos originais entregues pelos autores, razão pela qual há diferença de padrão em títulos, nomes e tipo de letra.

Procuramos minorar ao máximo estas desigualdades na montagem e supervisão final deste exemplar.

Temos certeza que o aprimoramento da Revista de Química Industrial - Edição Científica se dará com o tempo e a ajuda dos próprios autores que apresentarem trabalhos nos próximos Congressos.

Outubro de 1992

Adm Celso Augusto Fernandes

ÍNDICE DOS TRABALHOS

Álcool iso-amílico: produção industrial e análise cromatográfica; Alexandre Ricardo Pereira Schuler; Maria Silene Pereira Vilar; Lúcia Fernanda Cavalcanti da Costa Leite e André Luiz de Melo Nogueira. 5

A natureza aceptora de próton do isocianeto de hidrogênio; Mozart N. Ramos e João Bosco P. da Silva 11

Avaliação cinética do processo hidrólise e hidrogenação da biomassa amilácea; N.M. Lima Filho; A. Knoechelmann e C. A.M. Abreu 16

Avaliação de meios de cultura para controle microbiológico em fábricas de álcool e de açúcar; J.O. Falcão de Morais E.M.M. Rios; C.E. Lopes; M.C.R. Marçal; M.F.V. Queiroz Sousa e G.M.T. Calazans. 28

Biogás: Controle de processo por cromatografia a gás; Jusinete Correia Neris; Marta Maria Menezes Bezerra Duarte e Alexandre Ricardo Pereira Schuler. 33

Caracterização de um rejeito industrial contendo cromita visando seu aproveitamento por flotação; Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Djair Félix do Nascimento 38

Controle de processo em destilarias de álcool; Alexandre Ricardo Pereira Schuler e Maria Silene Pereira Vilar . . . 44

Destilação solar de águas salobras; Motta, Fernando S.;Costa Siciônia S.P.; Calado, Silvana C.S. e Jungmann, João C.M. 49

Determinação do pH de abrasão de adubo de solubilidade controlada (fosfatado) ASC - P; Telma Lúcia Valença Nery; Zenice Chaves Pinto e João Augusto Caminha Barbosa Jr. . 54

Determinação do Teor de potássio em adubo de solubilidade controlada (fosfatado) ASC - P; Telma Lúcia Valença Nery Zenice Chaves Pinto e João Augusto Caminha Barbosa Jr. . 58

Efeito do butil-hidroxianisol (BHA) e butil-hidroxitolueno (BHT) sobre o desenvolvimento e produção de aflatoxina

por fungos do grupo aspergillus flavus; Sonia Souza Melo Cavalcanti de Albuquerque; Maria Auxiliadora de Queiroz Cavalcanti e Luis Antonio Borges Aguiar 61

Estudo da Retrogradação do fosfato; João Pedro dos Santos Oliveira Filho; Valdinete Lins da Silva; Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa; Eleonora Maria Pereira de Luna Freire e Ana Lúcia Santana Coimbra 67

Furfural no bambú: obtenção e quantificação; André C. César; Nícia Zimilis; Patrícia Guimarães; Maria Silene Pereira Vilar e Alexandre Ricardo P. Schuler; 73

Legislação de alimentos; Anna Patrícia Robalinho; Sylvia Cristina L. da Costa Pereira;e Zenice Chaves Pinto. ... 78

O processo ensino-aprendizagem na disciplina história e legislação da química; Zenice Chaves Pinto e Sylvia Cristina Lacerda da Costa Pereira 83

Potencialização do crescimento de aspergillus flavus e aspergillus parasiticus e inibição parcial da síntese de aflatoxina (AT) por ação de nitrato e nitrito de sodio; Sonia Souza Melo Cavalcanti de Albuquerque; Maria Auxiliadora de Queiroz Cavalcanti e Luis Antonio Borges Aguiar 86

Produção de carboxilato de zircônio para fins cerâmicos; Aureo Octavio Del-Vecchio Machado e Luiz Alberto Teixeira. 93

Produção de celulose a partir de bagaço de cana de açúcar e tronco de bananeira;S.P.D'O. Barreto; E.H.M. Melo; J. L. Lima Filho e A.C. Duarte Coelho. 98

Recentes avanços na produção de sulfato de amônio fertilizante; Arão Horowitz, Olimpia Carneiro e Graciliane Nobre da Cruz 103

Recuperação do óleo lubrificante da borra ácida proveniente da rerrefinação de óleo usado; Marta Maria Bezerra; Duarte; Valdemir Alexandre dos Santos e Franklin Gomes Pinto 111

Secagem de leite de coco (cocus nucifera L.) em cilindro rotativo; Edgar G.C. Lima; Renata L. Vieira; Edleide M. F. Pires e Vivaldo A. da Silva; 115

Sulfato de amônio para produção de fertilizante fosfatado parcialmente acidulado; Arão Horowirz, Maria Olimpia Medeiros Carneiro e Graciliano Nobre da Cruz 121

Tecnologia de tratamento enzimático em suco ou polpa de tomate para obtenção de produtos derivados com elevada concentração de sólidos solúveis; Marcos.Antonio Robalinho 129

Tratamento anaeróbico de efluentes das indústrias petroquímica e alcoolquímica; Costa, Siciônia S.P.; Calado, Silvana C.S.; Jungmann, João C.M. e Lucena, Severino C . . 135

Voltametria na análise de traços, características e classificação das técnicas voltamétricas de stripping;Valberes V. do Nascimento e Ivano G. R. Gutz 141

ÁLCOOL iso-AMÍLICO: PRODUÇÃO INDUSTRIAL E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Alexandre Ricardo Pereira Schuler
Maria Silene Pereira Vilar
Lucia Fernanda Cavalcanti da Costa Leite
André Luiz de Melo Nogueira

Laboratório de Cromatografia Instrumental
Departamento de Engenharia Química - UFPE

R E S U M O

O óleo fúsel, sub-produto da fabricação de álcool etílico a partir da cana-de-açúcar, é uma mistura dos álcoois etílico, iso-propílico, n-propílico, iso-butílico, n-butílico, iso-amílico e n-amílico. Este trabalho discute várias opções para análise do próprio óleo fúsel e do álcool iso-amílico (principal e mais importante componente da mistura), bem como da produção deste último.

INTRODUÇÃO

O componente principal do óleo fúsel é o alcool iso-amílico (2-metil-1-butanol), com um teor que oscila entre 50 % e 80 % em massa. O principal uso do álcool iso-amílico é como plastificante. O processo de purificação do álcool iso-amílico foi objeto de estudos pelos autores[1]. Considerando o elevado número de destilarias de álcool existentes no Brasil, chega-se à conclusão que é grande e real a necessidade de se dominar a técnica de análise. Isto porque:

a) O preço do óleo fúsel é função do teor de álcool iso-amílico;
b) A eficiência da retirada de óleo fúsel nas destilarias, necessária para se obter um álcool etílico de alta pureza, é proporcional ao teor de álcool iso-amílico (1).

Tem-se aqui dois objetivos em mente, ou, em outras palavras, dois diferentes tipos de amostras devem ser considerados:

a) <u>óleo fúsel</u>, cujo objetivo é dosar o álcool iso-amílico;
b) <u>álcool iso-amílico</u>, para medir a sua pureza.

EXPERIMENTAL

Equipamentos

- Cromatógrafo a Gás mod. CG-37D, com detetor de ionização de chama.
- Cromatógrafo protótipo, dotado de um detetor de condutividade térmica, montado no LCI/DEQ/UFPE.
- Integrador-processador mod. CG-300.

Metodologia

Foram selecionados quatro diferentes métodos analíticos, cujas características são apresentadas no Quadro 1.

QUADRO 1- Parâmetros cromatográficos

PARÂMETRO	MÉTODO A	MÉTODO B	MÉTODO C	MÉTODO D
DETETOR	D I C	D C T	D C T	D C T
TEMP. DET.	170°C	170°C	170°C	170°C
TEMP. VAP.	150°C	150°C	150°C	150°C
TEMP. COL.	100°C	100°C	100°C	ver PLT
P L T (*)	não	não	não	sim (*)
FLUXO F. M.	30 mL/min	30 mL/min	30 mL/min	30 mL/min
COLUNA(§)	PAD-2499	PAD-2499	PAB-2356	PAB-2356

(*) tempo inicial isotérmico: 3 min; temp. inicial: 80°C; vel. de aquecimento: 5°C/min; temp. final: 120°C.

(§) marcas registradas de Instrumentos Científicos CG Ltda.

Preparação das soluções padrão

As descrições apresentadas a seguir para a preparação de soluções padrão refere-se à metodologia proposta (um dos objetivos deste trabalho), não incluindo as demais soluções, cujos procedimentos foram equivalentes.

a) PADRÃO 1 (óleo fúsel)

- Pesar em balança analítica um balão volumétrico de 100 mL contendo cerca de 50 mL de acetona p.a. Tarar e pesar cerca de 1 mL de álcool etílico anidro p. a. e cerca de 6 mL de álcool iso-amílico de mesma pureza., completando depois o volume com acetona.
- Colocar em um balão volumétrico cerca de 50 mL de acetona, adicionar 10 mL (pipeta volumétrica) da solução anterior (estoque) e completar o volume com acetona (solução de trabalho).

  Obs.: Verificar, por CFG, se a cetona utilizada não tem como impureza álcool iso-propílico, pois este tem, nas condições de análise, o mesmo tempo de retenção do álcool etílico (o teor de álcool iso-propílico original do óleo fúsel é desprezível (menor que 0,5 %).
- Ao analisar uma amostra, diluí-la em acetona 1:100.

b) PADRÃO 2 (álcool iso-amílico)

- Pesar em balança analítica um balão de 100 mL contendo cerca de 50 mL de acetona, tarar e pesar, sucessivamente e na ordem abaixo, massas próximas das indicadas entre parênteses:

- álcool n-butílico (0,05 g)
- álcool i-butílico (0,24 g)
- álcool n-propílico(0,12 g)
- álcool etílico (0,24 g)

Ao analisar uma amostra, pesar cerca de 1 g (m_a) e diluir em 100 mL de acetona.

O fator de resposta deve ser calculado como segue:

$F_i = m_i/A_i$, onde F_i é o fator, m_i é a massa e A_i é a área do pico de um componente qualquer. Ao calcular o teor desse componente, multiplicar sua área no cromatograma da amostra por $100.F_i/m_a$.

APLICAÇÕES

1. Composição do óleo fúsel

Com auxílio da solução padrão 1, obtem-se a concentração de álcool etílico e de álcool iso-amílico diretamente do cromatograma. Havendo interesse, as concentrações dos demais componentes pode ser calculada a partir de relações matemáticas (ver DISCUSÃO). Um integrador eletrônico que possua BASIC, como o utilizado neste trabalho, poderá ser programado para efetuar esses cálculos, imediatamente após a análise.

2. Eficiência da lavagem de óleo fúsel

Recomenda-se o padrão 1 para concentrações de álcool iso-amílico inferiores a 90 %. Acima desse valor, é conveniente o uso do padrão 2.

3. Pureza do álcool iso-amílico destilado

Recomenda-se a solução padrao 2. Vale lembrar que com amostras o tempo de análise é maior, pois o álcool iso-amílico, inexistente na solução padrão, é o componente de maior tempo de retenção.

4. Controle da destilação de álcool etílico

Na segunda etapa de destilação do processo de fabricação de álcool etílico hidratado, é feita a retirada de óleo fúsel. O ponto de retirada, ao longo da coluna de retificação, depende de vários fatores, dentre os quais citam-se a temperatura, a pressão, a vazão do material a ser destilado (flegma), etc. O ponto ótimo é aquele em que é maior a relação:

$$R = \frac{[iAmOH]}{[EtOH]}$$, onde iAmOH e EtOH significam, respectivamente, álcool iso-amílico e álcool etílico. R é obtido rapi

da e diretamente do cromatograma, por comparação com o padrão 1. Uma vez localizado o ponto ótimo, o operador deve ajustar a vazão , na respectiva válvula, de modo a maximizar o valor de R, minimizando a perda de álcool etílico. Obviamente, para maior segurança e rigor nesse controle, o produto final (álcool etílico) também deve ser monitorado, bem como o produto que é retirado na base da coluna, a flegmaça. O controle desses outros dois pontos é feito também por Cromatografia a Gás, mas com outras soluções padrão [2].

DISCUSSÃO

Sendo óbvia a impossibilidade de se quantificar a água , cujo teor é relativamente elevado, com auxílio do método A (ver o Quadro 1), tem sido adotada uma ou outra das seguintes opções:

1) Fechar a análise em 100 % de álcoois;
2) Admitir um percentual médio de água de 15 %, e fechar a análise em 85 %.

Entretando, analisando amostras de 20 diferentes destilarias, foram encontrados teores bem variáveis (7 a 30 %). Para uma análise mais confiável, portanto, torna-se necessário o emprego do método B. Acontece que o pico da água, nessa coluna, sai bastante deformado, provocando erro de integração. Para eliminar esse problema, foi adotado o método D, que é uma solução bastante elegante, mas que envolve maior investimento (aquisição de um Programador Linear de temperatura, ou,pior ainda, de um cromatógrafo dotado desse recurso) e exige um pessoal melhor treinado. A sua versão mais simplificada (método C), exige um elevado tempo de análise e cauda muito grande para os picos do álcool iso-butílico e principalmente do álcool iso-amílico.

Realmente, o método A é o mais prático. Em trabalho anterior [1], os autores demonstraram que existe uma relação matemática entre as concentrações de dois quaisquer componentes do óleo fúsel. Assim, o teor de água, por exemplo, pode ser determinado por:

$$[H_2O] = 20 \text{ Ln } [EtOH] - 43$$

As indústrias de acetato de iso-amila usam destilar o óleo fúsel, para evitar um número elevado de sub-produtos. Entretanto, o óleo fúsel permite a formação de vários azeótropos, daí uma perda apreciável de álcool iso-amílico e ainda assim uma baixa pureza do mesmo. Adição de água, com agitação, permite a remoção dos álcoois solúveis - etílico e propílicos - (Lavagem). O sobrenadante, a depender do teor de álcool iso-butílico poderá até ser enviado para o reator sem subsequente destilação.

As técnicas A, B, C ou D, como descritas (utilizam o método de cálculo por Normalização de Área), não podem ser empregadas para a determinação da pureza do álcool iso-amílico. O erro seria algo em torno de 10 %, enquanto que para o óleo fúsel bruto, o erro é sempre menor que 1 %. A modificação proposta consiste em se substituir o método de cálculo (para Padronização Externa) e evidentemente, preparar uma solução padrão mais conveniente, com uma composição semelhante à do produto (Padrão 2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schuler, A. R. P.; Costa Leite, L. F.; Nogueira, A. L. M. 1990. Obtenção de Álcool iso-Amílico. XXX Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro.

2. Instrumentos Científicos CG Ltda. 1979. Reunião Anual da STAB. "Uma metodologia analítica para destilarias de Álcool".

A NATUREZA ACEPTORA DE PRÓTON DO ISOCIANETO DE HIDROGÊNIO

Mozart N. Ramos e João Bosco P. da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
50739 - Recife (PE)

INTRODUÇÃO :

Os isocianopoliacetilenos, C_nNH com n=1,3,5,..., ou simplesmente carbenos, são moléculas de interesse de detecção no espaço interestelar. Neste intuito, dentre as diversas propriedades úteis para uma possível detecção no meio interestelar, está o momento de dipolo molecular, de forma que a compreensão da natureza da distribuição de cargas, e por conseguinte o conhecimento da reatividade química destas moléculas, é de fundamental importância nas pesquisas em astroquímica (1).

A partir de cálculos de orbitais moleculares ab initio com um conjunto de base 4-31G**, estudamos recentemente as propriedades eletrônicas e óticas dos complexos de hidrogênio envolvendo CNH e C_3NH como doadores de próton (2). Este trabalho revelou, em particular, diferentes descrições eletrônicas sobre o carbono terminal do CNH e do C_3NH, considerando as cargas padrões de Mulliken (q_c^M) e as cargas corrigidas de Mulliken (q_c^{corr}), sendo estas últimas obtidas a partir da adição nas cargas padrões de Mulliken de um elemento do tensor de overlap do modelo de carga-fluxo de carga-overlap (CCFO) para parâmetros de intensidade do espectro de infravermelho. Estas cargas corrigidas reproduzem adequadamente momentos de dipolo e quadrupolo calculados teóricamente (3).

Este trabalho pretende investigar a influência do tamanho do conjunto de base sobre os valores de q_c^M e q_c^{corr} no CNH, e assim, sua natureza aceptora de próton, considerando ambas partições de carga.

A NATUREZA ACEPTORA DE PRÓTON DO ISOCIANETO DE HIDROGÊNIO

Mozart N. Ramos e João Bosco P. da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
50739 - Recife (PE)

INTRODUÇÃO :

Os isocianopoliacetilenos, C_nNH com n=1,3,5,..., ou simplesmente carbenos, são moléculas de interesse de detecção no espaço interestelar. Neste intuito, dentre as diversas propriedades úteis para uma possível detecção no meio interestelar, está o momento de dipolo molecular, de forma que a compreensão da natureza da distribuição de cargas, e por conseguinte o conhecimento da reatividade química destas moléculas, é de fundamental importância nas pesquisas em astroquímica (1).

A partir de cálculos de orbitais moleculares ab initio com um conjunto de base 4-31G**, estudamos recentemente as propriedades eletrônicas e óticas dos complexos de hidrogênio envolvendo CNH e C_3NH como doadores de próton (2). Este trabalho revelou, em particular, diferentes descrições eletrônicas sobre o carbono terminal do CNH e do C_3NH, considerando as cargas padrões de Mulliken (q_c^M) e as cargas corrigidas de Mulliken (q_c^{corr}), sendo estas últimas obtidas a partir da adição nas cargas padrões de Mulliken de um elemento do tensor de overlap do modelo de carga-fluxo de carga-overlap (CCFO) para parâmetros de intensidade do espectro de infravermelho. Estas cargas corrigidas reproduzem adequadamente momentos de dipolo e quadrupolo calculados teóricamente (3).

Este trabalho pretende investigar a influência do tamanho do conjunto de base sobre os valores de q_c^M e q_c^{corr} no CNH, e assim, sua natureza aceptora de próton, considerando ambas partições de carga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os nossos cálculos, utilizando o conjunto de base 4-31G**, q_c^M possui valor positivo e grande no CNH, enquanto q_c^{corr} possui um valor suficientemente negativo. Isto reflete, no caso de q_c^{corr}, a real tendência do par isolado do carbono, relativo ao orbital HOMO em CNH, de transferir carga via uma interação n ---> σ_{HX}, especialmente importante em complexos lineares.

Na tabela 1, apresentamos os valores de q_c^M e q_c^{corr} no CNH para quatorze diferentes conjuntos de bases.

Inicialmente é notável o efeito drástico causado pelo conjunto de base sobre as cargas padrões de Mulliken, levando-as de +0,233 e para o conjunto de base 6-31G, até -0,089 e para o maior conjunto de base 6-311++G**. Por outro lado, as cargas corrigidas de Mulliken, q_c^{corr}, permanecem negativas e com uma boa estabilidade numérica com a mudança do conjunto de base.

Neste ponto gostaríamos de ressaltar o fato de que q_c^{corr} pode ser adequadamente estimada apenas incluindo funções de polarização (*) sobre os heteroátomos no CNH com o conjunto de base 6-31G, ou seja, seu valor é -0,100 e usando um conjunto de base 6-31G*. Este valor é similar a -0,114 e, obtido utilizando-se o maior conjunto de base 6-311++G**. Em contra partida, q_c^M requer este último conjunto de base para estimar o resultado obtido por q_c^{corr} usando o conjunto de base 6-31G*, que constitui-se substancialmente mais econômico do ponto de vista do tempo computacional para a realização do cálculo. Na figura 1, apresentamos o efeito do conjunto de base nos valores de q_c^M e q_c^{corr}.

É interessante notar que um caráter similar ao do CNH já foi observado para as cargas padrões de Mulliken em átomos de flúor em cis e trans - $C_2H_2F_2$ (4). Neste caso, q_c^M é aproximadamente três vezes q_c^{corr} no cis $C_2H_2F_2$ usando um conjunto de base 6-31G*, ou seja, -0,35 e e -0,13 e respectivamente. Novamente, q_c^M aproxima-se do valor de q_c^{corr}, apenas quando o maior conjunto de base 6-311++G** é utilizado, o que mostra que q_c^{corr} possui uma excelente estabilidade com a mudança do conjunto de base.

Finalmente é interessante salientar que de acordo com nossos cálculos 4-31G** (2), o valor de q_c^{corr} é mais negativo no C_3NH do que em CNH, ou seja, -0,23 e e -0,11 e, respectivamente. Ainda a nível 4-31G**, realizamos estudos da energia da ligação de hidrogênio no complexo CNH···C_3NH, o qual revelou-o como sendo mais estável em 3,21 Kcal/mol que o complexo CNH···CNH. Assim sendo, a adição do grupo C_2 para o CNH, torna o carbono terminal, um melhor aceptor de próton.

Recentemente, cálculos ab initio com um conjunto de base 4-31G** foram desenvolvidos para vários complexos de hidrogênio do tipo X···C_nNH, com X=HC_nN ou C_nNH e n=1 e 3 para melhor compreender a natureza aceptora de próton dos carbenos e de seus complexos de hidrogênio.

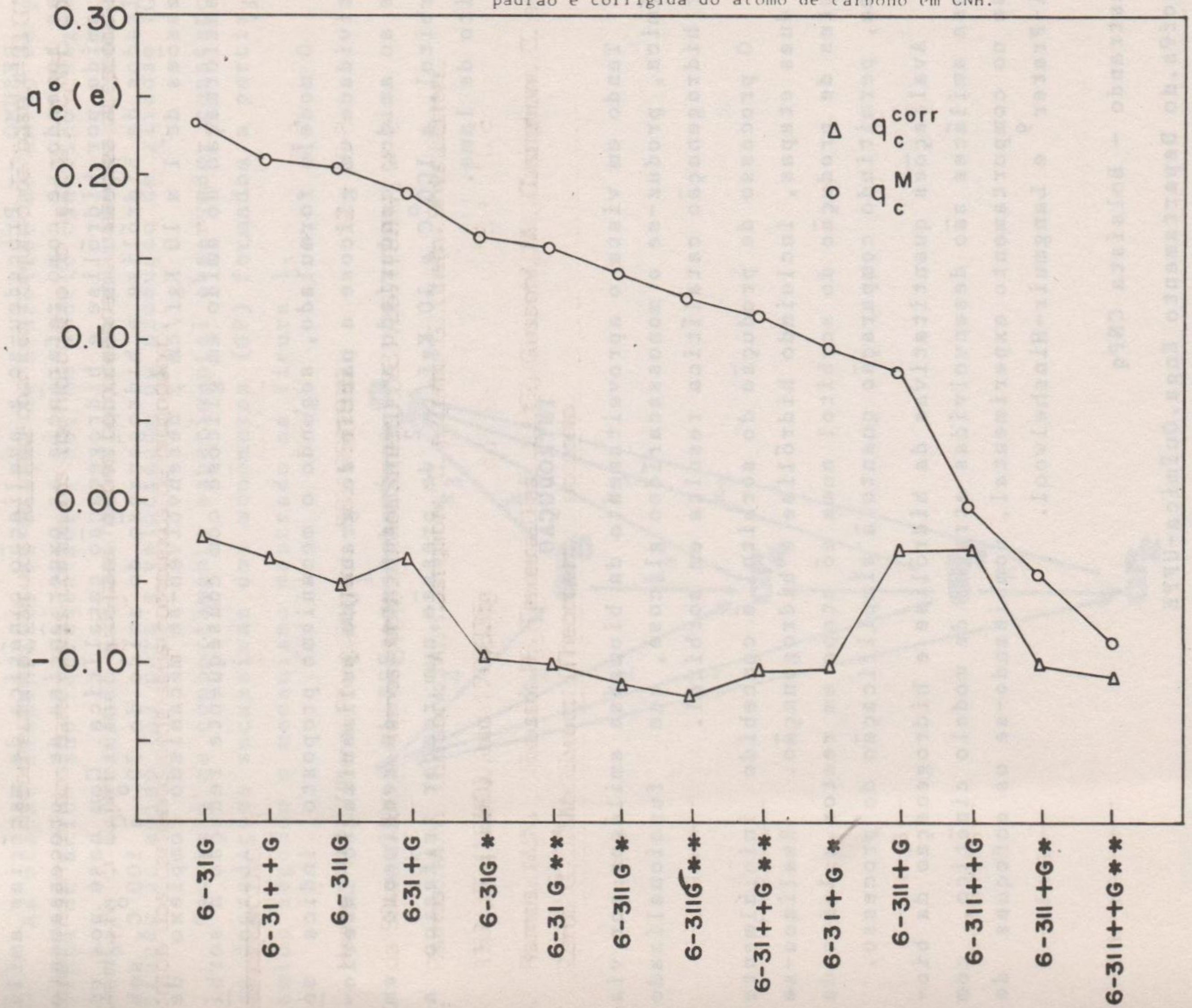
REFERÊNCIAS :

1. Haese, H.H., Chem. Phys. Letters, 88,166(1982).
2. da Silva, J.B.P. e Ramos, M.N., J.Mol.Struct., 231,267(1991).
3. Ramos, M.N., Gussoni, M., Castiglioni, C. e Zerbi, G.,Chem .Phys.Letters, 151,397(1990), ibid 170,335.
4. Ramos, M.N. , Fausto, R., Teixeira-Dias, J.J.C., Gussoni, M., Castiglioni, C. e Zerbi, G. J.Mol.Struct. (Theochem), no prelo.

Tabela 1. Cargas padrões e corrigidas de Mulliken para o átomo de carbono no CNH usando diferentes conjuntos de base.

Conjunto de base	q_C^{corr}(e)	q_C^M(e)
6-31G	-0.023	+0.233
6-31++G	-0.037	+0.209
6-311G	-0.054	+0.205
6-31+G	-0.037	+0.189
6-31G*	-0.100	+0.161
6-31G**	-0.104	+0.156
6-311G*	-0.117	+0.139
6-311G**	-0.125	+0.124
6-31++G**	-0.108	+0.113
6-31+G*	-0.106	+0.093
6-311+G	-0.033	+0.078
6-311++G	-0.031	- 0.004
6-311+G*	-0.106	- 0.047
6-311++G**	-0.114	- 0.089

Figura 1. Efeito do conjunto de base nos valores da cargas de Mulliken padrão e corrigida do átomo de carbono em CNH.



AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO HIDROLISE E HIDROGENAÇÃO DA BIOMASSA AMILÁCEA.

N.M. Lima Filho[1]
A. Knoechelmann[2] e C.A.M. Abreu[2]

RESUMO -- Procedeu-se a avaliação cinética de matérias amiláceas tomando-se como referência as experiências de processamento de amido por hidrólise e hidrogenação catalítica. Com base nos resultados da hidrólise e hidrogenação do amido de 70° à 100°C, sob pressões de 1 a 10 Kgf/cm^2, desenvolveu-se mecanismo complexo de transformação do amido em glicose com consequente redução à sorbitol.

O modelo formulado, segundo o mecanismo proposto, indica seletividade em glicose a partir de graus de polimerização inferiores ao amido, conduzindo a aproximadamente 22% de rendimento em sorbitol, a 100°C e 10 Kgf/cm^2 de pressão,num reator trifásico a leito de lama.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista o aproveitamento da biomassa amilácea por via química, produz-se o monossacarídeo glicose, que funcionalizado por hidrogenação catalítica resulta em sorbitol.

O processo de produção do sorbitol é concebido inicialmente em duas etapas, incluindo hidrólise e hidrogenação. Realizou-se testes de produção do sorbitol numa só etapa em reator a leito de lama, permitindo comparação quanto à simplificação do processo.

Avaliações quantitativas da hidrólise e hidrogenação da biomassa amilácea são desenvolvidas através de modelo cinético, com base no comportamento experimental, combinando-se os enfoques de Wei-Prater[9] e Langmuir-Hinshelwool.

[1]Mestrando - Bolsista CNPq

[2]Profºs.do Departamento Enga.Química-UFPE
CEP:50.740.

MODELAGEM CINÉTICA

Adotou-se metodologia dos processos homogêneos para hidróli-se ácida do amido, procurando-se representar o comportamento da transformação seletiva em glicose através de despolimerização por hidrólise ácida, aplicando-se o desenvolvimento de Wei e Prater[9]. No processo em duas etapas, produz-se glicose para uma consequente redução a sorbitol por hidrogenação catalítica.

As etapas elementares da reação de hidrólise do amido em presença de ácido são representadas, por um modelo cinético segundo Jungers[4], expressando uma lei de velocidade em relação à concentração do amido (A) para a velocidade de produção de glicose (G).

Com base no comportamento experimental observado, constatou-se degradações sucessivas dos monômeros (GP) formados a partir do amido segundo o mecanismo mostrado na figura 1.

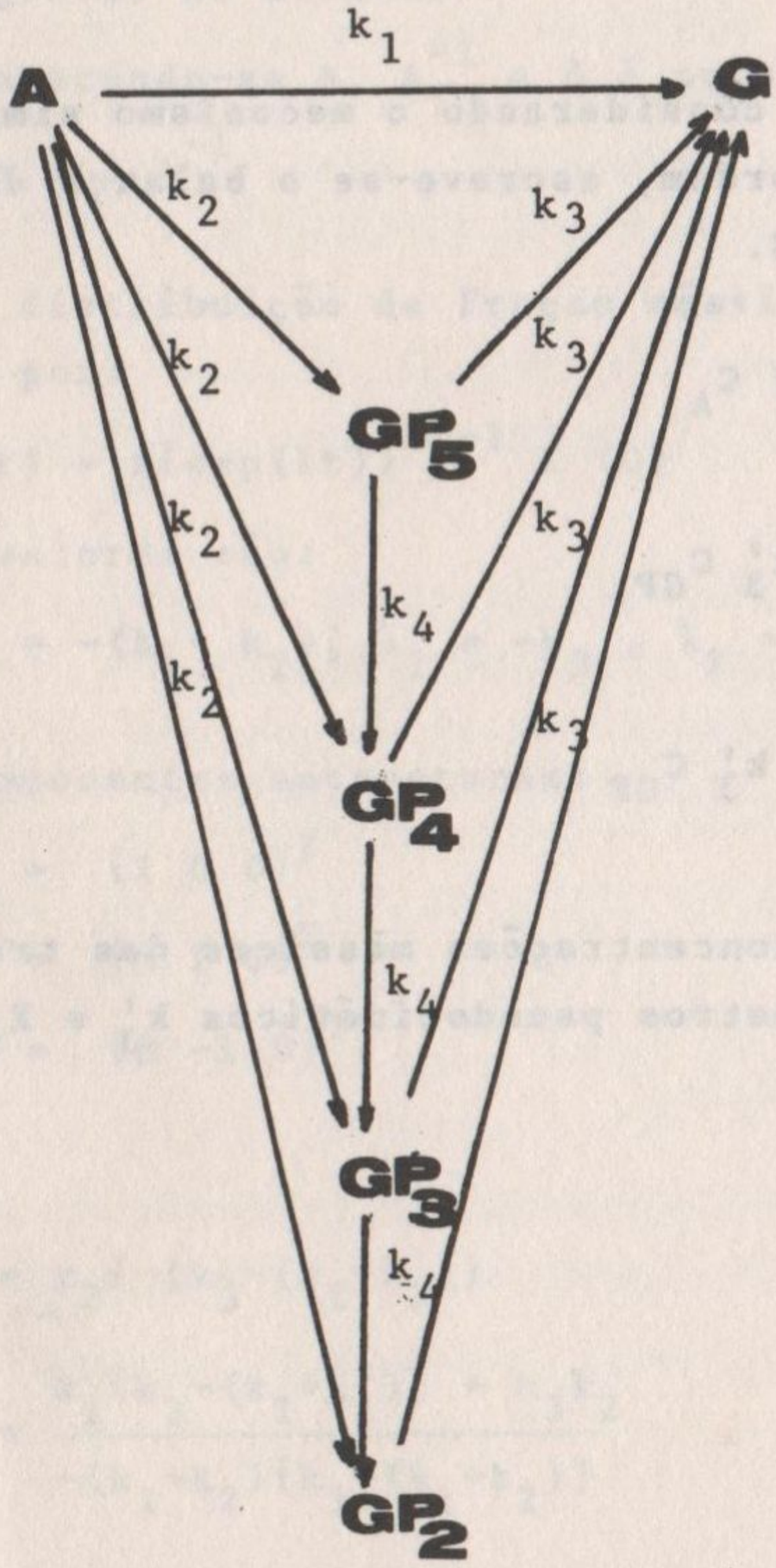


Figura-1. Mecanismo Global da Hidrólise Ácida do Amido.

Do mecanismo proposto agrupa-se os diferentes monômeros (GP) resultando no esquema simplificado mostrado na figura 2.

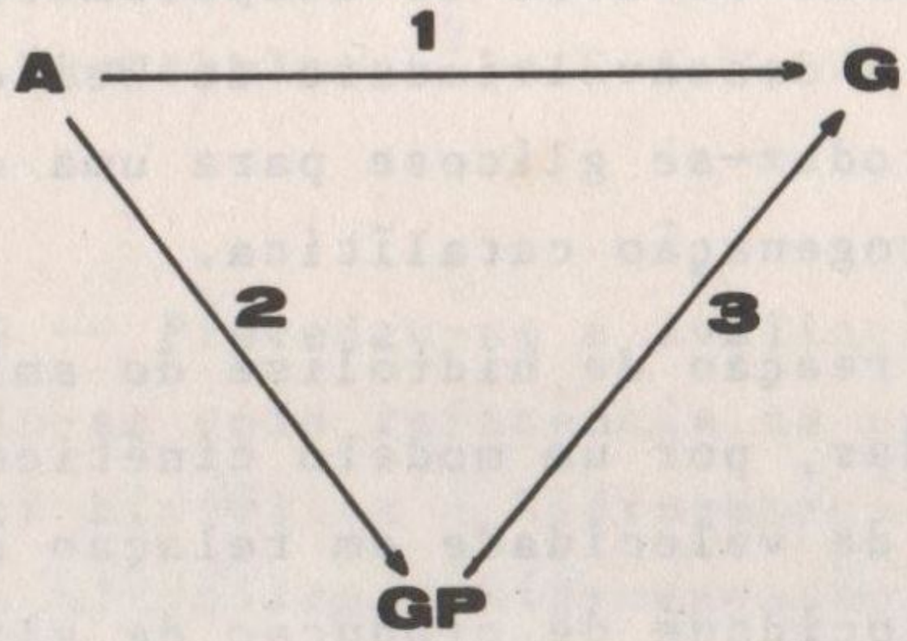


Figura-2. Mecanismo Simplificado da Hidrólise Ácida do Amido.

Segundo a lei cinética, considerando o mecanismo simplificado, para etapas de primeira ordem, escreve-se o balanço de massa para os componentes A, GP e G.

$$V_L \frac{dC_A}{dt} = -(k_1' + k_2') C_A \qquad (1)$$

$$V_L \frac{dC_{GP}}{dt} = k_2' C_A - k_3' C_{GP} \qquad (2)$$

$$V_L \frac{dC_G}{dt} = k_1' C_A + k_3' C_{GP} \qquad (3)$$

onde Ci (i = A,GP,G) são as concentrações mássicas das tres espécies, k_J' (J= 1,2,3) são parâmetros pseudocinéticos k_J' e X_i podem ser introduzidos:

$$K_J = \frac{k_J'}{V_L} \qquad (4)$$

$$X_i = \frac{C_i}{C_{Ao}} \qquad (5)$$

e o sistema formulado composto das equações (1) e (2) e (3),transforma-se em:

$$\frac{dX}{dt} = KX \quad ; \quad t = 0 \quad e \quad X(0) = X_o \tag{6}$$

onde:

$$X = \{C_A \; C_{GP} \; C_G\} \tag{7}$$

$$K = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_2) & 0 & 0 \\ k_2 & -K_3 & 0 \\ k_1 & k_3 & 0 \end{bmatrix} \tag{8}$$

sendo X = matriz das frações mássicas e K matriz das constantes de velocidade de reação.

As relações (7) e (8) permitem a estimação dos autovalores e autovetores, conduzindo às relações de linearidade seguidas pelos reagentes do sistema

Conhecendo-se A, A^{-1} e Λ é possível determinar K:

$$K = A \; \Lambda \; A^{-1} \tag{9}$$

assim a distribuição de fraçao mássica dos componentes podem ser escrita por:

$$X(t) = A\{\exp(\lambda t)\} \; A^{-1} \; X \; (0) \tag{10}$$

os autovalores são:

$$\lambda_o = -(k_1 + k_2), \; \lambda_1 = -k_3 \; , \; \lambda_2 = 0 \tag{11}$$

e os componentes autovetores:

$$a_o = \{1 \; 0 \; 0\}^T$$
$$a_1 = \{\alpha \; 1 \; 0\}^T$$
$$a_2 = \{\beta \; -1 \; 0\}^T \tag{12}$$

onde:

$$\alpha = k_2 / \{k_3 - (k_1 + k_2)\}$$

$$\beta = \frac{k_1\{k_3 - (k_1 + k_2)\} + k_3 k_2}{-(k_1 + k_2)\{k_3 - (k_1 + k_2)\}}$$

A transformação

$$B = A^{-1} X$$

Conduzindo a obtenção de

$$b_o = C_A$$

$$b_1 = -\alpha\, C_A + C_{GP}$$

$$b_2 = -\beta\, C_A + C_{GP} + C_G \qquad (13)$$

A espécie bi (i = 0,1), fornece a relação de linearidade.

$$\ln (bo/b_o^o) = (\lambda_o/\lambda_1) \ln (b_1/b_1^o) \qquad (14)$$

Desta relação, substituindo λ_o λ_1 e b_o , b_o^o , b_1^o e b_1 pelas suas expressões correspondentes, no respectivas sistema obtém-se:

$$\ln (CA/CA_o) = \frac{k_1+k_2}{k_3} \ln\left[\frac{CA}{CA_o} - \frac{k_3 - (k_1 + k_2)}{k_2} \frac{C_{GP}}{CA_o}\right] \qquad (15)$$

A partir das composições mássicas determinadas experimentalmente pode-se determinar as constantes de velocidade por otimização a dois parâmetros, onde as composições mássicas determinadas dos experimentos podem ser usados num algoritmo para minimização da função objetiva:

$F = (X_T - X_E)^2$, com X_T, X_E frações mássicas teóricas e experimentais respectivamente.

Para a segunda etapa do processo adota-se um modelo cinético fenomenológico para hidrogenação catalítica da glicose, formada a partir da hidrólise ácida, desenvolvido de acordo com as hipóteses de Langmuin-Hinshelwood, obteve-se a expressão de velocidade de reação:

$$r_G = -k \frac{k_G\, k_{H_2}\, C_G\, C_{H_2}}{(1+k_G C_G)\,(1+K_{H_2} C_{H_2})} \qquad (16)$$

Considerando-se o excesso de hidrogênio presente no processo da hidrólise e hidrogenação, da linearização da equação (16), obtém-se:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_{Go}}{C_G} = k' + k_G \frac{C_G - C_{G_o}}{t} \qquad (17)$$

e por otimização a dois parâmetros determinou-se k' e k_G.

O processo simplificado em uma só etapa, conjungando hidróli

se e hidrogenação em presença do catalisador R_u/C pode ser representado pelo esquema de reação na Figura-3.

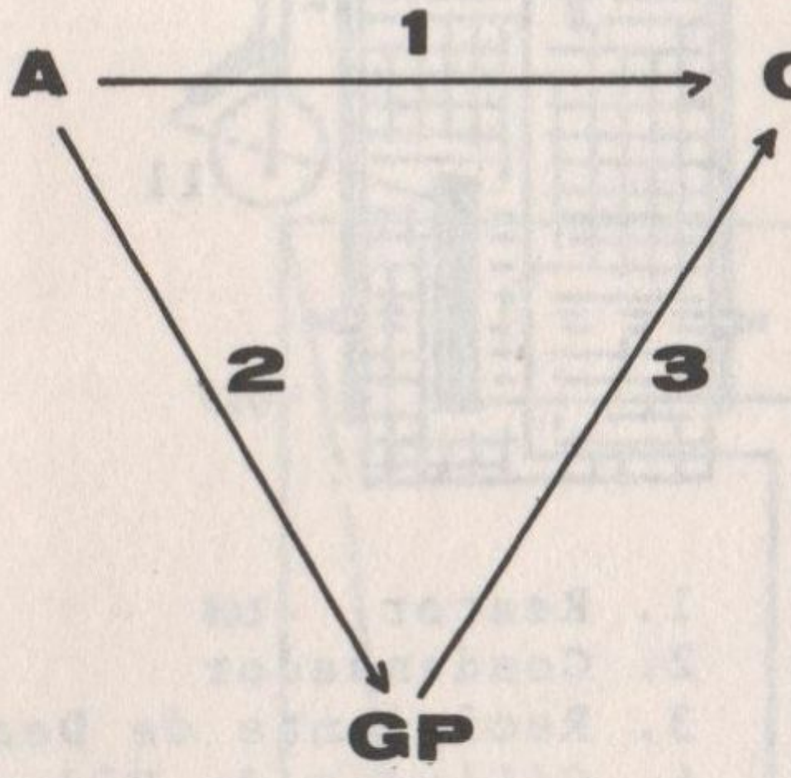
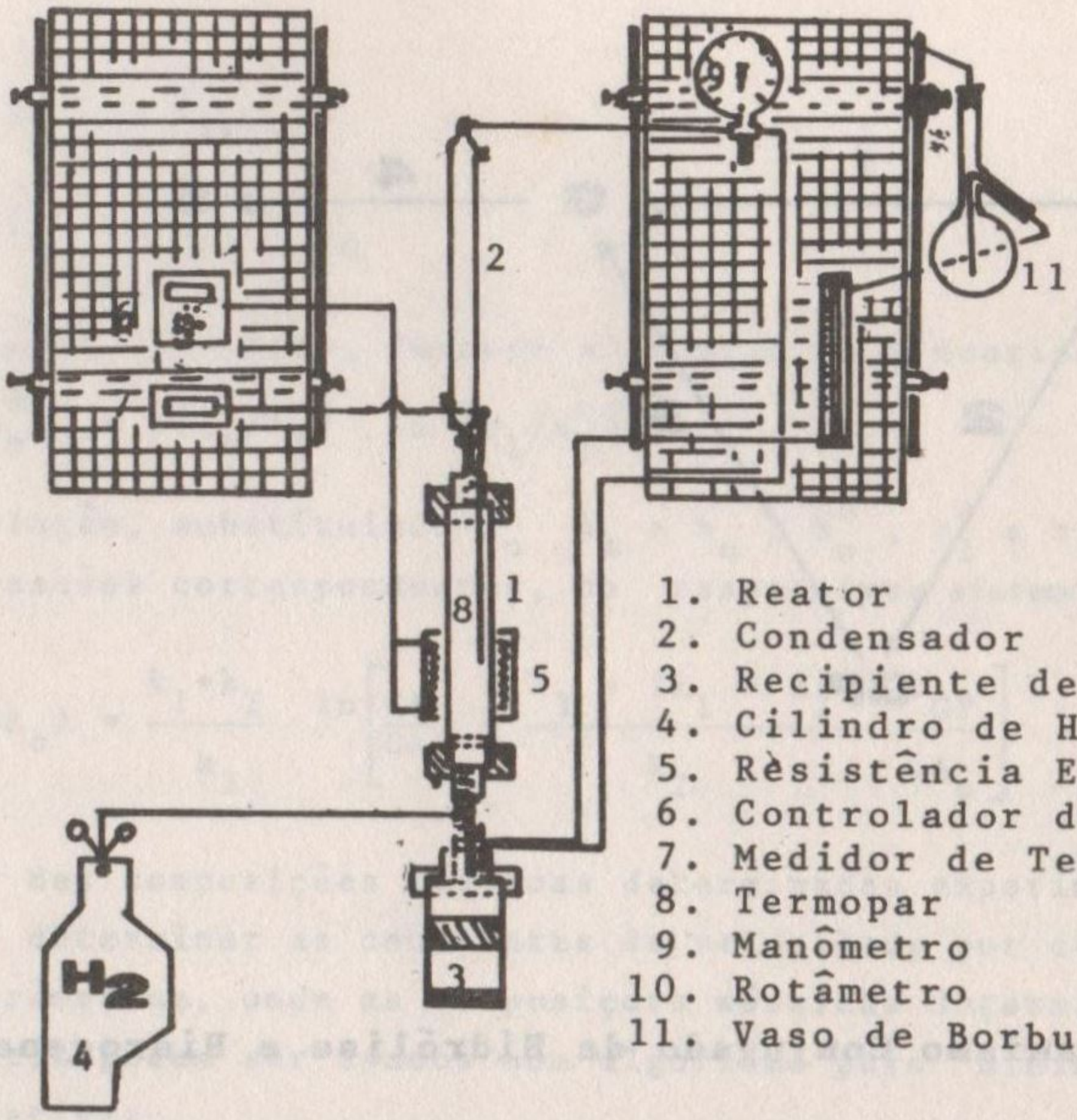


Figura-3. Mecanismo Conjugado da Hidrólise e Hidrogenação.

O catalisador à base de rutênio possuindo caráter ácido pode proporcionar o processamento do amido e da glicose, com rendimento em sorbitol.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Procedeu-se a reação de transformação química da biomassa amilácea em poliol num reator do tipo trifásico a leito de lama representado na figura-4. Trata-se de um reator em funcionamento semicontínuo, sendo fechado para fase líquido-catalítica e aberto para a fase gasosa (hidrogênio), onde o gás é borbulhado através de um difusor, no fundo do reator, solubilizando na fase aquosa e permitindo uma forte agitação de suspensão, facilitando o contato dos reagentes na superfície do catalisador.



1. Reator
2. Condensador
3. Recipiente de Descarga
4. Cilindro de Hidrogênio
5. Rèsistência Elétrica
6. Controlador de Temperatura
7. Medidor de Temperatura
8. Termopar
9. Manômetro
10. Rotâmetro
11. Vaso de Borbulhamento

Figura-4. Reator Trifásico a Leito de Lama

Os métodos utilizados na monitoração cinética dos processos de hidrólise e hidrogenação foram ART (Açúcares Redutores Totais) e HPLC (Cromatografia líquida a Altas Eficiência). Fazendo uso de uma fase estacionária do tipo Aminex em presença de uma solução eluente a 80% acetonitrila e 20% água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abordou-se a quantificação dos efeitos dos parâmetros operatórios do processo de hidrólise-hidrogenação da biomassa amilácea considerando as concentrações dos reagentes, catalisador, temperatura, pressão do gás e tempo de reação.

A transformação do amido pelo processo de hidrólise ácida

permitiu sua degradação sucessiva em monômeros de pesos moleculares inferiores, resultando na produção seletiva do monômero glicose.

Os resultados das experiências entre 70° e 100°C estão representados na figura-5.

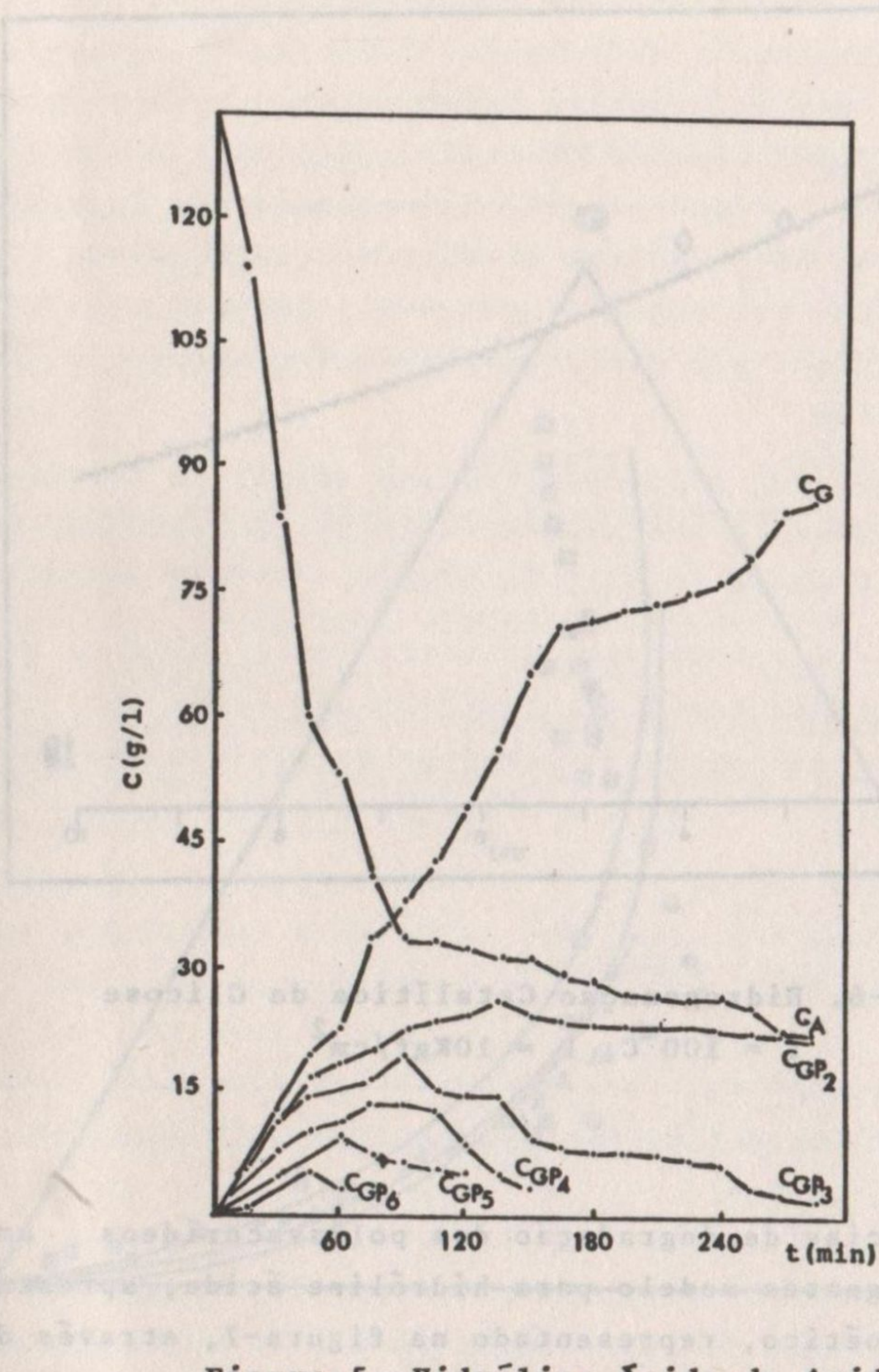


Figura-5. Hidrólise Ácida do Amido
T = 80°C, P = 1Kgf/cm²

O processamento do produto rico em monossacarídeos na presença do catalisador Ru(1%)/C reduz a glicose em sorbitol. Com o intuito de encontrar condições operatórias brandas para a obtenção de poliol procedeu-se reações a 100°C a 10Kgf/cm². Os resultados

das hidrogenações estão representados na figura-6.

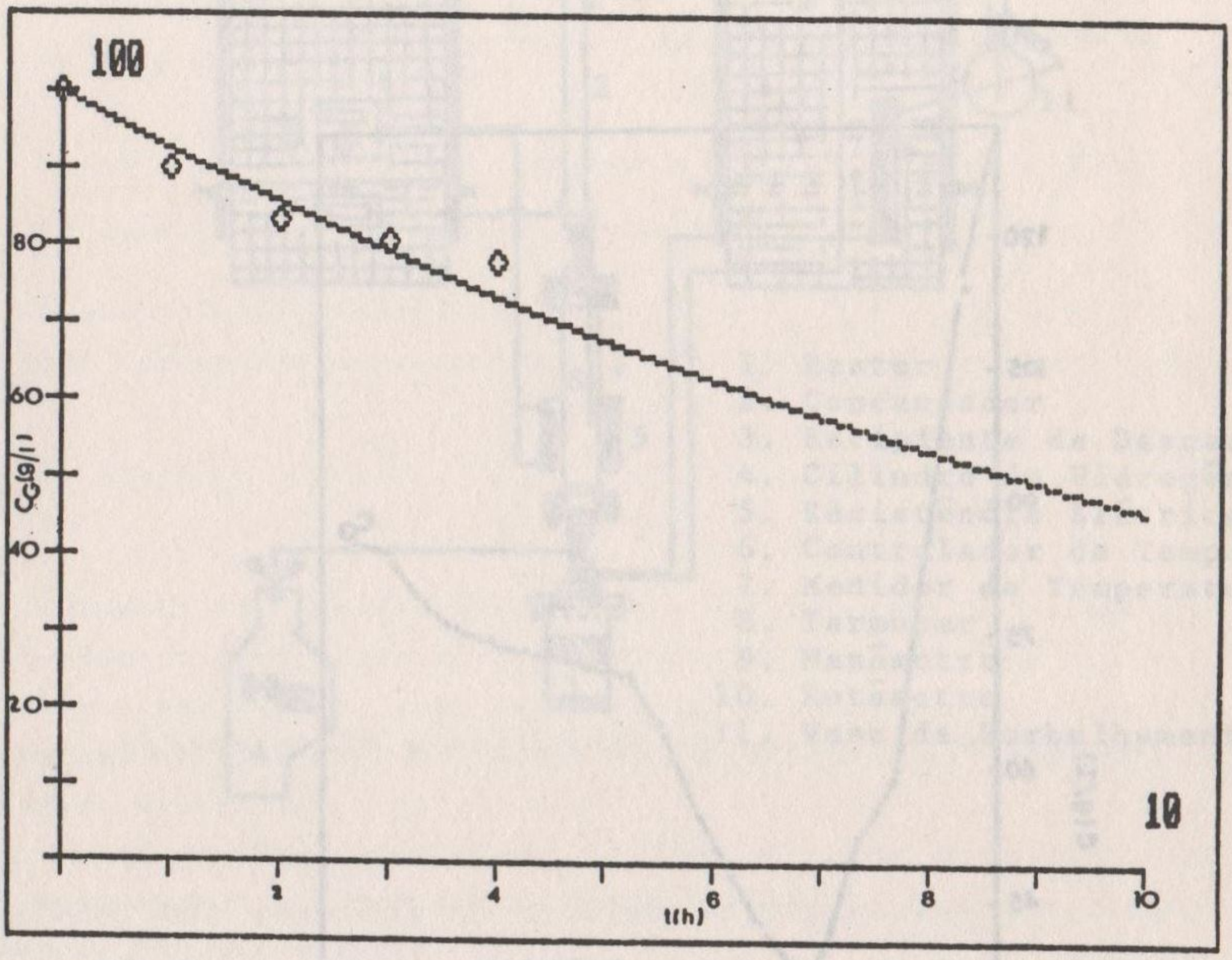


Figura-6. Hidrogenação Catalítica da Glicose
$T = 100^{o}C$, $P = 10Kgf/cm^{2}$

As experiências de degradação dos polissacarídeos amiláceos tomados como reagentes modelo para hidrólise ácida, apresentaram desenvolvimento cinético, representado na figura-7, através de suas coordenadas em frações mássicas de amido (A), Glicose (G) e monômeros agrupados (GP).

Nas faixas de 70^{o} a $100^{o}C$ as energias de ativação das etapas de produção de glicose (1), formação de oligossacarídeos (2) e consumo destes com produção de glicose (3) apresentaram, as seguintes ordens de grandeza de energias de ativação (E_1=124,08 KJ, E_2= 53,43

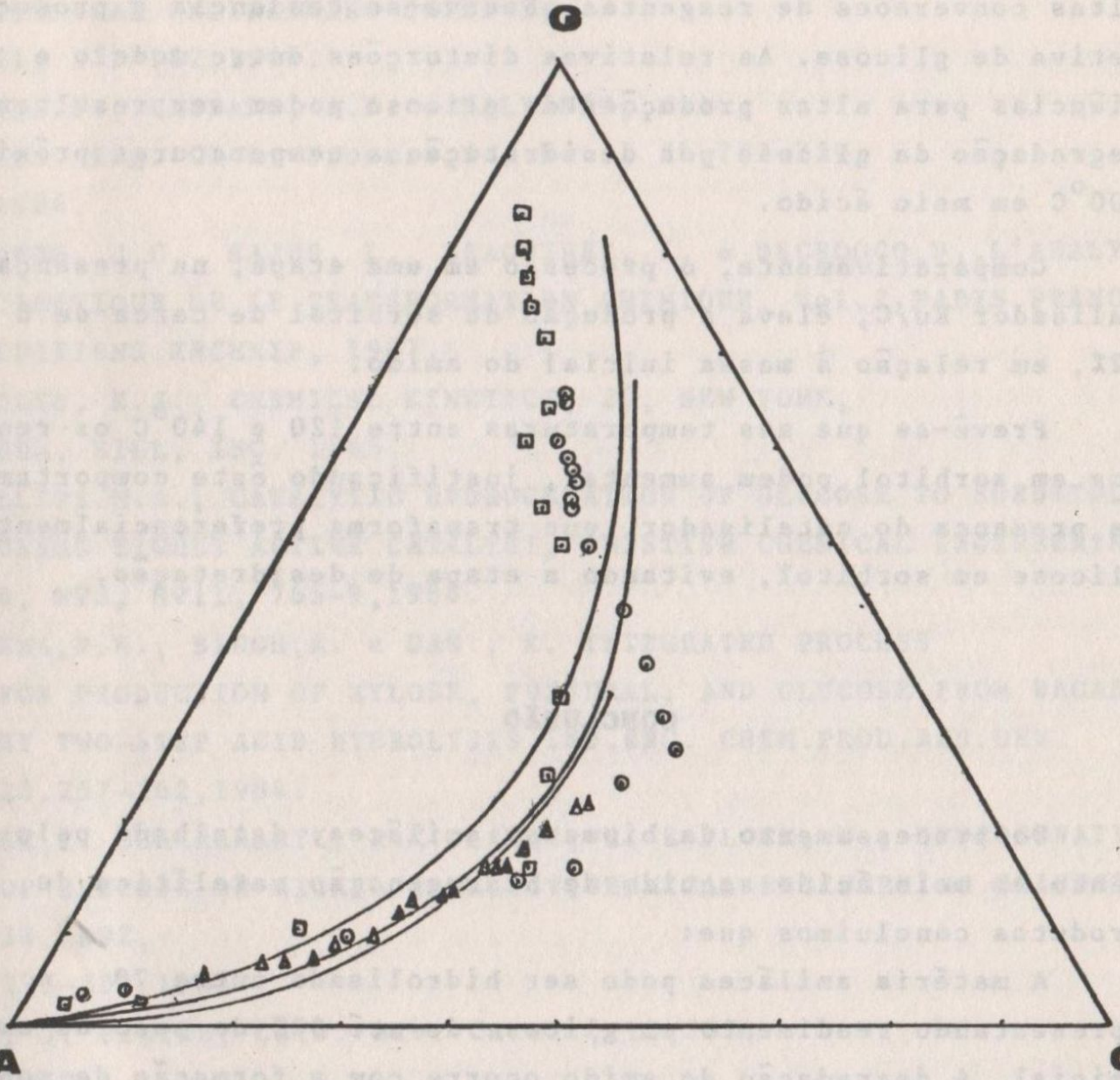


Figura-7. Diagrama Ternário da Hidrólise Ácida do Amido

△ Experiência a 70°C

○ Experiência a 80°C

□ Experiência a 90°C

KJ e E_3=59,16 KJ). Estes resultados mostraram um favorecimento das etapas (2) e (3) em relação a etapa (1), o que sugere um mecanismo de produção de glicose através das degradações sucessivas dos monômeros oriundos do amido.

O comportamento desenvolvido experimentalmente quando da hidrólise da biomassa amilácea pode ser representado pelo modelo proposto, com etapas de primeira ordem, conjungando-se as degradações sucessivas dos monômeros produzidos a partir do amido. Para altas conversões de reagentes observa-se tendência à produção seletiva de glicose. As relativas distorções entre modelo e experiências para altas produções de glicose podem ser resultantes da degradação da glicose por desidratação a temperaturas próximas de 100°C em meio ácido.

Comparativamente, o processo em uma etapa, na presença do catalisador Ru/C, eleva a produção de sorbitol de cerca de 8 para 12%, em relação à massa inicial do amido.

Prevê-se que nas temperaturas entre 120 e 140°C os rendimentos em sorbitol podem aumentar, justificando êste comportamento pela presença do catalisador, que transforma preferencialmente a glicose em sorbitol, evitando a etapa de desidratação.

CONCLUSÃO

Do processamento da biomassa amilácea, detalhada pelo tratamento em meio ácido seguido de hidrogenação catalítica de seus produtos concluimos que:

A matéria amilácea pode ser hidrolisada entre 70 e 100°C, apresentando rendimento em glicose de até 80% do peso de amido do inicial. A degradação do amido ocorre com a formação de monômeros menores, que por etapas sucessivas produziu glicose seletivamente

Os conteúdos sacarídeos produzidos pela hidrólise da biomassa amilácea foram hidrogenadas resultando em sorbitol. Em presença do catalisador Ru(1%)/C, obteve-se para o processo em uma só etapa, rendimentos em peso de cerca de 35% em glicose e 12% em sorbitol, em relação à biomassa inicial.

REFERÊNCIAS

1. ABREU, C.M., ARIONO, D., ROESYADI, A. e ZOULALIAN, A., Valorização de Rejeitos Celulósicos e Amiláceos por Hidrogenolise com Catalisadores Sólidos, Sinpósio Ibero Americano de Catalises, Merida, 6-12,1986.

2. FARKAS,E.J. e SHERWOOD, T.K., STUDIES of THE SLUNY REACTOR, CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 21, 573-582,1966.

3. GRAU,R.J., CASSANO, A.E. e BALTANÁS, M.A., Ind. Emg. Chem. Process Des.Dev., 25,722-729, 1986.

4. JUNGERS, J.C., SAJUS, L., DEAGUIRRE, I. e DECROOCQ,D.,L'ANALYSE CINETIQUE DE LE TRANSFORMATION CHIMIQUE, Vol.2 PARIS,FRANCE, EDITIONS TECHNIP, 1967.

5. LAIDLER, K.J., CHEMICAL KINETICS, 2º, NEW YORK, USA, HILL, INC. 1965.

6. PHILLIPS.M.A., CATALYTIC HYDROGENATION OF GLUCOSE TO SORBITOL USING HIGHLY ACTIVE CATALYST, BRISTISH CHEMICAL ENGINEERING, 8, Nº8, Nº11, 765-9,1986.

7. SHARMA,P.K., SINGH,A. e DAS , K. INTEGRATED PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLOSE, FUSFURAL, AND GLUCOSE FROM BAGASS BY TWO-STEP ACID HYDROLYSIS,IND.ENG. CHEM.PROD.RES.DEV. 23.257-262,1984.

8. RUREK,F. CHAKRABARTI, R.K. LANGE, R. E FLOCK, W., HYDROGENATION OF GLUCOSE ON NICKEL CATALYST,CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE. 38, Nº2, 275-283,1983

9. WEI, J. PRATER, Ch.D. adv. Catal., 13,203, 1962.

AVALIAÇÃO DE MEIOS DE CULTURA PARA CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM FÁBRICAS DE ÁLCOOL E DE AÇÚCAR

EVALUATION OF CULTURE MEDIA TO BE USED IN MICROBIAL CONTROL IN SUGAR MILL AND ALCOHOL DISTILLERY

J.O.Falcão de Morais*, E.M.M.Rios, C.E.Lopes, M.C.R.Marçal, M.F.V.Queiroz Sousa e G.M.T.Calazans

Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco. Av. Prof. Morais Rego, s/n - Cidade Universitária, 50739, Recife - Pernambuco - Brasil.

ABSTRACT

The following six media were essayed: enriched cane juice (CCE), black-strap molasses (M), molasses and cane juice (CM), the medium of Man, Rogosa and Sharpe (MRS), the standard medium of Swings and De Ley for *Zymomonas* (SDL) and plate count (PC). The evaluation of their effectiveness was essayed by two ways: (1) the size of the colonies and their contrast to the medium and (2) the yield of cell mass, in dry weight/volume in the liquid medium. The microorganisms used were *Saccharomyces cerevisiae* (IA-1208), *Lactobacillus* sp (102b), *Leuconostoc mesenteroides* (CR) and *Streptococcus lactis* (2223), the three eubacteria isolated from alcohol destilleries. Results – Colony size: For the yeast culture any one of the four media (CCE, MRS, CM and M) can be used although regarding the visual distinction of the colonies MRS is the best and M the worst of the media. For the bacterial cultures MRS agar was, on the whole, the best, followed by CCE agar. The media SDL agar and PC agar showed to be quite inferior to the four media above, so they have been discarded from the assays in liquid media. Cell mass yield in the liquid media: The yeast culture grew in CCE, CM and M (respectively 8.08, 7.23 and 6.87 gram/liter) better than in MRS (2.83 gram/liter). Regarding the bacterial cultures the medium CCE was the best for *Lactobacillus* (102b) and the second for the other two bacteria; MRS was the second for the *Lactobacillus* (102b) and the best medium for the two other bacteria. About the media CM and M: Both gave the same result for the *Streptococcus* culture; CM was somewhat better for *Leuconostoc* (CR) and M showed to be better than CM for *Lactobacillus* (102b).**

---

* Também de Biotecnologia Industrial Ltda.(BIOTEC), Recife, PE.

** Um resumo deste trabalho foi apresentado no Simpósio da Agroindústria da Cana-de-Açúcar em Alagoas, STAB Regional Leste, Maceió, julho de 1986.

INTRODUÇÃO

Em nossa opinião, um meio de cultura para ser usado no controle microbiológico de destilarias de álcool e usinas de açúcar deve proporcionar um crescimento abundante e rápido da maioria dos microrganismos contaminantes e ter uma composição simples, sendo de preparação fácil.

Conhecendo, através do Prof. Oswaldo Gonçalves de Lima, o meio que o Dr. Alcides Godoy, do Instituto Manguinhos, Rio de Janeiro, utilizava, nos anos 30, para isolamento e cultivo de leveduras, meio esse a base de caldo de cana e peptona (1g/ℓ), resolvemos experimentar uns meios de caldo de cana e de melaço para o trabalho em destilarias de álcool e usinas de açúcar.

É assim que neste trabalho é feita uma comparação entre o meio de Man, Rogosa e Sharpe (MRS)[2], indicado numa publicação COPERSUCAR[1] e cinco outros meios, sendo três a base de caldo de cana, de melaço e da mistura desses dois materiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Meios de cultura – Caldo de cana enriquecido(CCE): Caldo de cana clarificado (a 1 litro de caldo recém-extraído juntar a clara de dois ovos, agitar, aquecer a 100°C por 20 minutos – de preferência em autoclave – e filtrar) e ajustado a 10°Brix, 1000 mℓ; fosfato monoácido de potássio, 1 g; sulfato de amônio, 1 g; extrato de levedura, 1 g; peptona de carne, 1 g. O pH, após esterilização, deve ficar entre 5,8 e 6,2. Man, Rogosa e Sharpe(MRS) (modificado): Peptona de carne, 10 g; extrato de levedura, 10 g; glicose, 20 g; polissorbato 80(Tween 80), 1 g; fosfato monoácido de potássio, 2 g; citrato de amônio(tri), 2 g; sulfato de magnésio hepta-hidratado, 0,2 g; sulfato de manganês tetrahidratado, 0,05 g; acetato de sódio tri-hidratado, 5 g; água destilada, 1000 mℓ. O pH, após esterilização fica entre 5,8 e 6,2. Meio de caldo de cana e melaço(CM): Caldo clarificado como para CCE, ajustado a 10°Brix, 500 mℓ; melaço de cana, solução a 10°Brix, 500 mℓ; fosfato monoácido de potássio, 1 g; sulfato de amônio, 1 g. O pH, após esterilização, fica entre 5,0 e 5,5. Meio de melaço(M): Melaço de cana, solução a 10°Brix, 1000 mℓ; fosfato monoácido de potássio, 1 g; sulfato de amônio 1 g. O pH, após esterilização fica entre 6,0 e 6,5. Meio padrão, de Swings e De Ley(SDL)[4]: Glicose, 20 g; extrato de levedura, 5 g; água destilada, 1000 mℓ. O pH, após esterilização, fica entre 5,0 e 6,0. Meio para contagem(PC)[3], modificado: Peptona de caseína, 5 g; extrato de levedura, 2,5 g; glicose, 1 g; água destilada, 1000 mℓ. O pH, após esterilização, fica entre 6,9 e 7,1. Todos os meios foram esterilizados em autoclave, a 120°C, por 20 minutos. Na preparação dos meios líquidos teve-se o cuidado de adicionar os nutrientes, em soluções estéreis, às soluções açucaradas, após a esterilização destas. Para os meios sólidos os componentes foram ajuntados antes da esterilização e todos os meios receberam ágar, 15 g/ℓ.

Microrganismos – Foram utilizados *Saccharomyces cerevisiae* (IA-1208), *Leuconostoc mesenteroides* (CR), *Lactobacillus* sp (102b) e *Streptococcus lactis* (2223), as bactérias tendo sido isoladas de materiais colhidos em destilarias de álcool de Pernambuco. As culturas bacterianas são conservadas a 4°C, em meio líquido (CCE), sendo transplantadas semanalmente; a de levedura, em CCE ágar, conservada também a 4°C, é transplantada a intervalos maiores (1 a 3 meses).

Ensaios de cultivo – Crescimento de colônias em placas de Petri: A partir de cultura de 24h a 35°C, em caldo CCE, foram feitas diluições em água estéril, operando-se como para contagem de colônias pela técnica de suspensão no meio fluidificado ou "pour plate". O objetivo era verificar o crescimento dos microrganismos nos meios sólidos, observando-se o tamanho aproximado das colônias, bem como a facilidade de distinguí-las do meio.

Crescimento nos meios líquidos: Inóculos – Cultivos de 24h a 35°C em CCE líquido foram centrifugados a 2000 rpm, durante 20 minutos. As células foram lavadas duas vezes com água estéril, nas mesmas condições de centrifugação, o volume original foi refeito com água estéril, usando-se 0,5 mℓ da suspensão aquosa para inocular cada frasco de 125 mℓ com 50 mℓ de meio a testar. Os frascos – quatro para cada meio e cada cultura – foram postos em agitação, a 180 rpm por 48h, à temperatura ambiente (25-28°C).

Determinação da massa celular – De cada frasco foram retiradas duas alíquotas de 20 mℓ, as quais foram centrifugadas a 2000 rpm por 20 minutos. Cada sedimento foi transferido com 5 mℓ d'água destilada para tubo menor, de peso conhecido e a suspensão foi centrifugada por 20 minutos a 2000 rpm. O tubo com sedimento foi posto em estufa regulada a 70°C, até peso constante (24h foi tempo suficiente). O peso seco médio das 8 determinações foi considerado na comparação dos meios, aplicando-se aos resultados tratamento estatístico de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Crescimento nos meios sólidos – Os meios SDL ágar e "plate count" ágar (PCA) se revelaram muito inferiores aos demais. Neles as colônias cresceram mais lentamente e foram bastante menores que nos quatro outros meios. No Quadro 1 estão os resultados obtidos nos quatro melhores meios. Para *Saccharomyces cerevisiae* (IA-1208): Qualquer dos quatro meios pode ser empregado para cultivo ou contagem de colônias embora se possa ver que o MRS ágar é melhor quanto ao contraste das colônias com o meio e o

M ágar é pior quanto a esse aspecto. Quanto ao tamanho das colônias os quatro meios se equivalem. Para as bactérias: O meio MRS ágar foi, em geral, o mais satisfatório, sobretudo quanto à facilidade de contagem, pelo melhor contraste das colônias com o meio; a seguir vem o meio CCE ágar.

Crescimento nos meios líquidos – A cultura de *Saccharomyces cerevisiae* cresceu muito melhor nos meios CCE, CM e M do que em MRS (Quadro 2), o que ressalta o valor nutritivo do melaço para levedura, se observarmos que na composição de CM e de M não entram extrato de levedura nem peptona. Em relação às bactérias – o meio CCE foi o melhor para o *Lactobacillus* sp (102b) e o segundo para as demais bactérias; o MRS foi o segundo colocado para o bacilo láctico e o melhor para as demais bactérias. Quanto aos meios CM e M: Ambos deram resultados iguais para as culturas de *Streptococcus lactis*; CM se mostrou algo melhor para o *Leuconostoc mesenteroides* utilizado; M foi melhor que CM para o *Lactobacillus* sp (102b).

Pode-se concluir do presente trabalho que os meios a base de caldo de cana e/ou de melaço se prestam bem para o controle microbiológico em usinas de açúcar e destilarias de álcool. São meios baratos, de preparação fácil e neles as bactérias contaminantes nutricionalmente mais exigentes crescem quase tão bem quanto no complexo e caro MRS.

Quadro 1 - Aspectos importantes do crescimento nos meios sólidos: Tamanho das colônias e seu contraste com o meio

MICROORGANISMO \ MEIO	CCE	MRS	CM	M
Saccharomyces cerevisiae (IA-1208)	1.+++ 2.Bom	1.+++ 2.Muito bom	1.+++ 2.Bom	1.+++ 2.Razoável
Lactobacillus sp (102b)	1.+ ou ++ 2.Bom	1.+ ou ++ 2.Muito bom	1.++ ou +++ 2.Razoável	1.+ ou ++ 2.Ruim
Leuconostoc mesenteroides (CR)	1.++ ou +++ 2.Bom	1.++ ou +++ 2.Muito bom	1.++ ou +++ 2.Razoável	1.++ ou +++ 2.Razoável a ruim
Streptococcus lactis (2.2.2.3)	1.+ 2.Razoável	1.++ ou +++ 2.Muito bom	1.+ 2.Ruim	1.+ 2.Ruim

1: Tamanho das colônias: + = puntiformes; ++ = pequenas(entre 1 e 2 mm de diâmetro); +++ = medianas a grandes (acima de 2 mm de diâmetro).

2: Contraste com o meio (Facilidade de distinção para contagem).

Quadro 2 - Biomassas celulares nos 4 melhores meios, em cultivos líquidos agitados por 48h a 180 rpm, a 25-28°C (Peso seco em g/ℓ)

MEIO	*Saccharomyces cerevisiae* (IA-1208)	*Lactobacillus* sp (102b)	*Leuconostoc mesenteroides* (CR)	*Streptococcus lactis* (2.2.2.3.)
CCE	8,08±0,10	1,72±0,01	0,44±0,01	0,49±0,01
M	6,87±0,02	0,79±0,01	0,12±0,01[a]	0,17±0,01[b]
CM	7,23±0,02	0,53±0,01	0,17±0,01[a]	0,18±0,01[b]
MRS	2,83±0,01	1,52±0,01	0,82±0,01	1,83±0,01

Os índices nas colunas indicam valores que não diferem significativamente entre si ao nível de 5%(a) e de 1%(b).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COPERSUCAR. Manual de Controle Microbiológico da Usina de Açúcar e Álcool. Cadernos COPERSUCAR, Série Industrial nº 005 - Centro de Tecnologia COPERSUCAR, 1983.

2. MAN, J.C. de, ROGOSA, M. & SHARPE, M. Elisabeth. A medium for the cultivation of Lactobacilli. J. Appl. Bacteriol., 23(1):130-135, 1960.

3. STANDARD Methods for the examination of water and wastewater. 13ª Ed. (APHA-AWWA-WPCF). 1971.

4. SWINGS, J. & DE LEY, J. The Biology of *Zymomonas*. Bacteriol. Reviews, 41:1-46, 1977.

BIOGÁS: CONTROLE DE PROCESSO POR CROMATOGRAFIA A GÁS

Jusinete Correia Neris (1), Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (2), Alexandre Ricardo Pereira Schuler (DEQ/UFPE).

(1) Estudante de Graduação em Engenharia Química

(2) Estudante de Graduação em Química Industrial

RESUMO

Na atualidade, as destilarias de álcool estão se conscientizando da necessidade de minimizar custos e de aproveitar os seus sub-produtos.

A Usina N. S. das Maravilhas (Goiana-PE) é pioneira no Nordeste na geração de energia tendo como matéria prima o vinhoto, até então um poluente e um estorvo para a indústria, em vista da grande produção do mesmo.

O biogás gerado, após ser purificado, fornece metano com uma pureza maior que 90%. Dois problemas se apresentam no processo: a) variação na eficiência da biodigestão e b) variação na eficiência do processo de purificação. A presença de sulfeto de hidrogênio é particularmente nociva.

Para efetuar o controle do processo como um todo, foi montado um sistema de monitoramento, com vários pontos de amostragem, para análise automática dos mesmos.

INTRODUÇÃO

Por biodigestão a partir da vinhaça, é obtido o biogás (CH_4, CO_2, na proporção de 50-70% e 25 - 30% respectivamente)[1]. Observa-se também a formação de resíduos como O_2, N_2, H_2S e H_2O[1]. Esta mistura deverá passar por um filtro purificador a fim de separar o gás metano. Nosso objetivo é analisar a eficiência desse processo através da análise da mistura desses gases antes e depois de passar pelos sistema de purificação.

PARTE EXPERIMENTAL

METODOLOGIA ANALÍTICA

O método analítico utilizado foi a cromatografia à gás[2,3]. Para a devida separação dessa mistura montou-se um sistema de colunas em paralelo formado por uma coluna Porapak-N e uma coluna PM-5A. Esta última separa O_2 e N_2 a temperatura ambiente, não separando o CO_2, pois este fica retido na superfície da fase estacionária.Desse modo, faz-se necessário o uso de uma segunda coluna que possibilite o cálculo da concentração do CO_2 no biogás. A injeção das amostras foi feita com o auxílio de uma válvula adaptada ao cromatógrafo, permitindo assim a medida exata do volume de gás que deseja-se injetar.

Para cada amostra foram determinados os dados no cromatógrafo como temperatura da coluna, do detetor e do vaporizador, corrente do DCT e vazão.
Após a montagem do sistema de colunas em paralelo no cromatógrafo a gás com Detetor de Condutividade Térmica (DCT), foram injetadas amostras com o volume exato de 2 ml de gás.
Foram realizadas 10 injeções para as amostras em cada coluna obtendo-se assim os dados necessários para os cálculos das concentrações de cada substância desejado.

EQUIPAMENTO

Foi utilizado um cromatógrafo protótipo montado no Laboratório de Cromatografia Instrumental do DEQ/UFPE, dotado de um Detetor de Condutividade Térmica (DCT), colunas Porapak-N e PM-5A (1,8 m x 1/8"). A vazão da fase móvel foi de 30mL/min. A temperatura da coluna foi de 30°C, T detetor de 100°C e T vaporizador de 30°C. Corrente DCT 210 mA e volume injeção 2 mL (válvula), figura 1.
Como método de cálculo foi usado a Normalização de Área com fator de resposta (2). Em cada análise calcularam-se as áreas dos picos dos cromatogramas por três métodos: altura, triangulação e meia altura.

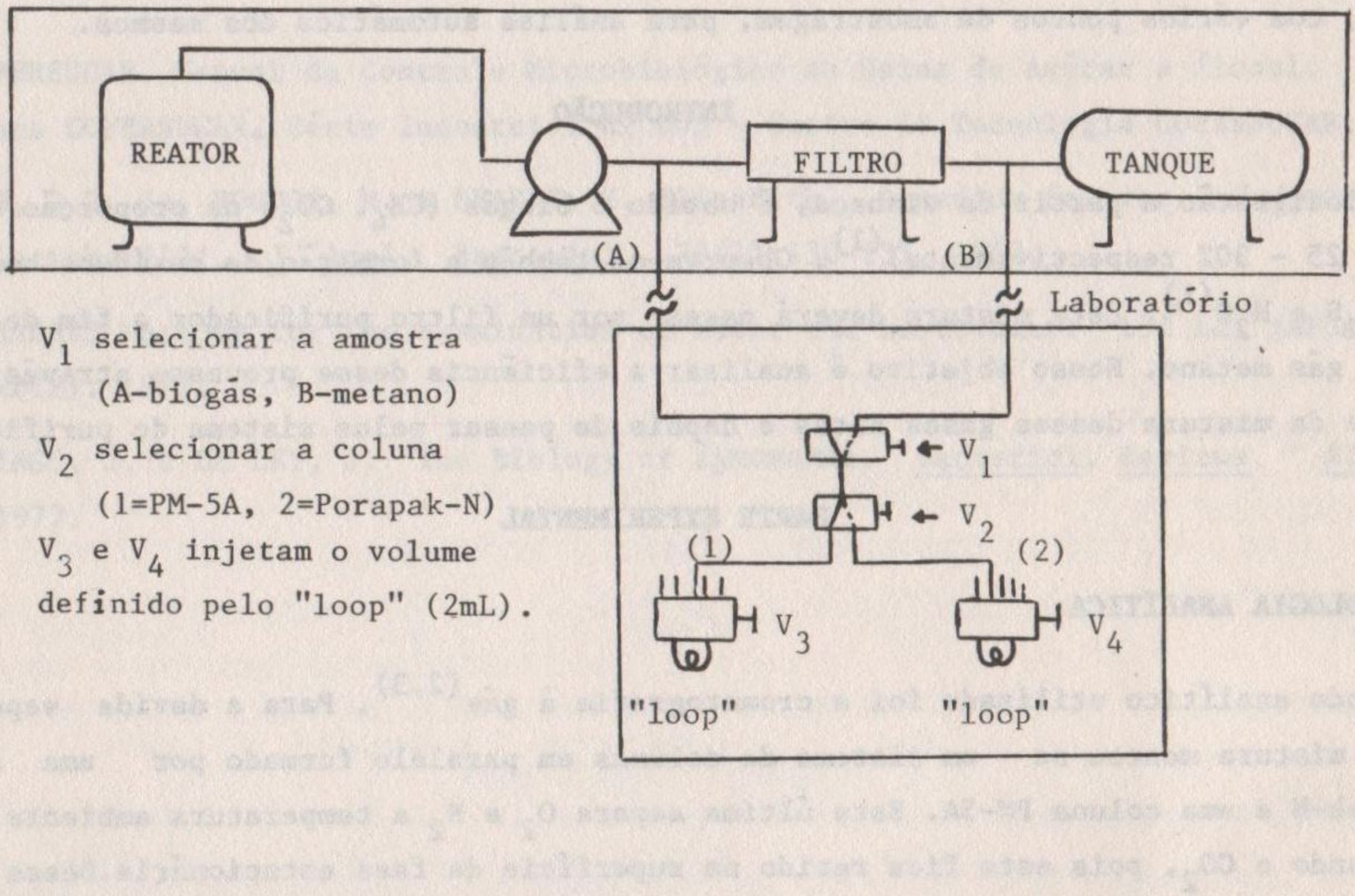


Fig. 1 - Localização dos pontos de amostragem

RESULTADOS

Após a avaliação dos três diferentes métodos manuais de medição de área, tomando-se o pico CO_2, como referência, obteve-se os seguintes resultados: figura 2.

	MÉTODO (*)		
	a	b	c
Média	36,3	185,9	133,4
Desvio padrão	0,14	0,44	0,55

*a: altura do pico; b: triangulação; c)meia altura.

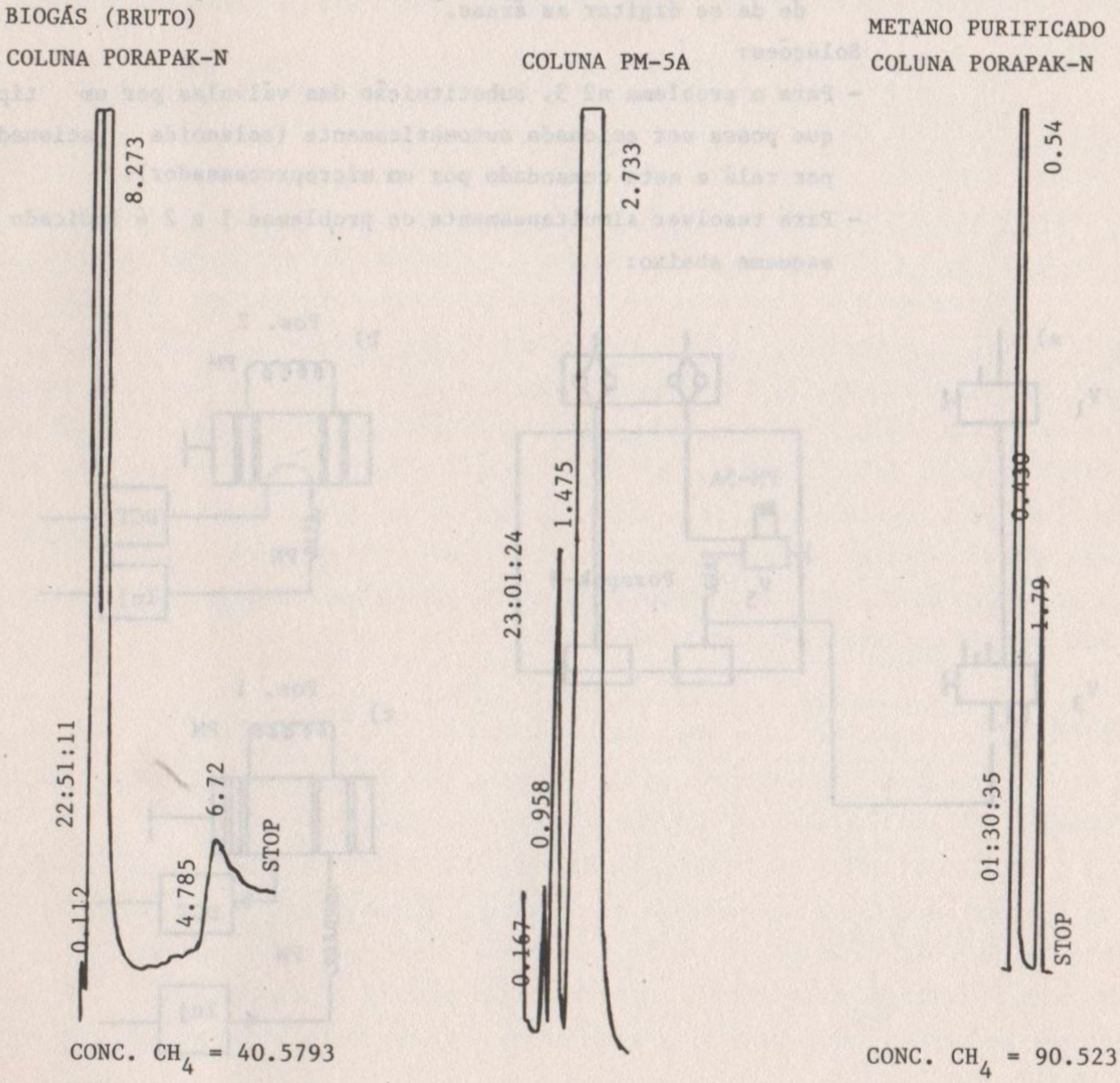


Fig. 2 - Cromatogramas Típicos

CONCLUSÃO

O melhor resultado encontrado dentre os três métodos utilizados, foi aquele onde a medida de área é obtida pelo método da altura, porém este método apresenta uma margem de erro elevada, fazendo-se necessário o uso de um integrador.

Deficiência do Sistema de Análise do Biogás

1 - 2 injeções

2 - diminuição constante da eficiência da coluna PM-5A

3 - impossibilidade de automação e como consequência, necessidade de se digitar as áreas.

Soluções:

- Para o problema nº 3, substituição das válvulas por um tipo que possa ser acionada automaticamente (solenoide acionada por relé e este comandado por um microprocessador).
- Para resolver simultaneamente os problemas 1 e 2 é indicado o esquema abaixo:

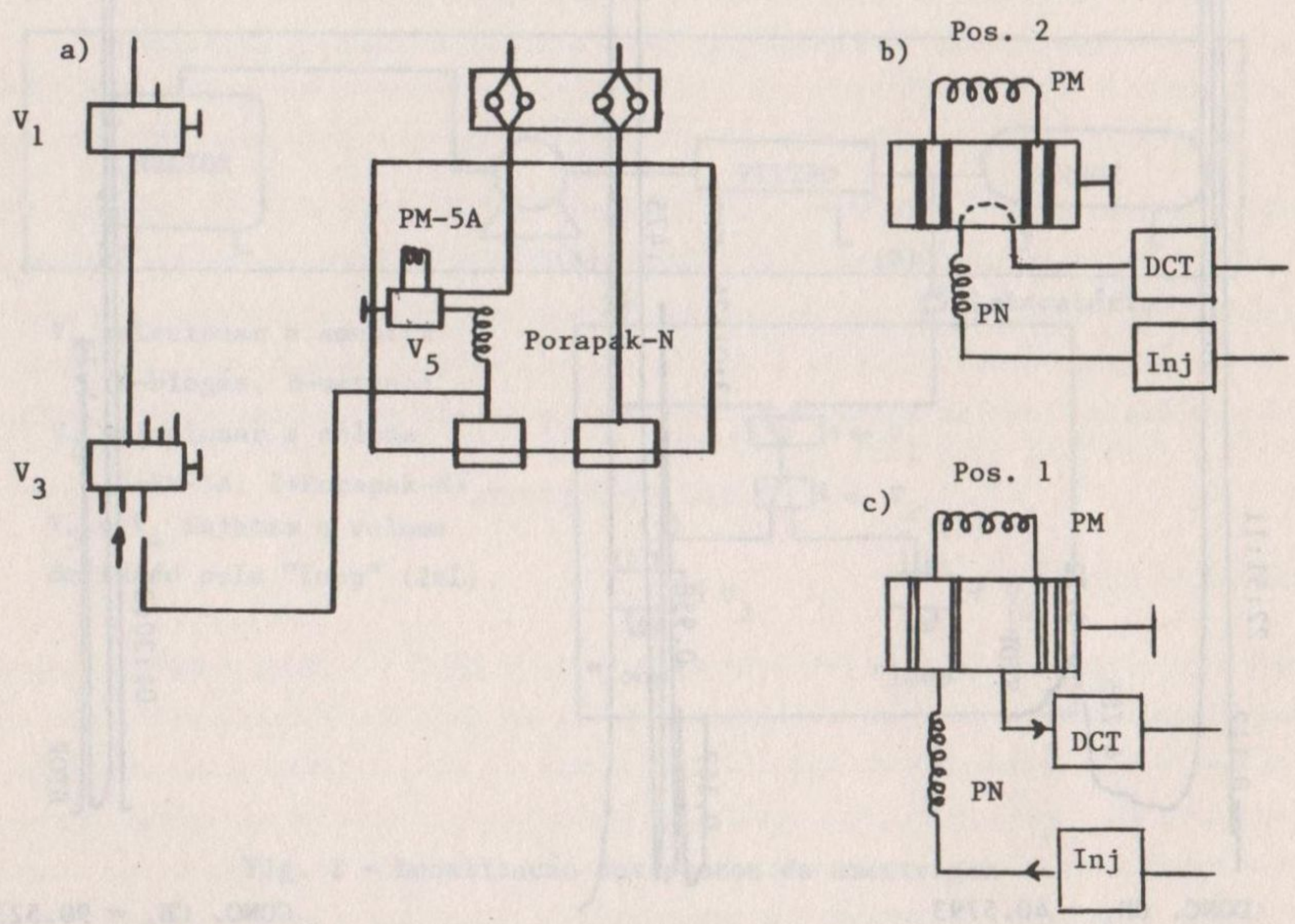


Fig. 3 - Modificação proposta para injenção e análise: a) Esquema geral, b) e c) Detalhes da válvula V_5.

BIBLIOGRAFIA

1 - Schuler, A. R. P. DEQ/UFPE - Recife - Resultados não publicados.

2 - Ciola, R. Fundamentos de Cromatografia em Fase Gasosa , Editora Edgard Blücher , 2º edição, 1986.

3 - Variam Instrumentos. "Fundamentals of gas Analizais by gas chromatography" Califórnia USA. 1977.

CARACTERIZAÇÃO DE UM REJEITO INDUSTRIAL CONTENDO CROMITA VISANDO SEU APROVEITAMENTO POR FLOTAÇÃO

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, M.Sc., LTM-UFPE
Djair Félix do Nascimento, Estudante, LTM-UFPE

O estudo visando o desenvolvimento de um processo, de flotação, que possibilite recuperar a cromita contida nos rejeitos, produzidos nas usinas de benefi - ciamento de minério de cromo, do Estado da Bahia, exigiu uma completa caracterização da amostra.

Utilizando-se de análises por difração de Raios-X, espectrografia ótica de emissão, análises químicas via-úmida, análises granulométricas, ensaios em líquidos densos, separação em aparelho isodinâmico tipo Frantz, estudo de microscopia ótica, e exames em lupa binocular, foi possível determinar as principais caracteristi - cas, da amostra, e, consequentemente, orientar a procura de um processo de flotação.

Os resultados indicaram que a amostra, é constituída por: clorita(37,5%), cromita (17,0%), hornblenda (13,8%), serpentina (9,5%), dolomita (8,8%), talco(7,2%), quartzo (4,1%), e outros (2,1%); observou-se que a cromita apresenta-se, frequente - mente, associada à clorita. A composição química apresenta, SiO_2(31,4%), MgO(20,7%), FeO (17,3%), Cr_2O_3 (12,7%), Al_2O_3 (5,7%), e outros. O rejeito encontra-se 100% abaixo de 65 malhas. O estudo mostrou a possibilidade de uma pré-concentração por classificação granulométrica. A fração abaixo de 150 malhas (105μ) contém cerca de 95% do cromo existente na amostra. A liberação ocorre em granulometria bastante fina; apenas 64% da cromita está liberada a 150 malhas.

1. INTRODUÇÃO

O sucesso na definição de um processo de beneficiamento depende, fundamentalmente, de uma completa e, eficiente, caracterização do minério.

O Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM-UFPE) vem desenvolvendo esforços no sentido de definir um processo de flotação, que permita o aproveitamento da cromita contida nos rejeitos das usinas, de beneficiamento de minério, do Estado da Bahia; onde o processo gravítrico, empregado, não permite a recuperação dos finos , implicando em perdas substanciais, estimadas em 30%, do cromo existente na alimentação.

Este trabalho teve por objetivo uma completa caracterização química, mineralógica, e granulométrica da amostra (rejeito do classificador AKINS); proporcionando, ao estudo de flotação, o imprescindível conhecimento do minério.

2. METODOLOGIA

A amostra, representativa do rejeito 1 (descarte do classificador AKINS), foi homogeneizada, e, quarteada; a seguir, retirou-se 3(três) alíquotas, e procedeu - se de acordo com o indicado na figura 01.

A primeira alíquota, destinada à identificação, e semiquantificação, mineralógica, foi separada nas frações granulométricas 20x48, 48x150, 150x400, e abaixo de 400 malhas. Em seguida, cada fração foi passada em líquido denso (bromofórmio, densidade 2,89).

O produto 48x150 # , afundado em bromofórmio, foi passado em iodeto de metileno (densidade, 3,31). A fração pesada (densidade > 3,31), foi, inicialmente, separada em imã de mão, e, em seguida, no aparalho tipo FRANTZ, nas seguintes amperagens: 0,1A; 0,2A; 0,3A e 0,5A.

A segunda alíquota, destinada às análises, por difração de Raios-X, espectrografia ótica de emissão, e química por via úmida, foi toda moída até a granulometria abaixo de 100 malhas, evitando-se a formação de finos.

Com a terceira alíquota, estudou-se a granulometria de liberação. A amostra foi separada, granulometricamente, em peneiras da série TYLER a partir de 20 # , e, em seguida, separada em líquido denso (bromofórmio).

3. RESULTADOS

Os resultados, obtidos, são apresentados nas tabelas seguintes.

Faixa Granulométrica	Percentagem em Peso		Distribuição ($\%Cr_2O_3$)
	retido	acumulado	
+ 65	1,1	1,1	0,2
65 x 100	5,1	6,2	1,2
100 x 150	13,2	19,4	3,9
150 x 200	17,1	36,5	11,1
200 x 270	17,7	54,2	18,8
270 x 325	13,2	67,4	15,0
325 x 400	7,6	75,0	9,8
- 400	25,0	100,0	40,0

Tabela 1- Composição Granulométrica, da Amostra, e Distribuição do Cromo por Faixa de Granulometria.

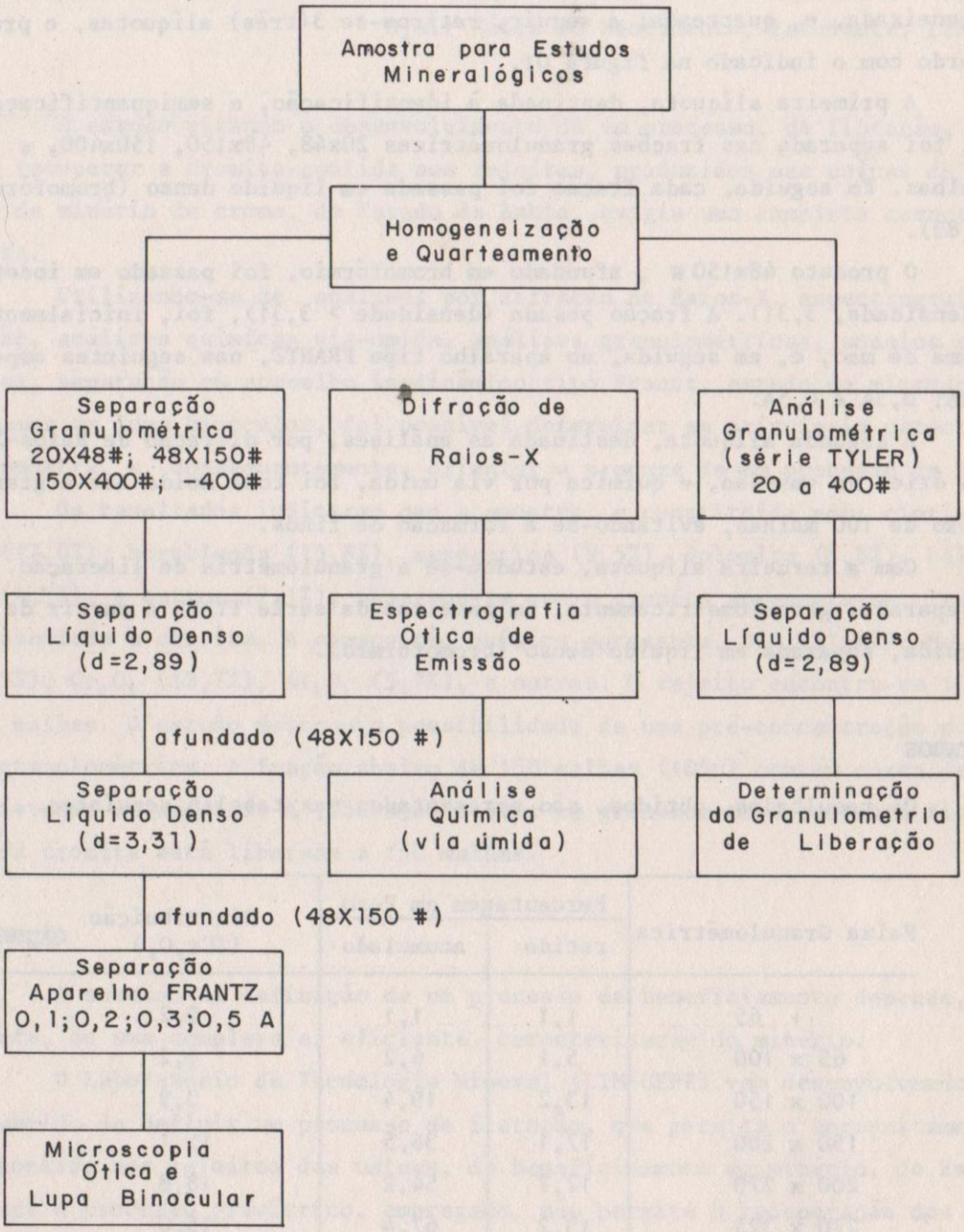


Figura 1 - FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE CROMITA.

ÓXIDOS	TEOR (%)
SiO_2	31,40
TiO_2	0,27
Al_2O_3	5,70
Cr_2O_3	12,70
FeO	17,30
Fe_2O_3	<0,02
MgO	20,70
CaO	0,63
Na_2O	1,00
K_2O	0,07
MnO	0,20
LiO	0,008
BaO	N.D.*
CO_2	2,60
ZnO	0,02
NiO	0,34
P.F.	9,60

Tabela 2- Composição química, da amostra representativa do rejeito estudado, de acordo com os resultados de análise por via úmida.

(*) não detectado

ELEMENTO	TEOR (%)
V	0,02
Ni	0,1
Cr	7,0
Mn	0,07
Ga	0,003
Co	0,002
Ba	N.D.
Si	N.D.
Zr	0,02
Sc	N.D.
Mo	N.D.
Pb	N.D.
Sr	N.D.
Rb	(*)
Mg	>10,0
Al	3,0
Si	>10,0
Ca	0,3
Zn	N.D.
Na	N.D.
Cu	0,001
Ti	0,2
Fe	3,0

Tabela 3- Composição química semi - quantitativa,da amostra representativa do rejeito, de acordo com análise por espectrografia ótica de emissão.

(*) o rubídio(Rb) não tem raia expressiva na faixa normal de trabalho - <4000 A^{o}(ultravioleta).

MINERAIS	VOLUME (%)
Clorita	37,5
Cromita	17,0
Hornblenda	13,8
Serpentina	9,5
Carbonatos*	8,8
Talco	7,2
Quartzo	4,1
Outros**	2,1

Tabela 4- Composição mineralógica, semi-quantitativa, da amostra representativa do descarte do classificador AKINS.

Granulometria (malhas)	Grau de Liberação (%)
48 x 65	30
65 x 100	35
100 x 150	50
150 x 200	64
200 x 270	71
270 x 325	74
325 x 400	86
- 400	91

Tabela 5- Grau de Liberação, da Cromita, de acordo com o Método de GAUDIN[1]

4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

- Os resultados da Tabela 1, mostram a possibilidade de um descarte da fração granulométrica acima de 150 malhas; nesta faixa a amostra tem cêrca de 20% em massa e apenas 4% do Cr_2O_3 contido.

- A distribuição granulométrica, da amostra, indica que cêrca de 25%, em peso, encontra-se abaixo de 400 malhas.

- A amostra representativa do rejeito estudado, apresentou um teor em Cr_2O_3 de 12,7%, com 17,3% em FeO; 31,4% em SiO_2; e 20,7% em MgO.

- Ao rejeito estudado tem a seguinte composição mineralógica: clorita (37,5%), cromita (17,0%), hornblenda (13,8%), serpentina (9,5%), dolomita (8,8%), talco (7,2%), quartzo (4,1%), argilo-minerais + óxidos de ferro (2,1%).

- A cromita apresenta-se, frequentemente, associada à clorita, dificultando a liberação.

- A liberação da cromita ocorre em granulometria bastante fina (91% na faixa granulométrica abaixo de 400 malhas). Na faixa ideal, para o processo de flotação (abaixo de 65 malhas), tem-se apenas 35% da cromita liberada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem:

(1) - Ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT) que, através da FINEP, deu o necessário suporte financeiro à pesquisa.

(2) - Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), do Rio de Janeiro, onde parte deste

trabalho foi realizado; especialmente ao Dr. ROBERTO C. VILLAS BÔAS (Diretor Presi - dente), Dr. JULIANO PERES BARBOSA (Chefe do Departamento de Metalurgia Extrativa) , Dr. ADÃO BEMVINDO DA LUZ (Chefe do Departamento de Tratamento de Minérios), e Dr. NEY HAMILTON PORPHÍRIO.

(3) - À Mineração Vale do Jacurici, pelo envio das amostras e realização de análises químicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1)- GAUDIN, A.M; Principles of Mineral Dressing, New Delhi, Mc Graw-Hill, 1975. 554p.

(2)- OLIVEIRA, J.F. & PORPHÍRIO, N.H.; Mineralogia Aplicada ao Tratamento de Miné - rios. Simpósio de Geologia do Nordeste, 7, Campina Grande, 1977. Atas. p. 143-51.

(3)- HENLEY, K.J.; Ore-Dressing Mineralogy - A review of Techniques, Aplications and Recent Developments. Special Publications of the Geological Society of South Africa, Vol. 7, 1983. pp. 175-200.

(4)- KERR, P.F.; Optical Mineralogy. 3. ed. New York, Mc Graw-Hill, 1959. 442 p.

(5)- PARFENOFF, A.; POMEROL, C.; & TOURENQ, J. Les Minéraux en Grains. Paris. Masson. 1970. 600 p.

(6)- CULLITY, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction, 2. ed., Addison-Wesley, 1978. 555 p.

CONTROLE DE PROCESSO EM DESTILARIAS DE ÁLCOOL[1]

Alexandre Ricardo Pereira Schuler
Maria Silene Pereira Vilar

Laboratório de Cromatografia Instrumental
Departamento de Engenharia Química - UFPE

R E S U M O

Este trabalho não tem a pretensão de ser um manual de controle de processo, mas discute pormenorizadamente cada uma das fases da fermentação e da destilação, em suas diversas versões atualmente em prática, sugerindo pontos, frequência e técnicas de amostragem, bem como a metodologia analítica mais correta.

INTRODUÇÃO

Desde a introdução da Cromatografia em Fase Gasosa nos laboratórios das destilarias de álcool, em 1979[(1)], muitos conhecimentos foram adquiridos, os quais são apresentados e discutidos no presente trabalho.

O Quadro 1 e a Figura 1 indicam quais os pontos de amostragem selecionados, bem como o que é medido em cada amostra.

O objetivo mais direto do presente trabalho é a definição de um roteiro para elaboração de um Programa de Controle Estatístico de Processo.

CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO

O trabalho de desenvolvimento de um Programa de Controle Estatístico de Processo divide-se em duas fases. A primeira fase, de sondagem, divide-se em quatro etapas:

ETAPA 1 - Avaliação estatística completa de toda a metodologia analítica, com sua consequente otimização.

QUADRO 1 - Pontos de amostragem e objetivo analítico

PONTO Nº*	DENOMINAÇÃO	FINALIDADE	ANÁLISE (S)
01	pré-fermentadores	previsão de rendimento	teor de açúcar fermentescível e de álcool etílico
02	dornas de fermentação	avaliação de comportamento, selétividade e velocidade do processo	teor de açúcar, álcool etílico, prod. sec. arraste de álcool etílico pelo CO_2
03	dorna volante	rendimento e pureza do vinho	teor de álcool etílico e prod. secundários
04	topo da coluna D	controle da retirada do álcool de segunda	composição do álcool de segunda
05	base da coluna A	perda de álcool no vinhoto perda de glicerol no vinhoto	teor de álcool etílico teor de glicerol
06	topo da coluna A	controle da flegma	grau alcoólico; teor de prod. secundários
07	base da coluna B	perda de álcool na flegmaça	teor de álcool etílico e álcoois superiores
08	válvulas de óleos	controle da retirada do fúsel	teor de álcoois etílico e iso-amílico
09	tanque medidor	qualidade do álcool final	acidez, pH, condutividade elétrica, grau INPM, cloreto, sulfato, Na^+ e sub-produtos de fermentação.
10	trocadores de calor	detecção de vazamentos	teor de álcool etílico

(*) ver Figura 1.

ETAPA 2 - Análise exaustiva de todos os pontos de amostragem, por um período inicial de vinte e quatro horas.

Montagem dos correspondentes Gráficos de Controle e análise dos mesmos. Como resultado dessa análise, o período de amostragem, em todos ou em alguns pontos, poderá ser ampliado.

ETAPA 3 - Definição da frequência de amostragem.

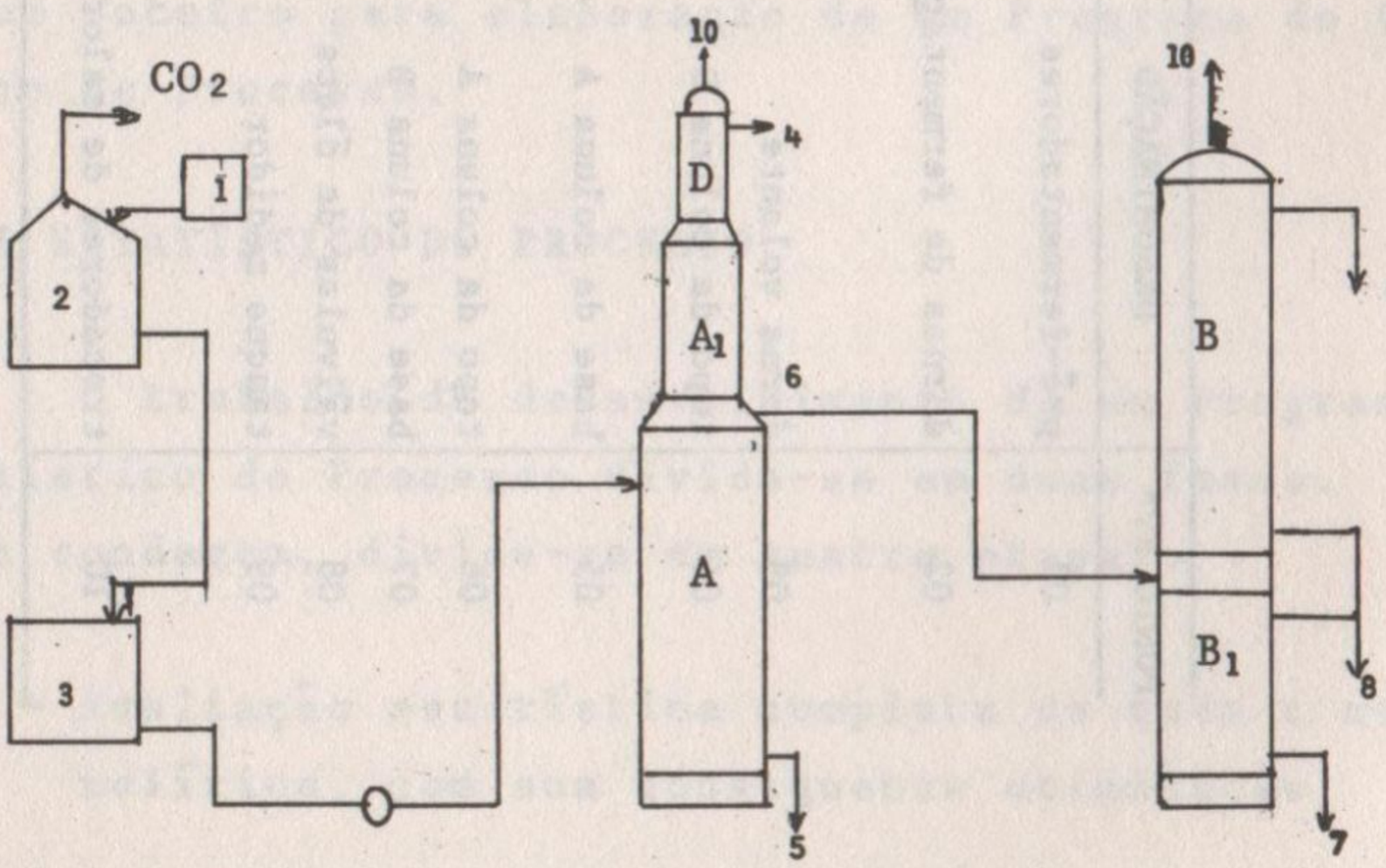
Correção dos pontos críticos, apontados na avaliação final da ETAPA 2.

Avaliação do processo, através dos Gráficos de Controle, durante um período maior, a ser definido em função do comportamento de cada ponto.

Possível eliminação e/ou junção e/ou alteração de Gráficos de Controle.

ETAPA 4 - Definição da frequência de amostragem "definitiva".

FIGURA 1 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



A segunda fase refere-se à interpretação dos dados, a qual pode ser facilitada pelo seguinte raciocínio:

1. As análises dos pontos 4, 5, 7, 8 e 10, além da última do ponto 2, em conjunto, quantificam as perdas do processo.
2. As análises dos pontos 1, 2 e principalmente as do ponto 3, associadas às do ponto 4, permitem a quantificação do rendimento e da eficiência do processo.
3. Análise do ponto 9 em confronto com o ponto 3 ou com o ponto 6 permite a avaliação da eficiência da coluna de retificação.
4. É particularmente importante a 2ª análise do ponto 3, que permite a avaliação da seletividade do processo de fermentação, auxiliando na detecção de processos indesejáveis ainda em sua fase inicial (previsão de infecção).
5. Através da análise dos pontos 6 e 8 pode ser montado um Gráfico relacionando temperatura, pressão e pureza da flegma com as diversas válvulas para retirada de óleo fúsel e suas respectivas vazões. É possível (tem sido feito) também obter-se informações para colocação de válvulas em outras bandejas. Com isso, objetiva-se uma otimização na retirada do óleo fúsel.

NOTA 1 - Com exceção da acidez (feita por volumetria), do pH, da condutividade e da determinação de cloreto e sulfato, todas as demais análises podem ser realizadas por Cromatografia em Fase Gasosa.

NOTA 2 - Para a realização das diferentes análises, foi desenvolvido um conjunto de padrões.

DISCUSSÃO

Em 1979 fora elaborado um conjunto de 5 análises (Grau INPM, teor alcoólico do vinho (mosto fermentado) e da vinhaça, composição do óleo fúsel e contaminantes no álcool final), isto é, foi oferecida uma metodologia analítica [1]. Ficou a critério de cada usuário a aplicação dessas análises ao controle do processo. Entre 1980 e 1988, foram adquiridos, pelos autores, conhecimentos teóricos e prá

ticos relacionados com o processo, de um modo bastante abrangente, embora algo superficial.

A partir de 1989, com o apoio da Usina Salgado S. A. (Ipojuca-PE), foi iniciado um trabalho sistemático de avaliação de cada fase do processo. Algumas conclusões obtidas já foram divulgadas[2].

Nos últimos doze meses, aquele trabalho foi reavaliado, ampliado em algumas partes, modificado em outras, resultando daí um conjunto de informações, ora apresentado, que permitirá uma grande sistematização no controle do processo de fabricação de álcool a partir da cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Instrumentos Científicos CG Ltda. 1979. Reunião Anual da STAB. "Uma Metodologia Analítica para Destilarias de Álcool".

2. Schuler, A. R. P.; Vilar, M. S. P. 1990. Controle Estatístico do Processo em Destilarias de Álcool. XXX Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, RJ.

DESTILAÇÃO SOLAR DE ÁGUAS SALOBRAS

Motta, Fernando S. - STEC/PE; Costa Siciônia S.P.- ITEP/PE; Calado, Silvana C.S. - DEQ/UFPE; Jungmann, João C.M. - ITEP/PE.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho visa aproveitar o enorme potencial de irradiação solar disponível nas áreas secas, no tratamento de águas de açudes e poços subterraneos, uma vez que estas se apresentam na maioria das vezes impróprias ao consumo humano, animal e até mesmo para irrigação.

Em Pernambuco, cerca de 70% dos poços perfurados produzem águas salobras e até mesmo salinas. Os açudes, por sua vez, tendem a salinizar-se devido a constante evaporação das águas, além de ser poluídos pelos próprios usuários, configurando uma situação desesperadora para um grande número de comunidades.

O destilador solar é um equipamento simples, de fácil instalação, operação e manutenção e de baixo custo, capaz de tratar a água poluída ou salobra, transformando-a em água adequada ao consumo humano ou animal.

2. OPERAÇÃO DO DESTILADOR

A técnica de destilação solar de águas salinas é conhecida há mais de 100 anos. Recentemente, países como o Kuwait e Arábia Saudita estão construindo grandes unidades destiladoras de água salgada, usando a energia solar ou a queima de derivados de petróleo.

O uso desta técnica nas vastas áreas secas do Nordeste propiciaria o aproveitamento aos enormes potenciais de irradiação solar disponíveis e a fácil assimilação pelo homem do campo.

O sol, a única fonte de energia do processo, provoca a evaporação da água primária que após condensada é coletada através da canalização.

O tanque de evaporação , o vidro de condensação do vapor saturado e a canaleta receptora da água destilada são os principais elementos de um destilador solar (FIGURA 1).

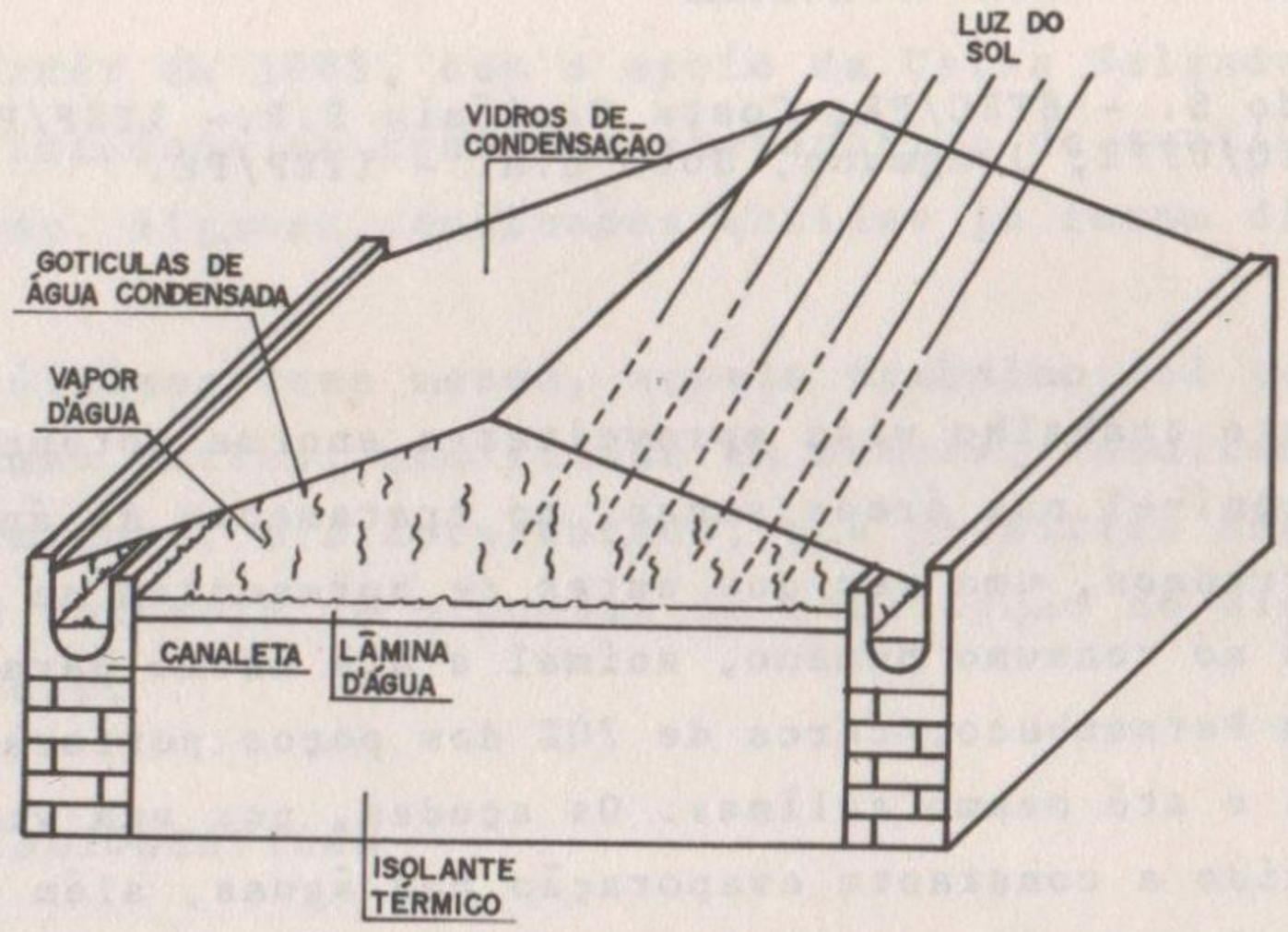


FIGURA Nº 1: Um destilador solar é composto por uma caixa retangular construída em alvenaria na qual é colocada uma camada de 20 a 40 cm de areia seca que servirá como isolante. Para impermeabilizar a areia é usado plástico de cor negra que atua, ainda, como absorvedor da radiação solar. Recobrindo o equipamento são dispostos lâminas de vidro plano. A água condensada nas lâminas de vidro é coletada em canaletas construídas ao longo do tanque.

Inicialmente, a luz e o calor do sol atravessam o vidro, indo aquecer a água no tanque de evaporação. O fundo do tanque de evaporação deve ser pintado com tinta preta fosca ou coberto com plástico de cor negra, para proporcionar um maior armazenamento da energia solar. O calor transferido para a água provoca sua evaporação. O vapor d'água ocupa o espaço entre a superfície de água e o vidro, e a contínua evaporação leva o vapor ao estado de saturação. Este vapor saturado aquece devido aos raios do sol, retirando energia calorífica dos mesmos. O vapor d'água aquecido entra em contato com o vidro que está a uma temperatura mais baixa e se condensa, transformando-se em água limpa e potável. As gotículas d'água escorrem ao longo do vidro e são coletadas nas canaletas, de onde seguem ao armazenamento.

Diariamente deve ser verificado o nível da água nos tanques de entrada para que seja garantida sempre a lâmina de água na câmara de evaporação.

O nível de depósito de sal no fundo do tanque de evaporação deverá também ser observado para que se proceda limpeza periodica. Essa operação é feita retirando-se uma das placas de vidro para permitir o acesso ao tanque de evaporação e descarregando-se a camada salina que formou-se durante o processo de evaporação.

As superfícies externas de vidro exigem limpeza periódica para retirada da poeira acumulada pelo vento que reduz a luz solar incidente.

CARACTERÍSTICAS DA CONSTRUÇÃO

Infraestrutura - alvenaria em tijolos
Vidros de condensação - 3 mm
Declividade dos vidros - 10^{o} horizontal
Canaletas de escoamento - pré-moldados de cimento
Revestimento do tanque - tinta ou plástico preto
Revestimento da canaleta - tinta ou plástico preto
Isolamento térmico - areia sêca
Lâmina d'água de evaporação - 4 cm
Controle do nível d'água - dreno ajustável
Canalizações de entrada e saída - PVC rígido
Area útil do módulo básico - 50 cm^2
Orientação do módulo - Norte-Sul
Produtividade média - 5 litros/m^2dia

3. RESULTADOS OBTIDOS

Foi construído na Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco(ITEP) com o apoio da Coordenadoria de Energia da Secretaria de Energia, Transportes e Comunicações uma unidade experimental de 6 m^2 de área útil.

Usou-se água salobra contendo 7.000 ppm de sais dissolvidos. Após a destilação solar as análises efetuadas nas amostras da água resultante revelaram ausência completa de sais e 5,9 ppm de oxigênio dissolvido, o que a qualificou para consumo humano, uma vez que 7,0 ppm é o teor de oxigênio dissolvido encontrado nas águas potáveis.

Durante os meses de janeiro a maio foram realizadas medições horárias da produção da água destilada. Consideradas as médias horárias da produção diária de água destilada, foram determinados os valores apresentados no Gráfico 1.

CURVA DE PRODUÇÃO MÉDIA DO DESTILADOR SOLAR

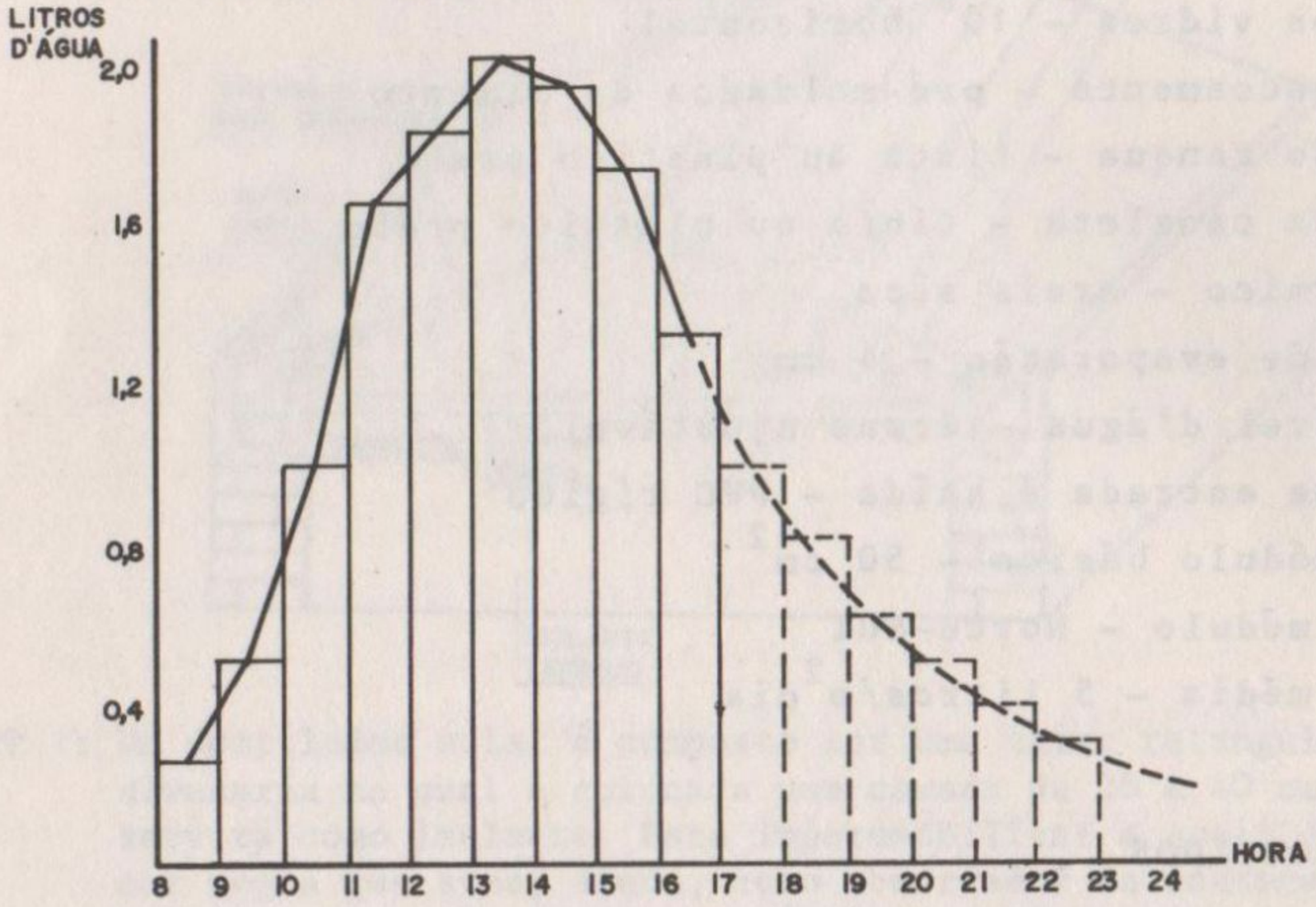


GRÁFICO 1

A produção máxima é obtida nas horas de maior intensidade de radiação solar (12 às 15 horas). No início da manhã (7 às 9 horas) já são produzidos alguns litros d'água. Observou-se que 30% da produção diária é obtida durante a noite, quando a temperatura externa diminui e favorece a condensação do vapor na lâmina de vidro.

A produção máxima foi obtida no início do mês de março e alcançou o valor de 5,8 litros/m^2 de destilador por dia. Mesmo em dias nublados o destilador apresentou uma produção média de 3,5 litros/m^2 dia. Pode-se tomar como média para um dia de operação normal em Recife o valor de 4,5 litros/m^2 dia.

Os valores médios anuais da insolação na Zona da Mata e no Sertão Pernambucano são da ordem de 9,1 horas/dia e 10,8 horas/dia respectivamente. Sabendo-se que o melhor rendimento do destilador solar é função direta da insolação, admite-se a produção média de 5,5 litros/m^2 dia para aqueles instalados nas regiões mais castigadas pela sêca, onde são maiores os valores de insolação.

BIBLIOGRAFIA

1. HOWE, E.D. and Tleimat, B.W. Twenty Years of Years of work on Solar Distillation at the University of California, in UNESCO Conference: The Sun in the Service of Mankind. Paris, Julho 1973.

2. COMETTA, E. Energia Solar: utilização e empregos práticos. São Paulo, Hemus 1982.

3. L'ENERGIE SOLAIRE AU SERVICE DU DÉVELOPPEMENT. Italie, 1979.

4. LOBO, P.C.; Araújo, S.R. Um destilador Solar de duplo efeito. Atas do 2º Congresso Latino-Americano de Energia Solar, Vol.II. Paraíba, 1979.

5. TORRES, Cleantho C.; Yuryevic, R.E.V.; Araújo, S.R. Destiladores Solares no Nordeste Brasileiro: perspectiva de Viabilização. Atas do 2º Congresso Latino-Americano de Energia Solar, Vol.II. Paraíba, 1979.

6. FARRINGTON, Danieles. Uso directo de la energia solar. Madrid, H. Blume, 1980. 305 p.

7. CHESF/BRASCEP. Fontes Energéticas Brasileiras, Energia Solar. Rio de Janeiro, 1987.

DETERMINAÇÃO DO pH DE ABRASÃO DE ADUBO DE SOLUBILIDADE CONTROLADA (FOSFATADO) ASC - P

Telma Lúcia Valença Nery(ITEP - FUNDAÇÃO INSTITUTO TECNOLÓGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO); **Zenice Chaves Pinto** (Departamento de ENGENHARIA QUIMICA - UFPE), **João Augusto Caminha Barbosa Júnior** (Departamento NACIONAL DE OBRAS CONTRA AS SECAS - RECIFE - PE).

1. INTRODUÇÃO

O grupo de pesquisas em fertilizantes da Universidade Federal de Pernambuco (GPFER) conseguiu produzir um fertilizante de solubilidade controlada (fosfatado), ASC - P, fazendo uso apenas de minériosda região. Trata-se de um termofosfato com teor de aproximadamente 18% de P_2O_5, acrescido de alguns macro e micronutrientes, tais como: K,Ca,Mg, Zn, Cn e Fe, conforme Horowitz et alli (1979).

2. OBJETIVO

A finalidade do presente trabalho é a verificação da permanência do teor alcalino do ASC - P, através do estudo da variação do pH de abrasão (solução aquosa), em diversas diluições e períodos de tempo de agitação.

3. MATERIAL E METODO

3.1. Material

A amostra do termofosfato, cedida pelo GPFER, foi triturada em moinho de bolas até que 80% do total passasse em peneira de 200 mesh.

3.2. Método

Foram feitas suspensões da amostra em água nas proporções de 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10; 1 : 15 e 1 : 25 e submetidas a vários períodosde agitação mecânica, ou seja 10; 20; 30; 40; 60; 120; 180; 240 e 300 mi-

nutos. As amostras com diluição de 1:15 e 1:25, sofreram tratamento diferenciado, pois após as leituras de pH nos tempos previstos foram deixadas em repouso por 15 horas, em seguida agitadas e posteriormente realizadas novas leituras nos períodos de 0; 1; 2; 6 e 8 horas.

O potenciometro utilizado foi o de fabricação Metrohm Herisan - Compensator E 388. O eletrodo indicador utilizado para a medida do pH foi o eletrodo combinado de vidro Metrohm AG 9.100 Herisau, tendo como eletrolito solução de KCl 3M.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1. Na Tabela 2 estão expressos os resultados complementares forneçidos pelas suspensões nas proporções de 1:15 e 1:25, após repouso e nova agitação em vários períodos de tempo.

TABELA 1 - Variação de pH de suspensões de fertilizantes em água, em diversos períodos de tempo de agitação.

TEMPO DE AGITAÇÃO (Minutos)	**PROPORÇÕES DA SUSPENSÃO/LEITURA DE pH**				
	1:1 pH	**1:5** pH	**1:10** pH	**1:15** pH	**1:25** pH
10	10,6	10,5	10,2	10,6	10,5
20	10,8	10,5	10,2	10,7	10,5
30	10,6	10,4	10,2	10,7	10,5
40	10,9	10,4	10,2	10,5	10,3
60	10,8	10,5	10,3	10,5	10,4
120	10,7	10,4	10,1	10,2	10,0
180	10,5	10,1	9,9	10,0	9,7
240	10,6	9,9	9,5	9,9	9,6
300	10,6	9,8	9,6	9,8	9,4

TABELA 2 - Variação do pH de suspensões de fertilizante em água, após agitação, repouso e novamente agitação.

PROPORÇÃO DAS SUSPENSÕES	TEMPO DE AGITAÇÃO /LEITURA DE pH				
	REPOUSO (15 h) pH	1 HORA pH	2 HORAS pH	6 HORAS pH	8 HORAS pH
1:15	9,5	9,4	9,3	8,9	8,8
1:25	9,2	9,1	8,9	8,8	8,7

5. CONCLUSÕES

Foi concluído que o valor inicial do pH nas diversas suspensões encontra-se sempre maior do que 10 (dez) ao final de 03 (tres) horas de agitação. Em períodos superiores e em proporções maiores do que 1:1, sofre uma pequena queda ($\pm$ 1,0 unidade de pH).

Para os resultados obtidos com as suspensões nas proporções1:15 e 1:25, foi verificado que, em relação ao valor inicial, o pH sofreu um decréscimo de 2,0 unidades de pH. Pode-se concluir que estas variações não são devidas as diluições e sim ao tempo de agitação. Acredita se que o decréscimo do pH se deve a absorção do CO_2 do meio ambiente.

Pode-se ainda concluir que o termofosfato ora em estudo, mantém sua propriedade alcalina e por isso pode eliminar os custos da aplicação de calcáreo ao solo, uma vez que, apesar de ter sofrido variação no seu pH, permanece apresentando caráter alcalino após os ensaios realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. Plano Nacional de Fertilizantes. São Paulo, ANDA, 1987.235p.

BRUNO, M.A.C., Coord. 1985. Conservação de energia na indústria de fertilizantes: manual de recomendações. São Paulo, IPT. 487p.

CEKINSKI, E,et alii, 1986. A produção de termofosfato. Petro & Gas, (2): 18-9,21-2.

GUARDANI, R. 1987. Termofosfato magnesiano fundido: novos desenvolvimentos na tecnologia de produção. Fertilizantes, 9(1):9-13.

UNIDO. 1980. Fertilizer manual. New York. 353p. (Development and Transfer of Technology Series, 13).

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE POTASSIO EM ADUBO DE SOLUBILIDADE CONTROLADA (FOSFATADO) : ASC - P.

TELMA LUCIA VALENÇA NERY (ITEP-FUNDAÇÃO INSTITUTO TECNOLÒGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO), **ZENICE CHAVES PINTO** (UFPE-DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA), **JOÃO AUGUSTO CAMINHA BARBOSA JUNIOR** (DEPARTAMENTO NACIONAL DE OBRAS CONTRA AS SECAS-Recife-PE).

INTRODUÇÃO

A região nordestina é rica em vários minérios, muitos deles sem nenhuma aplicação prática. Tal fato levou o GRUPO DE PESQUISAS EM FERTILIZANTES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (GPFER), a tentar um uso nobre para alguns desses minérios, a produção de termofosfato a partir da rocha fosfatada, fundida com a biotita na presença de um fundente (Na_2CO_3), para obtenção de um fertilizante fosfatado.

Este fertilizante, conhecido pela sigla ASC-P (adubo de solubilidade controlada - fosfatado), possui além do fósforo como macro-nutriente (18% P_2O_5), a presença de outros nutrientes, tais como: potássio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, zinco, conforme Horowitz et alli (1979).

OBJETIVO

O presente trabalho teve como finalidade a determinação do teor de potássio (K), solúvel em água e em ácido cítrico a 2%, portanto disponível para as plantas.

MATERIAL

A amostra, cedida pelo GPFER, foi triturada em moinho de bolas até que 80% do total passasse em peneira de 200 mesh.

MÉTODO

Foram feitas pesagens em triplicata de 1,000 ± 0,001g do material e as amostras solubilizadas em 100ml de água ou em 100 ml de ácido cítrico a 2%. Em seguida as amostras foram levadas a agitador mecânico por períodos de 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Ao final de cada período pré-estabelecido, as amostras foram filtradas e tomadas alíquotas para diluições de 1:1,25 quando em água e 1:25 quando em ácido cítrico a 2%. Antes de se completar os volumes para 100ml foi adicionado cloreto de césio, na proporção de 250 ppm/100ml, com a finalidade de eliminar interferências, sendo a seguir feitas as leituras em espectrofotômetro de absorção atômica. O aparelho utilizado foi de fabricação PERKIN - ELMER, modelo 503, trabalhando em emissão, nas seguintes condições:

chama oxidante: ar/acetileno

vazão : 60/8 (lb/in^2)

largura da fenda: 1,4 mm

comprimento de onda: 766 nm

Foram feitas curvas padrão grafando-se concentrações nas abcissas e leituras de emissão nas ordenadas.

Os resultados observados, encontram-se nas tabelas 1 e 2.

TABELA 1 - POTASSIO SOLUBILIZADO EM ÁGUA

TEMPO (minutos)	CONCENTRAÇÕES (K, em mg/l)	CONCENTRAÇÕES (% K_2O na amostra)
30	1,60	0,02
60	1,65	0,02
90	1,70	0,02
120	1,70	0,02
180	1,75	0,03
240	1,85	0,03

TABELA 2 - POTASSIO SOLUBILIZADO EM ÁCIDO CITRICO A 2%

TEMPO(minutos)	CONCENTRAÇÃO (K, em mg/l)	CONCENTRAÇÃO (% K_2O na amostra)
30	3,85	1,20
60	3,85	1,20
90	3,85	1,20
120	3,85	1,20
180	3,85	1,20
240	3,85	1,20

CONCLUSÕES

Observando-se os resultados pode-se concluir que o emprego do Termofosfato (ASC - P), produzido pelo GPFER da UFPE, é capaz de aportar até 1,2% de K_2O. Aparentemente, este teor poderia ser considerado baixo, porém, como a dosagem de P usada na região é alta (cerca de 120 Kg de P_2O_5/ha, principalmente em solo de tabuleiro e o teor de P_2O_5 no ASC - P é da ordem de 18,0%, conclui-se que será necessário a aplicação de aproximadamente 670 Kg de ASC - P, e neste caso será fornecido conjuntamente com o fósforo, 8,04 Kg de K_2O. Isto implicaria numa redução de aproximadamente 13,4 Kg de KCl, para a dosagem usualmente empregada de 120 Kg K_2O /ha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. Plano Nacional de Fertlizantes. São Paulo, ANDA, 1987.235p.

BRUNO, M.A.C., Coord.1985. Conservação de energia na indústria de fertilizantes: manual de recomendações.São Paulo. IPT. 487p.

CEKINSKI, E.et alii, 1986. A produção de termofosfato. Petro & Gas,(2): 18-9,21-2.

GUARDANI, R. 1987. Termofosfato magnesiano fundido: novos desenvolvimentos na tecnologia de produção. Fertilizantes,9 (1):9-13.

UNIDO. 1980. Fertilizer manual. New York. 353p. (Development and Transfer of Technology Series, 13).

EFEITO DO BUTIL-HIDROXIANISOL (BHA) E BUTIL-HIDROXITOLUENO (BHT) SOBRE O DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE *AFLATOXINA*, POR FUNGOS DO GRUPO *ASPERGILLUS FLAVUS*.

Sonia Souza Melo Cavalcanti de Albuquerque
Departamento de Engenharia Química - CT/UFPE

Maria Auxiliadora de Queiroz Cavalcanti
Departamento de Micologia - CCB/UFPE

Luis Antonio Borges Aguiar
Departamento de Antibióticos - CCB/UFPE

Av.Profº.Artur de Sá,S/Nº, Cidade Universitaria
Recife (PE) Brasil CEP.50.740

RESUMO

O Butil-hidroxianisol (BHA) e Butil-Hidroxitolueno (BHT) foram testados nas concentrações de 0,005% , 0,01% e 0,02%. Estas concentrações foram escolhidas em função da legislação brasileira. Nestas condições, êstes aditivos, não exerceram atividade inibitória sobre o desenvolvimento e/ou produção de AT, entretanto a amostra de A. *flavus* NR RL 5520 apresentou diminuição na intensidade de fluorescência sob luz ultravioleta, nas concentrações de 0,01% e 0,2% de BHA, o que significa que houve uma redução na formação da toxina (AT).

ABSTRACT

n-Butylhydroxyanisole (BHA) and n-butylhydroxytoluene (BHT) were tested concentrations of 0,005% , 0,01% and 0,02% respectively. These concentrations were selected to the Brasilian legislation. These additives unde the conditions, did not show any nihibitory activily on the development and/on production of AT. The sample A. *flavus*.NRRL 5520 shoved decrease in fluorescence intensity under long wavelength of ultraviolet light. The concentration of 0,01% e 0,2% of BHA signify thal there was a decrease in the toxine (AT) formation.

INTRODUÇÃO

Os antioxidantes desempenham importante papel na tecnologia de óleos e gorduras, assim como na de alimentos contendo alto teor de gorduras (9), A função específica do antioxidante é retardar ou impedir a deterioração dos alimentos, evitando formação de "ranço", por processo de oxidação (5). A natureza fenólica destes compostos sugere que ele também pode atuar como um antimicrobiano, desde que numerosos compos - tos fenólicos são rotineiramente usados para o mesmo fim. CHANG e BRANEN (3) trabalharam com o BHA e observaram que este composto exerce um efeito antimicrobiano contra *Staphylococus aureus*, *Escherichia Coli* e outros microrgânismos, principalmente nas bactérias Gram-negativas (3) Neste trabalho procurou-se determinar a influência destes aditivos sobre o desenvolvimento e/ou produção em fungos do grupo *Aspergillus flavus*.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas as seguintes amostras de fungos do Grupo *Aspergillus flavus*: A. *flavus* NRRL 3251 e NRRL 5520 (produtoras das *aflatoxinas* B1 e B2 (4) e A. *parasiticus* NRRL 2999 e UNBF A 12 (ambas produtoras de *aflatoxinas* B1, B2, G1 e G2, sendo que o UNBF A 12 produz, ainda, ácido kójico) (6). As amostras com a sigla NRRL foram fornecidas pelo USDA "Northern Regional Research Laboratory", Peória, Illinois, USA e a com sigla UNBF pertence a coleção do Laboratório de Fitopatologia da Universidade de Brasília.

Os fungos utilizados como inóculo, nos experimentos, foram conservados em tubos com 10ml do meio Czapek-ágar (8), sendo transferidos para novos tubos a cada 6 meses.

O inóculo foi preparado transferindo-se esporos das amostras mencionadas para placas de Petrí contendo MDA (Meio Diferencial para *Aspergillus*) (2) logo após incubadas por 72 horas a 28°C. Discos de ágar com 3 mm de diâmetro, contendo o micélio, foram transferidos para o centro de placas com MCA (Meio de Coco-Ágar) (7) sendo a parte micelial colocada em contato direto com o meio de cultura. Os testes com os aditivos foram realizados neste meio, e os mesmos foram diluídos em águades

tilada esterilizada (50 ml) e adicionados ao MCA após esterilização.As placas foram inoculadas e incubadas por 5 dias a 28°C, sendo três repetições por tratamento. O volume de água foi suficiente para completar 200 ml de meio de cultura, obtendo-se assim o volume final requerido (200 ml). O crescimento dos fungos no quinto dia, foi avaliado pela medida de diâmetro das colônias. O grau de esporulação e a pigmentação das colônias foram observados macroscopicamente sob luz natural, a intensidade da fluorescência e a cor, sob ondas longas de luz ultravioleta. Para indicar o grau de esporulação, foram utilizados algarismos que variaram 0-4, avaliados subjetivamente, comparando-se com a testemunha.

Os antioxidantes (BHT e BHA) foram testados nas seguintes concentrações: 0,005% ; 0,01% e 0,02%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os antioxidantes Butil-hidroxianisol (BHA) e Butil-hidroxitolueno (BHT), não foram efetivos como inibidores do crescimento e da produção de AT, nas concentrações testadas (Tabela 1 e 2). CHANG e BRANEN (3), demonstraram que o BHA exerce atividade antimicrobiana a níveis de 150 - 200 ppm, em inóculo de *Staphylococus aureus* e que o crescimento e a produção de AT por *Aspergillus parasiticus* não ocorre e 1000 ppm do aditivo, sendo que a atividade inibitória do BHA começa a ocorrer a partir de 250 ppm. AHMAD e BRANEN (1), evidenciaram que a combinação de 150 ppm de BHA com 0,2% de sobato de potássio, promoveu inibição total do crescimento de *Aspergillus flavus* em meio líquido contendo sais e glicose (GSB) Embora os outros autores mencionados tenham evidênciado a eficácia do BHA, as condições empregadas pelos mesma os foram diferentes das utilizadas neste trabalho no que se refere a temperatura, pH, meios de cultura e periodo de incubação. De qualquer modo, assim como as *aflatoxinas*, estes compostos como são carcinogênicos não deveria ser permitido o seu uso em alimentos.

REFERÊNCIAS

1. Ahmad, S. & BRANEN (1981), Inhibition of mold groxth by butylated hydroxyanisole. Journal of Food Science, Champaign, 46:1059-63

TABELA 4. Efeito do Butil-hidroxianisol (BHA) no desenvolvimento e produção de aflatoxinas por Aspergillus parasiticus (UNBF A 12 e NRRL 2999) e Aspergillus flavus NRRL 5520 e NRLL 3251), em MCA após 5 dias de incubação a 28ºC (a).

AMOSTRA	Concentração do aditivo (%)	Diâmetro da colonia(mm)	Pigmentação do micelio	Grau de esporulação (b)	Cor dos esporos	Produção de AT Intensidade (c)	Produção de AT Cor
	0	50	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
A. parasiticus	0.005	49	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
UNBF A 12	0,01	49	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
	0,02	49	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
	0	51	alaranjado	3	verde	4	azul violeta
A. parasiticus	0,005	50	alaranjado	3	verde	4	azul violeta
NRRL 2999	0,01	51	alaranjado	3	verde	4	azul violeta
	0,02	52	alaranjado	3	verde	4	azul violeta
	0	45	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
A. flavus	0,005	45	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
NRRL 5520	0,01	45	alaranjado	3	verde	2	azul violeta
	0,02	45	alaranjado	3	verde	2	azul violeta
	0	50	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
A. flavus	0,005	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
NRRL 3251	0,01	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	0,02	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta

(a) Média de três repetições

(b) Grau de esporulação: 3 (forte)

(c) Intensidade de fluorescência: de 2(moderada) a 4 (muito intensa).

TABELA 2 Efeito do Butil hidroxitolueno (BHT) no desenvolvimento e produção de aflatoxinas por Aspergillus parasiticus (UNBF A 12 e NRRL 2999) e Aspergillus flavus(NRRL5520 e NRRL 3251), em MCA após 5 dias de incubação a 28º C (a).

AMOSTRA	Concentração do aditivo (%)	Diâmetro da colonia(mm)	Pigmentação do micelio	Grau de esporulação(b)	Cor dos Esporos	Produção de AT Intensidade (c)	Cor
	0	50	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
A. parasiticus	0,005	50	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
UNBF A 12	0,01	49	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
	0,02	49	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
	0	48	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
A. parasiticus	0,005	47	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
NRRL 2999	0,01	48	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,02	48	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0	46	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
A. flavus	0,005	43	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
NRRL 5520	0,01	44	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,02	45	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
A. flavus	0,005	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
NRRL 3251	0,01	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	0,02	49	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta

a) Média de três repetições
b) Grau de esporulação: 3 (forte)
c) Intensidade de fluorescência: 3 (intensa).

2. Bothast, R.J. & Fenel, D.G. (1974) A medium for rapid identification and enumeration of Aspergillus flavus and related organisms. Mycologia, New York, 66 (2) : 365-9.

3. Chang. H.C & Branen,A. L. (1975). Antimicrobial effets of butylated hydroxianisole (BHA). Journal of Food Science, Champain, 40:349-51.

4. Detroy.R.W. et alu (1971). Aflatoxin and related componds,In: Ciegle, A. ed. Microbial toxins New York, Academic Press, p.3-178.

5. GAVA,A.G. (1978). Conservação de Alimentos pelo Uso de Aditivo. IN:____. Principios de Tecnologia de Alimentos. São Paulo. Nobel,p. 253-63.

6. Josefsson, B.G.E. & Moller, T.E. (1977). Screenig method of the detection of aflatoxin ochratoxin, patulin sterignotoeystin and zearalenone in cereals, Journal Association official analytical.60 : 1369-1371.

7. Lin, M.T. & Dianese. G.C (1976). A coconut-agar medium for rapid detection of aflatoxin production by Aspergillus ssp. Phytopathology St. Caul, min 66 (12): 1466-9.

8. Raper, K.B. & Fenell. D.I. (1965). Cultivation In: The genus Aspergillus.Malabu, Robert & publishing, 1965. cap. 4. p. 35-55

9. Simão A,M. (1985) Aditivo para Alimentos sob o aspecto toxicologico São Paulo, Nobel. 274p.

ESTUDO DA RETROGRADAÇÃO DO FOSFATO

João Pedro dos Santos Oliveira Filho, Valdinete Lins da Silva, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, Eleonora Maria Pereira de Luna Freire e Ana Lúcia Santana Coimbra (DEQ-UFPE).

RESUMO

O fenômeno da retrogradação do fosfato consiste na diminuição da solubilidade do fosfato devido a fenômenos físicos ou químicos. Foi pesquisada a insolubilidade das misturas feitas em laboratório, de fertilizantes fosfatados com sulfato de amônio e calcário. Preparou-se as misturas em proporções diferentes acompanhando-se a evolução do grau de retrogradação. Foram analisados periódicamente os teores de fósforo solúvel em água, citrato de amônio e fósforo total nas misturas. Constatou-se no final de cinco meses de trabalho, que a solubilidade do fosfato em água diminui nas misturas calcário/fosfato permanecendo inalterados, os teores de citrato de amônio e total. Nas misturas de sulfato de amônio/fosfato não houve alteração.

INTRODUÇÃO

Os vegetais retiram do solo em quantidade apreciável, cálcio, magnésio, nitrogênio, potássio e fósforo. Estes três últimos são os que a planta necessita em maior proporção e que frequentemente faltam ao solo. A maior parte do Nitrogênio utilizado na agricultura, volta às origens, isto é à atmosfera. O mesmo não acontece com o fosfato, mais difícil de sofrer reação redox. O homem é o maior responsável pela utilização do P retirando-o das rochas e transformando-o em fosfato insolúvel. A litosfera tem o seu tamanho diminuindo constantemente; o P dela retirado não volta, pois aplicado no solo, nele permanece na forma fixada (1) só havendo pequena perda por lixiviação. A assimilação de fosfato é determinada, em grau razoável, pela sua forma iônica que depende do pH da solução em que o íon é encontrado e de cations a ele fixado. Assim, em soluções muito ácidas (pH=4,0), predominam íons H_2PO^-. Se o pH for aumentado acima de pH=6,0, dominarão em primeiro lugar íons HPO^{--} e finalmente (pH=8,0) os íons PO_4^{3-}. A níveis intermediários de pH, poderão estar simultanea -

mente presentes os dois íons fosfatos. Assim, na solução de pH=6,0 são encontrados íons $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{--}. A dissociação pode assim ser representada (2), no sentido de insolubilização do fosfato:

$$H_2PO_4^- \overset{OH^-}{\rightleftarrows} H_2O + HPO_4^{--} \overset{OH^-}{\rightleftarrows} H_2O + PO_4^{3-} \quad \text{(reação 1)}$$

Soluções muito ácidas — Soluções muito alcalinas

O íon $H_2PO_4^-$ devido a sua maior solubilização em água é considerado mais assimilável pelos vegetais do que o íon HPO_4^{--}. Em solos ácidos as reações químicas pela ação dos íons $H_2PO_4^-$ sobre o ferro, aluminio e o manganês solúveis resultam na formação de hidroxifosfatos (reação 2), tornando o fósforo insolúvel e não assimilável:

$$Al^{3+} + H_2PO_4^- + 2\,H_2O \rightleftarrows 2H^+ + Al^+(OH)_2 + H_2PO_4^- \quad \text{(reação 2)}$$

(solúvel) (insolúvel)

Nos solos alcalinos, a precipitação pelo fosfato é principalmente ocasionada pelos compostos de cálcio. Os fosfatos assimiláveis reagirão quer com o íon cálcio, quer com o seu carbonato (reação 3 e 4):

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca^{++} \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H^+ \quad \text{(reação 3)}$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCO_3 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \quad \text{(reação 4)}$$

Com a insolubilidade do fósforo ocorre no extremo da faixa de pH básica, surge a indagação de que condição produz o mínimo de fixação. A assimilação máxima de fosfato é obtida com pH do solo na faixa de 6 a 7. É conhecida (3) de longa data a ineficácia do aproveitamento, por parte das plantas, dos fosfatos aplicados aos solos. Mediante a adição de fertilizantes contendo fósforo rastreável, tornou-se possível determinar as proporções entre o fósforo aplicado aos solos e a parcela absorvida durante o período de aplicação. O fósforo submetido a reversão não desaparece do solo e torna-se, sem nenhuma dúvida, ao longo dos anos, lentamente assimilável pelos vegetais em crescimento, fator importante sobretudo em terrenos que durante anos foram fertilizados com fosfato.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

Empregou-se a seguinte matéria prima: a - Superfosfato triplo e simples produzidos pelo ataque sulfúrico, b - Fosfato parcialmente acidulado com garantia mínima de 22% de P_2O_5 total produzido pela Profertil S/A, c-Sulfato de Amônio - possui 20% de N, d - Calcário dolomítico ou magnesiano

com 29,86% de CaO e 15,12% do MgO. Todos os demais reagentes empregados foram de pureza analítica.

MÉTODO

As amostras de fertilizantes foram passadas em tamizes 2mm (ABNT nº10) e 0,3mm (ABNT nº50). Misturou-se os fosfatos com o sulfato de amônio e calcário em várias proporções, tornando-se como base o teor de P_2O_5 total (Tabela I). Depois de misturados, foram condicionados em sacos plásticos aproximadamente 130g, empilhados e analisados quinzenalmente por métodos oficiais do Ministério da Agricultura (4).

TABELA I - MATÉRIAS PRIMAS -

Matérias Primas	$\%P_2O_5$ total	$\%P_2O_5$ Sol.Cit.NH_4^+ pH 7,0	$\%P_2O_5$ Sol.H_2O	% N Amonia	% CaO	% Mg
SFS	20,68	19,50	15,87	-	-	-
SFT	46,28	43,68	37,90	-	-	-
FOSPAC	24,48	12,42	8,69	-	-	-
$(NH_4)_4SO_4$	-	-	-	20,28	-	-
Calcário	-	-	-	-	29,86	15,12

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Como era de se esperar as misturas SFS/SA,FOSPAC/SA e SET/SA (Tabela II) nas proporções 1 : 1, durante 60 dias não apresentaram retrogradação devido a presença de sulfato de amônio e sal de hidrólise ácida. Observou-se também que não houve efeitos na composição química. No tratamento com calcário (Tabela III), notou-se que nos primeiros quinze dias houve maior reação no sentido da retrogradação, o suficiente, para converter o fosfato solúvel em água em outra forma menos solúvel. Na mistura calcário/FOSPAC 1 : 1, a retrogradação foi mais acentuada nos primeiros 15 dias. O aumento de cálcario (Tabela IV) não produziu efeito sensível sobre a retrogradação da proporção de 1 : 1 para a de 1 : 4. A tabela V mostra em termos percentuais P_2O_5 retrogradado e acumulado os resultados obtidos na pesquisa, sendo também acrescentados às análises feitas após 1 ano das misturas calcário/SFT 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 e 4 : 1. Observou-se que a mistura calcário/FOSPAC 1 : 1 foi a que apresentou o maior percentual de retrogradação nos primeiros 15 dias (50,06%) e a mistura cálcario/SFT no período de 1 ano demonstrou um maior índice de retrogradação sendo que na relação 2 : 1 e 4 : 1, este índice foi um pouco menor que na relação 1 : 1 e 3 : 1.

TABELA II RESULTADOS ADIÇÃO SULFATO AMÔNIO AOS SFS, SFT e FOSPAC

Misturas	Dias	$\%P_2O_5$ Sol.H_2O	$\%P_2O_5$ Sol.Cit.NH_4^+ pH=7,0	$\%P_2O_5$ total
TESTEMUNHA		15,87	19,50	20,68
SFS / SA	0	15,86	19,50	20,68
1 : 1	15	15,76	20,26	20,30
	30	15,46	19,68	19,74
	45	15,72	19,74	20,20
	60	15,76	19,80	20,20
TESTEMUNHA		8,69	12,42	24,48
FOSPAC/SA	0	8,70	13,02	23,00
	15	8,34	12,84	22,40
1 : 1	30	8,30	13,20	22,64
	45	7,76	12,04	22,74
	60	8,50	12,84	24,20
TESTEMUNHA		37,90	43,68	46,28
SFT / SA	0	37,16	43,68	46,29
1 : 1	15	36,89	41,82	46,35
	30	36,70	42,06	46,65
	60	36,36	43,20	47,16

TABELA III RESULTADO ADIÇÃO CALCÁRIO AOS SFS, SFT e FOSPAC

Misturas	Dias	$\%P_2O_5$ Sol.H_2O	$\%P_2O_5$ Sol.Cit.NH_4^+ pH= 7,0	$\%P_2O_5$ total
TESTEMUNHA		15,87	19,50	20,68
Calcário/SFS	0	15,82	19,45	20,60
1 : 1	15	11,72	19,52	20,65
	30	10,66	19,64	20,35
	45	9,54	19,68	20,53
TESTEMUNHA		8,69	12,42	24,48
Calcá/FOSPAC	0	8,73	12,42	24,48
1 : 1	15	4,36	12,11	24,57
	30	3,80	12,04	25,25
	45	3,44	12,07	24,91
TESTEMUNHA		37,90	43,68	46,28
Calcário/SFT	0	37,38	43,90	46,23
1 : 1	15	25,94	43,00	47,38
	30	21,32	44,85	46,11
	45	20,67	44,00	46,16

TABELA IV. RESULTADO ADIÇÃO CALCÁRIO EM VÁRIAS PROPORÇÕES AO SFT

Misturas	Dias	$\%P_2O_5$ Sol. H_2O	$\%P_2O_5$ Sol. Cit. NH_4^+ . pH=7,0	$\%P_2O_5$ total
TESTEMUNHA		37,90	43,68	46,28
Calcário/SFT	0	37,38	43,90	46,23
1 : 1	15	25,94	43,00	47,00
	30	21,32	44,85	46,11
	45	20,67	44,00	46,16
Calcário/SFT	0	37,60	43,20	46,47
	15	26,88	42,91	45,90
2 : 1	30	21,40	42,55	46,30
	45	20,40	42,48	46,07
Calcário/SFT	0	37,47	43,00	46,85
	15	28,80	42,24	46,76
3 : 1	30	23,05	42,43	46,39
	45	22,41	42,72	46,34
Calcário/SFT	0	37,72	43,52	46,30
	15	34,77	43,39	45,99
4 : 1	30	27,43	43,13	46,93
	45	24,12	43,64	46,62

TABELA V. VARIAÇÃO SOLUBILIDADE DO SUPERFOSFATO SOLÚVEL EM H_2O

Misturas	Dias	$\%P_2O_5$ Sol. H_2O	$\%P_2O_5$ retrogradado	$\%P_2O_5$ retrogradado Acum
TESTEMUNHA		15,87		
Calcário/SFS	0	15,82	0	- -
1 : 1	15	11,72	25.92	25,92
	30	10,66	9,05	32,62
	45	9,54	10,51	39,70
TESTEMUNHA		8,69		
Calcário/FOSPAC	0	8,73	0	- -
1 : 1	15	4,36	50,06	50,06
	30	3,80	12,85	56,48
	45	3,44	9,48	60,60
TESTEMUNHA		37,90		
Calcário/SFT	0	37,38 Θ	0	- -
1 : 1	15	25,94	30,61	30,61
	30	21,32	17,82	42,97
	45	20,67 +	3,05	44,71 -
pH 6,71	1 ano	14,17	31,45	62,10
Calcário/SFT	0	37,60	0	- -
2 : 1	15	26,88 Θ	28,52	28,52
	30	21,40	20,39	43,09
	45	20,40 Θ	4,68	45,75 -
pH 6,77	1 ano	19,80	2,95	47,35 -
Calcário/SFT	0	37,47	0	- -
3 : 1	15	28,40 Θ	24,21	24,21
	30	23,05	18,84	38,49
	45	22,41 +	2,78	40,20 -
pH 7,29	1 ano	11,61	48,20	69,02 -
Calcário/SFT	0	37,72	0	- -
4 : 1	15	34,77 Θ	7,83	7,83
	30	27,43	21,12	27,28
	45	24,12 Θ	12,07	36,06 -
pH 7,32	1 ano	17,28	28,36	54,19 -

CONCLUSÃO

O sulfato de amônio sólido não produziu efeito sobre a solubilidade do fosfato. A quantidade de calcário 1 : 1 foi suficiente para ocasionar a retrogradação do fosfato em até 62,10%. Não houve alteração nos resultados em P_2O_5 solúvel em citrato de amônio e fósforo total, o que indica a forma bicálcica. Como era de se esperar, a adição do calcário ocasionou uma retrogradação dos superfosfatos, passando o simples para duplo ou com percentagem de bicálcico predominante. No superfosfato simples está retrogradação atingiu 39,70% de P_2O_5 acumulado até 45 dias devido a formação do fosfato tricálcico cuja solubilidade é menor que do fosfato monocálcico e bicálcico. O FOSPAC decorrente de uma acidificação insuficiente na produção do fosfato sofre uma retrogradação maior que no SFS decorrente provavelmente de uma maior quantidade de fosfato bissubsti - tuído. Os superfosfatos triplos, são fertilizantes dos mais utilizados na adubação dos nossos solos, observou-se uma oscilação para mais na proporção de 2 : 1 e 4 : 1, isto devido, talvez, ao que se chama, a relação entre sólidos, "não estequiométrica" ocasionada pela incorporção de átomos extras nos interstícios dos sólidos ou vacâncias produzidas pela ausência de átomos nos sítios normais. Pela reação temos que 1 molécula de SFT reage estequiometricamente com 2 moléculas de $CaCO_3$ (5).

BIBLIOGRAFIA

1. MALAVOLTA, E. Manual de Química, Nutrição de Plantas e Fertilizantes do Solo São Paulo, Editora Agronômica Ceres Ltda. 1976, 257p.
2. BRADY, C. Nyle. Natureza e Propriedade dos Solos. 5 ed. Livraria Freitas Bastos S/A. São Paulo. 1979. 476p.
3. MALAVOLTA, E. ABC da Adubação. 4 ed. São Paulo. Editora Agronômica Ceres Ltda, 1979, 40p
4. LANARV (Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes. Métodos Oficiais. 1983. 17 p.
5. MOORE, J.W. Físico Química. Ed. Universidade de São Paulo.São Paulo 1968. 585 p.

FURFURAL NO BAMBÚ: OBTENÇÃO E QUANTIFICAÇÃO (1)

Andréa C. César (2)
Nícia Zimilis (2)
Patrícia Guimarães (2)
Maria Silene Pereira Vilar
Alexandre Ricardo P. Schuler

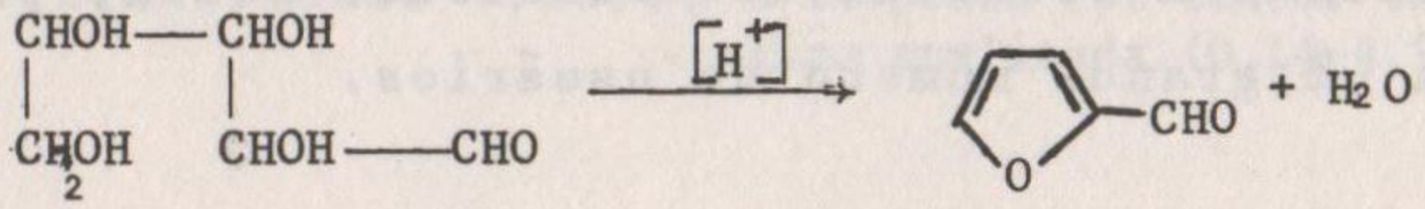
Lab. Cromatografia Instrumental
Departamento de Engenharia Quimica - UFPE

R E S U M O

O bambú é rico em pentosanas. Por tratamento com ácido sulfúrico diluido, são hidrolisadas, originando pentoses, que se transformam em Furano-2-carboxaldeido, mais conhecido como Furfural. Devido ao alto preço do furfural, surgiu o interesse em um estudo mais detalhado do processo. Para tanto, foi necessário conhecer-se uma técnica rápida e confiável para análise do furfural. Essa técnica (Cromatografia em Fase Gasosa) foi submetida a um tratamento estatístico, com o objetivo de se avaliar a sua precisão. Essa avaliação é necessária para garantir-se uma alta confiabilidade na avaliação posterior (já em andamento) dos diversos procedimentos para conversão de pentosanas em furfural a nível industrial, a partir do bambú.

INTRODUÇÃO

A equação abaixo representa a transformação de pentosanas em furfural (1).



As propriedades fundamentais do furfural são:

Peso Molecular	96,08	Solubilidade em água ..	8,3% (m/V)
Ponto de ebulição ...	161,7°C (76 cm Hg)	Viscosidade (cp)	1,49
Ponto de fusão	36,5°C	Ponto de inflamação ...	56,8°C
Densidade (g/cm^3	1,5261		

---

1) Trabalho financiado por Instrumentos Científicos C. G. Ltda. e White Martins Gases Industriais do Nordeste S. A.
2) Aluna de Iniciação Científica.

O furfural possui uma vasta gama de aplicações. A relação abaixo não é completa. Por outro lado, a indústria petroquímica é a responsável por cerca de 80 % do furfural consumido no Brasil.

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO FURFURAL

1. Na Indústria Química:

   * síntese de álcool furfurílico, que é usado como solvente para resinas fenólicas e corantes (indústria têxtil).

   * síntese de álcool tetra-hidrofurfurílico, que tem aplicações na preparação de ésteres e como solvente de vários polímeros.

2. Na Indústria Petroquímica, como solvente seletivo.

3. Na Indústria Farmacêutica, com aplicações várias.

4. Na extração de óleos vegetais e minerais, como solvente de refinação. É usado também na separação de ácidos graxos.

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de um procedimento analítico confiável, prático e rápido, para permitir um controle eficiente do processo de produção do furfural. Por outro lado, a indústria de aguardente carece de uma técnica analítica com essas características. Assim, pretendem os autores atender a um grande número de usuários.

EXPERIMENTAL

O trabalho foi realizado com um cromatógrafo a gás de fabricação nacional, dotado de detetor de ionização de chama (DIC) modelo CG-37D, da Instrumentos Científicos CG Ltda. A fase estacionária foi um polietilenoglicol codificado pela CG como PAD-2499. Esta coluna foi utilizada (1,8 m X 1/8") porque a maioria dos usuários-alvo a possuem, para outras aplicações[2].

Foram preparadas 6 soluções de furfural em álcool etilico, com concentrações variando entre 0,014 e 0,495 g/100 mL. O furfural e o álcool etílico, de pureza p. a., são de procedência Merck.

Após selecionar a melhor temperatura para coluna, foi iniciado o tratamento estatístico, com os dados obtidos das soluções preparadas. Cada solução foi analisada com 10 repetições. Os resultados mostrados a seguir são médias das 10 repetições.

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg/mL)	ÁREA MÉDIA
1	0,14	91065
2	0,82	502557
3	1,42	869612
4	1,62	1053626
5	2,95	1918747
6	4,95	3032495

As áreas foram obtidas com integrador CG-300.

RESULTADOS

Com os resultados obtidos, foram feitas as seguintes determinações:

Erro analítico ..... 0,9 %
Limite de detecção ..... 0,04 µg/µL
Coeficiente de correlação .. 0,9991
Faixa de Linearidade ..... a resposta foi linear em toda a região analisada (0,14-4,95 µg/µL).

Com base nas experiências realizadas e seu subsequente tratamento estatístico [3], chegou-se à seguinte metodologia:

Preparação da Solução Padrão

- Solução estoque
  - Tarar um balão volumétrico de 100 mL contendo cerca de 50 mL de álcool etílico (hidratado ou anidro) isento de furfural. Para confirmar a pureza do álcool etílico, a

nalisá-lo nas condições de trabalho.

- Pesar cerca de 1 g de furfural p. a. recém-destilado, com precisão de 4 dígitos (0,0001 g).
- Completar o volume do balão com o mesmo álcool. Essa solução pode ser guardada, sob refrigeração, por 1 mes.

- Solução de trabalho
- Colocar cerca de 50 mL de álcool etílico em um balão de 100 mL e adicionar 10 mL (pipeta volumétrica) da solução estoque. Aferir o balão com álcool etílico.

Tratamento da amostra

Amostras contendo menos que 5 mg/mL (menos que 0,5 % m/V) podem ser analisadas como recebidas. Amostras mais concentradas devem ser diluidas, para obter-se uma solução com concentração menor que 0,5%.

Condições Analíticas

Detetor	Ionização de chama
Coluna	PAD-2499 (CG)*
Vazão da Fase Móvel (N_2)	30 mL/min
Vazão do H_2	30 mL/min
Vazão do ar	240 mL/min (mínimo)
Temperatura da Coluna	150°C
Temperatura do vaporizador	200°C
Temperatura do detetor	230°C
Volume injetado	5 µL

CONCLUSÕES

A análise de furfural em soluções diluidas por Cromatografia a Gás mostrou ser um método prático (não exige derivação nem preparação especial da amostra), rápido (cerca de 5 minutos) e preciso (erro menor que 1 %).

(*) Caso utilize outra coluna (também com polietilenoglicol), testar possíveis interferentes.

Esta análise foi desenvolvida para controle da produção de furfural a partir do bambú, tendo funcionado bastante satisfatoria - mente para aquela finalidade.

A análise pode e tem sido aplicada para monitorar a formação de furfural no processo de fabricação de aguardente e de álcool etílico, ambos a partir da cana-de-açúcar.

Outros eventuais sub-produtos existentes nos processos acima citados, em particular os álcoois superiores, não interferem na identificação do furfural, nas condições experimentais do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morrison, R.; Boyd, R. 1990. Quimica Organica. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

2. Instrumentos Científicos CG Ltda. 1979. Reunião Anual da STAB. "Uma Metodologia Analítica para Destilarias de Álcool".

3. Eckschlager, K. 1969. Errors, Measurement ang Results in Chemical Analysis. Van Nostrand Reinhold Company, London.

LEGISLAÇÃO DE ALIMENTOS

Anna Patricia Robalinho,Sylvia Cristina L. da Costa Pereira,Zenice Chaves Pinto.(Departamento de Engenharia Química).

INTRODUÇÃO

A adição de produtos químicos aos alimentos não é um processo moderno de sua conservação. O homem pré-histórico, com a descoberta do fogo,criou o processo de defumação, usado até hoje na preservação de certos alimentos. Depois, ele aprendeu a utilizar sal na conservação de carnes, condimentos para melhorar a palatabilidade de certos alimentos e a realizar fermentações de produtos vegetais e animais.

Hoje em dia, graças aos grandes avanços da indústria química, a indústria alimentícia tem-se beneficiado de novas substâncias que são adicionadas ao alimento para conservar, melhorar a cor, o aroma, a textura,e, inclusive, torná-lo mais nutritivo.

O conceito de aditivo de alimentos é bastante variável de país para país. Uma determinada substância poderá ser utilizada como aditivo por um país e ter o seu uso proibido no país vizinho. Isso acarreta problemas,principalmente no comércio de exportação. Uma necessidade de unificação mundial tornou-se necessária, e, em 1962, sob os auspícios das Nações Unidas através da FAO/OMS, foi criada a Comissão do Código Alimentar("Codex Alimentarius Comission") com o objetivo de desenvolver padrões para alimentos em caráter internacional e regional. A FAO define aditivo de alimentos como "uma substância não nutritiva adicionada intencionalmenteao alimento, geralmente em quantidades pequenas para melhorar a aparencia, sabor, textura e propriedades de armazenamento". As substâncias adicionadas principalmente com a finalidade de aumentar o valor nutritivo tais como vitaminas e sais minerais, não consideradas como aditivos, porém, reconhece-se que, em certos casos, as substâncias químicas adicionadas para melhorar a qualidade do alimento ou com outro propósito qualquer, poderá aumentar o seu valor nutritivo.

Nos Estados Unidos da América do Norte, o "Food Protection Committe" da Academia Nacional de Ciências define aditivos como substâncias ou misturas de substâncias, que não o produto alimentício em si, presentes nos

alimentos como resultado dos meios de produção, processamento, empacotamento e armazenamento. O uso de aditivos como vantagem para o consumidor pode ser tecnologicamente justificado desde que sirva a um dos seguintes propósitos: a) aumentar o valor nutritivo do alimento; b) aumentar a sua conservação ou a estabilidade, com resultante redução nas perdas de alimentos; c) tornar o alimento mais atrativo ao consumidor, porém sem levá-lo a uma confusão; d) fornecer condições essenciais ao processamento do alimento.

2. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

No Brasil o uso de aditivos para alimentos é regulamentado pelos Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 e atualmente em 16 de maio de 1971 e nº 63.526, de 4 de abril de 1968 e por resoluções da CNNPA. O Decreto -Lei nº986, de 21 de outubro de 1969, instituiu as "Normas Básicas sobre Alimentos" (CNNPA), com funcionamento na Avenida Brasil nº4.036,Rio de Janeiro, é o orgão supremo nos problemas referentes a aditivos de alimentos. O Decreto nº 73.267, de 6/12/1973, passa ao Ministérioda Agricultura a responsabilidade de executar o registro,classificação, padronização, controle, inspeção e fiscalização de bebidas. Atualmente, o orgão do Ministério encarregado é o Departamento Nacional de Serviços de Comercialização (DNSC). O emprego de novos aditivos, na forma da legislação vigente, dependerá da apresentação de literatura técnico-científica à CNNPA, onde fiquem demonstrados: a) finalidade do uso do aditivo ; b)relação dos alimentos em que vai ser incorporado; c) natureza química do aditivo e suas propriedades;d)resultados de ensaios efetuados em que se comprove ser o aditivo inócuo para o consumidor, na quantidade a ser utilizada; e) especificações de identidade e pureza do aditivo; f) método analítico para identificação e dosar o aditivo no alimento. A avaliação do aditivo é feita pela CNNPA com base no protocolo adotado pelo Comite Misto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares, envolvendo:

1) Especificações físicas e químicas do aditivo, de modo a permitir sua identificação e dosagem no alimento ao qual seja ajuntado e a comprovação de sua pureza;
2) Avaliação toxicológica envolvendo ensaios que permitem fixar:
   2.1.Toxicidade aguda, produzida quando o material é administrado em dose única, objetivando fixar o DL50, isto é, aquela dose capaz de matar mais de 50% da espécie animal ensaiada. São usadas três

espécies de animais, uma das quais não roedor, levando o ensaio de 2 a 4 semanas.

2.2 Toxidade subaguda, produzida pelo material ensaiado quando administrado em doses repetidas, diariamente, durante um período equivalente a 10% da vida provável da espécie ensaiada (90 dias para ratos e 1 ano para cães).
São usadas duas espécies animais, uma delas não roedor.

2.3 Toxicidade cronica, produzida pelo material ensaiado quando administrado em doses repetidas, diariamente, por um longo periodode tempo (equivalente a pelo menos 50% da vida provável da espécie ensaiada: camundongos, 1 ano, ratos, 2 anos e cães, 5 anos). São efetuados estudos sobre a reprodução e a prole, efeitos mutagenicos e teratogenicos, estudos sobre metabolismo do aditivo, etc.

A autorização do emprego de aditivos deve ser encarada sob dois aspectos

a) avaliação toxicológica do aditivo, e

b) necessidade de ordem tecnológica.

O Decreto nº55.871 define aditivo para alimento a substancia intencionalmente adicionada ao mesmo, com a finalidade de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades, desde que não prejudique seu valor nutritivo. O Decreto-Lei nº 986 considera aditivo intencional toda substância ou mistura de substâncias, dotadas ou não de valor nutritivo,ajuntadas ao alimento com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, modificar ou manter seu estado fisico geral, ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação do alimento. Aditivo incidental é toda substânciaresidual ou migrada, presente no alimento em decorrência dos tratamentos a que tenham sido submetido a matéria-prima alimentar e o alimento "in natura" e do contato do alimento com os artigos e utensilios empregados nas suas diversas fases de fabrico, manipulação, embalagem, estocagem , transporte ou venda. A legislação brasileira considera as seguintes classes de aditivos para uso alimentar:

1) Corante: a substância que confere ou intensifica a cor dos alimentos

2) Aromatizante: a substância ou mistura de substâncias, possuidoras de propriedades odoríferas e/ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e/ou sabor dos alimentos, incluídas as bebidas;

3) Conservador: a substância que impede ou retarda a alteração dos ali-

mentos provocada por microorganismos ou enzimas;

4) Antioxidante: a substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos;
5) Estabilizante: a substância que favorece e mantém as características físicas das emulsões e suspensões;
6) Espumífero e antiespumífero: a substância que modifica a tensão superficial dos alimentos líquidos;
7) Espessante: a substância capaz de aumentar, nos alimentos, a viscosidade de soluções, emulsões e suspensões;
8) Edulcorante: a substância organica artificial, não glicidia, capaz de conferir sabor doce aos alimentos;
9) Umectante: a substância capaz de evitar perda de umidade dos alimentos;
10) Antiumectante: a substância capaz de reduzir as características higroscópicas dos alimentos;
11) Acidulante: a substância capaz de comunicar ou intensificar o gosto acídulo dos alimentos.

A adição de substâncias reveladoras; indicadoras, suplementares, medicamentosas e profiláticas aos alimentos terão seu uso e teor regidos por legislação específica.

Os alimentos que contiverem aditivos deverão trazer na rotulagem a indicação dos aditivos utilizados, explicitamente ou em código, a juízo da autoridade competente, devendo, porém, em ambos os casos, ser mencionada, por extenso, a respectiva classe.

CODIGO DOS ADITIVOS

Corante	C
Aromatizante	F
Conservante	P
Antioxidante	A
Estabilizante	ET
Espumífero e antiespumífero	AT
Espessante	EP
Edulcorante	D
Umectante	U
Antiumectante	AU
Acidulante	H

Determinadas substâncias usadas tradicionalmente como o sal, açúcar, vinagre, condimentos, fumaça, etc, não são consideradas aditivos e por isso não precisam ser declaradas no rótulo. Nos EUA fazem parte da chamada lista GRAS ("generally recognized assafe").

3. BIBLIOGRAFIA

- Gava, Altamir
  Tecnologia de Alimentos

- Portarias do Ministério da Agricultura
  Sobre padrões de identidade e qualidade para
  Sucos de frutas.

O PROCESSO ENSINO-APRENDIZAGEM NA DISCIPLINA HISTÓRIA E LEGISLAÇÃO DA QUÍMICA.

ZENICE CHAVES PINTO, SYLVIA CRISTINA LACERDA DA COSTA PEREIRA, (Departamento de Engenharia Química da UFPE).

INTRODUÇÃO

A avaliação da aprendizagem é um dos pontos mais críticos do ensino incluindo tanto a forma como é conduzida como o uso que se faz de seus resultados.

Em termos objetivos cada modelo de ensino apresenta a sua diretriz própria, em consonância com os pressupostos básicos e ideológicos que lhe servem de suporte. Para enfatizar a metodologia de aprendizagem no que diz respeito à estratégias e técnicas de aprendizagem grupal e individual, foram selecionados materiais plurisensitivos e elaborados durante o plano de ensino da disciplina História e Legislação da Química que compõe o currículo do curso de Engenharia Química da UFPE.

OBJETIVO

Adequar um modelo de ensino com diretriz própria, enfatizando uma metodologia de aprendizagem no que diz respeito às técnicas e estratégias utilizadas na disciplina.

PLANO DE ENSINO

O cronograma de ensino da disciplina História e Legislação da Química foi elaborado com a finalidade de permitir aos alunos atividades que oferecessem alternativas competentes na atualização dos conhecimentos através da estratégia de avaliação.

Os materiais foram selecionados com a finalidade de permitir que os alunos conseguissem atingir os objetivos propostos através de te-

mas atraentes tais como: Revolução Industrial, Vultos Famosos, Prêmio Nobel, Código de Ética, Legislação de Alimentos, etc.

ESTRATÉGIAS UTILIZADAS

As estratégias utilizadas na disciplina História e Legislação da Química foram: Exposição oral com utilização de recursos áudio-visual, leitura dirigida, trabalhos de laboratório, visitas às indus trias e grupos de estudo. A organização dos grupos foi elaborada de tal forma que os debates e seminários estimularam o interesse do aluno para o desempenho da profissão legando conceitos necessários a formação tecnológica na análise crítica dos sistemas de produção e ainda incentivando a criatividade do aluno na elaboração de monogra fias tomando a participação de alunos e professores bem atuante. Den tre as monografias apresentadas podemos citar - Código de Ética dos Profissionais da Química, - Legislação de Alimentos, - Casal Curie, - Pasteur, - Prêmio Nobel.

O SISTEMA DE AVALIAÇÃO

O sistema de avaliação utilizado no processo ensino aprendizagem da disciplina História e Legislação da Química foi o de experiência integrada, sempre partindo de uma base fenomenológica capacitando ao aluno a utilizar a ciência para melhoria de seu nível de vida apren dendo a lidar com um mundo cada vez mais tecnológico. Os testes reali zados foram de competência reais onde os alunos foram estimulados a lidar e ter responsabilidade de decidir sobre assuntos sociais relacionados com a ciência aprendendo a conhecer as leis que regulamentam a profissão e também as normas que regem as patentes, informando sobre a necessidade de descrever a natureza das invenções em termos químicos e legais.

CONCLUSÕES

O sistema de avaliação utilizado no processo ensino-aprendizagem da disciplina História e Legislação da Química atingiu os objetivos propostos onde se obteve experiência integrada, testes de competência reais e altos quocientes de rendimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Beard, Ruth. Teaching and Learning in Higher Education
Middlesex, Penguin Books, 1972, 2ª edição.

Dias Bordenave, Juan, e Adair Martins Pereira. Estratégias de Ensino aprendizagem. Petropólis, Editora Vozes,1978.2ª edição.

Marques, Juracy C. Paradigma para análise do Ensino. Porto Alegre, Editora globo, 1976

Rogers, Carl R. Liberdade para Aprender.
Belo Horizonte, Interlivros, 1972. 2ª edição

Teixeira, Anisio. Educação no Brasil
São Paulo, Companhia Editora Nacional.

POTENCIALIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE *ASPERGILLUS FLAVUS* E *ASPERGILLUS PARASITICUS* E INIBIÇÃO PARCIAL DA SÍNTESE DE *AFLATOXINA* (AT) POR AÇÃO DE NITRATO E NITRITO DE SODIO.

Sonia Souza Melo Cavalcanti de Albuquerque
Departamento de Engenharia Química - CT/UFPE

Maria Auxiliadora de Queiroz Cavalcanti
Departamento de Micologia - CCB/UFPE

Luis Antonio Borges Aguiar
Departamento de Antibióticos - CCB/UFPE

Av.Profº.Artur de Sá,S/Nº, Cidade Universitaria
Recife (PE) Brasil CEP 50.740.

RESUMO

O nitrato e nitrito de sódio foram testados nas concentrações de 0,05% ; 0,20% ; 0,5% e 1,0%, escolhidas em função da legislação Brasileira. Em meio sólido, (CAM) observou-se o aumento no diâmetro das colônias dos fungos, entretanto a produção de *aflatoxina* diminuiu com o aumento da concentração dos sais. Em meio líquido (YES), observou-se apenas redução na produção de *aflatoxina*.

ABSTRACT

Sodium nitrate and nitrite were tested in concentration of 0,05%, 0,20% , 0,5% and 1,0%, according to the Brazilian legislation. In solid medium, the increase 2in fungus groswth was observed. Meanwhile the *aflatoxine* production decreased with the increase in salt concentration. In liquid medium, the reduction of *aflatoxine* production was observed.

INTRODUÇÃO

Os nitratos e nitritos há muito tempo são utilizados na preservação de determinados alimentos de procedência animal (5).

Os processos de deterioração, apesar dos diferentes meios de preservação e conservação existentes, ainda são um desafio para os que produzem e industrializam alimentos. Os aditivos conservadores, como é o caso dos nitritos e nitratos, são substâncias que retardam os processos

de deterioração de produtos alimentícios, protegendo-os contra a ação de microrganismos proporcionando uma maior vita útil para o alimento(4)

A finalidade deste trabalho, foi verificar à ação destes sais sobre o desenvolvimento e produção de *aflatoxina* por fungos do grupo *Aspergillus flavus*.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de fungos do grupo *Apergillus flavus* produtoras de *aflatoxinas* B_1 , B_2 , G_1 e G_2. *A. flavus* NRRL 3251 e NRRL 5520; *Aspergillus parasiticus* NRRL 2999 e UNBF (A12) (3). As amostras com a sigla NRRL foram fornecidas pela USDA "Northern Regional Research Laboratory",Peória, Illinois,USA e a com sigla UNBF pertence a coleção do laboratório de Fitopatologia da Universidade de Brasília.

Os fungos utilizados como inóculos, nos experimentos, foram conservados em tubos com 10 ml do meio Czapeck-agar (8),sendo transferidos para novos tubos a cada 6 meses.

O inóculo foi preparado transferindo-se esporos das amostras mencionadas para placas de Petri contendo MDA (Meio Diferencial para *Aspergillus*) (1), logo após incubadas por 72 horas a 28°C. Discos de ágar com 3mm de diâmetro, contendo o micélio, foram transferidos para o centro de placas com MCA (Meio de Coco-ágar) (6) e a parte micelial foi colocada em contato direto com o meio de cultura. Os testes com os aditivos foram realizados neste meio, sendo os mesmos diluídos em água destilada esterilizado (50 ml) e adicionados ao MCA após esterilização.As placas foram inoculadas e incubadas por 5 dias a 28°C, em três repetições por tratamento. O volume de água foi suficiente para completar 200 ml de meio de cultura, obtendo-se assim, o volume final requerido (200 ml). O crescimento dos fungos no quinto dia, foi avaliado pela medida de diâmetro das colônias. O grau de esporulação e a pigmentação das colônias foram observados macroscopicamente sob a luz natural. A intensidade da fluorescência e o cor, sob ondas longas de luz ultravioleta.Para indicar o grau de esporulação, foram utilizados algarismos que variaram de 0 - 4, avaliada subjetivamente, comparando-se com a testemunha.

Os aditivos foram testados nas seguintes concentrações: 0,05% ; 0,20% ; 0,5% e 1,0%.

O MCA com o fungo desenvolvido, foi triturado com 20ml de cloro-

fórmio, sendo em seguida centrifugado a 3.000 r.p.m/15 minutos e a fase do solvente recolhida com auxílio de seringas. O extrato foi concentrado por evaporação do solvente através do fluxo constante de ar. Em seguida retomado com um volume conhecido de clorofórmio (2ml), realizando-se a cromatografia em camada delgada (CCD). As concentrações de *aflatoxinas* foram estimadas subjetivamente pela intensidade de fluorescência sob ondas longas de luz ultravioleta (9).

Foram realizados experimentos em meio líquido YES (Sacarose-Extrato de Levedura) (2) esterilizados por 15 minutos a 120°C e os sais foram adicionados nas mesmas concentrações utilizadas para os testes em meio sólido. O experimento foi realizado em Erlenmeyer de 125ml, contendo cada um deles, 50 ml de meio YES (pH 6,4) e inoculados com 1,0ml da suspensão de esporos dos fungos e incubados a 28°C (cultura estacionária) por 14 dias. Para cada experimento foram feitas três repetições por tratamento. Após 14 dias de incubação, os micélios foram filtrados em camada dupla de gaze para determinar o peso seco, sendo os líquidos filtrados reservados para extração das *aflatoxinas*. As massas micelias foram acondicionadas em bandejas de papel alumínio, previamente pesadas, e levadas à estufa a 100°C. Pesagens sucessivas foram feitas até que o peso fosse constante. Para extração da *aflatoxina* foram adicionados a 2ml dos líquidos resultantes das filtrações na determinação do peso seco do micélio, 2 volumes de clorofórmio e agitados vigorosamente por 30 vezes para extração das ATs. A fase clorofórmio, com as ATs, foi recolhida com o auxilio de pipetas Pasteur e feita a quantificação de *aflatoxina* por espectrofotometria (Beckman DB-G), usando-se o valor de 1 densidade ótica a 360mm igual a 15µg/ml.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nitrito (Tabela 1) e o nitrato de sódio (Tabela 2) potencializaram o desenvolvimento das quatro amostras. O nitrito, nas concentrações de 0,5% e 1,0% diminuiu a produção de AT nas quatro amostras testadas e o nitrito de sódio a 1,0% para o *A-parasiticus* NRRL 2999 e UNBF A 12, nas amostras de *A.flavus* NRRL 3251 e NRRL 552 a partir de 0,5% , resultados comprovados também em cromatografia de camada delgada. Em meio líquido a potencialização acentuada do crescimento observado para o nitrato de sódio em MCA não se repetiu em meio líquido (YES), entretanto observou-se redução na produção AT nas concentrações mais eleva-

TABELA 1 Efeito do nitrito de sódio no desenvolvimento e produção de aflatoxina por Asper - gillus parasiticus (UNBF A 12 e NRRL 2999) e Aspergillus flavus (NRRL 5520 e NRRL 3251), em MCA após 5 dias de incubação a 28ºC (a).

AMOSTRA	Concentração do aditivo (%)	Diâmetro da colônia(mm)	Pigmentação do micelio	Grau de esporulação(b)	Cor dos Esporos	Produção de AT Intensidade (c)	Cor
A. parasiticus UNBF A 12	0	55	alaranjado	2	verde amarelo	4	azul violeta
	0,05	57	alaranjado	3	verde amarelo	4	azul violeta
	0,20	59	alaranjado	3	verde amarelo	3	azul violeta
	0,5	60	alaranjado	3	verde amarelo	2	azul violeta
	1,0	55	alaranjado	2	verde aarelo	1	azul violeta
A. parasiticus NRRL 2999	0	53	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,05	58	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,20	60	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,5	63	alaranjado	4	verde	3	azul violeta
	1,0	60	alaranjado	4	verde	0	-
A. flavus NRRL 5520	0	50	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,05	56	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,20	62	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,5	61	alaranjado	3	verde	0	-
	1,0	60	alaranjado	2	verde	0	-
A. flavus NRRL 3251	0	53	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	0,05	57	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	0,20	64	alaranjado	3	marrom	2	azul violeta
	0,5	66	alaranjado	3	marrom	0	-
	1,0	60	alaranjado	2	marrom	0	-

(a) Média de três repetições

(b) Grau de esporulação: de 2 (moderada) a 4 (muito forte)

(c) Intensidade de fluorescência: de 0 (sem fluorescência) a 4(muito intensa).

TABELA 2 Efeito do nitrato de sódio no desenvolvimento e produção de aflatoxina por Aspergillus parasiticus (UNBF A 12 e NRRL 2999) e Aspergillus flavus (NRRL 5520 e NRRL 3251), em MCA após 5 dias de incubação a 28ºC (a).

AMOSTRA	Concentração do aditivo (%)	Diâmetro da colonia(mm)	Pigmentação do micelio	Grau de esporulação(b)	Cor dos Esporos	Produção de AT Intensidade (c)	Cor
							azul violeta
	0	54	alaranjado	3	verde amarelo	4	azul violeta
	0,05	59	alaranjado	3	verde amarelo	4	azul violeta
A. parasiticus	0,20	61	alaranjado	3	verde amarelo	4	azul violeta
UNBF A 12	0,5	65	alaranjado	3	verde amarelo	4	azul violeta
	1,0	69	alaranjado	4	verde amarelo	3	azul violeta
	0	54	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,05	56	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
A. parasiticus	0,20	60	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
NRRL 2999	0,5	64	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	1,0	71	alaranjado	4	verde	2	azul violeta
	0,	50	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
	0,05	53	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
A. flavus	0,20	57	alaranjado	3	verde	3	azul violeta
NRRL 5520	0,5	61	alaranjado	3	verde	2	azul violeta
	1,0	70	alaranjado	3	verde	2	azul violeta
	0	55	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	0,05	55	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
A. flavus	0,20	59	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
NRRL 3251	0,5	64	alaranjado	3	marrom	3	azul violeta
	1,0	72	alaranjado	2	marrom	2	azul violeta

(a) Média de três repetições

(b) Grau de esporulação: de 2 (moderada) a 4 (muito forte)

(c) Intensidade de fluorescência: de 2 (moderada) e 4 (muito intensa).

TABELA 8 Efeito do nitrato de sódio sobre o desenvolvimento e produção de aflatoxina (AT) por Aspergillus flavus (NRRL 5520 e NRRL 3251) e Aspergillus parasiticus (UNBF A 12 e NRRL 2999) em meio YES, após 14 dias de incubação, em cultura estacionária, a 28º C(a).

AMOSTRA	Nitrato de Sódio (%)	Peso seco do Micélio(mg/frasco)	Aflatoxina (µg/frasco)	Produção específica de AT (µg aflatoxina/ug micélio)
	0	433,3	140,0	0,321
Aspergillus flavus	0,10	413,3	96,2	0,230
NRRL 5520	0,25	390,0	67,5	0,181
	0,5	376,0	60,0	0,153
	0	336,6	162,5	0,482
Aspergillus flavus	0,10	346,6	115,0	0,333
NRRL 3251	0,25	386,6	105,0	0,270
	0,5	403,3	82,5	0,205
	0	343,3	122,5	0,359
Aspergillus parasiticus	0,10	363,3	130,0	0,355
UNBF A 12	0,25	340,0	95,0	0,289
	0,5	360,0	47,5	0,130
	0	406,6	740,0	1,821
Aspergillus parasiticus	0,10	350,0	325,0	0,920
NRRL 2999	0,25	343,3	142,6	0,418
	0,5	316,6	95,0	0,912

(a) Média de três repetições.

das do sal (Tabela 3).

Apesar de potencializar o crescimento dos fungos, estes dois aditivos inibiram parcialmente a síntese de AT, principalmente das AT B_1 e B_2 para as quatro amostras, As AT G_1 e G_2 também foram parcialmente inibidas, embora menos acentuadamente que os primeiros.

Nos experimentos realizados por MEIER e MARTH (7) utilizando sais (NaCl, $NaNO_2$ e $NaNO_2$), foi constatado que esses sais combinados diminuem a produção de AT, principalmente B_1. A potencialização do crescimento das amostras testadas na presença do nitrato e nitrito, pode ser decorrente de suplementação do MCA com fontes de nitrogênio indispensáveis ao crescimento dos microrganismos. Entretanto, embora esses sais exerçam atividade inibitória na produção de AT, o seu mecanismo de atuação é desconhecido.

REFERÊNCIAS

1. Bothast,R.J & Fenel,D.G. (1969). A medium for rapid identification and enumeration of *Aspergillus flavus* and related organisms. Mycologia. 50 - 5, New York.
2. Davis, N.D. et alu. (1966) Production of *Aflatoxins* B_1 and G_1 by *Aspergillus flavus* in o Semi-synthetic medium. Applied Microbiology , 14(3) : 378 - 80, Baltimore.
3. Detroy, R.W. et alu. (1971). *Aflatoxins* and related componds. In : Ciegler, A. ed. Microbiol Toxins Academic Press, New York, p.3-178
4. Evangelista, José (1987). Aditivos em Alimentos. In: Tecnológica de Alimentos. São Paulo, Atheneu, p. 464 - 465.
5. Gava, A.G. (1978). Conservação de Alimentos. In: Tecnologia de Alimentos. São Paulo, Nobel, p. 253 - 63.
6. Lin, M.T. & Dianese, J.C. (1976). A coconut-ágar medium or rapid detection of *aflatoxin* production by *Aspergillus* ssp. Phytopathology St. Paul, 66(12) : 1466 - 9.
7. Meier, K.R. & Morth, E.H. (1977). Production of *aflatoxin* by *Aspergillus parasiticus* NRRL 2999 during growth in the presence of curing solts. Mycopathologia, Denhaag, 61 (2): 77 - 84
8. Raper, K.B. & Fenell, D.I. (1966) Cultivation In: ____ The genus *Aspergillus*. Molabe, Podsert. E, Publishing. cap. 4 p. 35 - 55.
9. Schnoeder, Harry W. (1966) Effect of can steep. Liqua on Myceliae grouth and *aflatoxin* production in *Aspergillus parasiticus*. Applied Microbiology, Baltimore, 14 (3) : 381.

PRODUÇÃO DE CARBOXILATO DE ZIRCÔNIO PARA FINS CERÂMICOS

Áureo Octavio Del-Vecchio Machado, M.Sc.,DEMi/UFPE
Luiz Alberto Teixeira, M.Sc., Ph.D., DCMM/PUC-RJ

RESUMO

Foi estudada uma rota para produção de uma solução de carboxilato de Zr, que apresenta comportamento semelhante às soluções de alcóxidos metálicos na obtenção de precipitados para fins cerâmicos. O processo usado foi de extração por solventes, com recuperação de até 99,4% Zr, para concentrações inferiores a 0,1M Zr.

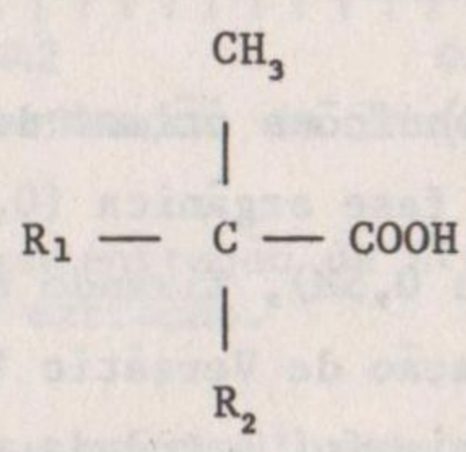
INTRODUÇÃO

O dióxido de zircônio (ZrO_2), conhecido como zircônia, apresenta-se como um material de grande potencial para uso em cerâmicas de alta tecnologia. Para a produção destes óxidos cerâmicos são necessários apurados controles da microestrutura e da composição química, que podem ser obtidos através de processos químicos e coloidais. As soluções organometálicas de alcóxidos destacam-se nestes processos, mas têm um alto custo de produção[1].

Uma rota alternativa para a produção de uma solução organometálica de zircônio, da qual é possível precipitar materiais para obtenção de pós com as características necessárias para uso em cerâmicas de alta tecnologia, é o assunto deste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo consistiu da preparação da fase aquosa, onde o oxicloreto de zircônio, $ZrOCl_2.8H_2O$, grau analítico, da marca Reagen, foi dissolvido em água deionizada acidificada com HCl. Na preparação da fase orgânica foi empregado um ácido monocarboxílico terciário, contendo 10 átomos de carbono, produzido pela Shell Chemical, de nome comercial Versatic 10, que possui a seguinte fórmula:



onde R_1 e R_2 são radicais com 3 e 4 átomos de carbono[2]. O Versátic 10 foi diluído em

isoparafina 17/21, diluente orgânico alifático, produzido pela UNIPAR QUÍMICA, para concentrações de 25% e 33,3% em volume. Estas soluções foram submetidas a agitação e aquecimento a 60°C. A seguir, adicionou-se óxido de magnésio (MgO), p.a., marca Riedel-de Haen. O tempo máximo para dissolução completa do MgO foi de 60 minutos. Logo após, as soluções foram filtradas e armazenadas.

A provável reação que ocorre na formação do carboxilato de magnésio é a seguinte:

$$2RCOOH + MgO = Mg(RCOO)_2 + H_2O$$

onde RCOOH, representa o ácido monocarboxílico.

Na etapa de extração por solvente as fases aquosa e orgânica foram contactadas por meio de vigorosa agitação, durante 2 minutos, na temperatura ambiente, e deixadas decantar por 10 minutos para separação das fases. Utilizou-se funis de separação de vidro (125 ml).

A possível reação que ocorre na formação do carboxilato de zircônio é a seguinte reação de troca[3],

$$4\ Mg(RCOO)_{2\,(org)} + Zr_4(OH)_8{}^{8+}{}_{(aq)} =$$

$$= Zr_4(OH)_8(RCOO)_{8\,(org)} + 4\ Mg^{2+}{}_{(aq)}$$

Com a extração, ocorre uma elevação do pH da fase aquosa para a faixa neutra.

A fase orgânica, carregada de Zr, foi lavada com HCl diluído para remoção de Mg residual. A reextração completa do magnésio ocorre em pH 5,3. Em seguida houve a decantação e separação das fases, sendo a fase orgânica filtrada.

Para analisar o teor de Zr contido na fase orgânica foi realizado um processo de reextração do orgânico com uma solução de HCl 5M, sendo a análise química executada nesta fase aquosa. Para isto foram contatadas as fases numa relação orgânico-aquoso de 1/1, por 2 minutos, sob vigorosa agitação, em funis de separação. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Poços de Caldas da CNEN, pelo processo de espectrometria de plasma/ICP.

PARTE EXPERIMENTAL

Para verificar as condições ótimas de operação do processo, variou-se a concentração de magnésio, na fase orgânica (0,25M a 0,6M), e a concentração de zircônio na fase aquosa (0,05M a 0,5M), fixando a temperatura (25°C), a relação orgânico/aquoso (1/1) e a concentração de Versátic 10 no orgânico (33,3% vol.).

A extração de zircônio foi estudada através de um planejamento fatorial estatístico, a 2 níveis, fixando-se a relação orgânico/aquoso (1/1), o tempo

de agitação (2 minutos) e a temperatura (25ºC), e variando-se os seguintes parâmetros e níveis:

(A) Concentração de Mg no orgânico (0,25M e 0,35M)

(B) Concentração de Verático (25% v/v e 33,3% v/v)

(C) Concentração de Zr no aquoso (0,05M e 0,1M)

RESULTADOS

No mapeamento das condições de operação do processo (figura 1) verificou-se que independente da concentração de Mg, em concentrações superiores a 0,1M Zr, da fase aquosa, ocorreu uma gelificação densa de toda a mistura orgânico/aquoso , o que tornou inviável a operação de extração. Isto não está de acordo com o trabalho de Doyle e Ye [3] que não apresentaram problemas com extrações de soluções aquosas de 0,5M Zr, onde foi usado outro tipo de ácido carboxílico - Neodecanoic acid (Exxon Chemicals) e outro diluente. Embora os processos sejam quimicamente similares, os limites de gelificação são diferentes devido a diferenças nas características de transferência de massa. Mas, as concentrações usadas para processamento com alcóxidos metálicos estão na faixa de 0,1M Zr[4,5] .

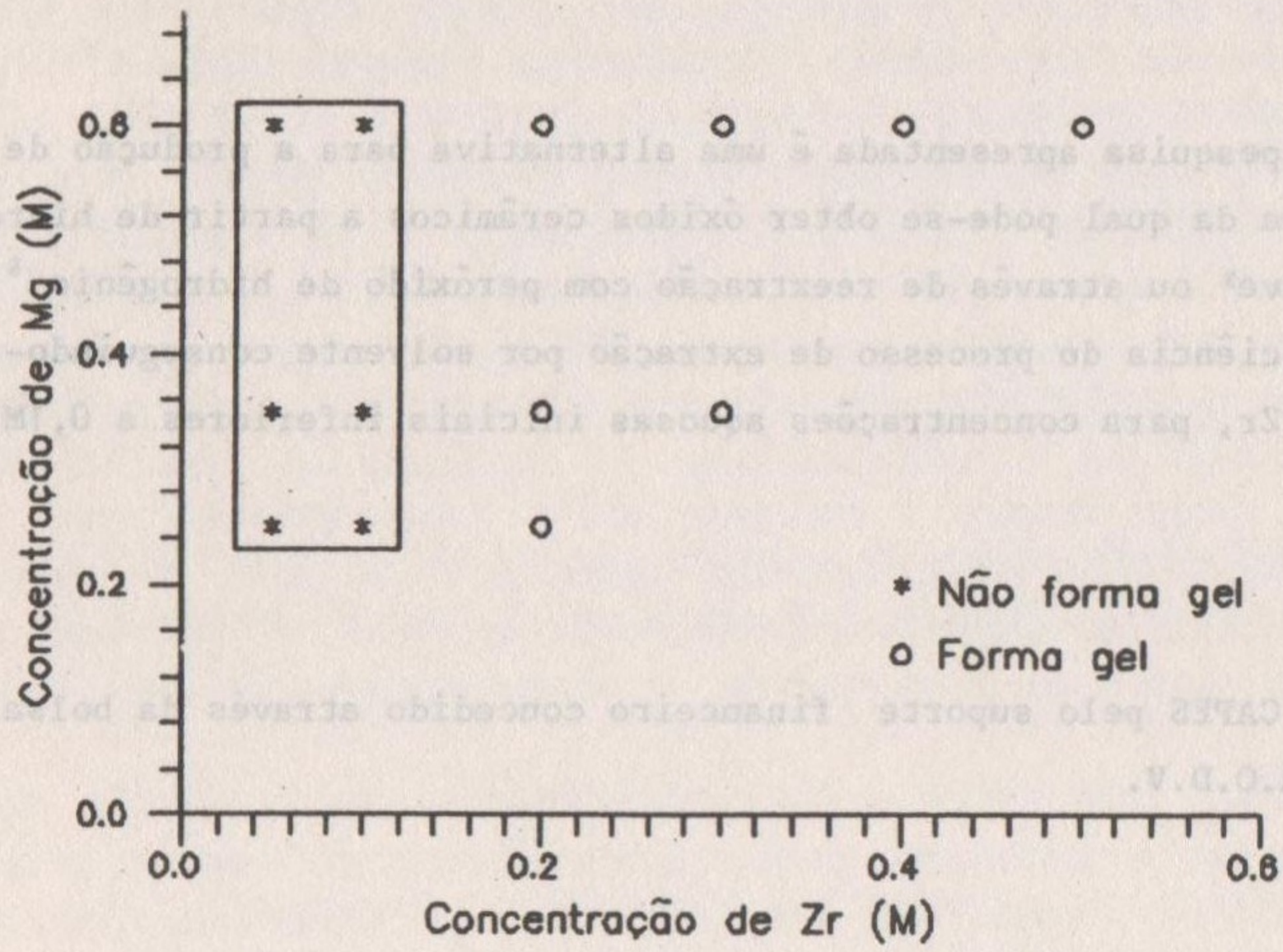


Figura 1- Efeito da concentração de Zircônio na operação do processo de extração.

Observando-se os resultados obtidos nos testes e os efeitos calculados pela análise de Yates (Tabela 1), verifica-se que as variações são pequenas, e

que nenhuma das variáveis estudadas é significativa.

TABELA 1 - Resultados dos testes de extração de Zr.

Experiência	% Extração	Efeito	Efeito Estimado	t_{cal}
E-1	98,8	-	-	-
E-2	99,0	A	- 0,43	0,42
E-3	99,4	B	- 0,48	0,47
E-4	98,8	AB	- 1,53	1,50
E-5	96,9	C	- 1,68	1,65
E-6	98,9	AC	- 0,23	0,23
E-7	98,4	BC	- 0,68	0,67
E-8	95,1	ABC	- 1,13	1,11

$t_{4,95\%} = 2,78$

Nas análises químicas dos rafinados, as concentrações de zircônio ficaram abaixo do limite de detecção (0,14 mg/l Zr) do método empregado, e a varia - ção na % de extração foi devido a ocorrência de precipitados, inferiores a 5%. DOYLE E YF^3 apresentaram perdas por precipitação da ordem de 20% quando trabalharam com concentrações de 0,5M Zr.

CONCLUSÕES

A pesquisa apresentada é uma alternativa para a produção de uma solução organometálica da qual pode-se obter óxidos cerâmicos a partir de hidrolise da solução em autoclave[3] ou através de reextração com peróxido de hidrogênio [6,7]. Foi comprovada a alta eficiência do processo de extração por solvente conseguindo-se até 99,4% de extração de Zr, para concentrações aquosas iniciais inferiores a 0,1M Zr , com pH próximo a 1.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo suporte financeiro concedido através da bolsa de mestrado a Machado, A.O.D.V.

REFERÊNCIAS

1. SEGAL, D.L. - Sol-Gel Processing: Routes to Oxide Ceramics Using Colloidal Dispersions of Hydrous Oxides and Alkoxide Intermediates, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 63, n. 1-2, p. 183-191, 1984.

2. TEIXEIRA, L.A.C. - Kinetics of Precipitation of Ferric Oxide from a Carboxylic

Acid Extractant, Tese de Ph.D., Imperial College, agosto 1982.

3. DOYLE, F.M. & YE W. - ZrO_2 Powders from Zirconium (IV) Carboxilates, Journal of Metals, v. 39, n. 7, p. 34-37, 1987.

4. OGIHARA, T., MIIZUTANI, N., & KATO, M. - Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders, Ceramic International, v. 13, p. 35-40, 1987.

5. FLEGLEY, Jr., B. & BARRINGER, E. A. - Synthesis, Characterization, and Processing of Monosized Ceramic Powders, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, p. 187-197,1984.

6. MACHADO, A.O.D.V. - Produção de Pós de Zircônia por Extração Carboxílica e Reextração com Peróxido de Hidrogênio, Dissertação de Mestrado, PUC-RJ/DCMM, março 1990.

7. MACHADO, A.D.V. & TEIXEIRA, L.A. - Production of Zirconia Powders by Precipitation Stripping with Hydrogen Peroxides. In: EPD Congress 91 - Editado por Gaskell, D.R. - The Mineral, Metals & Materials Society, p. 253-262, 1991.

PRODUCAO DE CELULOSE A PARTIR DE BAGACO DE CANA DE AÇUCAR E TRONCO DE BANANEIRA.

S.P.D'Q.Barreto[1], E.H.M.Melo[1], J.L.Lima Filho[1] and A.C.Duarte Coelho[2]

1- Departamento de Bioquimica/LIKA, Centro de Ciencias Biológicas,UFPE
2- Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, UFPE.

INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose no Brasil geralmente utilizam madeira do tipo eucalipto e pinho para produzir pasta de celulose branqueada. Esta celulose tem sido usada para a produção de papel e derivados de celulose. Em geral indústrias que nao branqueiam a pasta celulósica produzem papel tipo "Kraft" e necessitam de seis toneladas de bagaco, para produzir uma tonelada de papel. O potencial do bagaço como materia prima descartada, considerando o estágio atual da tecnologia das destilarias, tem permitido a produção de aproximadamente 7,5 milhões de toneladas/dia em todo o Brasil (Koga, 1988). No caso do Estado de Pernambuco esta quantidade de bagaço descartado, como lixo, é de cerca de 0,6 milhões de toneladas/ano. A utilização de matérias primas regional, tais como, bagaço da cana-de-açucar , cisal, bambu, etc., como fontes alternativas para a produção de derivados de celulose, diminuiria consideravelmente o uso de madeira para este propósito e também diminuiria o desmatamento das florestas brasileiras.

Este trabalho descreve uma modificacão do método químico clássico de polpação e braqueamento para fornecer novos processos para o mundo com a realidade de reducão de poluição nos rios e preservando o meio ambiente.

MATERIAIS E METODOS

MATERIAIS

Bagaço da Cana-de-acucar (*Saccharum officinarum*) e tronco de bananeira foram obtidos no Engenho Fortaleza em Belem de Maria-PE. A celulose foi obtida da Sigma (St. Louis, USA), Urea (a 45% p/v, Nitrofertil Ltda), hidróxido de sódio (a 50% p/v, Merck) e peróxido de hidrogênio (a 2% v/v, Merck). Todos os outros reagentes eram de grau comercial.

PREPARACAO DA PASTA DE CELULOSE

O material lignocelulósico empregado neste trabalho para a producão de celulose teve sua umidade reduzida de 86% para aproximadamente 50% em estufa a 100°C, que após quatro horas teve seu teor de água determinado. Na etapa seguinte dois tipos de polpação química foram realizadas: 1- tratamento alcalino clássico (D'Almeida, 1988); 2- tratamento modificado. No tratamento modificado, 400g de uréia comercial foram adicionadas a 50 L de hidróxido de sódio 16% em um reator vertical de 140 L. A esta solução, 10 Kg de bagaço ou bananeira com humidade de aproximadamente 50% foram adicionados e cozinhados a 150°C sob uma pressão de 7 atm com agitação durante 2 horas

PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

O processo de branqueamento clássico (D'Almeida, 1988) foi modificado como segue-se:
PRIMEIRA ETAPA: Peróxido de hidrogênio (concentracao final 0,5%, 5,0 ml),foi adicionado a uma mistura de hidróxido de sódio 1N (100 ml), etanol 92°GL (20 ml) e pasta de celulose cozinhada (1 g). A mistura reagiu por 1 hora a 80°C, pH 10-11, sob agitação suave.

SEGUNDA ETAPA: Dióxido de cloro (0,5g) foi adicionada ao produto da etapa anterior (1 g) e a mistura reagiu a 60°C, pH 5-6, por 1 hora.

TERCEIRA ETAPA: Hipoclorito de sódio (100 ml) foi adicionado ao produto da segunda etapa, e a mistura reagiu a 60°C, pH 8-11, por 2 horas.

RESULTADOS E DISCUSSAO

A grande quantidade de poluicão causada pelos efluentes das industrias de papel e celulose, tem direcionado as pesquisas nesta área procurar um único caminho que reduzira a poluicão. Neste trabalho, duas modificacões para a producão de celulóse foram tentadas a fim de diminuir os materiais poluentes. A primeira modificação foi introduzida durante o processo de polpação no sentido de remover mais lignina que pode ser facilmente oxidada antes de seu depósito nos rios. Portanto, com menos lignina

circundando a celulose, a quantidade de reagentes clorinados poderão ser reduzidas durante o processo de branqueamento. A segunda modificação baseou-se na substituição do cloro, normalmente usado na primeira etapa do processo de branqueamento, pelo peróxido de hidrogênio. Isto permitiu a redução, em uma escala laboratorial, da quantidade de dióxido de cloro de 0,6 g/g de pasta de celulose para 0,5 g/g de pasta de celulose.

Tabela 1- Propriedades químicas da pasta de celulose obtida do bagaço da cana-de-acucar

Amostra	Lignina Klason (%)	Kappa N°	α-Celulose (%)	Pentosanas (%)
Nativa	27,8 ± 0,6	———	———	———
Metodo Classico	11,6 ± 0,6	31,8 ± 0,5	72,9 ± 0,4	10,0 ± 0,3
Metodo Modificado	8,9 ± 0,2	24,0 ± 0,6	78,0 ± 0,3	7,7 ± 0,1

A tabela 1 mostra que a polpação do bagaço pelo método químico clássico usado pelas indústrias em Pernambuco, removeu 58,3 ± 1,2% da lignina.Entretanto, quando a uréia foi adicionada no processo de polpação (cozimento) aproximadamente 68,0 ± 1,4% da lignina foi removida.

Tabela 1- Propriedades químicas da pasta de celulose obtida do tronco de bananeira.

Amostra	Lignina Klason (%)	Kappa N°	α-Celulose (%)	Pentosanas (%)
Nativa	18,4 ± 0,4	———	———	———
Método Clássico	6,4 ± 0,2	33,7 ± 0,3	75,2 ± 0,5	8,4 ± 0,2
Método Modificado	3,4 ± 0,1	23,5 ± 0,1	83,2 ± 0,4	4,8 ± 0,1

O mesmo comportamento foi observado quando troncos de bananeira foram tratados com ou sem uréia, como mostrado na Tabela 2. A remoção de lignina pelo processo em que a uréia não estava presente foi de 65.2 ± 1,25%, enquanto que um aumento na remoção de lignina para 80,4 ± 1,15% foi obtido na presença de uréia. Miyazaki *et al.* (1989), relatou um comportamento semélhante com o

uso de compostos contendo grupamentos aminicos. Neste trabalho,a quantidade mais elevada de α-celulose, tanto para bagaço quanto para bananeira, ocorreu quando a ureia estava presente no processo de polpação.

A estrutura das fibras na bananeira nativa com e sem tratamento com uréia, bem como fibras branqueadas foram analizadas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 1A, 1B, 1C).



Figura 1- Microscopia eletronica de varredura do tronco de bananeira (x 750): A- Native; B- tratado pelo método clássico; C- tratado pelo método modificado.

Uma comparacao entre as figuras 1A e 1B mostra que a lignina foi removida na aúsência de uréia durante o processo de polpacão. Porém, a presença de uréia no método modificado foi mais efetivo que o método clássico na remoção de lignina (Figura 1C comparada com Figuras 1A e 1B).

A Figura 2A mostra as fibras de celulose após o branqueamento, sendo muito semelhante as fibras da celulose comercial (Figura 2B), exceto em termos de tamanho das fibras. Os tamanhos das fibras da celulose comercial parecem ser menores que os das fibras de celulose da bananeira (Figura 2A).

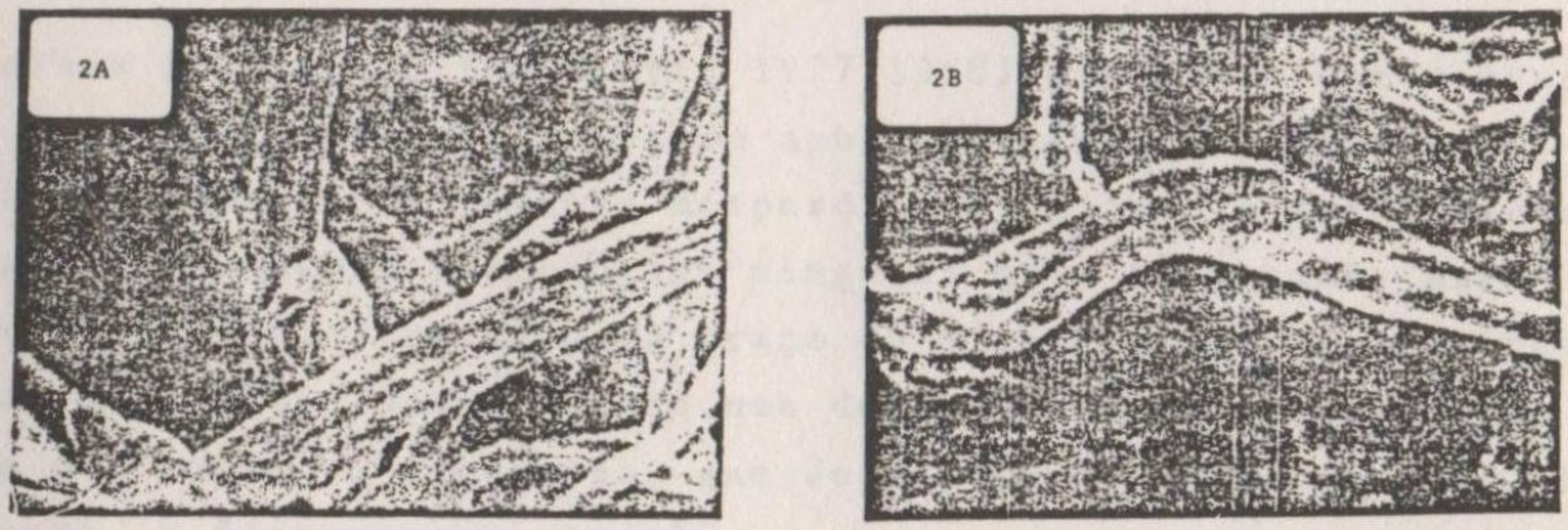


Figura 2- Microscopia eletrônica de varredura (x 750): A- celulose branqueada obtida da bananeira; B- Celulose branqueada comercial.

CONCLUSÕES

O método modificado, que possuia uréia no processo de polpação, apresentou maior eficiência na remoção de lignina do que o método clássico tanto no tratamento do bagáço da cana-de-açucar como no tratamento da bananeira.

A substituição do cloro por peróxido de hidrogênio na primeira etapa de branqueamento e a reducao na quantidade de dióxido de cloro na segunda etapa não diminuiu a alvura da celulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- D'Almeida, M.L.O.(1988). Celulose e Papel. (Paul Philipp, Ed.) Instituto de pesquisa Tecnológica de São Paulo, Sao Paulo, Brasil, 107-127.

2- Koga, M.E.T.(1988). Celulose e Papel. (Paul Philipp, Ed.) Instituto de Pesquisa Tecnologica de Sao Paulo, São Paulo, Brasil, 15-40.

3- Miyazaki, K., Iwanaga, Y. and Tsuchika, H. (1989). Wood Processing and Utilization. (G.O. Phillip, J.F. Kennedy and P.A. Willians Eds.). Ellis Horwood Ltd.,Chichester, U.K., pp 75-80.

Apoio Financeiro: CNPq, FACEPE, JIKA, UFPE e Perquímia S.A.

RECENTES AVANÇOS NA PRODUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO FERTILIZANTE

Arão Horowitz, Olimpia Carneiro e Graciliane Nobre da Cruz - Departamento de Engenharia Química da UFPE.

RESUMO

A demonstração de que é possível reduzir drásticamente o preço da produção do álcool pelo aproveitamento do dióxido de carbono desperdiçado na fermentação para a manufatura de sulfato de amônio fertilizante, pela reação do CO_2 com aqua amônia e gipsita (ou fosfogesso), levou a investigações no sentido de diminuir o tempo de reação. Os reatores convencionais levam de quatro a seis horas para efetuar a reação. Pelo emprego de um reator especial, fechado, com reciclo, foi possível reduzir o tempo de residência para cinco minutos sem diminuição no rendimento (em torno de 97%). O reator proposto foi adaptado de um moinho coloidal de percussão em que a moagem é feita pelo líquido ao passo que os batedores rotativos, cuja velocidade é de 1500 a 3000rpm, atuam sòmente como comunicadores energéticos. Como consequência, as partículas da solução se chocam entre si muito fortemente executando um enorme trabalho de trituração dos sólidos em suspensão, conduzindo a um contato muito íntimo entre os reagentes, o que aumenta extraordinariamente a eficiência do reator.

INTRODUÇÃO

Trabalhos anteriores (Horowitz, 1977,1988) mostraram que o preço da produção do etanol pode ser reduzido substancialmente mediante o aproveitamento do dióxido de carbono desperdiçado durante a fermentação. De fato, o aperfeiçoamento tecnológico singular mais importante para se conseguir uma drástica redução no preço do álcool, é o aproveitamento do dióxido de carbono desperdiçado nas dornas de fermentação, como se evidência nas equações seguintes, que descrevem quimicamente, de forma simplificada, a fermentação alcoolica:

Equação de Inversão:

$$\underset{\text{sacarose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{invertase}} \underset{\text{d-glicose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-frutose}}{C_6H_{12}O_6} \qquad \text{(I)}$$

Equação da Fermentação:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{zimase}} 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 31,2 \text{ kcal} \quad \text{(II)}$$

monossacarídeo — etanol

Síntese das equações de fermentação:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4C_2H_5OH + 4CO_2 \quad \text{(III)}$$

342 — 18 — 184 — 176

(Os números embaixo das fórmulas dos reagentes e dos produtos, correspondem ao peso das substâncias envolvidas na reação).

A equação III mostra que 342 toneladas de sacarose dão 184 toneladas de álcool e 176 toneladas de dióxido de carbono que são, normalmente, despejadas na atmosfera. Isto é, praticamente, se perde a metade da matéria prima utilizada - a sacarose - pois para cada tonelada de álcool produzido, se joga fora uma tonelada de CO_2.

No decorrer da safra 89/90 se calcula que foram produzidos 11.928.323.000 litros de álcool. Para estas aproximadamente 12 milhões de toneladas de álcool, quase 10 milhões de toneladas de dióxido de carbono foram desperdiçadas. O aproveitamento dessa tremenda quantidade de CO_2 é, evidentemente, de longe, o principal fator para reduzir drásticamente, se não à metade, o preço da produção de álcool.

Em 1990 foram consumidas no país 793.385 toneladas de sulfato de amônio, das quais 634.940 adquiridas no exterior, como se pode ver no Quadro I.

Quadro I. Sulfato de amônio. Produção, importação e exportação.

Ano	Produção	Importação	Exportação
1987	135.260	749.862	2.422
1988	168.762	634.049	1.342
1989	192.126	681.662	1.698
1990	158.445	634.940	509

FONTE: ABIQUIM, 1991.

Recuperação do CO_2 para Produção de Sulfato de Amônio(SA)

Os autores descreveram alguns processos para produção de fertilizantes nitrogenados aproveitando o dióxido de carbono da fermentação alcooli

ca. Um deles corresponde à produção do sulfato de amônio fertilizante.

Sendo o sulfato de amônio um fertilizante de uso tradicional no Brasil, a sua produção, utilizando o CO_2 desperdiçado pelas destilarias, torna-se extremamente atraente pela facilidade de comercialização. Pode-se prever um consumo muitas vezes maior se a redução no seu preço torná-lo mais accessível aos pequenos e médios agricultores.

Existe uma grande quantidade de trabalhos experimentais com o SA que demonstram a importância do seu emprego nos solos do Brasil, grande parte dos quais é carente de enxôfre, principalmente depois de popularizado o uso do MAP, DAP e Superfosfato Triplo. É um fato atualmente bastante conhecido que o sulfato de amônio, ao contrário da uréia, não apresenta perdas por volatilização nem lixiviação, o que o torna ideal para adubação em cobertura. Tem aínda a vantagem sobre a uréia de conter nitrogênio em forma amoníacal diretamente assimilável pelas plantas.

Matéria Prima

As matérias primas utilizadas no processo são: dióxido de carbono, água, fosfogesso (ou gipsita) e amônia.

O CO_2 é obtido fechando as dornas de fermentação e desflegmando o gás. Sòmente aí já se faz uma economia, porquanto se recupera cerca de 2% do álcool que é arrastado pelo dióxido de carbono. Como ele é usualmente desprezado, seu custo pode ser considerado como praticamente zero.

Do mesmo modo o fosfogesso, resíduo da fabricação do ácido fosfórico pelo processo úmido (ataque com ácido sulfúrico), aparece com custo muito baixo, essencialmente o frete, desde que já se constitue um problema no Sul do país o desembaraçar-se dele. O fosfogesso poderá ser produzido à razão de 3 milhões de toneladas anualmente, se se considera a capacidade instalada no Sul de 660.000 t/a de P_2O_5. A quantidade de fosfogesso estocada já é muito grande e constituíria a matéria prima escolhida para a fabricação do SA naquela região.

Já no Nordeste a escolha recairia na gipsita, abundante na região, aonde existem jazidas estimadas em 620 milhões de toneladas. Sòmente em Pernambuco, foram avaliadas reservas de 200 milhões de toneladas.

A única matéria prima de relativo custo é a amônia. No entanto, a produção de amônia no Brasil tem crescido significativamente nos últimos anos. No Quadro II se mostra a produção, importação e exportação de amônia no período 1987 a 1990.

Quadro II. Amônia. Produção, importação e exportação.

Ano	Produção	Importação	Exportação
1987	1.167.007	35.346	149
1988	1.148.440	18.989	112
1989	1.201.006	36.511	92
1990	1.152.563	19.771	157

FONTE: ABIQUIM, 1991.

Produção de Sulfato de Amônio a partir do CO_2

As seguintes reações descrevem sucintamente as etapas envolvidas no processo:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH + 8.320 \text{ kcal}$$

$$2NH_4OH + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + 22.080 \text{ kcal}$$

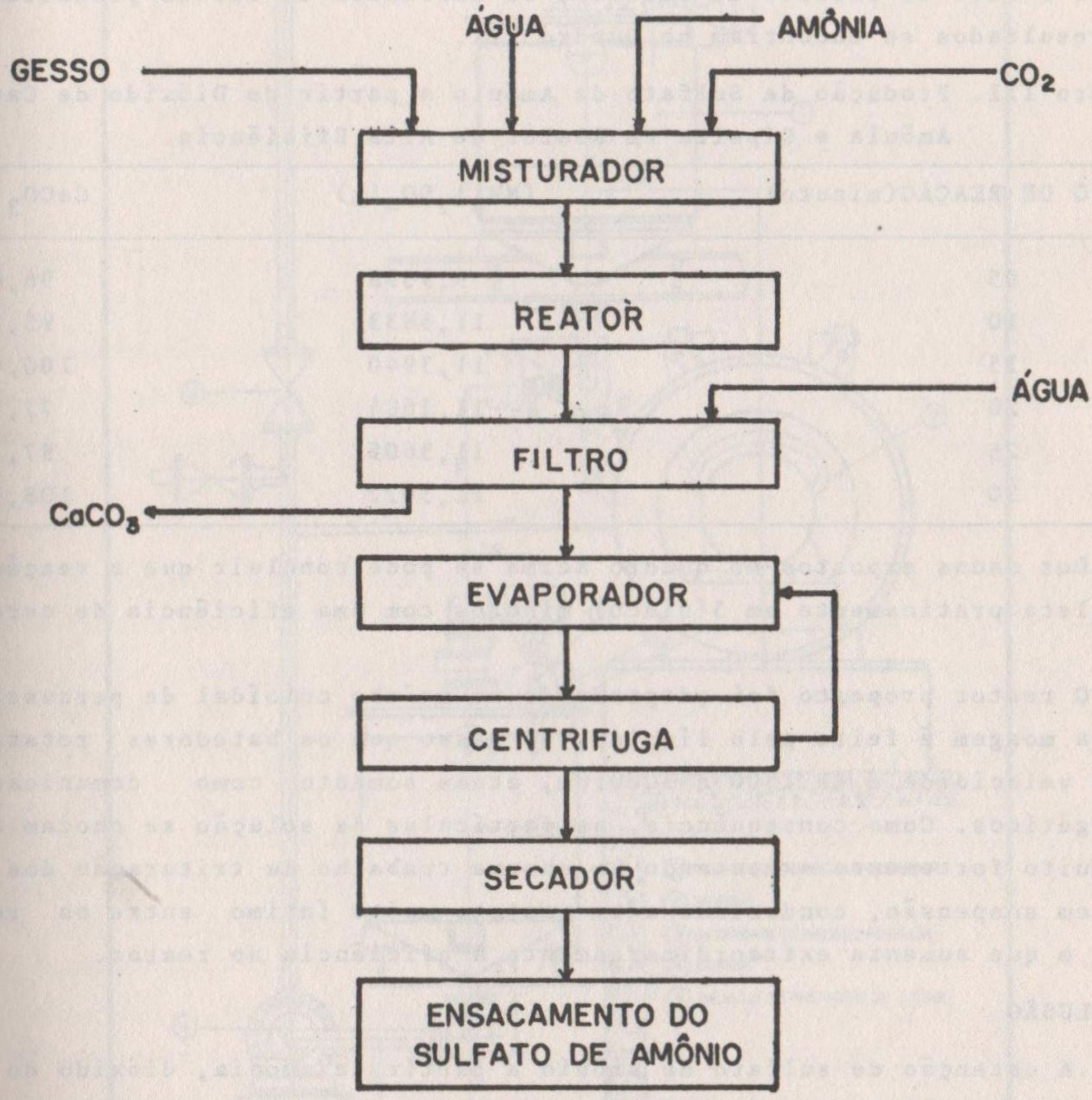
$$CaSO_4.H_2O + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O + 3.900 \text{ kcal}$$

São elas: i) obtenção da solução de hidróxido de amônio, ii) produção do carbonato de amônio pela reação do CO_2 com hidróxido de amônio, iii) reação do carbonato de amônio em solução, com o fosfogesso (ou gipsita), para dar sulfato de amônio e carbonato de cálcio, iv) filtração para separar o carbonato de cálcio precipitado, v) evaporação e cristalização do SA, vi) centrifugação, vii) secagem, viii) ensacamento e ix) armazenagem.

Na Figura I se dá o diagrama de bloco simplificado para o processo. Resulta também da reação, um subproduto de fácil comercialização, largamente utilizado como corretivo de solos - o carbonato de cálcio. Esta composto se encontra subdividido finamente, estando porisso, na forma ideal para aplicá-lo ao solo depois de seco e ensacado, ou para ser utilizado na indústria siderúrgica e na da celulose e papel.

Pesquisas realizadas por dois autores (Horowitz et alii, 1986) mostraram que com um reator rápido constituído de moinho coloídal adaptado para este fim conseguiu-se diminuir grandemente o tempo de reação; de cerca de 4-6 horas dos processos convencionais (Moldovan et alii, 1989) para 45 minutos com rendimento de 75%. No presente trabalho se introduziu duas modificações no reator. A primeira consistiu na forma retangular precisa dos batedores do rotor do reator e a segunda no fechamento completo dos misturadores de forma a trabalhar em ciclo fechado. Um de

FIGURA I – **FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO PARA PRODUÇÃO DO SULFATO DE AMÔNIO**



senho esquemático do reator se encontra na Figura II.

O reator foi operado durante 30 minutos com a suspensão composta de:

Gipsita	10 kg
Bicarbonato de amônio	8 kg
Amônia	2 kg
Água	50 kg

As amostras foram retiradas a cada 5(cinco) minutos e nelas se determinou o teor de sulfato de amônio e de carbonato de cálcio produzidos. Os resultados se encontram no Quadro III.

Quadro III. Produção de Sulfato de Amônio a partir do Dióxido de Carbono, Amônia e Gipsita em Reator de Alta Eficiência.

TEMPO DE REAÇÃO(minuto)	$(NH_4)_2SO_4$(g)	$CaCO_3$ (%)
05	9,9598	96,91
10	11,5833	95,19
15	11,3940	100,46
20	11,2684	77,16
25	11,3605	97,79
30	11,5022	108,13

Dos dados expostos no quadro acima se pode concluir que a reação se completa praticamente em 5(cinco) minutos com uma eficiência de cerca de 97%.

O reator proposto foi adaptado de um moínho coloídal de percussão em que a moagem é feita pelo líquido, ao passo que os batedores rotativos, cuja velocidade é de 1500 a 3000rpm, atuam sòmente como comunicadores energéticos. Como consequência, as partículas da solução se chocam entre si muito fortemente executando um enorme trabalho de trituração dos sólidos em suspensão, conduzindo a um contato muito íntimo entre os reagentes, o que aumenta extraordinariamente a eficiência do reator.

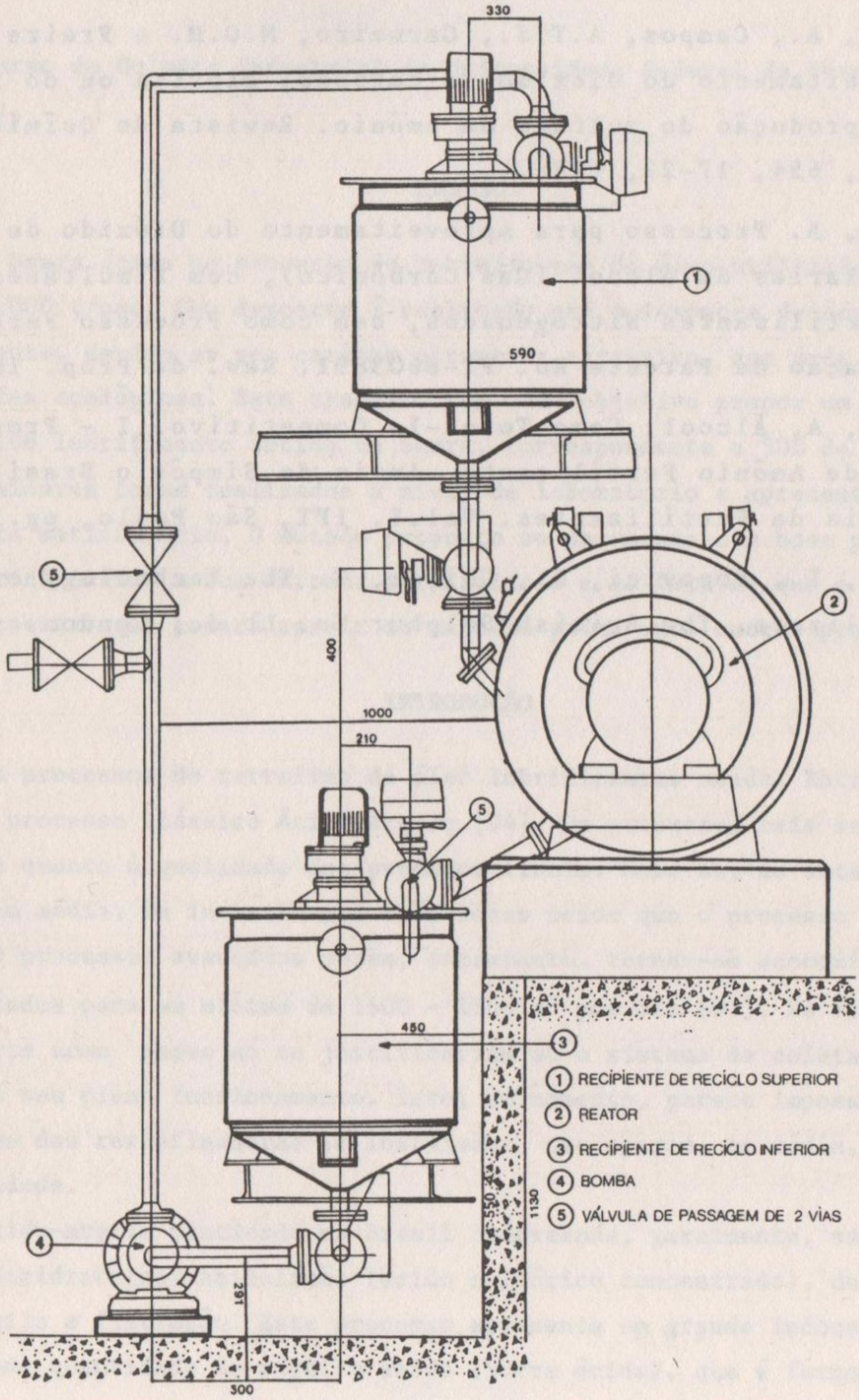
CONCLUSÃO

.A obtenção de sulfato de amônio a partir da amônia, dióxido de carbono resultante da fermentação alcoolica e de fosfogesso ou gipsita é perfeitamente factível e contribuirá para a redução substancial do preço da produção do etanol derivado da fermentação.

.Pela utilização de um reator rápido adaptado de um moínho coloídal, atuando em circuito fechado e com batedores rigorosamente retangulares

FIGURA II

REATOR DE ALTA EFICIÊNCIA



foi possível reduzir o tempo de reação de 4 a 6 horas dos processos convencionais para cinco minutos com rendimento em torno de 97%.

BIBLIOGRAFIA

ABIQUIM. Anuário da Indústria Química Brasileira. Pg. 105, 1991.

Horowitz, A., Campos, A.T.S., Carneiro, M.O.M. e Freire, E.M.P.L. Aproveitamento do dióxido de carbono, gipsita ou do fosfogesso para produção do sulfato de amônio. Revista de Química Industrial, 654, 17-22, 1986.

Horowitz, A. Processo para Aproveitamento do Dióxido de Carbono das Destilarias de Álcool (Gás Carbônico), com Simultânea Obtenção de Fertilizantes Nitrogenados, bem como Processo Fertilizante. Solicitação de Patente No. PI-8603891. Rev. de Prop. Ind., 847.1987

Horowitz, A. Álcool: Como Torná-lo Competitivo. I - Produção do Sulfato de Amônio Fertilizante. Anais do Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Fertilizantes. Vol.I. IPT, São Paulo, pg.155-64,1988.

Moldovan, I., Popovici, N., Chiver, G. The Technology of Mineral Fertilizers. The British Sulphur Co. Lt d., London. pg.542-47. 1969.

RECUPERAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE DA BORRA ÀCIDA PROVENIENTE DA RERREFINAÇÃO DE ÓLEO USADO

Marta Maria Bezerra Duarte **, Valdemir Alexandre dos Santos* e Franklin Gomes Pinto*.

*Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Aluna do curso de Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco (Bolsista da FACEPE).

RESUMO

A geração de borra ácida no processo de rerrefinação de óleo utilizado no Brasil é estimada em 15.000 t/ano. Seu descarte é realizado sob a inspeção de órgãos de proteção ao meio ambiente, devido ao seu caráter altamente agressivo, que pode causar verdadeiras catástrofes ecológicas. Este trabalho tem como objetivo propor um método de recuperação do óleo lubrificante retido na borra, correspondente a 50% de seu peso. Os testes preliminares foram realizados a nível de laboratório e apresentaram um rendimento bastante satisfatório. O método proposto se apresenta com boas perspectivas a nível industrial devido a sua extrema simplicidade e ao fato de que é liberado um resíduo sólido neutro que poderá servir de matéria-prima para outros processos.

INTRODUÇÃO

Vários são os processos de rerrefino de óleo lubrificantes usado. Entre esses, o Brasil adotou o processo clássico Ácido-Argila [04]. Os processos mais avançados apresentam vantagens quanto à qualidade dos produtos finais. Sabe-se, no entanto, que os mesmos exigem, em média, um investimento três vezes maior que o processo clássico Ácido-Argila. Esses processos avançados podem, entretanto, tornar-se economicamente viáveis quando projetados para um mínimo de 1500 - 1800 m^3 por mês [03]. No Brasil, projetos de grande porte como esses só se justificariam se o sistema de coleta de matéria-prima garantisse seu pleno funcionamento. Isto, no momento, parece impossível, haja visto os exemplos das rerrefinadoras já instaladas, que operam, em média, apenas a 50% de sua capacidade.

O processo ácido-argila praticado no Brasil compreende, geralmente, as operações de decantação, desidratação, acidulação (ácido sulfúrico concentrado), decantação, tratamento com argila e filtração. Este processo apresenta um grande inconveniente - a formação de grande quantidade de rejeito ácido (borra ácida), que é formado pelos resíduos de carbono provenientes de queima das moléculas instáveis do óleo que se agregam e precipitam por atuação do ácido sulfúrico. Essa borra ácida é comumente descartada em locais determinados pelos órgãos de proteção ao meio ambiente, por ser extre

mamente poluente, causando profundos danos ao equilíbrio ecológico.
Com base no exposto, tem-se pesquisado alternativas para sanar o problema de descarte desse rejeito ácido [01], tornando viável e lucrativo o tratamento do mesmo e, consequentemente, o processo de rerrefino adotado em nosso país.

METODOLOGIA DE TRABALHO

A literatura fornece a composição média da borra ácida já neutralizada [02] e o seguinte quadro resume esses dados:

composição	%
Cinzas	3,45
Óleos e Graxas	50,40
Nitrogênio	0,60
Enxofre	10,30
Zinco	0,26
Chumbo	0,46
Cálcio	0,53
Ferro	0,27
Al, Cu, Si, Mg, Cr, Sn, Ti, Na, Ni	traços
Umidade	19,00

Para alguns elementos da borra ácida, a própria literatura sugere várias aplicações, tais como: a produção de micro-nutrientes para a agricultura, pigmentos para tintas, carga na formulação de borrachas, em misturas com massas vedantes, em emulsão asfáltica e em mistura combustível com óleo BPF.
O objetivo desse trabalho, considerado preliminar, dentro da elaboração de um processo de aproveitamento da borra ácida, é, basicamente, a recuperação do máximo possível do óleo lubrificante que fica retido na borra, para que os outros elementos constituintes desse rejeito sejam isolados segundo suas necessidades de aplicação.
Para isso, adotou-se a opção de utilizarem solvente para extrair o óleo lubrificante contido na borra. Foi, então, necessário realizar testes preliminares de extração desse óleo lubrificante com vários solventes, utilizando aparelhagem em escala de laboratório. Foram testados diferentes tipos de solventes, visando a escolha do mais adequado, baseado na análise de parâmetros tais como: solubilidade da substância a ser extraída, custo do solvente, facilidade com que o solvente possa ser recuperado, facilidade de aquisição, etc...

EXPERIMENTAL

Para a escolha da substância a ser utilizada como neutralizante da borra ácida, devem

ser levadas em conta as possibilidades de aplicação do resíduo sólido, no caso de se desejar extrair inicialmente o óleo. Por exemplo, caso a aplicação seja a produção de micro-nutrientes para a agricultura, o neutralizante não deve conter sódio , elemento este cuja presença prejudica a absorção de micro-nutrientes pelo solo. Considerando esta possibilidade, o neutralizante escolhido foi o hidróxido de amônio para produzir sais de amônio, comuns na maioria dos fertilizantes por serem melhor assimilados pelo solo.

A borra neutralizada foi submetida ao processo de extração utilizando-se extratores do tipo SOXHLET.O processo foi repetido várias vezes com diferentes solventes, tais como: éter sulfúrico, hexano, tolueno, "leves" do processo de rerrefino e álcool. As extrações foram efetuadas em intervalos de tempo determinados com a finalidade de se obter dados para a confecção de curvas do tipo eficiência de extração versus tempo de operação, para cada solvente.

RESULTADOS

TABELA 1 - PARÂMETROS COMPARATIVOS DOS SOLVENTES TESTADOS

SOLVENTE	PREÇO /1 (Cr$) *	SOLUBILIDADE ($30^{o}C$)	TEMPO P/ EXTRAÇÃO DE 95% DO ÓLEO	AQUISIÇÃO
"leves"	-	100	4 horas	Processo de rerrefino ácido-argila
álcool	460,00	2	-	disponível no comércio
éter	2.100,00	60	9 horas	disponível no comércio
hexano	1.520,00	100	1 hora	disponível no comércio
tolueno	1.270,00	100	2 horas	disponível no comércio

* Preço referente a outubro/91.

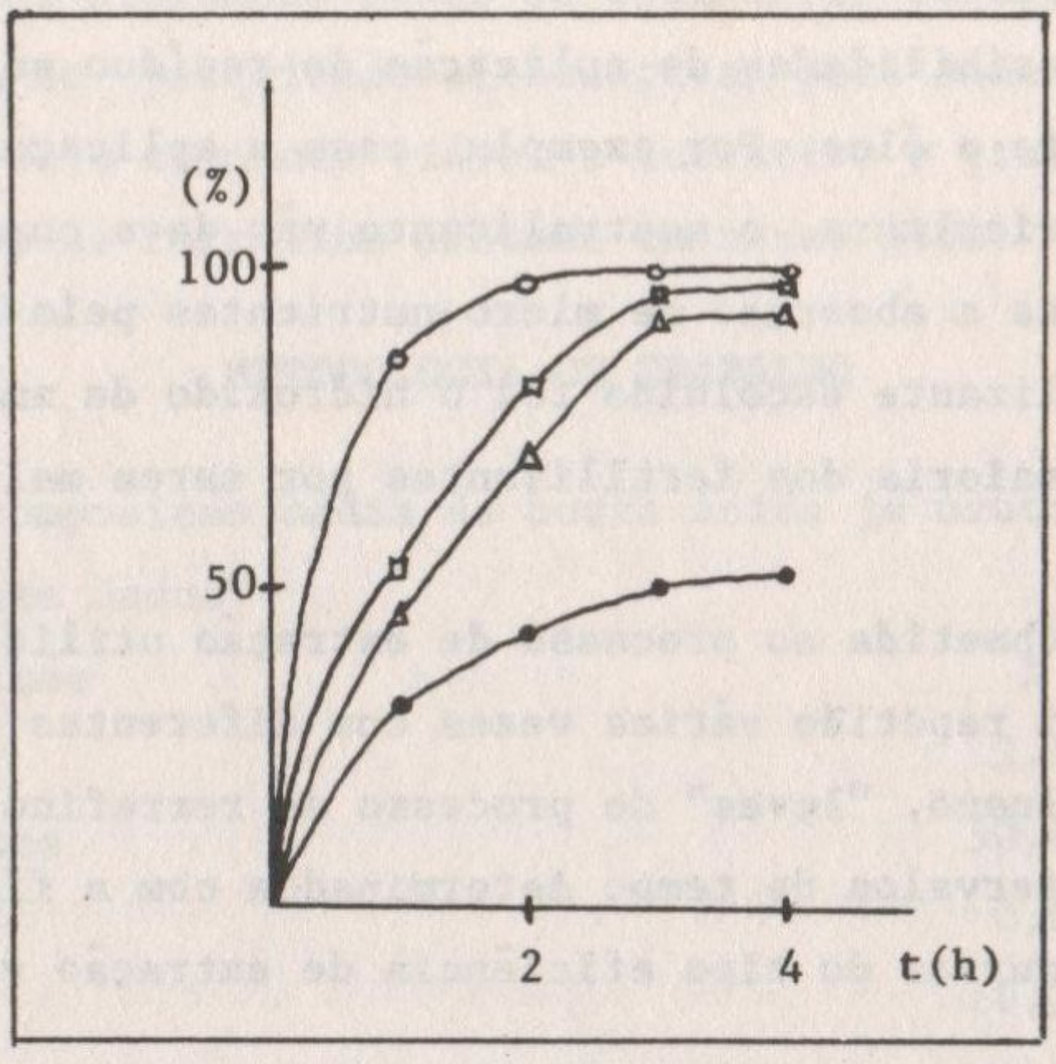


Fig. 1

Variação de eficiência (%) com tempo de operação (hora).

. Éter Sulfúrico

CONCLUSÕES

Nesta etapa inicial, a possibilidade de obtenção de um solvente originado dos "leves" no próprio processo de rerrefino foi um dos principais fatores para sua escolha como solvente num possível desenvolvimento, em escala piloto, de um processo de recuperação de óleo lubrificante contido na borra ácida.

A solubilidade do óleo lubrificante nos "leves" permite, ainda, se pensar na execução desse processo proposto em temperatura ambiente, o que lhe caracterizaria como um processo simples e rentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[01] ALMEIDA, J. R. Tratamento da Borra Ácida, Petro & Química, Rio de Janeiro, nº 7 (44 - 47), 1984.

[02] EMPRESAS LIDEPOIL DO BRASIL, Neutralização e Aproveitamento da Borra Ácida do Rerrefino, Atualidade, Brasília - DF, (47 - 48), 1982.

[03] MACHADO, J. G., O Re-refino no Brasil, Química e Derivados, março (129 - 134) , 1977.

[04] MORAES, C. C., Avaliação dos Principais Óleos Básicos Rerrefinados Produzidos no Brasil, Boletim Técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 27(4), 327 - 340, out/dez, 1984.

SECAGEM DE LEITE DE COCO (**Cocus nucifera L.**) EM CILINDRO ROTATIVO

Edgar G.C. Lima, Renata L. Vieira,* Edleide M.F. Pires e Vivaldo A. da Silva.

1- INTRODUÇÃO

O leite de coco, fonte potencial de alimento protéico das regiões tropicais (MARTIN et al, 1975; PRASANNA, 1969), é largamente utilizado na alimentação brasileira, e industrializado na forma de emulsão pasteurizada engarrafada.

Os problemas da indústria de leite de coco estão relacionados com o sistema de produção agrícola, os custos do produto e a manutenção das características da emulsão (BIROSEL, 1963; MARTIN et al, 1975; MELO, 1990).

Sabe-se que os produtos desidratados conservam melhor suas características durante o armazenamento, devido à minimização dos efeitos causados pela umidade. Além disso, a secagem diminue o custo de transporte, podendo diminuir consideravelmente o preço do produto no consumidor.

O "spray dryer" e o cilindro rotativo são muito utilizados na secagem de alimentos líquidos, suspensões e emulsões, operando, respectivamente, a altas temperaturas, com evaporação rápida da água, ou a temperaturas médias ou baixas, sobre o material mantido como filme sobre a superfície aquecida em rotação contínua, com um custo operacional por unidade do produto relativamente baixo (TREYBAL, 1975). É necessário o uso de aditivos, para evitar a oxidação do material graxo pelo calor; a malto-dextrina de milho, utilizada na secagem de leite de coco em "spray dryer"(ALI HASSAN, 1985), tem sido utilizada também sob diversas condições de temperatura, a velocidade baixas ou médias, sem com isso aumentar a transferência de calor de uma mistura (FURIA, 1968; SIMÃO, 1985), preservando satisfatoriamente os componentes de matéria-prima. Com isso a secagem em cilindro torna-se uma tecnologia alternativa para a indústria de leite de coco.

(*) Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos - LEAAL do Departamento de Nutrição do CCS/UFPE. Rua Profº Nelson Chaves, s/nº - Cidade Universitária 50739 - RECIFE - PE.

2- MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado como matéria-prima o leite de coco **in natura** e como aditivos, malto-dextrina de milho e leite desnatado. Os experimentos foram realizados na planta piloto do Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos do Departamento de Nutrição da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando-se: secador de tambor DUPRAT modelo MS OWF,misturador e moinho de atrito tipo contínuo por espiral.

2.1- Processamento

O processo de secagem seguiu o fluxograma da Figura 1. Foram formuladas diferentes composições da mistura, para ensaios de secagem com emprego de diferentes temperaturas de pré-aquecimento, velocidades do cilindro e espessuras do filme, para avaliação dos efeitos destes parâmetros na qualidade do produto.

A desidratação foi conduzida a uma pressão constante de 2,5 kg/cm^2. O produto seco foi triturado, acondicionado em sacos de polietileno e armazenado à temperatura ambiente, para estudo da vida de prateleira e grau de auto-aglomeração.

2.2- Controle Analítico e de Qualidade

A qualidade dos produtos foi avaliada segundo seus teores em proteína, material graxo e umidade, tomando-se como padrão a mistura inicial e utilizando-se para a sua determinação a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1981. Foram observadas as características de solubilidade de diferentes quantidades do produto em água à temperatura ambiente, e realizadas ainda análises microbiológicas segundo metodologia da APHA, 1976, e análise sensorial do produto na formulação de manjar (BARROS, 1966), através da metodologia de AMERINE et al, 1965.

3- RESULTADOS

A matéria-prima utilizada teve a composição apresentada na Tabela 1. A Tabela 2 mostra a composição média das misturas que produziram o leite de coco em pó de melhor qualidade obtido, que tem a composição média apresentada na Tabela 3. A faixa de valores ensaiada para os parâmetros do processo pode ser observada na Tabela 4.

A solubilidade do produto foi satisfatória quando utilizou-se uma proporção de 15 a 20% do pó e em água à temperatura ambiente, obtendo-se uma solução de textura e aroma característicos de leite de coco.

A análise sensorial do produto revelou não existir diferença significativa em relação ao leite de coco líquido atualmente comercializado, que foi tomado como padrão comparativo.

4- DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A influência simultânea do aditivo e teor em material graxo da mistura sobre a umidade do produto pode ser observada na Figura 2. Obteve-se um produto com umidade em torno de 2.0% com uma proporção de materiais graxos/aditivo entre 0.9 e 1.8. O leite desnatado utilizado com a finalidade de aumentar o teor em sólidos totais da mistura e fixar o "bouquet", variou de 10 a 20%, para um teor final de sólidos de 55%.

As temperaturas de pré-aquecimento ensaiadas não tiveram resposta significativa na qualidade do produto, no entanto, produziram benefícios na eficiência de secagem e viscosidade da mistura, como previsto por COOK e DUMONT, 1985.

A umidade desejada foi atingida utilizando-se a menor espessura do filme e o maior tempo de exposição, a temperatura constante, como previsto por vários autores (DAUD e ARMSTRONG, 1988; WADSWORTH et al, 1966).

A Figura 3 apresenta o fluxograma detalhado do processo, com os parâmetros que produziram o leite de coco em pó de melhor qualidade obtido.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- ALI HASSAN, M. Production of spray dried coconut milk powder. Pertanika, Serdang, V. 8, n.1, p. 127-30, 1985.

2- AMERINE, M.A.; ROESSLER, E.B.; PANGBORN, R.M. Principles of sensory evaluation of foods. 2 ed. N.Y. Acad. Press, 1965. 283p.

3- APHA (American Public Health Association). Compendium of methods for the microbiological examination of foods. Washington, Marvin L., 1976. 701 p.

4- BARROS, A.D. Açúcar, coco e mandioca. 2 ed. Recife, Jornal do Cómércio, 1966. 403 p.

5- BIROSEL, D.M.; GONZALES, A.L.; SANTOS, M.P. The nature and properties of the emulsifier system of oil globules in coconut milk and cream. Philip. J.Sci., v. 92, n. 1, p. 1-15, 1963.

6- COOK, E.M.; DUMONT, H.D. New ideas to improve dryer performance, Chem. Eng. Sci., v. 95, n. 7, p. 70-78, 1986.

7- DAUD, J.; ARMSTRONG, P. Residence time distribution in drum dryer. Chem Eng. Sci., v. 43, n. 9, p. 2399-2405, 1988.

8- FURIA, T.E., et al. Handbook of food aditivies. Cleveland, Chem. Rubber, 1968, 770 p.

9- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituo Adolfo Lutz V.1, 2 ed. São Paulo, Guan. Dois, 1981. 331p.

10- MARTIN, Z., et al. Processamento e Estudo da Estabilidade do Leite de Coco Integral. Colet. Inst. Tec. Alim., v. 6, n.1, p. 51-58, 1975.

11- MELO, F.A. Coco ainda tem baixa produtividade no país. Jornal do Commércio, Recife, 4 mar. 1990. Caderno de Economia, p. 2.

12- PRASANNA, H.A., et al. Use of spray dried infant food based on coconut in the threatment of protein malnutrition. J. Food. Sci. Tech., v.6., n.3, p. 187-188, 1969.

13- SIMÃO, A.M. Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico. São Paulo. Nobel, 1985. 338 p.

14- TREYBAL, R.E. Mass transfer operations. N.Y. McGraw Hill, 1975. 283 p.

15- WADSWORTH, J. et al. Instant sweet potato flakes: factors affecting drying rate on drum dryer. Food Techn., v. 20, n.6, p. 111-114, 1966.

6- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Maguary S.A., Janga S.A. e Refinações de Milho do Brasil S.A.

T A B E L A 1

COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DO LEITE DE COCO IN NATURA

	%	% EM BASE SECA
SÓLIDOS TOTAIS	50.0	
MATERIAIS GRAXOS	36.0	72.0
PROTEÍNAS	5.3	10.6

T A B E L A 2

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (50% DE LEITE DE COCO IN NATURA, 20% DE MALTO DEXTRINA E 10% DE LEITE DESNATADO)

	%	% em base seca
Sólidos totais	55.0	
Materiais graxos	18.0	32.7
Proteínas	41.9	76.2

T A B E L A 3

COMPOSIÇÃO MÉDIA DO LEITE DE COCO EM PÓ

	%	% em base seca
Umidade	2.0	-
Materiais graxos	33.0	33.7
Proteínas	67.3	68.7

TABELA 4- VALORES EXPERIMENTAIS DOS PARÂMETROS DO PROCESS

VARIÁVEIS	VALORES ENSAIADOS
Matéria-prima (%)	40 a 80
Aditivo (%)	10 a 20
Sólidos totais (%)	36.5 a 60.0
Temperatura de pré-aquecimento (°C	40 a 70
Velocidade do rolo (rpm)	1.2 a 2.4
Espessura do filme (mm)	0.3 a 1.0
Pressão de vapor (kg/cm^2)	2.5

FIGURA 1- FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SECAGEM DE LEITE DE COCO EM CILINDRO ROTATIVO

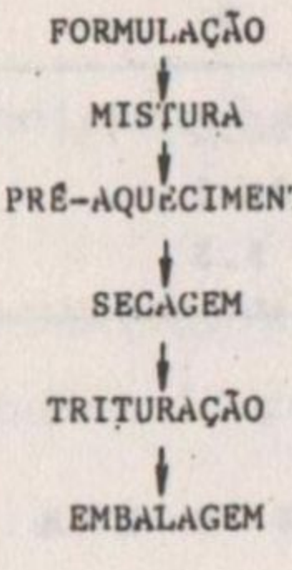
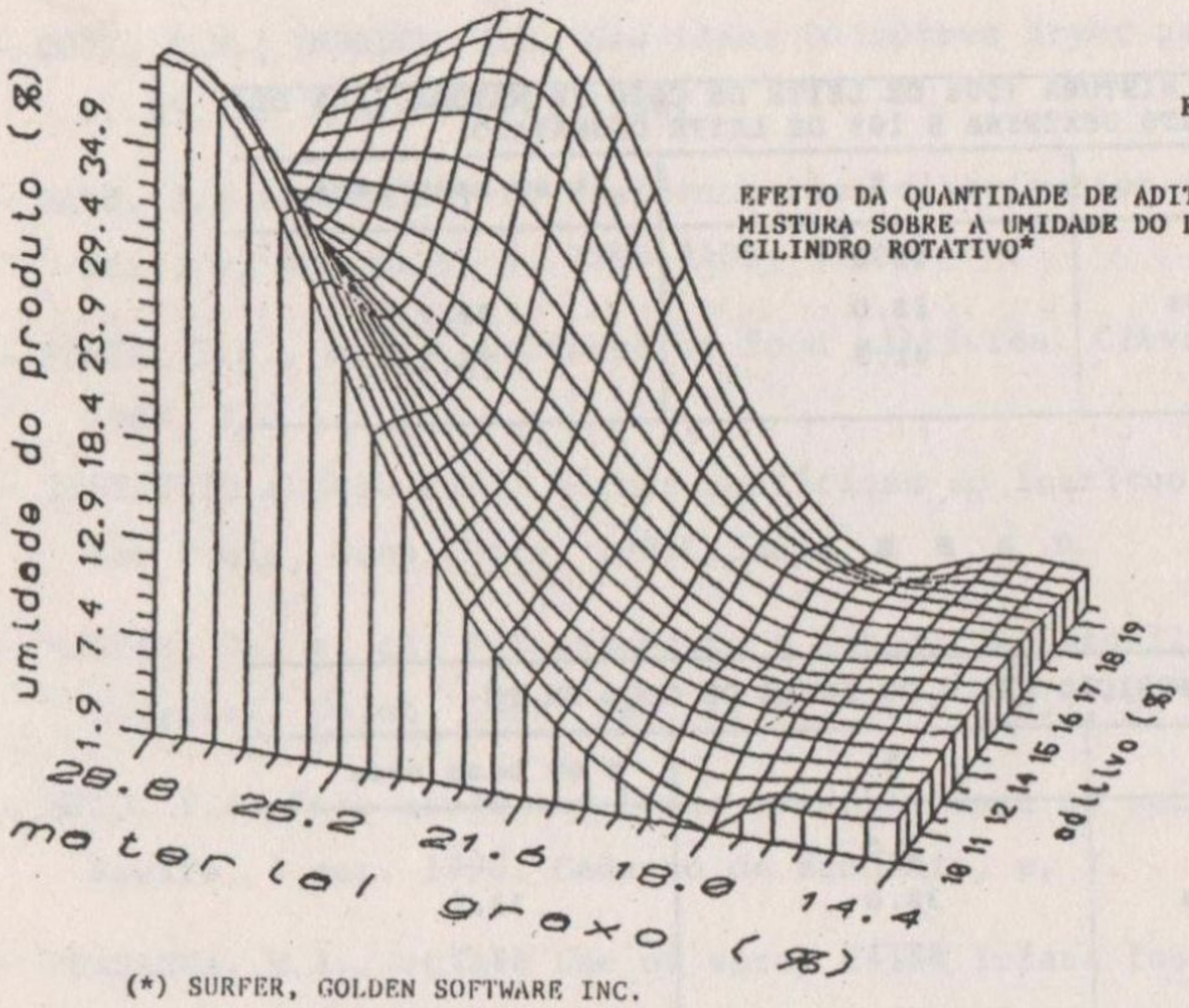


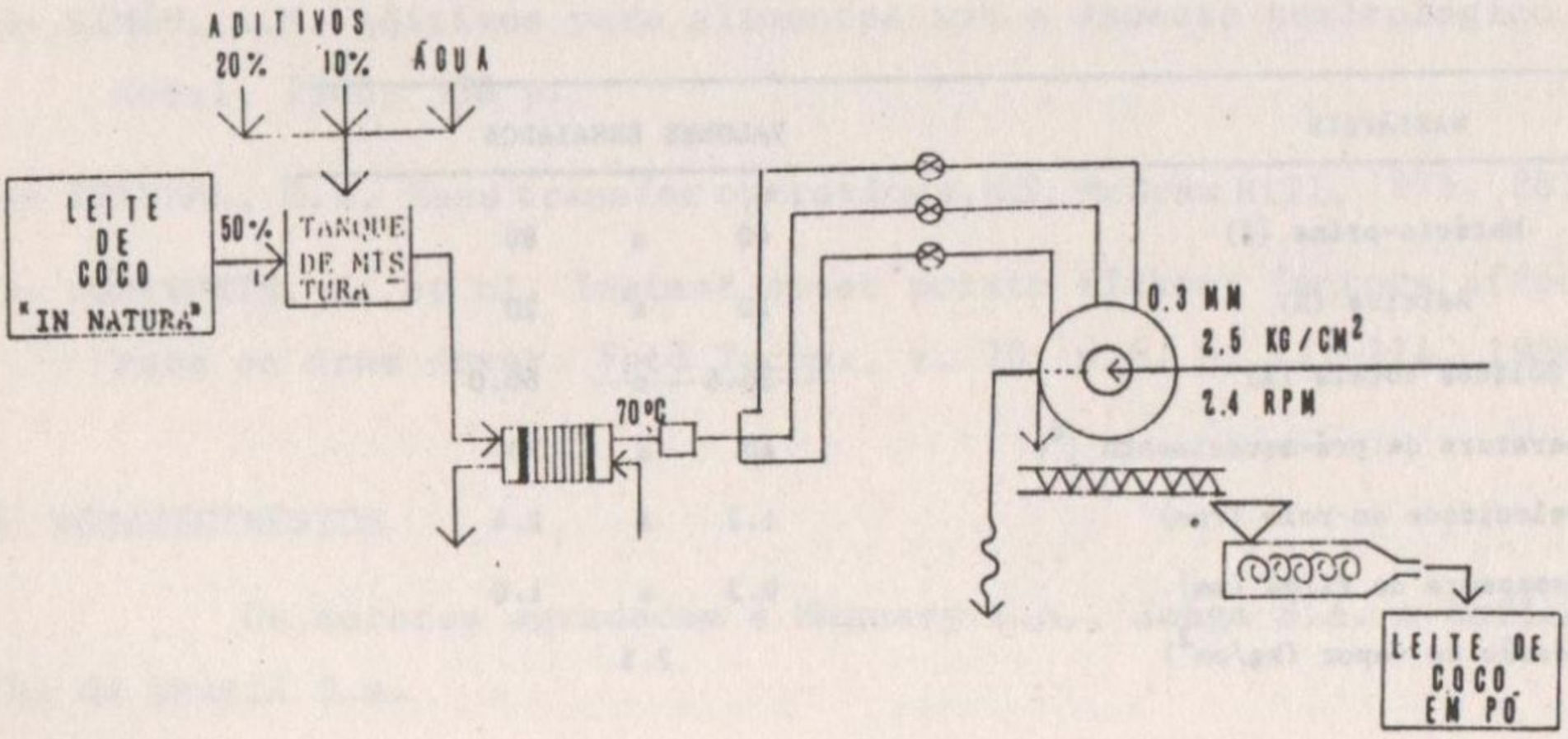
FIGURA 2

EFEITO DA QUANTIDADE DE ADITIVO E TEOR EM MATERIAL GRAXO DA MISTURA SOBRE A UMIDADE DO LEITE DE COCO EM PÓ OBTIDO EM CILINDRO ROTATIVO*



(*) SURFER, GOLDEN SOFTWARE INC.

FIGURA 3- FLUXOGRAMA DETALHADO DA SECAGEM DO LEITE DE COCO EM CILINDRO ROTATIVO



SULFATO DE AMÔNIO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE FOSFATADO PARCIALMENTE ACIDULADO

Arão Horowitz, Maria Olimpia Medeiros Carneiro e Graciliane Nobre da Cruz, Departamento de Engenharia Química da UFPE

RESUMO

Trabalhos anteriores demonstraram que a produção do sulfato de amônio a partir da gipsita, amônia, água e dióxido de carbono originado da fermentação alcoolica permite diminuir substancialmente o custo da produção de álcool e levará a disponibilidade de sulfato de amônio a preços reduzidos. Por outro lado se sabe que fertilizantes parcialmente acidulados com solubilidade em água inferior a 50% são aceitáveis para solos ácidos e lixiviados dos trópicos. Esses fatos, junto com os custos ascendentes do enxôfre no mercado internacional levaram a tentativas de obtenção de fertilizantes NP parcialmente solúveis pela reação do sulfato de amônio e fosfato natural, provocada pela moagem úmida em moínho de bolas. O melhor produto foi obtido quando o tamanho médio das partículas foi reduzido para 20 μm. O material submetido aos Raios-X mostra picos característicos do fosfato monocálcico, fosfato bicálcico e apatita não reagida, mostrando que houve ataque da apatita pelo sulfato de amônio. Como a análise do fertilizante produzido não se compara favoravelmente com os do comércio, foram feitos experimentos de moagem úmida com sulfato de amônio em presença do ácido sulfúrico. A mistura equimolecular dos dois últimos permitiu produzir um fertilizante de análise comparável aos obtidos pelos processos convencionais com economia de 30% do ácido sulfúrico.

INTRODUÇÃO

Uma importante conclusão que se pode extrair da enorme massa de pesquisa agronômica dos anos recentes, no que concerne a fertilizantes fosfatados é de que uma grande solubilidade em água, só é útil para a maioria das culturas, quando o solo tem uma baixa capacidade de fixação para os íons fosfóricos. Em contraposição, para os solos do trópico e do sub-trópico, em que a intemperização resultou em quantidades elevadas de sesquióxidos hidratados de ferro e alumínio no complexo coloídal do solo, uma elevada solubilidade na água não é desejável devido a grande capacidade de fixação daqueles íons. Os coloídes de ferro e alumínio

são conhecidos há muito tempo pela sua habilidade de fixar os íons de fósforo solúvel, mais ou menos rapidamente, transformando-os em formas não assimiláveis pelas plantas. Isso faz com que nesses solos a eficiência dos fertilizantes fosfatados solúveis em água seja muito baixa, podendo mesmo se situar abaixo de 20%.

Muitos produtos capazes de evitar esses inconvenientes têm sido propostos, destacando-se os termofosfatos, adubos fosfatados de solubilidade controlada e os fosfatos parcialmente acidulados. Nos últimos anos, o interesse nos fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados tem aumentado no Brasil, como demonstra a evolução de sua produção. De praticamente nula até 1980, cresceu para 4.000 toneladas (em P_2O_5) em 1981, 15.000t em 1982 e 19.000t em 1983. A acidulação é feita principalmente pelo ácido sulfúrico. Neste contexto, fertilizantes com uma solubilidade em água inferior a 50% podem ser aceitáveis, o que renovou o interesse em todo o mundo, aonde os nitrofosfatos não são legalmente permitidos, por estes fertilizantes (Fertilizer International, 1985).

No Brasil, aonde os nitrofosfatos não são favorecidos, a acidulação parcial é feita principalmente com o ácido sulfúrico, que deveria ser poupado para outros usos. De fato, no Brasil, as importações de enxôfre têm sido maciças. A obtenção de fosfatos parcialmente acidulados por outros meios é, portanto, uma alternativa bastante atraente.

A problemática da obtenção de fertilizantes fosfatados próprios para solos tropicais tem sido objeto da preocupação dos autores há muito tempo, e muito trabalho foi realizado nestes últimos anos (Horowitz et alii 1978, 1980, 1984). Alguns destes trabalhos se referem à produção de fertilizantes de baixo custo, com o uso mínimo possível de energia e emprego das mais baratas dentre as matérias primas disponíveis. Ao longo dessas linhas se tem procurado a solubilização de fosfatos naturais com vários reagentes. Trabalhos recentes mostram que o sulfato de amônio reage com os fosfatos naturais e tem sido descrita a confirmação desta reação por DTA e Raios-X, embora o grau da reação não seja alto (Pawelczyk, Schorooder e Goreski, 1984).

O primeiro autor demonstrou que a produção do sulfato de amônio a partir da gipsita ou do fosfogesso é economicamente factível (Horowitz, 1987). Esse processo tornou possível estudar a obtenção de fertilizantes NP, contendo fósforo só parcialmente solúvel na água, a partir da reação do sulfato de amônio com fosforita.

MATERIAL E MÉTODOS

O quimismo da reação do sulfato de amônio com fosfato natural não é ainda bem conhecido. As amostras dos produtos obtidos da moagem úmida do fosfato natural com sulfato de amônio submetidas aos Raios-X deram espectrogramas com picos característicos do fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2$), fosfato bicálcico ($CaHPO_4$) e de apatita não atacada ($Ca_5(PO_4)_3F$). Isso confirma que de fato houve um ataque da apatita pelo suçfato de amônio. Tentativas de extrair resultados mais precisos dos vários espectrogramas de Raios-X revelaram-se inconclusivos (Na Figura I se mostra parte de um espectrograma escolhido).

As reações, foram efetuadas em moínho pêra de bolas de ferro. Estabeleceu-se como base a relação água/fosforita = 0,75.

Experimento R - 1 kg de fosforita+1,148 kg SA+0,750 kg água

Experimento B - 1 kg de fosforita+0,750 kg de água (Testemunha)

A fosforita empregada foi a da Flórida com 33% de P_2O_5 total, prémoída a 170 mesh. A mistura foi cominuida no moínho pêra por 60 minutos, sendo colhidas amostras em intervalos de 10 minutos.

Nessas amostras foram determinados por espectrofotometria ótica fósforo total, fósforo solúvel em água, fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% e fósforo assimilável (solúvel na solução neutra de citrato de amônio). Uma parte das amostras foi separada para determinações mineralógicas por difração aos Raios-X. Uma moagem em duplicata foi realizada para obter a classificação granulométrica em função do tempo.

No Quadro I se encontra as análises granulométricas e nó Quadro II as análises químicas das amostras em questão.

Desses dados se conclue que a reação entre a fosforita e o sulfato de amônio prossegue atéos 30 minutos de moagem, para então atingir o equilíbrio, sendo inútil continuar a operação. Entretanto, a diferença do rendimento entre 20 e 30 minutos de moagem é, aparentemente, tão pequena que não se justificaria industrialmente, talvez, continua-la. Assim, concluiu-se que as partículas reduzidas ao tamanho médio de cerca de 20 µm é suficiente para completar o processo.

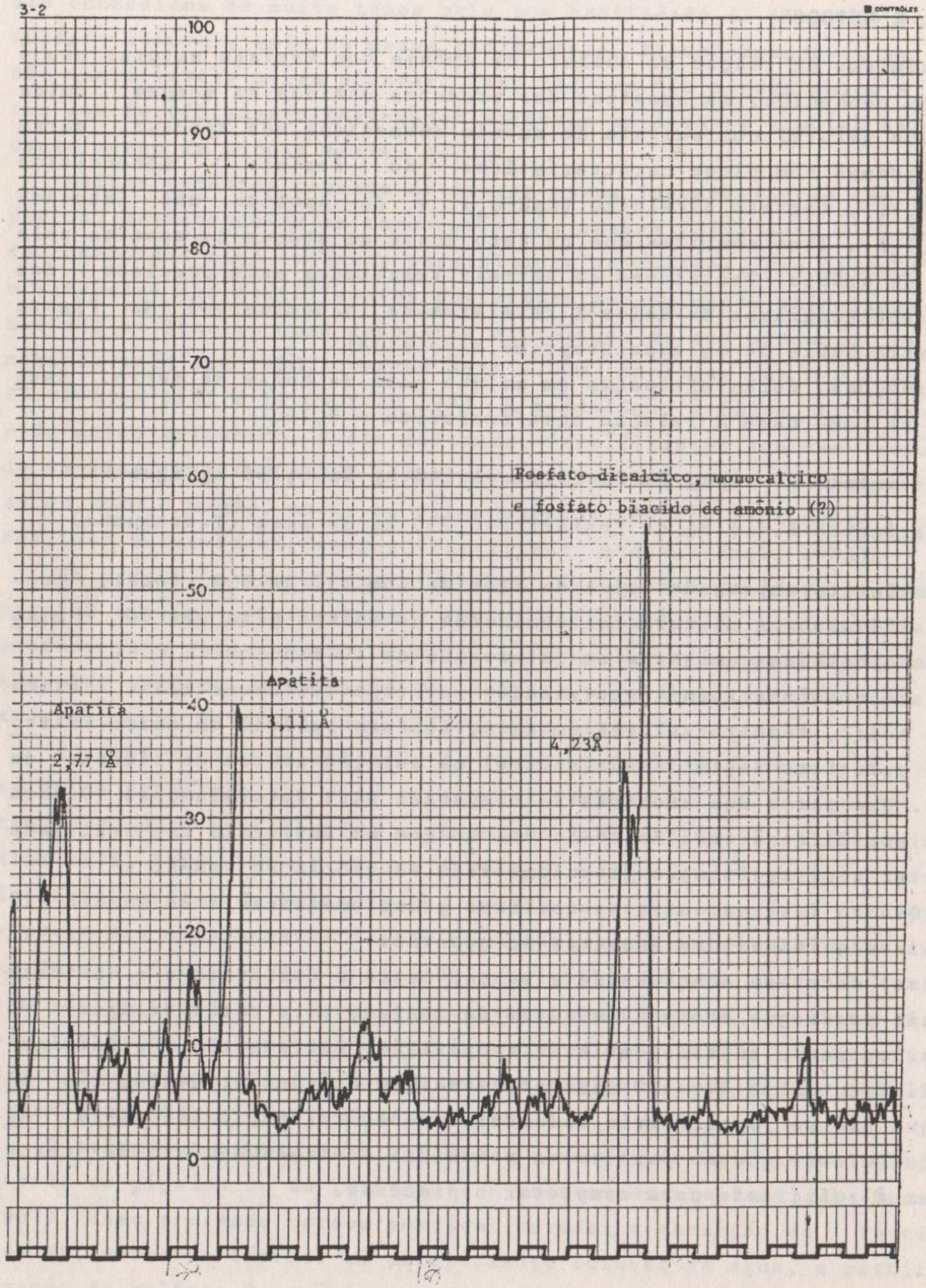

CONTRÔLE
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Fosfato dicalcico, monocalcico
e fosfato biácido de amônio (?)
Apatita
3,11 Å
Apatita
2,77 Å
4,23Å

FIGURA I

Quadro I. Análise Granulométrica.

AMOSTRAS	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	AMOSTRAS	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA
R - 0'	79,0% de 35 a 26 µm	B - 0'	53,5% de 35 a 26 µm
	74,1% de 26 a 18 µm		42,8% de 26 a 18 µm
	69,1% de 18 a 12 µm		32,3% de 18 a 12 µm
	64,5% de 12 a 09 µm		22,7% de 12 a 09 µm
	60,8% <09 µm		15,2% <09 µm
R - 10'	84,3% de 35 a 26 µm	B - 10'	86,9% de 35 a 26 µm
	79,9% de 26 a 18 µm		77,4% de 26 a 18 µm
	75,0% de 18 a 12 µm		63,4% de 18 a 12 µm
	70,3% de 12 a 09 µm		47,9% de 12 a 09 µm
	66,4% <09 µm		33,0% <09 µm
R - 20'	90,2% de 35 a 26 µm	- 20'	82,8% de 35 a 26 µm
	85,1% de 26 a 18 µm		73,1% de 26 a 18 µm
	78,4% de 18 a 12 µm		60,6% de 18 a 12 µm
	71,2% de 12 a 09 µm		47,0% de 12 a 09 µm
	64,0% <09 µm		33,5% <09 µm
R - 30'	90,8% de 35 a 26 µm	B - 30'	85,4% de 35 a 26 µm
	87,3% de 26 a 18 µm		77,0% de 26 a 18 µm
	83,4% de 18 a 12 µm		65,4% de 18 a 12 µm
	79,5% de 12 a 09 µm		52,1% de 12 a 09 µm
	75,9% <09 µm		38,4% <09 µm
R - 40'	95,5% de 35 a 26 µm	B - 40'	84,9% de 35 a 26 µm
	92,6% de 26 a 18 µm		76,2% de 26 a 18 µm
	83,1% de 18 a 12 µm		64,4% de 18 a 12 µm
	78,0% de 12 a 09 µm		51,5% de 12 a 09 µm
	72,6% <09 µm		39,0% <09 µm
R - 50'	93,2% de 35 a 26 µm	B - 50'	88,2% de 35 a 26 µm
	89,7% de 26 a 18 µm		80,9% de 26 a 18 µm
	85,3% de 18 a 12 µm		70,5% de 18 a 12 µm
	80,5% de 12 a 09 µm		61,1% de 12 a 09 µm
	75,7% <09 µm		51,2% <09 µm
R - 60'	94,6% de 35 a 26 µm	B - 60'	90,5% de 35 a 26 µm
	92,6% de 26 a 18 µm		84,3% de 26 a 18 µm
	89,4% de 18 a 12 µm		74,8% de 18 a 12 µm
	84,8% de 12 a 09 µm		62,5% de 12 a 09 µm
	78,9% <09 µm		47,9% <09 µm

Quadro II. Análise Química (5)

AMOSTRAS	P_2O_5 sol. AC. 2%	Solub. AC.	P_2O_5 sol. H_2O	Solub. H_2O	P_2O_5 sol. CNA+H_2O	Solub. CNA + H_2O
B- 0'	3,35	10,83	0,00	0,00	1,12	3,63
B- 10'	4,30	13,90	0,27	0,87	1,75	5,66
B- 20'	4,41	14,26	0,26	0,84	1,75	5,66
B- 30'	4,47	14,45	0,15	0,47	1,75	5,66
B- 40'	4,47	14,45	0,34	1,09	2,12	6,87
B- 50'	4,47	14,45	0,10	0,34	1,87	6,06
B- 60'	5,05	16,33	0,25	0,81	2,00	6,46
R- 0'	2,88	19,61	0,00	0,00	1,22	8,34
R- 10'	3,89	26,50	0,22	1,50	1,49	10,13
R- 20'	4,65	31,67	0,12	0,82	1,55	10,56
R- 30'	4,88	33,24	0,09	0,61	1,52	10,39
R- 40'	4,88	33,24	0,11	0,75	1,62	11,07
R- 50'	4,65	31,67	0,14	0,95	1,69	11,49
R- 60'	4,94	33,65	0,18	1,23	1,99	13,53

P_2O_5 TOTAL: R - 14,68 % P_2O_5

B - 31,93 % P_2O_5

CNA = Citrato neutro de amônio

AC = Ácido cítrico.

Como termo de comparação para a qualidade do fosfato parcialmente acidulado, resolveu-se usar o fertilizante fosfatado parcialmente acidulado (com ácido sulfúrico) comercializado pela PETROBRÁS, conforme se pode verificar pelos dados do Quadro III. Como se vê, o fertilizante obtido não pode ser considerado de qualidade adequada quando comparado com os seus concorrentes no mercado, embora tenha a mais 10% de nitrogênio. Diante disso, procurou-se aumentar a reação fervendo a suspensão por 20 minutos. No entanto, a análise não se modificou a um

ponto que justificasse os gastos de energia que implicaria a fervura.

Quadro III. Comparação entre as características dos fertilizantes NP obtidos e o fosfato parcialmente acidulado da Petrobrás. (%)

Produto	P_2O_5 total	P_2O_5 sol em CA+ H_2O (Relação 1:100)	P_2O_5 sol.AC a 2% (Relação 1:100)	P_2O_5 sol. em H_2O (Relação 1:100)	N - Total
Petrobrás	20	9	11	5	0
R - 20	15	2	5	1	10
R - 4	26	15	8	7	6

No atual estado de nosso conhecimento, não parece haver outra alternativa senão a adição de ácido sulfúrico em quantidade que deve ser mantida a menor possível. Os experimentos foram realizados à partir da reação da fosforita com quantidades equimoleculares de ácido sulfúrico e sulfato de amônio (amostra R_4) e com 50%, 25% e 10% da proporção equimolecular do ácido. Amostras R_3, R_2 e R_1 respectivamente. O processo foi idêntico ao anterior, isto é, moagem do fosfato a 170 mesh com esses reagentes, mas agora durante 20 minutos.

Os dados das análises químicas se encontram no Quadro III. Dos resultados expostos nesse quadro verifica-se que sòmente o fertilizante R_4, obtido da reação do fosfato com sulfato de amônio e ácido sulfúrico em quantidades equimoleculares, em presença da água, compara-se favoravelmente com o fosfato parcialmente acidulado da Fertobrás no que se refere a fósforo, além de conter cerca de 6% de nitrogênio.

Quando se calcula a quantidade de ácido sulfúrico a ser adicionado ao fosfato para se obter superfosfato simples, se verifica que a economia é de 30%.

CONCLUSÕES

1) É possível se obter um fertilizante NP parcialmente solúvel pela moagem úmida com sulfato de amônio e ácido sulfúrico em proporções equimoleculares.

2) O produto resultante se compara favoravelmente com os fosfatos parcialmente acidulados comercializados atualmente.

3) O processo permite uma economia em torno de 30% de ácido sulfúrico quando comparado com o processo convencional.

BIBLIOGRAFIA

Fertilizer International. The Nitrophosphates Alternative. 299: 8-16, 1985.

Horowitz, A., Pinto, F.G., Duarte, P.J. e Carneiro, M.O.M. Produção de Adubos de Solubilidade Controlada. Rev.Bras. de Ciência do Solo, 2:144-147, 1978.

Horowitz, A., Dantas, H.S., Carneiro, M.O.M., Duarte, P.J., Almeida L.M., Pinto, F.G., Sá Jr., J.P.M. e Braga, E.R. Fosfatos de Pernambuco/Paraíba como Matéria Prima para a Fabricação de Fertilizantes de Solubilidade Controlada. An. Ass. Bras. Química. 31 (3/4): 309-314, 1980.

Horowitz, A., Dantas, H.S., Carneiro, M.O.M., Duarte, P.J., Almeida L.M., Pinto, F.G., Sá Jr., J.P.M. e Braga, E.R. Fosfatos de Pernambuco/Paraíba. Rev. Quím. Ind. 626(11-18), 1984.

Horowitz, A. Processo para o Aproveitamento do Dióxido de Carbono das Destilarias de Álcool (Gás Carbônico) com Simultânea Obtenção de Fertilizantes Nitrogenados bem como Processo Fertilizante. Solicitação de Patente PI-8603891. Rev.Prop.Ind. 847, 1987.

Horowitz, A. Álcool: Como Torná-lo Competitivo. I - Produção de Sulfato de Amônio Fertilizante. Anais do Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Vol. I, IPT, São Paulo, 155-164, 1988.

Pawelczyk, A., Schroeder, J., Gorecki, H. Use of Ammonium Sulfate in the wet Grinding of Phosphate Raw Material. Pr.Nauk.Akad.Ekon in Oskara Langego Worclawim, in Chemical Abstract. 102.77850j, 1984.

TECNOLOGIA DE TRATAMENTO ENZIMATICO EM SUCO OU POLPA DE TOMATE PARA OBTENÇAO DE PRODUTOS DERIVADOS COM ELEVADA CONCENTRAÇAO DE SOLIDOS SOLUVEIS.

MARCOS ANTONIO ROBALINHO.

A referida tecnologia,para concentraçào de polpa de tomate com alto teor de solidos soluveis(45/55),em evaporadores de simples,duplo e multiplos efeitos termicos,com consistencia Bostwich a 13grausBRIX,a temperatura de 30 C,não superior,a 9,0 cm na escala do consistometro,fundamenta-se no uso especffico de ENZIMAS,em condições fisico-qufmicas,adequadas ao processo de CONCENTRAÇAO,podendo-se fazer uso de qualquer tipo de EVAPORADOR A VACUO,seja de simples,duplo ou triplo efeito térmico.
A referida tecnologia foi desenvolvida com base em experimentações laboratoriais e posteriormente,atraves de testes em escala industrial,usando-se para concentração da polpa de tomate,tratada enzimaticamente,um concentrador de duplo efeito térmico a serpentina rotativa,e Concentradores de simples efeito térmico ,a vacuo tipo Boule.

DESCRIÇAO DO PROCESSO PRODUTIVO,UTILIZANDO-SE A TECNOLOGIA DO TRATAMENTO ENZIMATICO.

1-FLUXOGRAMA DE PROCESSO.

RECEPÇAO
PRE-LAVAGEM
LAVAGEM
MESA DE SELEÇAO
DESINTEGRAÇAO
INATIVAÇAO ENZIMATICA
REFINAMENTO E SUPER-REFINAMENTO.
TRATAMENTO ENZIMATICO
EVAPORADORES CONTINUOS OU DESCONTINUOS,DE SIMPLES,DUPLO,OU MULTIPLOS EFEITOS TERMICOS.
PASTEURIZAÇAO
ENVASAMENTO ASSEPTICO

DESCRIÇAO DETALHADA DO PROCESSO.

1.1-O tomate de variedade industrial,é recebido acondicionado em caixas de plástico ou madeira,é pesado e posteriormente estocados em plataformas de alimentação ou descarregados nos transportadores hfdricos.Os tomates àserem processados,deverão apresentar as seguintes caracterfsticas:maduros,sadios,inteiros,não rachados ,não deteriorados,de cor vermelha caracterftica e isentos de corpos estranhos,que não possam ser removidos por simples lavagem.

1.2-PRE-LAVAGEM.

O processo de pre-lavagem,è continuo,e realizado em tanques de aço inoxidável AISI 304/316,onde se faz a primeira lavagem dos tomates,por imersão em água tratada,fortemente clorada,a qual é mantida em contínua agitação,mediante a injeção de ar comprimido na parte inferior do tanque.

1.3-LAVAGEM.

A lavagem perfeita dos tomates é essencial na obtenção de produtos de boa qualidade,e o método que é utilizado pelas industrias processadoras, é o que envolve um perfodo curto de maceração em água tratada e subsequente esborrifamento com água tratada,dentro dos padrões de potabilidade.

1.4-SELEÇAO.

Dos lavadores,os tomates são transportados atraves de transportadores de roletes,diretamente as esteiras de seleção ,passando antes por uma última lavagem,realizada pelo sistema de esborrifamento.No sistema de esborrifamento,a água de lavagem,deverá ser tratada e clorada levemente,e sua pressão na saída dos bicos de esborrifamento(spray),deverá ser da órdem de 80 a 100psig.

1.5-DESINTEGRAÇAO.

No processamento industrial,os tomates deverão ser pré-aquecidos antes da desintegração,a temperatura de 95C,atraves da introdução de vapor saturado, ou pre-aquecimento por micro-ondas,antes do esmagamento,com a finalidade de inativar os enzimos,PECTINASTERASE,POLIGALACTURONASE E POLIMETILGALACTURONASE, com a finalidade de evitar a quebra da longa cadeia de pectina.O perfodo de desintegração,deverá ser de no máximo 30 segundos.

1.6- INATIVAÇAO ENZIMATICA.

Após o processo de desintegração ,deverá ser efetivada a inativação enzimática completa,em trocadores de calor tipo pre-escaldador,a serpentina rotativa múltipla,ou trocador da calor de feixe tubular,ou trocador de calor de placas. As temperaturas de inativação,enzimáticas completas,deverão ser da órdem de 88 C,em qualquer dos trocadores usados,no processo industrial.

1.7- DESPOLPAMENTO-REFINAMENTO-SUPER-REFINAMENTO.

Após o processo de inativação enzimática,a polpa de tomate desintegrada,é submetida a um cesso para retirada de sementes,e fibras,atrav cestos cilindricos rotativos.

1.8- RESFRIAMENTO.

Após o processo de inativação enzimática, a polpa de tomate,deverá ser resfriada,a tempe tura de 52/56 C,em trocador de calor de placas feixe tubular.

1.9- TRATAMENTO ENZIMATICO E CONCENTRAÇAO.

* ALTERAÇOES NO CICLO TECNOLOGICO CONVENCIO- NAL,DE FORMA A POSSIBILITAR,ACONCENTRAÇAO A UM GRAU BRIX SUPERIOR A 28/32,PODENDO-SE ATI CONCENTRAÇAO COMPREENDIDA ENTRE 32 E 60GRAUS BRIX,COM A UTILIZAÇAO DE ENZIMAS,ADEQUADAS A CONDIÇOES TERMICAS,ESTABELECIDAS PARA O PROCESSO.

As experimentações laboratoriais,como tambe os testes experimentais em escala industrial varam inovações tecnológicas,nos processos de concentração de polpa de tomate,de forma possibilitar,a obtenção de produtos de eleva concentrações,sem modificações nas quali- dades organolepticas e ffsico-qufmicas do pr to,com a finalidade de reduzir a atividade a em decorrencia um maior tempo de vida(shelf- polpa concentrada,redução do volume de água contido no produto,proporcionando uma signi redução nos custos de transportes,embalagens áreas de armazenamento.
Devemos ressaltar,que não é convencional ,pa os processadores de tomate,Nacionais e Inter a concentração de polpa de tomate,alem de 3 Graus Brix.As etapas do processamento,referi descritas do ftem 1.1 a 1.8,bem como os pro de concentração em evaporadores de simples plo,triplo e múltiplos efeitos térmicos ,são consideradas TECNOLOGIA DE DOMINIO PUBLICO.A do ftem 1.9,é que passamos a descrever as aç ções no ciclo tecnológico.

2.0- DESCRIÇAO DOS PROCEDIMENTOS TECNOLOGICOS PAR O PROCESSAMENTO EM ESCALA INDUSTRIAL DE T TOMATE DE ELEVADAS CONCENTRAÇOES,BRIX 32 a 6 ATRAVES DO TRATAMENTO ENZIMATICO.

2.1- Após os processos de pre-lavagem,lavagem,seleção, desintegração,a polpa de tomate contendo sementes e fibras,é submetida ao processo de inativação enzimática,a uma temperatura que pode variar de 75 a 95,1C,com a finalidade de se proceder a inativação enzimática do tomate,que contem os seguintes ênzimos: PECTINASTERASE,que funciona como catalizador na reação de hidróxido do grupo metflico,e as POLIGALACTURONASES ,respectivamente quando o enzimo ataca uma ligação,onde existe o grupo metflico (PMG),e quando ataca uma ligação onde existe o grupo ácido carboxflico(P.G).
Estes dois ênzimos,são os responsaveis,pela quebra da longa cadeia de PECTINA,que é reconhecida como sendo a substancia contribuinte a dar consistencia ao SUCO DE TOMATE E SEUS PRODUTOS DERIVADOS.
Nas experimentações em escala industrial,se fez a inativação enzimática a temperatura de 75/80 graus centfgrados e posteriormente o processo de despolpamento/refinamento/super-refinamento,e ao final o suco do tomate com BRIX igual a 5,1,foi submetido a ao resfriamento até a temperatura de 52/54 graus Centigrados,em trocadores de calor a placas.No caso especffico desta experimentação industrial,a vazão horária de processamento foi da ordem de 12.000Kg/H de SUCO DE TOMATE,com teor de sólidos solúveis de 5,1%

2.2- TECNOLOGIA DO TRATAMENTO ENZIMATICO EM SUCO DE TOMATE,PARA CONCENTRAÇAO A BRIX 32/60.

2.2.1- CONSIDERAÇOES TECNICAS E ESPECIFICAÇOES DAS ENZIMAS UTILIZADAS NO PROCESSO.

A enzima designada como ENZIMA A,é uma ALFA-AMILASE, produzida por fermentação submersa de uma estirpe selecionada do BACILLUS subtilis.A ENZIMA,é uma endo-amilase,que hidrolisa as ligações 1,4-alfa - glucosfdicas,em amilose e amilo-pectina,resultando em uma rápida redução da viscosidade do amido gelatinizado.Os produtos decompostos,são destrinas de diferentes comprimento de cadeias,tais como oligosacarideos,e dependendo do grau de hidrólise, pequenas quantidades de MALTOSE E GLICOSE.
ESPECIFICAÇAO DA ENZIMA:
A enzima poderá ser utilizada,sob a forma de lfquido,granulado e pó.A enzima em pó,usada nas experimentações,apresentava densidade de 0,4g/ml,e atividade de 1000KNU/g.
Determinação da Atividade:(1KNU) é a quantidade de enzima,que decompõe 5,26g de AMIDO p.a,por hora através de um método padrão,para determinação da ALFA-AMILASE,com base nas seguintes condições:

SUBSTRATO.....AMIDO SOLÚVEL.
TEOR DE CALCIO NO SOLVENTE...0,0043M
TEMPO DE REAÇÃO.....7 a 20 minutos.
TEMPERATURA 37.C
p.H..... 5,6
SOLUBILIDADE..... COMPLETA EM AGUA.
p.H/atividade da enzima.... Em p.H=4,0/4,25 a atividade relativa será de aproximadamente 70%
Temp.do substrato/atividade..90% de atividade a temp. de 65.C

2.2.2-CONSIDERAÇÕES TECNICAS E ESPECIFICAÇÕES DA ENZIMA PECTINOLITICA,USADA NO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE POLPA DE TOMATE A BRIX 32/60.

Na tecnologia de aplicação das enzimas,nos processos para obtenção de produtos de elevada concentração,se faz necessário a associação de uma enzima alfa-amilase,com uma enzima pectinolítica,a qual designamos como ENZIMA B.

2.2.3-DESCRIÇÃO E ESPECIFICAÇÃO DA ENZIMA B.

ENZIMA B- E uma enzima pectinolítica purificada,produzida de uma estirpe selecionada,do Aspergillus niger.A preparação enzimática contem,principalmente pectina-transeliminase,poligalacturonase,pectinaesterase e hemiceluLases,sendo capaz de decompor as substancias pécticas,do tecido vegetal.
ESPECIFICAÇÃO DA ENZIMA PECTINOLITICA(ENZIMA B).
TIPO DO PRODUTO:.....LIQUIDO.
p.H.....4,5
ATIVIDADE.....2.250MOE/g
OU ATIVIDADE.....3.000FDU/g
OBS.A atividade é mensurada,pela despectinização de uma solução padrão,contendo 0,4g de Pectina por litro,com um grau de esterificação de 95% e p.H de 3,5.
1,0g da ENZIMA B,com 3.000FDU/g é capaz de despectinizar 100litros de uma solução padrão,a 55graus centfgrados,cada 2horas.
ATIVIDADE DA PECTINAESTERASE VERSUS p.H.
Em substrato,com p.H=4,0/4,25,a atividade relativa é aproximadamente da órdem de 65/70%
ATIVIDADE DA PECTINAESTERASE VERSUS TEMPERATURA.
A temperatura do substrato a 42C,a atividade relativa da enzima é da órdem de 175%,e a temp. de 55C, a atividade é da órdem de 125%

3.0 PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO DAS ENZIMAS A e B.
Durante as experimentações industriais,foram processados, 31.578,94Kgs de Tomate Industrial,obtendo-se um rendimento de extração em suco,da órdem de 95%,ou seja um volume de 30.000litros de SUCO DE TOMATE,com densidade de 1,027g/cm3,BRIX

de 5,10,a temperatura de 75/76C,os quais foram resfriados ate a temperatura de 52/54C.,para posterior dosagem das enzimas A e B, respectivamente,nas quantidades de 20,0g e 90,0g para cada 1000 litros de suco de tomate,a brix de 5,10.
Conteudo de ENZIMAS no substrato:20,0g de enzima ALFA-AMILASE 90,0g da ENZIMA PECTINOLITICA.
A dosagem de enzimas em relação aos sólidos solúveis, contidos no suco de tomate,deverá ser de:
1000x0,051=51kg de s.s
Conteudo total de enzimas:0,110Kg.
Conteudo de enzimas por 1Kg de sólidos solúveis:0,0021568Kg
TEMPO DE REAÇAO ENZIMATICA: 25minutos a temperatura de 52/54C.

4.0- PROCESSO DE CONCENTRAÇAO DO SUCO DE TOMATE,TRATADO ENZIMATICAMENTE,EM EVAPORADORES DE DUPLO E TRIPLO EFEITO TERMICO.

Foi utilizado,inicialmente um evaporador a vácuo de simples efeito,e posteriormente, um evaporador de duplo efeito,a serpentina rotativa, continuo,e obteve-se em 2horas de operação continua,polpa de tomate,concentrada a um BRIX de 45/50.
SUMULA DO PROCESSO:
4.1-QUANTIDADE DE TOMATE IN NATURA= 31.578,94Kg.
4.2-QUANTIDADE DE SUCO OBTIDO = 30.000,00lts.
4.3-TEMPERATURA DE INATIVAÇAO=75/80C.
4.4-TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO=52/54C.
4.5-BRIX DO SUCO IN NATURA =5,10
4.6-DENSIDADE DO SUCO DE TOMATE A 20C=1,027g/cm3
4.7-TEMPERATURA NO PRE-EVAPORADOR=45C
4.8-TEMPERATURA NO EFEITO FINAL= 69C.
4.9-TEMPO DE CONCENTRAÇAO CONTINUA: 3Horas e 30minutos.
4.10-BRIX FINAL DA POLPA DE TOMATE CONCENTRADA: 45/48
4.11-ANALISE FISICO-QUIMICA DA POLPA DE TOMATE A BRIX 45/48.
Brix=45 : Açucares Redutores=224,0g :Substancia Seca=35,9%
p.H=4,2 : Acidez Total=25,8g/Kg:Teor de Polpa a 5,0Brix=30%
Consistencia Bostwick a 13Brix,20C=8,0cm.
Consistencia Bostwick a 11Brix,20C=11,0cm.
Viscosidade a 11Brix=83mPas :Pectina total=6,32g/Kg.
Acido Galacturonico livre=6,36g/Kg.
Atividade Enzimática Poligalacturonase:negativa
Atividade Enzimática Pectinesterases :negativa
Atividade Enzimática L-Amilase :negativa
Cloretos=5,92g/Kg :Calcio=480mg/Kg :Fosfatos=4,86g/Kg
Ferro=36mg/Kg :Sodio=1,25g/Kg :Potassio=19,8g/Kg
Vit.A=100mg/Kg :Acido Ascórbico=24mg/Kg :Vit.B1=3,46mg/kg.
Vit.B2=0,58mg/Kg :Nicotinamida=68mg/Kg :Proteina=7,0% :
Gorduras=0,5% :Contagem de fungos a 8Brix=58%
Cor:Vermelho=71% :Laranja=7% :Cinza=11% :Preto=11%

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS: 1.HENRY TAUBER,CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENZYMES,New York,1950./2.B.E.NORMAN,NOVO INDUSTRI A/S-DENMARK /3.Y.TAKASAKI,FERMENTATION RESEARCH INSTITUTE,AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY,JAPAN./4.ARAKAKI,T.PRODUÇAO DE ENZIMAS CELULOLITICAS.Boletim do ITAL,CAMPINAS,1977.

TRATAMENTO ANAERÓBICO DE EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS PETROQUÍMICA E ALCOOLQUIMICA

Costa, Sicilônia S.P. - UTAR/ITEP; Calado, Silvana C.S. - DEQ/UFPE; Jungmann, João C.M. - UTAR/ITEP; Lucena, Severino C. - UTAR/ITEP.

1. INTRODUÇÃO

São bastante conhecidos os problemas sociais, técnicos e econômicos do Nordeste. É uma região que precisa desesperadamente de desenvolvimento. Apesar da definição governamental de utilizar o próalcool como instrumento desconcentrador de renda e as suas evidentes possibilidades de vir a contribuir para a atenuação das disparidades regionais, os resultados mostraram uma discreta aplicação de investimento na Região Norte/Nordeste e uma persistência na concentração da produção alcooleira na Região Sudeste, mais especificamente no Estado de São Paulo. Considerando-se a capacidade de produção anterior ao próalcool e a criada por este programa, a Região Norte/Nordeste cresceu 1,84%. As Indústrias Alcoolquímica e Petroquímica Brasileira ocuparam um papel de destaque no desenvolvimento do próalcool. A nível de Nordeste houve um aumento considerável neste setor, o que implicou na geração de efluentes que necessitam ser tratados para que possa existir uma coexistência harmoniosa entre o homem e o seu meio ambiente.

A aplicação do sistema de tratamento anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) à efluentes da indústria alcoolquímica é pioneira, uma vez que o setor hoje trata seus resíduos através do tratamento aeróbico (lodo ativado) com custos elevados. Este sistema anaeróbico se apresenta com uma solução alternativa, tendo em vista seu baixo custo, pequena área ocupada e principalmente seu retorno energético sob a forma de biogás.

O Instituto Tecnológico do Estado de Pernamcuco(ITEP) através da Unidade de Tratamento e Aproveitamento de Resíduos, com apoio financeiro da FINEP e a cooperação técnica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), vem desenvolvendo há alguns anos, pesquisas relacionadas ao tratamento de efluentes através da utilização de sistemas alternativos anaeróbicos de baixo custo.

Diante destas vantagens surgiu o interesse deste setor industrial no estudo desta alternativa.

2. METODOLOGIA

Selecionou-se duas indústrias locais, e foram adotadas para o trabalho os efluentes da fabricação de ácido acético, aldeído acético, etileno, acetato de vinila monômero, elastômeros sintéticos e efluente sanitário das indústrias.

Estudada a composição química do efluente geral(TABELA 1), ou seja, da mistura dos efluentes citados anteriormente, foram determinados alguns parâmetros para conhecimento e compatibilização do efluente ao processo de biodigestão, tais como: pH, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos suspensos voláteis, demanda química de oxigênio(DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teor de nitrogênio e fósforo.

Utilizou-se como inóculo, um lodo granular proveniente de um biodigestor que opera com vinhaça. Uma vez que não era conhecido o comportamento do resíduo frente ao processo de biodigestão, procurou-se fazer uma adaptação do lodo inoculado, ao efluente geral. Ativou-se inicialmente 02(dois) biodigestores convencionais em regime de batelada(FIGURA 1). Em seguida, ativou-se mais 02(dois) biodigestores semi-contínuos dotados de agitação mecânica e volume útil de 07(sete) litros com a finalidade de observar a produção de gás. Foram adotados tempos de detenção hidráulicos da ordem de 07(sete) e 30 (trinta) dias respectivamente. Nesta etapa observou-se que para um tempo de detenção hidráulico de 07(sete) dias houve uma produção média de biogás de 2,4 1/1 de efluente dia, e para 30(trinta) dias foi de 14,0 1/1 de efluente dia, com uma redução de carga orgânica de 80%. A partir destes resultados foram ativados 03(três) biodigestores de fluxo ascendente com leito de lodo, com capacidade de 05(cinco) litros cada, trabalhando em regime de alimentação contínua controlada por uma bomba peristáltica (FIGURA 2). Para a partida dos biodigestores (start up)foi estabelecido um tempo de detenção hidráulico de 05(cinco) dias, sendo reduzido gradativamente até alcançar 24 horas.

O acompanhamento analítico dos parâmetros do processo foram realizados em 04(quatro) pontos de amostragens existentes em cada reator. Foi necessário adição de nutrientes na alimentação devido à deficiência de nitrogênio e ausência de fósforo. Utilizou-se o MAP(mono-amônio fosfato) e a Uréia, obedecendo a relação DQO:N:P da ordem de 300:5:1 sugerida na literatura(2,10). A carga orgânica máxima de alimentação foi de 4000 mg/l(DQO), obtendo-se uma redução entre 86% e 94% e uma produção de gás da ordem de 0,36 1/1 efluente dia operando-se com 01(um) dia de tempo de detenção hidráulico(TABELA 2). O biogás gerado apresentou 57% de CH_4 (metano) e 32% de CO_2 (gás carbono).

3. CONCLUSÕES

A produção de gás e a redução de carga orgânica foram maiores quando se operou com 01(um) dia de tempo de detenção hidráulico, obtendo-se 90 lgas/kg DQO adicionada e 94% de redução de DQO(TABELA 2).

Estes resultados mostram que a redução de carga orgânica é bem mais significativa que a produção de biogás, contudo, devido ao volume do efluente a ser tratado (2328 m^3/dia), concluimos que o biogás gerado suprirá o consumo de energia da bomba dosadora deste processo além de outras utilizações simultâneas.

Comparando-se com o sistema de tratamento utilizado por essas indústrias (lodo ativado) observa-se que, o processo de biodigestão anaeróbica em reatores de fluxo ascendente é extremamente atrativo, uma vez que além da redução da carga orgânica há também um ganho energético com a produção de biogás, eliminando o consumo de energia dos aeradores usados no tratamento com lodo ativado.

TABELA 1. Valores Médios de Composição do Efluente Geral in natura.

PARÂMETROS	ORDEM
pH	4,0 - 5,5
Sólidos Totais (g/1)	35 - 75
Sólidos Voláteis (g/1)	13 - 65
Sólidos Suspensos Totais(g/1)	30 - 70
Sólidos Suspensos Voláteis (g/1)	10 - 50
DQO (g/1)	2,5 - 6,5
DBO (g/1)	0,7 - 4,5
N (mg/1)	2,0
P (mgτ1)	0,0

TABELA 2. Médias dos Biodigestores de Fluxo Ascendente com leite de lodo.

TRH (dias)	PRODUÇÃO DE GÁS (1 gás/dias)	REDUÇÃO DE DQO (%)	EFICIÊNCIA (1 gás/kg DQO ad)
1	1,80	94	90
2	0,62	92	62
3	0,50	90	75
4	0,40	82	80
5	0,35	92	87

FIGURA 1: Produção de Biogás em regime de batelada.

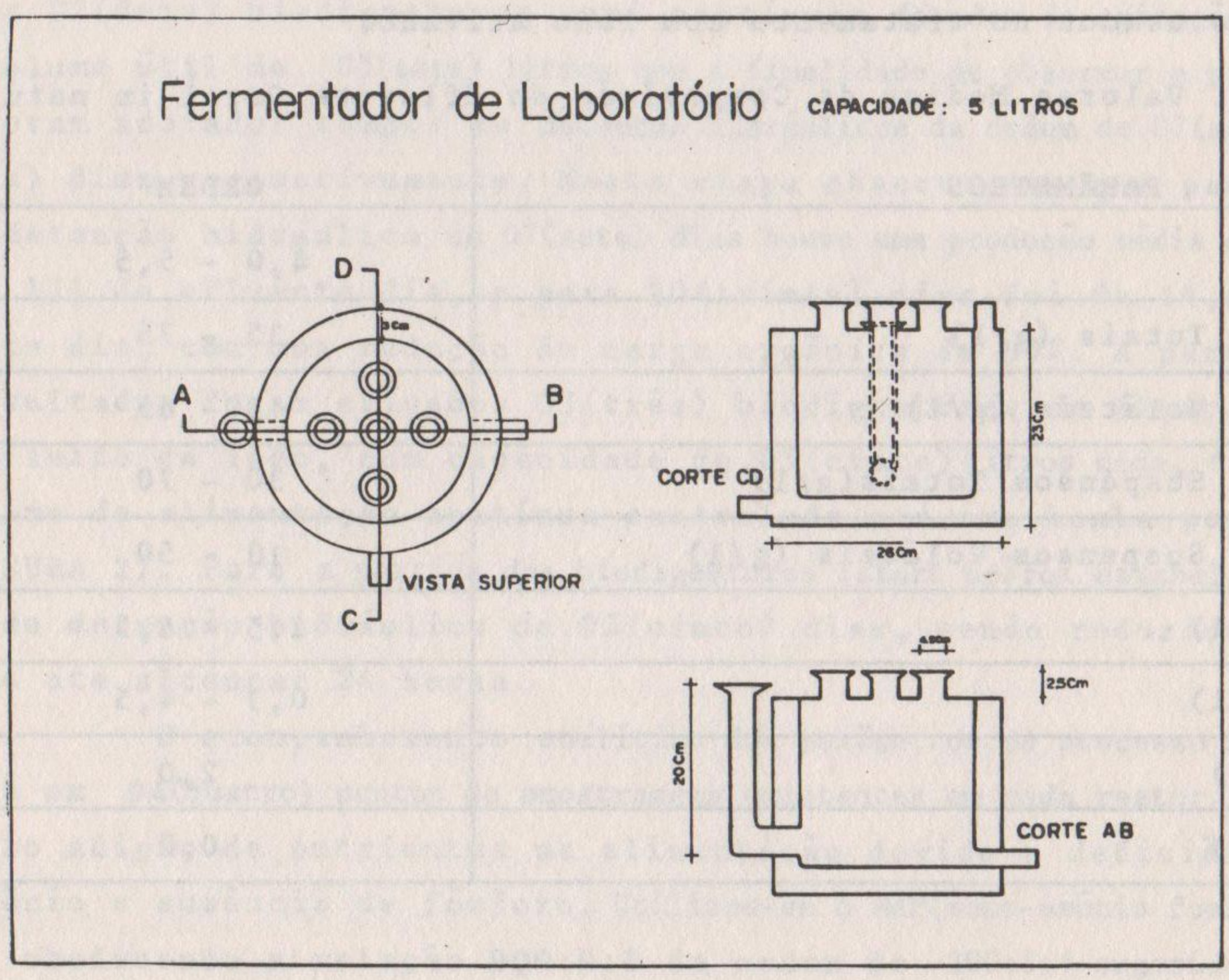
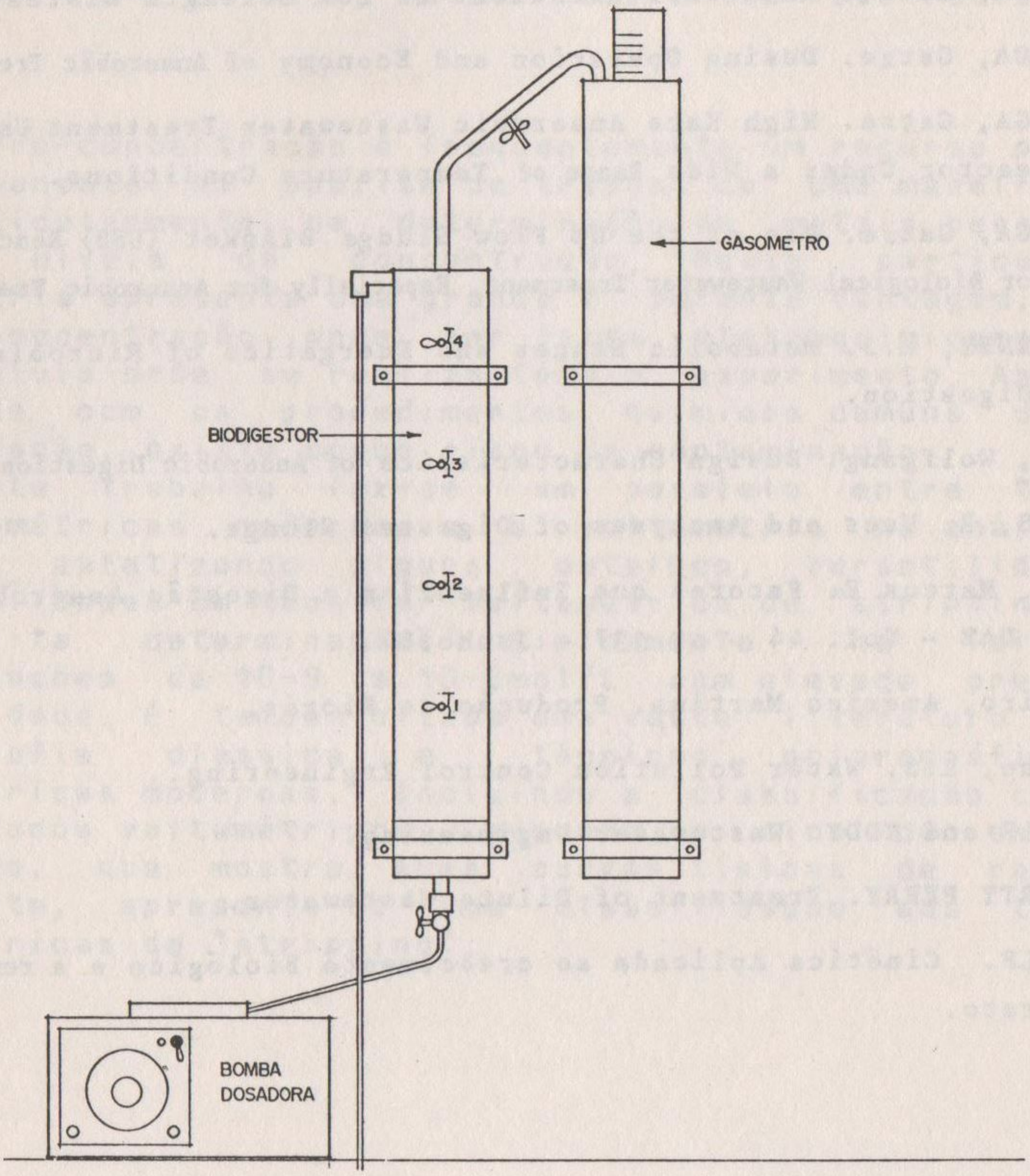


FIGURA 2: BIODIGESTOR DE FLUXO ASCENDENTE (UASB)



B I B L I O G R A F I A

1. LETTINGA, Gatze. Anaerobic Treatment for Wastewater Treatment and Energy Production.

2. LETTINGA, Gatze. Start-up of UASB-Reactors.

3. LETTINGA, Gatze. Anaerobic Treatment of Low Strength Wastes.

4. LETTINGA, Gatze. Desing Operation and Economy of Anaerobic Treatment.

5. LETTINGA, Gatze. High Kate Anaerobic Wastewater Treatment Using the UASB-Reactor Under a Wide Range of Temperature Conditions.

6. LETTINGA, Gatze. Use of the Up Flow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Especially for Anaerobic Treatment.

7. Mc INERNEY, M.J. Metabolic Stages and Energetics of Microbial Anaerobic Digestion.

8. BAADER, Wolfgang. Design Characteristics of Anaerobic Digestion Systems.

9. SUMMERS, R. Uses and Analyses of Digested Sludge.

10. SOUZA, Marcos E. Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbica. Revista DAE - Vol. 44 - nº 137 - Junho/84.

11. Craveiro, Américo Martins. Produção de Biogás.

12. Ramalho, R.S. Water Pollution Control Engineering.

13. METCALF and EDDY. Wastewater Engineering.

14. Mc CARTY PERRY. Treatment of Dilute Wastewater.

15. METCALF. Cinética Aplicada ao crescimento Biológico e a remoção do substrato.

VOLTAMETRIA NA ANÁLISE DE TRAÇOS. CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE STRIPPING

* Valberes B. do Nascimento, ** Ivano G. R. Gutz

* UFRPE - Depto de Química - Rua Dom Manoel de Medeiros, S/N Recife - PE CEP 52071
** IQ-USP - B-2-S Cx.P. 20780 - CEP 01498 São Paulo - SP

A Pré-concentração é frequentemente um recurso poderoso e indispensável na análise de traços, de uma maneira geral e, particularmente, na determinação de metais pesados em baixos níveis de concentração. Neste particular a voltametria apresenta uma grande e inerente vantagem, porque a pré-concentração pode ser feita eletroquimicamente na mesma célula onde se realiza todo o experimento. Assim, em contraste com os procedimentos químicos comuns de pré-concentração, existe pouco risco de contaminação.

Neste trabalho faz-se um paralelo entre técnicas espectrométricas modernas e a voltametria na análise de traços, enfatizando alguns detalhes, versatilidade e potencialidades da técnica voltamétrica de "stripping", que possibilita determinações tipicamente na faixa de concentrações de 10-9 a 10-6mol/L com elevada precisão e seletividade. É também citada uma vasta literatura sobre a polarografia clássica e técnicas polarográficas e voltamétricas modernas, incluindo a classificação completa dos métodos voltamétricos, baseada no sinal de excitação empregado, que mostra suas curvas típicas de resposta. Finalmente, apresenta-se uma classificação das técnicas voltamétricas de "stripping".

VOLTAMETRIA NA ANÁLISE DE TRAÇOS. CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE STRIPPING

* Valberes B. do Nascimento, ** Ivano G. R. Gutz

* UFRPE - Depto de Química - Recife - PE
** IQ-USP - B-2-S Cx.P. 20780 - CEP 01498 São Paulo - SP

Entre as técnicas de determinação de traços de metais pesados tóxicos, as mais freqüentemente utilizadas são as espectrométricas, com destaque para a espectrometria de absorção atômica (e.a.a). No entanto, com exceção do mercúrio onde a e.a.a. sem chama é mais sensível e conveniente, a voltametria é usualmente superior. Enquanto por e.a.a. determina-se um elemento por vez, alguns metais pesados, p. ex. Cu, Pb, Cd e Zn, ou Ni e Co, ou Cu e Hg, tem sido determinados simultaneamente por técnicas voltamétricas em águas naturais [1]. A potencialidade da voltametria para determinação simultânea com superior sensibilidade contrabalança a rápida velocidade de medidas da e.a.a. para um único elemento por vez [1].

A e.a.a. tem a vantagem de ser muito sensível para um grande número de outros metais, especialmente quando associada ao uso do forno de grafite. Este aspecto também é válido para várias técnicas multi-elementares sofisticadas que também apresentam custos superiores ao da e.a.a.. Entre elas figuram a espectrometria de emissão atômica induzida por excitação com plasma, fluorescência de raio-X e análise por ativação com neutrons. Estas também usualmente carecem de sensibilidade para a determinação direta de metais pesados em amostras como águas naturais, de grande interesse ambiental. A sensibilidade de várias técnicas foi avaliada numa comparação entre seus respectivos limites de determinação [2].

A pré-concentração é freqüentemente um recurso poderoso e indispensável na análise de traços, particularmente na determinação de metais pesados em baixos níveis de concentração. É neste ponto que a voltametria mostra sua grande e inerente vantagem, porque a pré-concentração pode ser feita na mesma célula onde se realiza todo o experimento. Assim, em contraste com os procedimentos químicos comuns de pré-concentração, existe pouco risco de contaminação. A voltametria é virtualmente insubstituível na análise qualitativa e quantitativa de muitos compostos orgânicos em baixos níveis de concentração [3].

A TÉCNICA POLAROGRÁFICA

Entre as técnicas voltamétricas aplicadas à análise de traços, são de especial interesse aquelas que utilizam eletrodo de mercúrio, devido ao fato deste apresentar ampla faixa de polarizabilidade, elevada inércia química, capacidade de dissolver diversos metais e, principalmente, ser renovável com excelente reprodutibilidade, evitando os efeitos de memória comuns aos eletrodos sólidos. É comum referir-se a estas técnicas como técnicas polarográficas modernas por representarem avanços da polarografia DC, método eletroanalítico desenvolvido por JAROSLAV HEYROVSKY no início dos anos 20 e que lhe conferiu o prêmio Nobel de química em 1959 [4]. O nome polarografia se referia originalmente ao registro fotográfico das curvas de polarização de um eletrodo gotejante de mercúrio submetido a uma rampa linear de potencial [5].

O avanço das técnicas voltamétricas com fins analíticos, representado pelo desenvolvimento dos métodos polarográficos modernos, fundamentou-se praticamente no planejamento e combinação de diversas formas (funções) de aplicação do sinal de excitação (varredura de potencial) com diversas formas de aquisição de sinal de resposta (medida de corrente). Desta forma desenvolveram-se técnicas polarográficas tais como "dc-rapid", "dc-tast", "kalousek", polarografia ac (corrente alternada), "staircase", onda quadrada, pulso normal e pulso diferencial (PPD). Dentre estas, a técnica de pulso diferencial apresenta maior sensibilidade [6].

Historicamente, a polarografia de pulso foi desenvolvida por BARKER [7-8]. A literatura possui um vasto estudo da polarografia clássica e das técnicas polarográficas e voltamétricas modernas [9-10] e uma classificação completa das técnicas eletroanalíticas baseada no sinal de excitação empregado, que mostra suas curvas típicas de resposta [11].

Métodos voltamétricos apresentam resposta linear entre concentração e corrente tipicamente na faixa de concentrações entre 10^{-8} a 10^{-2}mol/L, uma faixa de seis ordens de grandeza, e são amplamente conhecidos inúmeros trabalhos que ampliam esta faixa para 10^{-10}mol/L ou menos.

INSTRUMENTAÇÃO DA VOLTAMETRIA

O desenvolvimento da eletrônica digital tornou simples a elaboração de diversas formas de sinal de excitação e combinação destes com várias formas de aquisição de dados. Atualmente pode-se controlar grande parte dos parâmetros eletrônicos de um polarógrafo, e parâmetros tais como área da gota de mercúrio, agitador magnético, injeção de amostras, válvula de nitrogênio do sistema de desaeração, e tempo de pré-concentração, além de controlar diversos periféricos simultaneamente, tais como impressoras e traçadores de gráficos, via teclado de um microcomputador. O "software" possibilita tanto o controle das interfaces como o tratamento de dados adquiridos. Os experimentos voltamétricos são propícios à total automação.

Medidas automatizadas, processamento de dados, eletrodos modificados e ultramicroeletrodos para medidas "in vivo", e métodos quimiométricos tem contribuido para o progresso da voltametria [20].

VOLTAMETRIA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO OU "STRIPPING"

Uma das formas mais difundidas de voltametria é aquela em que a determinação analítica é precedida de uma etapa durante a qual a espécie eletroativa é acumulada na interfase eletrodo/solução. Com este recurso, um aumento de sensibilidade pode ser conseguido, controlável, em geral entre 10 e 1000 vezes, mediante ajuste da convecção e duração da etapa de pré-concentração. A elevada sensibilidade (10^{-9} a 10^{-6}mol/L, tipicamente), boa seletividade, ampla faixa de aplicação que engloba também espécies orgânicas e a relativa rapidez e simplicidade da instrumentação constituem os principais atrativos.

Vários tipos de eletrodos tem sido utilizados, havendo preferência pelos de mercúrio (gota estática), filme de mercúrio e eletrodos inertes como carbono vítreo, platina, ouro e pasta de carbono. Na etapa de pré-concentração, a espécie de interesse costuma ser acumulada como um filme adsorvido ou precipitado na superfície do eletrodo, ou ainda, por redução ao amálgama. Na segunda etapa, o sinal analítico registrado provém, freqüentemente (mas não sempre), de

processo eletroquímico inverso ao usado na pré-concentração, justificando o emprego do termo voltametria inversa. Muito difundidos são também os termos "stripping" anódico e "stripping" catódico, que denotam ocorrência de oxidação ou redução eletroquímica no registro do voltagrama. Como nem sempre ocorre um "stripping" do eletrodo na segunda etapa, assim como não é obrigatória a existência de reação eletroquímica, os autores dão preferência ao termo mais explicativo e genérico voltametria com pré-concentração.

A progressiva ampliação dos processos aproveitados para acumular e determinar espécies em eletrodos levou ao surgimento de classificações, algumas bastante detalhadas [22]. Propõe-se, abaixo, uma classificação alternativa, mais racional no entender dos autores:

I. PRÉ-CONCENTRAÇÃO NÃO FARADAICA.

Nas duas modalidades abaixo, a espécie é acumulada sem transferência heterogênia de carga, usualmente por adsorção a potencial constante (excepcionalmente, a circuito aberto).

I.1 Pré-concentração não faradaica por adsorção, com determinação não faradaica.

Determinação via componente capacitivo da voltametria de corrente alternada ou tensametria. Eletrodo de Hg.

Exemplo: Determinação de tensoativos como Trinton X-100 [23].

I.2 Pré-concentração não faradaica, com determinação faradaica.

Determinação via onda catódica ou anódica do voltamograma. Eletrodos de Hg e inertes.

Exemplo: a) Determinação de compostos orgânicos como diazepam [23]; b) Determinação do metal (ou ligante) de compostos de coordenação adsorvíveis (podendo a esfera de coordenação ser completada na interfase). Basta M ou L ser eletroativo: V(V) ou Cu(II)

com catecol [23], Al com violeta de solocromo [24] ou Pt com formazona [25].

II. PRÉ-CONCENTRAÇÃO FARADAICA.

Nas três modalidades abaixo, a pré-concentração é feita a potencial constante.

II.1 Pré-concentração faradaica por redução da espécie ao amálgama ou ao estado elementar.

Determinação via onda(s) anódica(s) do voltamograma.

Exemplo: Cu, Cd, Pb e Zn [1]. Eletrodos de Hg, carbono vítreo com filme de Hg e inertes.

II.2 Pré-concentração faradaica por redução ou oxidação e formação de espécie menos solúvel ou mais adsorvível.

Determinação via onda anódica ou catódica do voltamograma. Eletrodos de Hg e inertes.

Exemplos: a) Determinação de íons metálicos complexados com ligantes indutores de adsorção, como Ni e Co com DMG [22]; b) Determinação de composto orgânico oxidado ou reduzido até forma mais fortemente adsorvível, como riboflavina [24].

II.3 Pré-concentrção faradaica por oxidação do metal do eletrodo e formação de composto insolúvel ou adsorvido com espécie a determinar.

Determinação via onda catódica do voltamograma. Eletrodos de Hg, Ag, amálgama de cobre.

Exemplo: Determinação de ânions como haletos [27] e pseudo-haletos, selênio [28], cianeto, sulfeto, cisteína [29].

Em todas essas modalidades, a fase de pré-concentração é finalizada com interrupção do transporte convectivo e breve período de repouso. Na segunda etapa, o sinal analítico de corrente é registrado continuamente ou por amostragem durante a aplicação de funções de rampa potencial-tempo tais como varredura linear de potencial, pulso normal ou pulso diferencial. Rampa linear com modulação AC e detecção em fase é usada na tensametria (modalidade I.1). A corrente de difusão (ou a corrente de pico, na PPD, ou capacitiva, na tensametria) é função (linear ou ditada por isoterma de adsorção) da concentração da espécie de interesse na própria solução, mantidos constantes os demais parâmetros.

Os autores observaram que, quando espécies capazes de formar amálgama encontram-se acumuladas na interfase eletrodo/solução, substituição da determinação voltamétrica catódica por anódica, precedida de redução ao amálgama (3 etapas, ao invés de 2), pode propiciar melhor seletividade [21]. Para traços de cobre (II) em eletrólito contendo benzotriazol (BTA), acumulados na forma de Cu(I)BTA (segundo a modalidade II.2), a onda voltamétrica anódica, obtida após a redução ao amálgama, apresenta melhor definição e seletividade que a onda catódica correspondente [21]. Pesquisas sistemáticas far-se-ão necessárias para estabelecer a generalidade desse comportamento.

A pré-concentração de espécies que atuam como catalisadores de processos cinéticos de eletrodos pode propiciar, na presença de excesso de substrato, limites de detecção na faixa da 10^{-12} a 10^{-10} mol/L [25,30,31]. Essa poderosa combinação, pouco investigada ainda, deverá desencadear novas pesquisas e ampliar ainda mais a vasta aplicação da voltametria na análise de traços. A modificação química dos eletrodos também vem abrindo novas perspectivas [29].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NÜRNBERG, H. W., *Anal. Chim. Acta*, 1984, *164*, 1.
2. COMMISSION ON MICROCHEMICAL AND TRACE ANALYSIS, *Pure Appl. Chem.*, 1982, *54*, 1565.
3. ZHDANOV, S. I.; ZARINSKII, V. A.; SALIKHDZHANOVA, R. M. F., *Zh. Anal. Khim.*, 1982. *37*. 1682.
4. ARVIA, A. J.; BOLZAN, J. A., *Polarografía*, Division Electroquímica - Universidade Nacional de La Plata, La Plata, 1973. p. 2.

5. HEYROVSKY, J.; SHIKATA, M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, *44*, 496.
6. SANSONI, B., *Pure Appl. Chem.*, 1987, *59*, 579.
7. BARKER, G. C., *Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind.*, St. Andrews, 1957, p. 199.
8. BARKER, G. C.,GARDNER, A. W., *Z. Anal. Chem.*, 1960, *173*, 79.
9. HEYROVSKY, J.; KUTA, J., *Principles of Polarography*, Academia, Checoslováquia, 1966, 581p.
10. KOLTHOFF. I. M. e LINGANE, J. J., *Polarography*, Interscience, New York, 2 vols., 1952, 990p.
11. MEITES, L., *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1955.
12. DELAHAY, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.
13. LINGANE, J. J., *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York, 1958.
14. BOND, A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Dekker, New York, 1980.
15. BRAININA, Kh. Z., *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, John Wiley, New York, 1974.
16. WANG, J., *Stripping Analysis: Principle, Instrumentation and Applications*, Verlag Chemie International, Deerfield, 1984.
17. BARD, A. J. (ed.). *Electroanalytical Chemistry*, Dekker, New York, vol. 1 (1966 e sucessivos).
18. BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum/Rosetta Edition, New York, 1977.
19. COMMISSION ON ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, *Pure Appl. Chem.*, 1976, *45*, 83.
20. BRAININA, Kh. Z., *Talanta*, 1987, *34*, 41.
21. NASCIMENTO, V. B.; BRITO, M. S. L.; GUTZ, I. G. R., *Anais do VII Simp. Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 1990, *2*, 465.
22. BRAININA, Kh. Z., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1982, *312*, 428.
23. WANG, J., *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 16 (A. Bard, ed.) Dekker, New York, p. 1.
24. WANG, J.; FARIAS, P. A. M.; MAHMOUD, J. S., *Anal. Chim. Acta*, 1985, *172*, 57.
25. VAN DEN BERG, C. M. G.; JACINTO, G. S., *Anal. Chim. Acta*, 1988, *211*, 129.
26. WANG, J.; LUO, D.; FARIAS, P. A. M.; MAHMOUD, J. S., *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 158.
27. MANANDHAR, K.; PLETCHER, D., *Talanta*, 1977, *24*, 387.
28. VAN DEN BERG, C. M. G.; KHAN, S. H., *Anal. Chim. Acta*, 1990, *231*, 221.
29. DONTEN, M.; KUBLIK, Z., *Anal. Chim. Acta*, 1986, *185*, 209.
30. Cantagallo, M. I. C.; Gutz, I. G. R., *Anais do VII Simp. Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 1990, *2*, 647.
31. Wang, J.; Zadeii J.; Shan Lin, M., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 237, 281.

JUNTE-SE A NÓS

É desfrute de estar ligado a uma Associação atuante, coordenada por profissionais do mais alto nível técnico.
A ABQ promove congressos e seminários, defende os interesses dos químicos junto à sindicatos e governos, colabora com empresas do setor no aprimoramento tecnológico e científico, edita a Revista de Química Industrial, e muito mais...
Venha nos conhecer.

PROPOSTA PARA INDIVIDUAL Nº .....

MATRÍCULA Nº .....
(PREENCHIDA NA SECRÊTARIA GERAL)

.....
SEÇÃO REGIONAL

PROPOSTO

Nome .....
Residência ..... Bairro: .....
Cep ..... Cidade ..... Tel.: .....
Filiação .....
e .....
Nascido em .....
(Data e local)
Nacionalidade ..... Estado civil .....
Diploma de ..... Ano de formatura .....
Escola .....
(Nome e local)
Firma onde trabalha .....
Endereço ..... Tel.: .....
Posição qu ocupa .....
Especialidade a que se dedica .....
Endereço para correspondência ..... Tel.: .....

.....
(Local e data)

.....
(Assinatuta)

PROPONENTES

Sócio: .....
Sócio: .....

Para ser preenchida na Secretaria da Seção Regional	Parecer da Comissão de Admissão da Seção Regional
Recebida em	
Aprovada em	
Recusada em	Aprovada em Sessão Ordinária da Seção
Enviada à Secretaria Geral em	
.....	Regional em .....

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA
Utilidade Pública: Decreto nº 33.254 de 8 de julho de 1953
Rua Alcindo Guanabara, 24 - 13º andar - Caixa Postal 550
Telefone 262-1837

ESTÁ CIRCULANDO O RELATÓRIO SOBRE

A INDÚSTRIA DE QUÍMICA FINA NO BRASIL SITUAÇÃO ATUAL E PERSPECTIVAS PARA A SUA INTEGRAÇÃO NA ECONOMIA MUNDIAL

COMPREENDENDO A CARACTERIZAÇÃO DO SETOR, ANÁLISE EMPRESARIAL, ANÁLISE MERCADOLÓGICA, ANÁLISE TECNOLÓGICA, AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DA QUALIDADE, ANÁLISE ECONÔMICO-FINANCEIRA, ANÁLISE DE ASPECTOS LEGAIS, CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.

GARANTA DESDE JÁ O SEU EXEMPLAR!

PREÇO: US$ 15.00
Associados ABQ/ABIFINA: 20% de desconto
Dólar turismo/câmbio do dia

PEDIDOS: telefones 262-6044 ou 240-2280

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE QUÍMICA FINA

ABIFINA