

O coeficiente de correlação $r = 0,9990$ sugere que o novo método para dosagem de ácido ascórbico poderia ser usado nesses produtos, em lugar do método convencional sem incorrer em erros de importância.

Os resultados da determinação de ácido ascórbico em produtos processados e desidratados que se apresentam em Tabela 6, indicam que o método aqui proposto, oferece possibilidade para análises de materiais que sofreram tratamentos térmicos, os quais eventualmente poderiam gerar intermediários da Reação de Maillard (redutonas) que são interferentes reconhecidos das determinações de ácido ascórbico.

TABELA 6— Determinação de ácido ascórbico em produtos formulados que sofreram tratamentos térmicos e que foram adicionados ou não de ácido ascórbico.

Produto	Teor de ácido ascórbico mg/100g	Observações
Leite desnatado, pó	7,93	produto comercial
Leite integral, pó (A)	6,76	produto comercial
Leite integral, pó (B)	6,28	produto comercial
Leite integral, pó (C)	4,96	liofilizado, 3 anos atrás
Composto lácteo para bebês, pó	13,83	(indicação rótulo 13,0)
Composto lácteo tipo milk-shake, pó	11,88	(indicação rótulo 13,0)
Sopa de feijão, pó	20,20	(indicação rótulo 21,0)
Sopa de verduras e frango, pó	43,80	(indicação rótulo 42,0)
Massa de pão crua *	0,64	Inicialmente foram adicionados 9,0 mg de ácido ascórbico por 100 g de farinha.
Pão assado em forno de microondas	0,62	
Pão assado pela combinação de microondas e forno convencional	0,38	

* Massa fermentada pronta para entrar no forno.

A pesquisa terá prosseguimento a fim de determinar a influência de sulfitos, cisteína, sais ferrosos e outras interferências de ocorrência comum.

Referências

1. P. György e S. H. Rubin, "Chemical Methods of Vitamin Assay, Vitamin C" em "Vitamin Methods," Vol. I, (Editado por Paul György), Academic Press, New York, 1950, pags. 260-74.

2. G. W. Hay, B. A. Lewis e F. Smith, "Ascorbic Acid," II. "Chemistry" em "The Vitamins," Vol. I (Editado por W. H. Sebrell e R. Harris), 2ª ed., Academic Press, New York e London, 1967, pags. 307-32.
3. R. C. Dawson, "Ascorbate Oxidase, A Review," em "The Biochemistry of Copper" (Editado por J. Peisach, P. Aisen e W. W. Blumber), Academic Press, New York e London, 1966, pags. 303-38.
4. E. S. Contreras-Guzmán e F. C. Strong III, J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, **65**, 1215-21 (1982).
5. M. Olliver "Ascorbic Acid," V. "Occurrence in Foods" em "The Vitamins," Vol. I (Editado por W. H. Sebrell e R. Harris), 2ª ed., Academic Press, New York e London, 1967, pags. 359-63.
6. K. B. Watt e L. A. Merrill, "Composition of Foods - Raw, Processed, Prepared," Agr. Handbook Nº 8, U. S. Dept. Agr., Washington, D. C., 1963.
7. A. A. Schilt, "Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds," 1ª ed., Pergamon Press, London, 1969, pags. 3-9, 69-73.
8. Official Methods of Analysis of the A.O.A.C. (Editado por W. Horwitz) 13ª ed., Assoc. Offic. Anal. Chemists, Washington, DC, 1980, Sec. 43.056-43.060.

NOTA TÉCNICA

DETERMINAÇÃO DE NAFTALENO EM UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE GASES DE COQUERIA, POR CROMATOLOGRAFIA EM FASE GASOSA, EMPREGANDO-SE COMPOSTOS SÍLICO-POLIMÉRICOS COMO FASE ESTACIONÁRIA

Ináí M. R. de Andrade Brüning

*Centro de Pesquisas e Desenvolvimento
Leopoldo A. Miguez de Mello
Petróleo Brasileiro S/A, PETROBRÁS
Rio de Janeiro, RJ*

Recebido em 22/11/1983

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o naftaleno é obtido industrialmente, como subproduto da indústria siderúrgica, a partir dos gases de coqueria. A figura 1 mostra esquematicamente uma unidade típica de recuperação de naftaleno de uma siderúrgica. Dependendo da natureza do carvão utilizado e das condi-

ções de coqueificação, o alcatrão pode conter cerca de 5 a 10% de naftaleno⁴, constituindo a corrente principal de produção. As quantidades de naftaleno recuperáveis na torre do resfriamento final e no *scrubber* de óleo leve são quantitativamente menos relevantes; mas os efluentes gasosos destas duas operações devem ser cuidadosamente controlados, pois um teor de naftaleno superior ao especificado, além de acarretar perdas do produto, indica o mal funcionamento do processamento e provoca sérios problemas de deposição e entupimento nos dutos da unidade.

UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE NAFTALENO A PARTIR DE GÁS DE COQUERIA

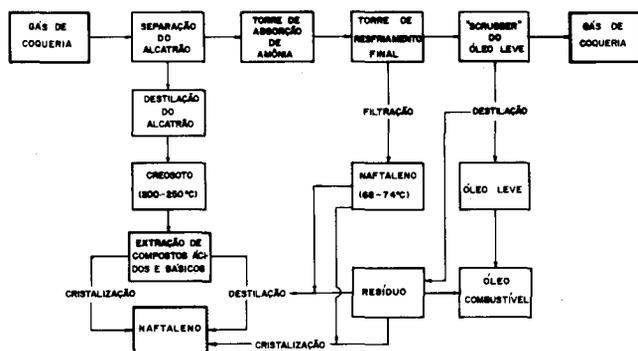


Fig. 1 — Esquema de uma unidade de recuperação de naftaleno de gás de coqueria.

Durante muitos anos, o método do picrato⁷ foi o procedimento clássico para controlar o naftaleno em uma unidade de gases de coqueria. Consistia ele em borbulhar o gás em uma solução concentrada de ácido pícrico, obtendo-se um composto de adição, o picrato de naftaleno, que podia ser identificado diretamente por seu ponto de fusão ou por meio de posterior decomposição.

Tal método, contudo, apresentava sérias desvantagens, pois, além de demorado, não era específico, uma vez que outros compostos aromáticos, presentes nos efluentes gasosos, também reagem formando picratos.

Os métodos polarográficos alternativamente propostos⁶ nunca foram largamente empregados, devido às dificuldades inerentes à técnica e à seleção de reagentes.

Logo passou-se a empregar a cromatografia em fase gasosa, graças à rapidez e precisão dessa técnica; os primeiros métodos utilizados^{5, 7}, porém, apresentaram diversas dificuldades relativas à concentração do naftaleno a partir do gás, e empregaram fases estacionárias que, ou separavam insatisfatoriamente os picos de interesse, ou somente o faziam em tempo demasiadamente longo. Exemplos típicos destas fases apolares ou moderadamente polares são Apiezon L, dioctil ou dinonilftalatos e óleos de silicone⁷. Pinchugov e Zharkova⁶ superaram as dificuldades de separação do naftaleno do gás de coqueria, empregando absorvedores de benzeno, e, para abreviar a análise cromatográfica, optaram por uma fase estacionária

polar, o polietileno glicol 40.000; contudo, em virtude da resolução crítica das substâncias interferentes, foram obrigados a utilizar uma cetona, a acetofenona, como padrão interno. O uso desse padrão, de função química diferente da substância analisada, acarreta imprecisões quantitativas.

O desenvolvimento de fases estacionárias sílico-polímeras^{1, 2, 3}, altamente eficientes na separação de hidrocarbonetos, trouxe novas perspectivas a esse tipo de análise.

Com efeito, o uso de uma fase sílico-polimérica apolar apresentou ótimos resultados; conseguiu-se uma análise eficiente, rápida, realizada em somente seis minutos, com perfeita resolução do naftaleno, e que permitiu empregar, como padrão interno, outro hidrocarboneto, a tetralina, de estrutura semelhante à do naftaleno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — Aparelhagem

Utilizou-se um cromatógrafo, modelo 3920, da PERKIN-ELMER CORPORATION (Norwalk, Connecticut), dotado de detetores duplos de ionização de chama de hidrogênio e ligado a um registrador Hewlett Packard, modelo 7127A, de faixa operacional de 0-1 mV.

A coluna cromatográfica consistiu num tubo de cobre de 1 m de comprimento, 0,32 cm de diâmetro externo (1/8") e 0,16 cm de diâmetro interno (1/16"), recheado com 0,78 g do composto sílico-polimérico, sintetizado a partir de Cab-o-Sil M5, DDI-1410 diisocianato e dietileno-triamina², na granulometria de 149 μ /106 μ (100/150 mesh).

O gás de arraste foi o nitrogênio, que, assim como os gases do detetor, foi previamente secado e purificado por gel de sílica e peneiras moleculares.

As amostras foram injetadas com seringa micrométrica de 5 microlitros de capacidade.

2.2 — Condições de Operação

As condições analíticas foram escolhidas de tal forma que fornecessem, no menor tempo possível, a completa resolução entre o absorvente empregado (benzeno ou tolueno), suas impurezas, o naftaleno, o padrão interno escolhido (tetralina) e outros eventuais componentes majoritários do gás de coqueria ou dos óleos recuperados.

As condições de operação estão apresentadas na Tabela I.

2.3 — Produtos Químicos

Utilizaram-se os seguintes reagentes:

— Benzeno p.a. e tolueno p.a., da Merck S/A Indústrias Químicas, (Rio de Janeiro, RJ).

— tetralina p.a. e hidróxido de potássio da Carlo Erba do Brasil S/A. (São Paulo, SP).

TABELA I
CONDIÇÕES DE ANÁLISE

Cromatógrafo 3920	Temperatura °C	Vazão ml/min	Pressão atm(lb/pol^2)
1. Detetor Hidrogênio Ar comprimido	300	— —	1,22 (18) 2,04 (30)
2. Coluna Nitrogênio	200	22	2,72 (40)
3. Injetor	300		
4. Quantidade de amostra injetada: 0,2 microlitros			

2.4 — Procedimento

As amostras, tais como recebidas da unidade, ou seja, contendo naftaleno em óleo ou absorvido em benzeno ou tolueno, foram primeiramente secadas com hidróxido de potássio. Após um período de 10 a 12 horas, as amostras foram decantadas para um erlenmeyer tarado e, a seguir, pesadas.

Transferiram-se então 2 g de amostra para um erlenmeyer de rolha esmerilhada, ao qual se adicionou a seguir 0,0500 g de tetralina; completou-se até o peso de 5,0000 g com a amostra. A mistura foi agitada com um bastão e injetou-se 0,2 microlitro no cromatógrafo.

A concentração de naftaleno foi calculada, medindo-se a altura de seu pico, dividindo-a pela altura do padrão interno, e levando estes valores à curva de calibração, previamente estabelecida por meio de soluções-padrões contendo naftaleno, em concentrações precisamente conhecidas.

Conhecidos a concentração de naftaleno na amostra e o peso inicial da amostra total absorvida, foi possível calcular a quantidade total de naftaleno absorvido.

2.4.1 — Preparo de Soluções-Padrões e da Curva de Calibração

Tarou-se um erlenmeyer com tampa de rolha esmerilhada e pesou-se 0,025 g de naftaleno; adicionaram-se sucessivamente 2 g de benzeno e 0,0500 g de tetralina e completou-se o peso da mistura a 5,0000 g com benzeno. Agitou-se com bastão de vidro até a completa dissolução do naftaleno. Esta mistura continha 0,50% em peso de naftaleno.

Prepararam-se outras soluções, variando-se a quantidade de naftaleno na faixa de até 10% em peso, a fim de

obter-se uma série de padrões de concentrações perfeitamente conhecidas. Essas soluções foram analisadas cromatograficamente, nas mesmas condições que seriam empregadas para as amostras.

A partir dos resultados dessas análises, construiu-se uma curva de calibração, em que a razão das alturas dos picos de naftaleno e de tetralina foi lançada *versus* a concentração em peso do naftaleno na solução padrão.

Posteriormente, foi obtida outra curva abrangendo a faixa de 0–25% em peso de naftaleno, utilizando-se tolueno como solvente, para ser aplicada à análise dos efluentes da unidade mais ricos em naftaleno. Tais soluções foram tratadas de maneira análoga às anteriores, empregando-se as mesmas condições cromatográficas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 2 e 3 apresentam cromatogramas típicos para uma amostra absorvida em benzeno e para outra obtida a partir de um óleo de lavagem. Em ambas, é possível observar a perfeita separação dos picos do naftaleno e da tetralina, e a rapidez da determinação, completada em apenas seis minutos.



Fig. 2— Análise cromatográfica de naftaleno absorvido em benzeno. Condições de operação conforme descritas na tabela I.

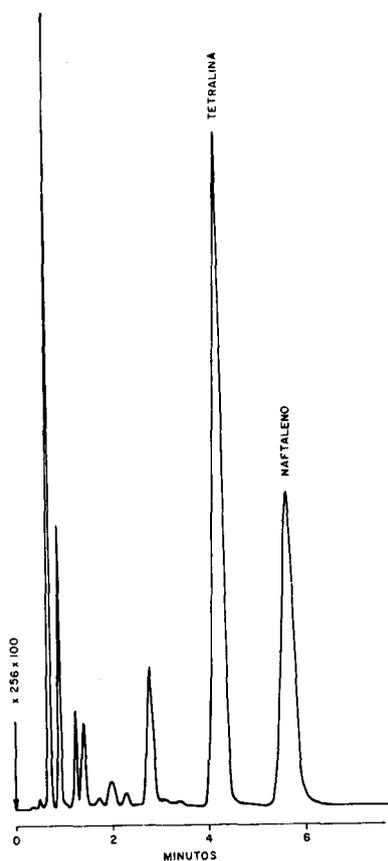


Fig. 3— Análise cromatográfica de naftaleno em “Óleos de Lavagem”. Condições de operação conforme descritas na tabela I.

As curvas de calibração constituíram relações perfeitamente lineares, dentro das faixas estudadas. Cumpre acrescentar que as soluções-padrões foram analisadas em triplicata, obtendo-se ótima repetibilidade, com afastamentos inferiores a $\pm 1\%$.

4. CONCLUSÃO

A adoção de uma fase estacionária sílico-polimérica resultou em uma análise rápida, de resolução superior para os picos do naftaleno e do seu padrão interno, permitindo que se alcançasse uma repetibilidade excelente.

O procedimento analítico é flexível, podendo ser adotado para os vários teores de naftaleno, absorvidos em diversos solventes ou nos óleos encontrados na unidade, sem demandar alterações operacionais.

O custo da análise é baixo, utilizando cromatógrafos simples, sem necessitar programação de temperatura nem colunas de alta resolução. A coluna cromatográfica também é pouco dispendiosa, pois quantidades inferiores a um grama são utilizadas numa coluna de um metro de comprimento.

A fase estacionária é extremamente durável e resistente a temperaturas superiores a 300°C, muito acima das condições de análise.

Em face das vantagens enumeradas, o método analítico desenvolvido mostrou-se perfeitamente adequado ao controle do naftaleno em uma unidade de recuperação a partir de gases de coqueria.

Agradecimento:

A autora agradece à PETRÓLEO BRASILEIRO S/A — PETROBRÁS a permissão para divulgar este trabalho.

Referências Bibliográficas:

1. W. Brüning, e I. M. R. de Andrade Brüning, *Analytical Chemistry*, **45**, 1169, (1973).
2. W. Brüning, I. M. R. de Andrade Brüning e A. L. Scofield, *Analytical Chemistry*, **46**, 1908, (1974).
3. W. Brüning e I. M. R. de Andrade Brüning, “Processo para preparação de compostos sílico-poliméricos por polimerização, e sua aplicação na separação de fluídos em fase gasosa” (PETRÓLEO BRASILEIRO S/A) BR PI 7208561, de 16.06.81.
4. R. E. Kirk e D. F. Othmer, ed. “Encyclopedia of Chemical Technology”, Interscience Publishers, 2ª ed., vol. 9, p. 679–681, 1967, New York.
5. J. Knipschild e G. Pagnier, *Brennstoff — Chemie*, **44**, 8 (1963).
6. N. V. Pinchugov e N. A. Zharkova, *Koks i Khimiya*, **44** (1976).
7. F. D. Snell e L. S. Ettre, et., “Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis”, Interscience Publishers vol. 16 p. 205–242, 1966–1974, New York.

ARTIGO

CONVERSÃO CATALÍTICA DO ETANOL

Shantappa Sidramappa Jewur

Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
59000 — Natal — RN — Brasil

Recebido em 08/06/1983

RESUMO

A desidratação catalítica de etanol sobre óxidos catalisadores simples ou mistos, peneiras moleculares e sais metálicos produz etileno, éter dietílico e água. Óxidos metálicos básicos desidrogenam etanol a acetaldeído. A conversão catalítica de metanol e etanol a hidrocarbonetos.