

Fls. N.º 34
Proc. N.º 2625/71
Rub. JM

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

FURFURAL DE TORTA DE
ABACATE ESGOTADA DO ÓLEO

Eduardo Galeb Salomón
Engenheiro-Agrônomo

*Tese apresentada à Faculdade de Tecnologia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título
de mestre em Ciência de Alimentos.*

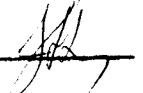
*Orientador: Dr. Ricardo Sadir
Professor da F.T.A. - UNICAMP*

1971

Fls. N.	50
Proc. N.	2625/71
Rub.	JL

A

J U

Fls. N.º	36
Proc. N.º	2625/71
Rub.	

AGRADECIMENTOS

Somos profundamente gratos ao Dr. Ricardo Sadir, por sua orientação durante o desenrolar da tese.

Agradecimentos à Organização dos Estados Americanos, à Faculdade de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, e ao Instituto de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade oferecida para que êste trabalho fôsse realizado.

Agradecimentos especiais à Dra. Florinda Bobio e ao Dr. Takuo Hashizume, pela colaboração prestada.

E, finalmente, nossa gratidão a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dêste trabalho.

Fls. N.º	37
Proc. N.º	2625/71
Rub.	<i>JM</i>

I - RESUMO

Este estudo teve por objetivo obter furfural a partir de resíduo de abacate esgotado de óleo, atualmente não aproveitado por desconhecimento de seu potencial. O material deixado pela indústria primária desse óleo, foi estudado em relação à quantidade de pentosanas que contém, as quais são a fonte principal de obtenção de furfural, encontrando-se, aproximadamente, 5% desse material precursor.

Efetuaram-se 42 ensaios e nível de laboratório, testando-se diferentes condições de trabalho, mediante variação principalmente do tempo de hidrólise, da quantidade de ácido e da temperatura do processo.

Foram empregados períodos de tempo de 3, 4 e 5 horas e temperaturas de 100 e 121°C. Usou-se ácido sulfúrico concentrado comercial, em quantidades de 125, 150, 175 e 200 ml por 500 g de resíduo de abacate esgotado de óleo.

O máximo rendimento obtido com esse material foi de 3,0% de furfural, calculado na base de resíduo seco, quantidade esta que, possivelmente, poderá ser aumentada com aplicação de temperaturas superiores a 121°C, durante a hidrólise, tempos inferiores a 3 horas e concentrações menores de ácido sulfúrico.

I - SUMMARY

The purpose of the present investigation was to obtain furfural from the residue of avocado, after the extraction of oil, which up till now has not been utilized. The above residue was investigated in relation to its content of pentosans that amount to approximately 5% and are the principal source of furfural.

Forty two experiments were carried out on laboratory scale, employing different working conditions, in particular varying the time of hydrolysis, processing temperatures and the quantity of acid.

The working times were 3, 4 and 5 hours and the temperatures 100° and 121° C respectively. Concentrated commercial sulphuric acid was used, generally in quantities of 125, 150, 175 and 200 ml. per 500 g of the avocado residue.

The optimal yield obtained from the above mentioned material was 3% of furfural calculated on the basis of dry residue, a quantity which probably could be increased by applying temperatures above 121° C during the hydrolysis, reducing the time of the hydrolysis below 3 hours and diminishing the concentration of sulphuric acid.

I - RESUMEN

Este estudio tuvo por objetivo, obtener furfural, usando como materia prima residuo de palta, dejado por la industria primaria de extracción de aceites.

Se estudió su posible aprovechamiento en relación a la cantidad de pentosanas que posee; fuente principal de obtención de furfural; encontrándose aproximadamente 5% de este material precursor.

Se efectuaron 42 ensayos, a nivel de laboratorio, empleando diferentes condiciones de trabajo, tales como variación de tiempo, temperatura y cantidad de ácido como catalizador del proceso.

Se trabajó con tiempos de 3, 4 y 5 horas y temperaturas de 100 y 121° C respectivamente.

Las cantidades de ácido sulfúrico concentrado comercial fueron principalmente 125, 150, 175 y 200 ml/500 gramos de residuo.

El maximo rendimiento obtenido fue de 3% de furfural/residuo seco; cantidad que posiblemente pueda ser aumentada con temperaturas sobre 121°C durante la hidrolisis, tiempos inferiores a 3 horas y menores cantidades de ácido.

Fls. N.º	20
Proc. N.º	<u>2625/71</u>
Rub.	<u>JL</u>

C O N T E Ú D O

I.	Resumo, Summary e Resumen	
II.	Introdução e revisão bibliográfica	1
	1. Utilizações	3
	2. Propriedades	4
III.	Materiais e Métodos	11
	1. Método colorimétrico usado	14
	1.1. Procedimento	14
	2. Obtenção dos resíduos secos (polpa, caroço, casoa) de abacate; extração prévia do óleo com solvente	16
	3. Recuperação do furfural	17
	4. Cálculo dos rendimentos	17
IV.	Resultado e Discussão	19
V.	Conclusões	21
VI.	Apêndice	23
VII.	Bibliografia	32

A indústria de furfural pertence ao grupo daquelas denominadas secundárias, por utilizar matéria-prima que é subproduto de outra, como é o caso da indústria de óleo de abacate. Como subproduto, deixa um resíduo rico em pentoses e pentosanas, que são a base para a obtenção de furfural.

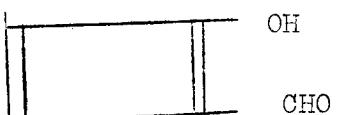
Este trabalho tem como objetivo estudar a possibilidade do aproveitamento desse resíduo que, atualmente, se desperdiça, na obtenção de furfural, cuja importância é hoje conhecida e que discutiremos no desenvolver do trabalho.

Há mais ou menos 30 anos, o furfural não aparecia como matéria-prima importante, apesar de ser conhecido desde 1832, ano em que Dobereiner (3) o obteve ao tentar preparar ácido fórmico por destilação de açúcar em presença de dióxido de manganes, observando, em seus ensaios, a separação de gotas de óleo amarelo no destilado leitoso. Naquela ocasião, ele não percebeu sua existência e importância como tal, dando-lhe o nome de óleo artificial de formiga. Nascido, assim, como curiosidade de laboratório e, de forma acidental, atualmente toma parte na indústria química pesada.

Em 1837, Emmet o menciona novamente, e, em 1840, Stenhouse o obteve destilando trigo com ácido sulfúrico. Conclui que em determinadas condições, todo vegetal produz furfural ou produtos relacionados, sendo ele o primeiro a reconhecer a volatilidade do produto com vapor como meio de purificação (3, 13). Provou produtos derivados de certas algas marinhas e obteve um líquido que logo foi identificado como uma mistura de furfural e 5-metilfurfural, que denominou "Fucusole" (algas = Fucus).

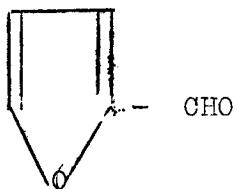
O nome de furfural se deve a Fownes, e significa furfur = falso e oleum = óleo.

Limpricht, em 1830 (3), realizou as primeiras experiências para determinar a fórmula empírica do furfural, que foi a seguinte:



FIS. N. 15
 Proc. N. 2625/74
 Rub. *[Signature]*

Hoje, já bem conhecida, aceita-se sua fórmula definitiva.



Assim, vários investigadores continuaram a obtê-lo em seus diversos ensaios efetuados, mas até fins do século XIX, não houve muito interesse em produzi-lo em escala comercial ou investigar seu potencial industrial.

Entre 1910 e 1920 (3), surgiram as primeiras patentes. Raisin e Bergstron, descrevem o método para produzir furfural, juntamente com metanol, ácido acético e ácido fórmico.

Durante a Primeira Guerra Mundial, desenvolveu-se nos Estados Unidos a necessidade de auto-suficiência, o que determinou a concentração das atenções na possibilidade de utilização dos resíduos agrícolas. Desde então, o desenvolvimento industrial de furfural foi muito rápido.

Em 1922 (3), a Quaker Oats Co. montou a primeira planta produtora de furfural, utilizando, como matéria-prima, cascarilha de aveia. A mesma Quaker Oats Co., em cooperação com a E.I. du Pont de Nemours, instalou na República Dominicana, uma fábrica desse produto, utilizando como matéria-prima, o bagaço de cana de açúcar.

A produção mundial de furfural foi aumentada de 500 toneladas, em 1939, para 30.000 toneladas, em 1945, e 80.000 toneladas em 1959.

Muitos países já produziram furfural em grande escala, como a Alemanha, e, hoje em dia não o produzem mais. Ao contrário, há outros que continuam a desenvolver essa indústria, como, por exemplo, a Argentina, que em 1954 começou a produção em escala comercial e, já em 1955, produzia 180 toneladas, chegando a produzir em 1959, 348 toneladas.

O país de maior produção é os Estados Unidos, que destinam-na entre outras coisas, à produção de adiponitrilo, como base para a fabrica -

ção de Nylon 66.

A França fabricava, em 1941, álcool por hidrólise de madeira resinosa. Consideraram útil produzir furfural, já que as pentosanas tinham as propriedades carburantes dos alcoóis, os produtos da hidrólise. Este país, que tem um consumo de 300 toneladas por ano, só o destina como solvente e, sobretudo, à refinação de óleos lubrificantes em certas refinarias de petróleo.

A indústria francesa de fertilizantes "Agrifurana", patenteou um processo por meio do qual utiliza como ácido catalisador na hidrólise da lignina, os superfosfatos, os quais permanecem no material residual como fosfatos, melhorando as propriedades fertilizantes daquele material usado (celulose.)

A Itália tem a indústria de furfural baseada em casca destanizada de castanha e também em resíduos da indústria de oliva.

A União Soviética está interessada na aplicação de resinas, especialmente como material de união de formigão. A indústria de furfural emprega principalmente a casca de sementes de algodão.

Utilizações

No campo biológico, usa-se o furfural como preservativo, fungicida, herbicida, desinfetante e como agente terapêutico. É efetivo para prevenir o crescimento de bolores e bactérias em suspensões aquosas de amido gelatina e produtos similares (6, 3). Soluções de 1 % podem evitar infecções de parasitas causadores do "pé-de-atleta". Misturado com talco, ácido bórico e hidrofuramida, embora previna dessa infecção, é efetivo também nos casos avançados.(6)

Atualmente, existe um interesse muito grande no furfural como matéria-prima na indústria das sínteses orgânicas. É usado em grande escala para a obtenção do adiponitrilo, que é a seguir transformado em nylon.

Furfural → furano → tetrahidrofurano → 1,4- diclorobutano → adiponitrilo → hexametilenodiamina → nylon (19).

Também, está sendo utilizado na preparação de lisina sintética, para o enriquecimento dos alimentos tanto para o homem como para animais (6).

Sua aplicação como solvente é de muita importância, devido à sua grande facilidade de recuperação por destilação com arrasto de vapor. Neste campo, usa-se na purificação das resinas de madeira, refinação dos óleos minerais usados como lubrificantes, como solvente seletivo na preparação de olefinas das parafinas, etc. (3, 18).

Ademais dos usos já citados, existe outra gama de aplicações do furfural, como, por exemplo, na preparação de revestimentos industriais para prevenir corrosão das tubulações e dos recipientes em geral; na fabricação de cascos de lancha e carrocerias de automóveis de baixo peso e elevada resistência; na indústria de pinturas e vernizes é usado amplamente devido à sua baixa toxicidade e pressão de vapor a temperatura ordinária (8 mm de Hg a 39,9°C), o que asseguram um manejo fácil e seguro nas operações industriais. É também efetivo na remoção de corpos coloridos, sulfurados e moléculas contendo oxigênio (13).

Finalmente, podemos concluir que o uso do furfural se acha restringido somente aos casos em que a sua cor âmbar ou o seu cheiro característico de amêndoas amargas não são desejáveis, assim como também nos casos de possível toxicidade, devido a sua concentração (3, 20).

Propriedades

É um líquido de cor âmbar, com uma densidade de quase 16% maior que a da água ($1,1598 \text{ g/cm}^3$) e cheiro de amêndoas amargas. Em solução em ácido sulfúrico concentrado, tem uma cor púrpura que é decomposta pela água. Possui uma grande tendência para polimerizar-se, tornando uma cor escura com o tempo, apesar de estar em estado puro.

Em continuação, apresentamos os dados de propriedades físicas do furfural (3, 18).

Ponto de fusão.....	36,5°C
Ponto de ebulição (a 760 mm de Hg)	161,7°C

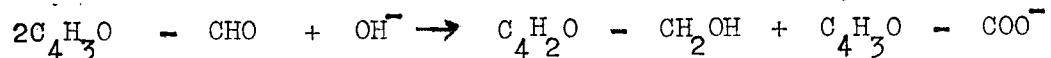
Fls. N.º	43
64	Proc N.º 2625/71
393	°C
Rub.	811
96,8	
	8,3%
	1,49 cps
	2,47 cps
	1,5261
	1,1598 g/cm ³
	46,5
	38,0
	34,9
	0,002 - 0,003

Ponto de ebulição (a 25 mm de Hg)
Temperatura de ignição
Massa molecular
Solubilidade na água a 20°C
Viscosidade a 25°C
Viscosidade a 0°C
Índice de refração a 20°C
Densidade a 20°C
Constante dielétrica a 1°C
Constante dielétrica a 25°C
Constante dielétrica a 50°C
Acidez (calculada em % de ácido acético)

Entre suas propriedades químicas, que são muito amplas, podemos dizer que é um composto orgânico heterocíclico, pertencente a uma grande família derivada do furano.

Com os halógenos forma produtos de adição, estáveis (3). Como o furfural apresenta o grupo CHO, reage como qualquer de seu grupo dando todas as reações características dos aldeídos. (19).

A reação de Cannizaro, ou seja, a decomposição em álcool e ácido, que se realiza com grande facilidade com os aldeídos aromáticos, ocorre, também, facilmente, com o furfural (3).



Existem diversas fontes de obtenção de furfural, sendo vários os compostos precursores deste produto. Sua formação é complexa, existindo muitas teorias para explicá-la. Em geral, todos os investigadores que têm explicado as reações que ocorrem até a obtenção do furfural, a partir de substâncias vegetais, dão como base dela a hidrolização das pentosas e pentoses contidas na matéria-prima usada como possível fonte de sua produção - (2, 3, 8, 14).

Geralmente, estes materiais agrícolas, resíduos industriais, - contêm celulose, hemicelulose, ácido poliuroníco e lignina. Como fonte espe-

cífica e principal de sua formação, tem-se as pentosanas e pentoses, componentes da celulose e hemicelulose; mas, também tem-se visto que este material pode ser obtido a partir do ácido urônico, principal constituinte do material pético (3).

As pentoses estão amplamente distribuídas na natureza, daí a fonte precursora do furfural ser muito grande. Assim, temos os cereais e seus produtos, como cascarilha de aveia, de arroz, sabugo de milho e muitos outros, que constituem uma grande fonte de abastecimento; assim também a madeira e seus produtos (3).

Existem inúmeros trabalhos de produção do furfural, nos quais se tem usado variadas fontes de matéria-prima, das quais citaremos algumas como referência.

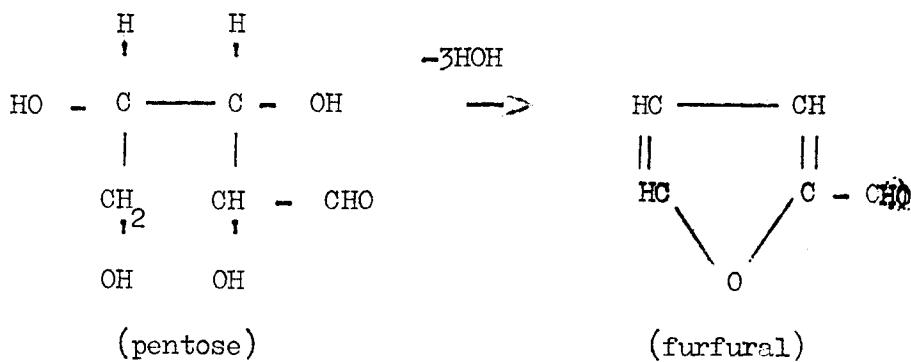
<u>Materia-prima</u>	Rendimento % (17)	(3)	(14)
Sabugo de milho	11,5	23,4	16,5
Casca de arroz	7,2	11,4	12,0
Casca de amendoim	3,2	-	12,0
Bagaço de cana-de-açúcar	7,5	17,4	17,0
Casca de café	9,2	-	-
Casca de aveia	-	22,3	22,0
Farelo de semente de algodão	-	21,2	-
Casca de semente de algodão	-	18,3	20,0
Farelo de trigo	-	15,0	-
Casca de trigo	-	-	17,0

O principal constituinte das pentosanas é o xilano, assim como uma pequena quantidade de arabano, os quais são, realmente, os precursores - diretos do furfural.

Segundo Browne, esse material corresponde a 25 - 30% da casca e grão de cereais, 15 - 25% da madeira em geral e 5 - 15% da madeira de coníferas, com base na matéria seca (3).

O xilano encontra-se, também, em quantidades relativamente grandes, em cortiça, raízes, farelo de sementes e em muitos vegetais resinosos.

Geralmente as pentosanas são facilmente hidrolisadas por ácidos e mais facilmente solúveis em álcali que a celulose, dai é possível prepará-las por esse meio. Assim, as pentoses (xilano) podem ser isoladas da maioria dos vegetais por tratamento com solução de álcali e precipitação - do filtrado com álcool. A hidrólise ácida das pentosanas dá origem a pentoses simples, principalmente xilose e arabinose, as que com um tratamento - mais prolongado perdem água com formação de furfural (3, 9).



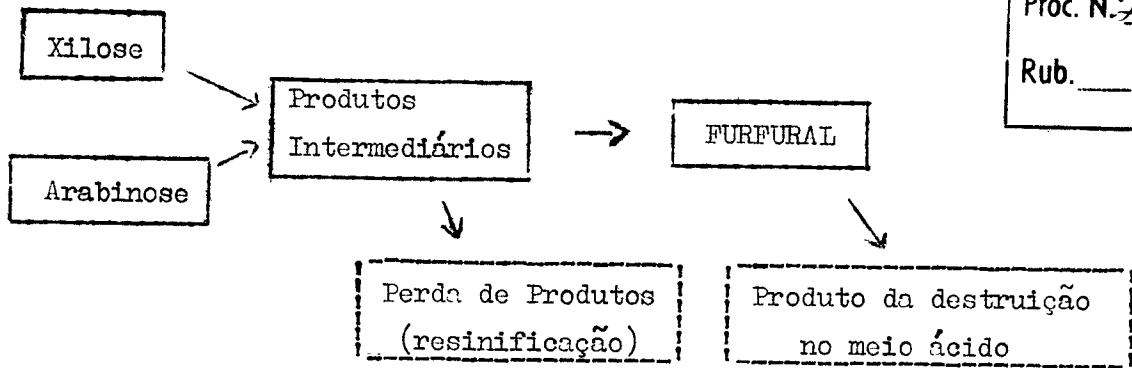
Apesar de estar comprovado que as pentosanas não são diretamente mensuráveis tem-se estudado que, por exemplo, a xilose num tempo de 1,6 horas, 50 % dela se convertem em furfural, dando um rendimento de 92 %. Ao contrário, a arabinose em 2,8 horas dá um rendimento de 76 % (3).

La forge (9), encontrou que os rendimentos flutuam entre 10 - 50% do possível rendimento teórico.

Existem numerosos fatores que influenciam na quantidade final de furfural obtido. Analizaremos alguns deles.

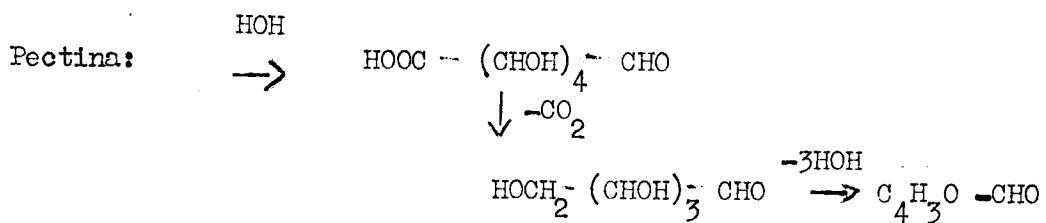
1- As pentoses não rendem as quantidades teóricas calculadas em furfural, nas condições de destilação empregadas. A xilose rende só 89% da quantidade calculada e a arabinose 75%. Isto foi atribuído por alguns investigadores à parcial resinificação do furfural pelo ácido (3). Contudo, a perda é devida principalmente à condensação do furfural com alguns produtos intermediários, segundo o seguinte esquema:

Fls. N.º 46
 Proc. N.º 2625/71
 Rub. *[Signature]*



2- Outros componentes da matéria-prima podem dar formação ao furfural, que não corresponde a pentoses e pentosanas nas condições de hidrólise ácida. Materiais como madeira de buxo com tratamento adequado, produzem furfural a partir de materiais que não são pentoses.

As pectinas que se definem como cadeias longas de ácido poligalacturônico, também dão origem a furfural nas mesmas condições. O ácido urônico é descarboxilado com tratamento a calor e ácido mineral diluído, dando origem a uma pentose, xilose ou arabinose.



O ácido ascórbico em plantas e tecidos animais, pode ser transformado em furfural, e o procedimento analítico é baseado segundo a reação acima mencionada (3)

A conversão de pentoses em furfural não é uma reação quantitativa. Com efeito, há uma grande perda antes e depois da última etapa do processo. Daí, somente uma porção de furfural é obtida realmente (3).

Os rendimentos de furfural dependem diretamente das condições da operação, nas quais 3 fatores são relacionados, seguintes:

- 1) Temperatura,
- 2) Tempo e
- 3) Relação sólido/líquido

Rub.

Investigações efetuadas por La Forge (9), esclareceram sobre as condições de trabalho para obtenção de maiores rendimentos de furfural. Em seus estudos sobre sabugo de milho, obteve melhores condições de trabalho, que foram: temperatura ao redor de 180°C ; tempo de hidrólise de 2 horas; relação sólido/líquido de 1:4. Trabalhando com temperaturas de 155°C obteve rendimentos de 1,5 % de furfural por resíduo seco e, a temperaturas de $180 - 182^{\circ}\text{C}$, rendimentos de 10%. Temperaturas de $185 - 187^{\circ}\text{C}$, deram - rendimentos de 9,7 %. Também fez estudos sobre o efeito do tempo de aquecimento sobre a formação de furfural, usando 100 g de sabugo, 4 litros de água e temperaturas de $180 - 182^{\circ}\text{C}$. Obteve rendimentos de 4,7% em uma hora, de 7 % em duas horas e de 7,1 % em duas horas e vinte minutos de hidrólise.

Ao estudar a variação da relação sólido/líquido, obteve rendimentos de 4,4% para a relação de 1:2,5; 7,5 % para a relação de 1:8 e 8,3 %, para a relação de 1:16. Concluiu, dizendo que apesar de as relações 1:8 e 1:16 darem maiores rendimentos, o custo desse incremento de produção é muito alto devido ao grande volume de água na destilado, que se teria de remover em seguida, para se obter o furfural puro.

A respeito, Brownlee (8) relata que um destilado de 1% de furfural necessita mais ou menos de 100 lb de vapor/ polg^2 e um de 5% de furfural necessita de 20 lb/ polg^2 para ter o mesmo rendimento.

La Forge (11) considera boa a relação sólido/líquido correspondente a 1:4. As relações 1:5 e 1:6 estão dentro da orden de aplicação prática, dizendo que as relações maiores que 1:4 não são necessárias, pois dão menores rendimentos. Isto concorda com o indicado por Brownlee (8), segundo o qual baixas relações sólido/líquido são desejáveis, pois obtém-se maiores rendimentos, diminuindo-se ademais, o consumo de vapor no processo.

La Forge (9) obteve com sabugo de milho um rendimento máximo de furfural de 7% após 2 horas de hidrólise. Aquecimento superiores aos indicados aumentam muito pouco os rendimentos, onde um material costoso é depositado em tal quantidade que ocasiona problemas sérios na linha de trabalho.

La Forge e Harris (10) efectuaram ensaios variando a quantidade

de ácido, outro fator importante em relação aos rendimentos de furfural. Observaram que quando se usa ácido sulfúrico como catalisador em quantidade de 0,5 % do peso da matéria-prima, obtém-se rendimentos de 9,8 %. Alcançaram um máximo de 11,0 com 0,75 % de ácido em relação ao peso do sáculo de milho por eles empregado, com uma unidade entre 8 - 10 %. Quantidades maiores deste ácido, deram menores rendimentos.

Ramos e outros (15), trabalhando com bagaço de milho, obtiveram 25 % de rendimento ao usar ácido sulfúrico como catalisador desse processo.

La Forge e colaboradores (10), estudaram a ação dos ácidos orgânicos, concluindo que estes aumentavam os rendimentos, especialmente no caso de usar uma mistura de ácido acético e fórmico. Observaram, também, que usando somente ácido fórmico os rendimentos foram ainda mais elevados devido ao caráter redutor deste ácido. Esta propriedade do ácido fórmico é de grande importância por proteger da oxidação e polimerização o furfural já formado, que são as principais causas das perdas que se produzem durante o processo.

Outros investigadores (19) provaram que a adição de AlCl_3 aumentava a velocidade da reação na produção de furfural durante a hidrólise. Usando-se superfosfatos na hidrólise de pentosanas, obtém-se 31,21% de lignina, que se pode extrair usando solventes orgânicos.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho determinaram-se as melhores condições de operação em escala de laboratório, para a obtenção de maiores rendimentos de furfural a partir de resíduos de abacate esgotados de óleo.

O material principal foi o resíduo de abacate que serviu como matéria-prima para este estudo. Usou-se, também, fruta fresca como matéria-prima, a qual foi submetida às mesmas condições de trabalho já testadas para o resíduo.

Este resíduo de abacate é o que resulta da indústria de extração de óleos de abacate. Como sua composição tem materiais precursores de furfural, pensou-se na possibilidade de seu aproveitamento, evitando-se, assim, à perda que ocorre até agora por se desconhecer sua potencialidade.

Em trabalho anteriormente efetuado por Sadir (7), este resíduo foi analisado, assim como a fruta fresca, obtendo-se a seguinte composição:

	<u>Resíduo</u>	<u>Fruta fresca</u>
Umidade	8,13%	63,47%
Fibra	13,22%	3,0 %
Pentoses	6,03%	1,9 %
Açúcares totais ..	1,60%	1,30%

Em resumo, o método geral empregado foi o seguinte:

Hidrólise ácida, de resíduo de abacate, por meio de ácido sulfúrico, com variação de tempo, temperatura e quantidade de ácido, segundo mostra o Quadro 1 anexado no apêndice.

Foi efetuado um total de 42 ensaios de laboratório, dos quais somente serão analisados aqueles que apresentaram os maiores rendimentos. A quantidade de matéria-prima foi sempre a mesma (500 g para os ensaios a - 100° e 100 g para os ensaios a 121°C), com uma porcentagem de umidade de - 8,13%.

Nos primeiros ensaios, mantiveram-se constantes as doses de ácido sulfúrico, variando-se o tempo. Começou-se com doses de 125 ml. de ácido sulfúrico concentrado comercial, usando-se temperatura de 100°C, com tempos máximos de hidrólise de 5, 4 e 3 horas, respectivamente.

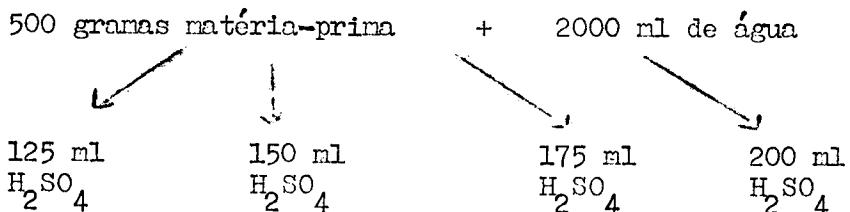
Usando-se a mesma variação de tempo, a dose de ácido foi elevada para 150, 175, 200 e 250 ml, testando-se para cada dose de ácido, os tempos já experimentados na primeira dose.

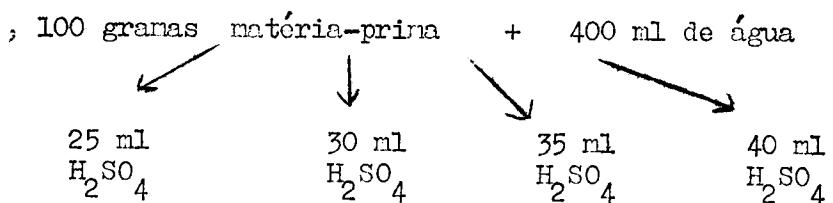
Cada ensaio onde aplicou-se 100°C durante a hidrólise foi submetido às mesmas condições de trabalho, isto é, a matéria-prima (500 gramas) foi colocada num balão de 6 litros, adicionando-se 2 litros de água e sua respectiva dose de ácido. Colocou-se um condensador de refluxo com circulação de água. Procedeu-se a seguir, a hidrólise em banho de azeite com controle de tempo requerido segundo cada caso. A hidrólise terminada, o material foi filtrado a vácuo, usando-se uma trompa de água,漏斗 de porcelana, papel de filtro e um "kitasato". O resíduo no漏斗 foi lavado em todos os casos com um litro de água para arrastar o material formado, pentoses e furfural, que poderia permanecer aderido ao resíduo.

Finalmente, procedeu-se à destilação do filtrado a uma temperatura de vapor de 98°C. A destilação, normalmente demorava entre 2 1/2 a 3 horas, recolhendo-se uma quantidade de destilado de 2 litros, igual para todas as experiências.

Naqueles ensaios onde a temperatura do processo foi de 121°C, adicionaram-se à matéria-prima (100 gramas) 400 ml de água e sua respectiva dose de ácido, a saber: 0.5, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 ml. As doses de 25 ml até 40 ml correspondem aquelas de 125, 150, 175 e 200 ml de ácido usadas nos ensaios com temperatura de 100°C, como mostram os seguintes esquemas:

Experiências a 100°C





A temperatura de 121°C foi atingida usando uma autoclave onde foram colocadas as amostras em frascos de 2 litros com tampa de algodão. Empregou-se sómente tempo de 3 e 5 horas. Foram usadas doses de 0,5, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 ml no tempo de 3 horas. No caso de 5 horas as doses usadas foram 20, 25, 30, 35 e 40 ml de ácido.

O procedimento a seguir foi o mesmo que para os ensaios de 100°C.

O destilado obtido, onde se encontrava o furfural produzido, foi levado a pH 3 para leitura no espectrofotômetro (3). No caso dos ensaios de temperatura de 121°C, adicionou-se água até completar 2 litros para uniformizar todas as amostras dos 42 ensaios.

Depois de estabilizar o pH, procedeu-se à diluição da amostra obtida em cada ensaio, a 100 e 200 vezes, segundo o caso, para poder fazer a leitura no espectrofotômetro. Usou-se o método de identificação de furfural com anilina acética descrito pela A.O.A.C., no qual se empregam 0,5 ml de anilina e 2 ml de ácido acético glacial por amostra, sendo esta diluída com álcool a 50° G.L. (1)

Paralelamente foram efetuados outros ensaios, a saber:

1- A matéria-prima foi deixada em contato com o ácido e em solução aquosa, durante 24 horas antes de começar a hidrólise (experiências 21 e 22)

2 - A matéria-prima foi misturada com ácido e água e aqueceu-se a 70°C, deixando depois em repouso durante 24 horas. Após este tempo, procedeu-se à hidrólise (experiências 19 e 20)

3- As experiências 24 e 25 foram feitas com frutas frescas.

Proc. N. 2625/71
Rab. ensaio 81

4 - Finalmente, com o objetivo de testar a eficiência do no todo empregado nas condições de trabalho de laboratório, fez-se usando farelo de trigo, cujo rendimento já se conhecia por trabalhos anteriormente efetuados, e que nos dava uma pauta do método empregado, já que não se dispunha de referências em relação a rendimentos de furfural, utilizando-se o abacate como matéria-prima (experiência 23)

1 - Método colorimétrico usado

Existe uma série de métodos colorimétricos e gravimétricos para determinação de furfural; todos eles estão amplamente descritos no livro "Los Furanos" (3). Somente nos deteremos naquele que usa sais de anilina para identificá-lo, por ser este, o método que foi usado neste trabalho sendo de aplicação rápida e que nos dá uma segurança bastante ampla, quando se segue estritamente sua metodologia.

Uma das características do furfural, é formar corpos coloridos com uma ampla variedade de compostos orgânicos. Em contato com anilina e ácido acético glacial dá origem a uma coloração vermelha (3,16).

Estes compostos, anilina e ácido, são os reagentes para análises de furfural em licores destilados, descritos pela A.O.A.C., medindo, inclusive, concentração muito baixa de furfural. Sua sensibilidade depende do pH da solução. Recomenda-se pH 3 como ótimo para o teste, assim como um comprimento de onda de 518 m u . Desta forma, a coloração vermelha também dada pelos compostos formados com 5 - metilfurfural e 5 - hidroximetil-furfural não é absorvida neste comprimento de onda, eliminando-se, assim, uma possível interferência destes compostos na determinação de furfural.

1.1. Procedimento

Em 1 ml da solução do destilado obtido, adicionou-se a quantidade de água destilada até completar 100 ml. Em 1 ml dessa nova solução, adicionou-se a quantidade de álcool de 50° G.L. até completar 10 ml, a qual, depois de adicionar 0,5 ml de anilina e 2,0 ml de ácido acético glacial, pro-

ris. N. 2625/71
Proc. N. 2625/71
RUB. [Signature]

cedeu-se a leitura no espectrofotômetro, após 5 minutos de iniciada a reação. O tempo éste necessário para estabilizar a coloração vermelha obtida.

Em todas as experiências, procedeu-se da mesma maneira, evitando-se, assim, erros na manipulação e no tempo de reação.

Usou-se para leitura das amostras, um espectrofotômetro Bausch & Lomb.

Por outro lado, construiu-se uma curva-padrão empregando furfural comercial recém destilado. Efetuaram-se 3 diluições e a curva foi construída com aliquotas da última diluição, segundo o esquema e tabela seguintes descritos pela A.O.A.C. (1).

- 1 ml de furfural redestilado dilui-se com álcool de 50° G.L. até completar 100 ml
- 5 ml dessa diluição foram completadas até 500 ml com o mesmo álcool.
- Finalmente, 10 ml dessa última diluição foram completados a 100 ml, com álcool.

1 ml → 100 ml

(diluição 1:100) ↓

5 ml → 500 ml

(1:100) ↓

10 ml → 100 ml

(1:10)

Tomando-se aliquotas de 1 até 9 ml, efetuaram-se as seguintes diluições, que foram lidas no espectrofotômetro:

Solução de furfural ml	Equiv.de furfural mg /l	Álcool 50° G.L. ml	Anilina ml	Ácido Acetico ml	Densidade Óptica Rub.	Proc. N. 2625/21 S.S.
1	11,6	9	0,5	2	0,1675	
2	23,2	8	0,5	2	0,301	
3	34,8	7	0,5	2	0,438	
4	46,4	6	0,5	2	0,615	
5	58,0	5	0,5	2	0,789	
6	69,6	4	0,5	2	0,930	
7	81,2	3	0,5	2	1,171	
8	92,8	2	0,5	2	1,269	
9	104,4	1	0,5	2	1,429	

Estes valores de densidade óptica(D.O.), obtidos pela leitura correspondente à absorbância dado pelo espectrofotômetro, sendo transformada em D.O. por meio de tabelas especiais (12), que relacionam estes dois valores, foram usados para a construção da curva-padrão, que será empregada como referência para comparar seu valor com aqueles obtidos em nossos ensaios.

2 - Obtenção dos resíduos secos (polpa, caroco, casca) de abacate; extração prévia do óleo com solvente

A matéria-prima foi moída num moinho de martelo, a seguir, tratada com 2 litros de hexana por cada quilo de matéria-prima, e aquecida a 40°C em banho de água durante 4 horas. Deixou-se decantar para a separação das micelas de resíduos, e, finalmente filtrado. Este filtrado foi destilado até esgotar o solvente, usando-se banho de água a 70°C. Por último o resíduo foi secado até uma porcentagem de umidade de 11%, com prévia extração do solvente por destilação.

Misturaram-se os três produtos secos proporcionalmente, de acordo com as porcentagens originais do abacate fresco, ou seja: crene -

62,4%; casca 13,3%; caroço 24,3% (7).

A quantidade de pentoses do resíduo foi de 5,03 %

3 - Recuperação do furfural

A solução diluída de furfural obtida no destilado, após efetuada a hidrólise, foi redestilada até que todo o furfural praticamente tivesse passado no destilado. A solução concentrada foi saturada com cloreto de sódio, sendo extraído o furfural da solução aquosa com éter sulfúrico. O éter contendo furfural destilou-se a 32,5°C, ficando como resíduo o furfural.

A maioria dos ensaios efetuados, foi repetida como meio de comprovação das condições dadas a eles.

4 - Cálculo dos rendimentos

Baseados na leitura da densidade óptica obtida para cada amostra, procedeu-se ao cálculo do rendimento em furfural, seguindo-se o seguinte roteiro:

Tomando-se um exemplo qualquer, serão feitos os cálculos para maior clareza.

O ensaio nº 1 - 2, deu uma densidade óptica de 0,438, valor que levado na curva-padrão, deu uma quantidade de 32,4 mg/l.

Os 32,4 mg/l são multiplicados por 100, que foi a diluição a que se submeteu 1 ml do destilado obtido, para poder fazer a leitura no comprimento de onda empregado.

$$32,4 \times 100 \rightarrow 3.240 \text{ mg/l}$$

Este valor de 3.240 mg/l corresponde a 1 ml do destilado. Como foram recolhidos 2 litros, seu valor real é de 6,4 gramas. Fazendo-se os cálculos para obter sua porcentagem, acha-se um valor de 1,3%.

Seguindo este mesmo procedimento, foram feitos os cálculos -

para as outras experiências, cujos resultados gerais estão dadas no Quadro
- 1 do apêndice.

FIS. IV.
PROC. N. 96257/71
Rub.

Houve experiências em que a quantidade de furfural obtida no destilado foi maior, devendo-se neste caso, fazer diluições de 1: 200, para poder fazer a leitura no espectrofotômetro. É o caso das experiências - 23 e 29 até 42. Para fazer o cálculo da quantidade obtida por meio da curva padrão, multiplicou-se por 200 e depois seguiu-se como foi explicado no cálculo anterior.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Proc. N.º 2625/71

Rub. JL

Os resultados gerais mostrados no Quadro 1, evidenciam claramente que os rendimentos em furfural obtidos a partir dos resíduos de abacate, são comparativamente baixos em relação a outras fontes de produção de furfural provenientes de materiais vegetais. Deveremos acentuar que nas condições de trabalho em escala de laboratório, o máximo de temperatura que se pode aplicar ao processo foi de 121°C. Há circunstâncias em que a literatura cita temperatura mínima de 155°C e máxima de 180°C, para se obter altos rendimentos do material empregado (17), porém, aplicado a processos industriais.

Sobre esta base de trabalho e nas condições em que se operou, podemos discutir os resultados com a certeza de que novas investigações se fazem necessárias com essa matéria-prima, mas já em escala piloto, o que nos daria o real rendimento que dela se pode obter em furfural, tornando como base a quantidade de 5,03% de pentosanas que possui.

Se analizar-nos o quadro nº 2, podemos observar que com 3 horas de hidrólise e com temperatura de 100°C, os rendimentos aumentaram à medida que a quantidade de ácido foi aumentada até uma dose máxima de 175 ml, no caso nos ensaios 17 e 18. Nestas experiências obtiveram-se rendimentos de 2,4% de furfural/resíduo seco. Ao adicionarmos uma maior quantidade de ácido, os rendimentos decresceram para 1,85% no ensaio nº 26 com 250 ml de ácido (ver a figura 6, curva de 3 horas).

No mesmo quadro, podemos verificar que, com temperatura de 121°C, obteve-se o máximo rendimento (3%), com dose de 25 ml de ácido sulfúrico. Esta quantidade de ácido é equivalente aos 125 ml usados no ensaio nºs 5 e 6 com 100°C, sendo neste último caso, o rendimento só de 0,57% (ver figura 4 curva de 100 e 121°C). Com quantidades acima de 125 ml de ácido, os rendimentos foram decrescendo.

No quadro nº 3, onde estão mostrados ensaios com temperatura de 100°C e 4 horas de hidrólise, pode-se observar que o máximo rendimento (2,5%) se obteve, também, com uma quantidade de ácido de 175 ml (ensaços nºs 15 e 16). Com quantidades menores de 175 ml os rendimentos foram inferiores.

Proc. N. 2625 / 7

Se compararmos os rendimentos de 0,57% e 1,3% de furfural obtidos nos ensaios nºs 5-6 e 3-4, dos quadros 2 e 3, respectivamente, horas de hidrólise, observamos que com a mesma quantidade de ácido (125 ml) os rendimentos foram praticamente duplicados com 4 horas. Com quantidades de ácido de 150 e 175 ml, embora não se verifique o mesmo aumento observado no caso anterior, nota-se um aumento nos rendimentos com 4 horas de hidrólise (ensaios nºs. 9-10; 11-12; 15-16; 17-18).

Ao analizarmos o quadro nº 4, pode-se observar que com 5 horas de hidrólise, a temperatura de 100°C, obteve-se o máximo rendimento de 1,9% usando dose de 150 ml de ácido (ensaios 7-8). Quantidades maiores não aumentaram os rendimentos, ocorrendo o mesmo com quantidades inferiores a 150 ml de ácido (ver figura 6 curva de 5 horas).

Nos ensaios com temperatura de 121°C (quadro nº 4) verificamos que o máximo rendimento foi obtido com dose de 25 ml de ácido sulfúrico, (1,76%). Esta quantidade de ácido é equivalente à dose de 125 ml aplicada nos ensaios 1-2, tomando-se como base a relação matéria seca/quantidade de ácido usada. Pode-se apreciar, também, que os rendimentos aumentaram a 1,76% de furfural, aplicando-se temperatura de 121°C e 5 horas de hidrólise (ensaio nº 38) se tomarmos, como base, o rendimento de 1,3% obtido nos ensaios 1-2 a temperatura de 100°C (ver figura 5 curva de 100 e 121°C).

Finalmente, notamos neste quadro nº 4, que à medida que a quantidade de ácido foi aumentada acima de 25 ml com temperatura de 121°C os rendimentos fizeram decrescendo.

Se compararmos os máximos rendimentos obtidos para cada tempo de hidrólise a 100°C, podemos verificar que o melhor tempo foi o período entre 3 e 4 horas com uma quantidade de ácido de 175 ml, obtendo-se rendimentos de 2,4 e 2,5% de furfural, respectivamente (quadros nºs. 3 e 4, ensaios 17-18 e 15-16 respectivamente.)

Trabalhando-se com 25 ml de ácido/100 gramas de resíduo seco e utilizando temperatura de 121°C, obteve-se um rendimento de 3% com 3 horas de hidrólise, e 1,76% com 5 horas (quadros nºs 2 e 5, ensaios 34 e 38 respectivamente).

No quadro nº 5, apresentam-se os melhores rendimentos obtidos de total dos ensaios efetuados, de modo a destacar as condições sob as quais a matéria-prima foi tratada.

PROG. N. 2625/71
Ruth [Signature]

Se analizarmos de forma particular os ensaios nºs 5-6; 19-20; e 21-22 (Quadro 6), nos quais só se variou a temperatura aplicada na mistura, nota-se que se obtiveram rendimentos praticamente com pouca diferença, em resposta às condições dadas, que foram, no caso do nº 5-6 hidrólise imediata; no de nº 19-20, aquecimento a 70°C e repouso durante 24 horas, antes da hidrólise; e finalmente, no de nº 21-22 deixado à temperatura ambiente, durante 24 horas, previamente à hidrólise. Todas essas variações foram efetuadas pensando-se que uma condição favorável, antes da hidrólise, daria como resultado melhores rendimentos em furfural. A literatura menciona aquecimentos prévios da mistura acidulada para favorecer a transformação das pentosanas ou pentoses, já existentes, pelos quais se obten rendimentos mais elevados (2, 11).

Finalmente, naqueles ensaios onde se trabalhou com matéria-prima fresca (Nº 24 e 25), o rendimentos foram mais baixos comparativamente aos de resíduo seco sob as mesmas condições de trabalho.

Convém esclarecer que a maior parte das experiências foi efetuada com resíduo seco, que é praticamente o material que a possível indústria furfural usaria para esse fim. É bem sabido que o objetivo é aproveitar o resíduo de uma indústria primária, que seria a da obtenção de óleo de abacate. Na realidade, se se instalasse uma indústria de furfural a partir desse material, seria antieconômico usar fruta fresca, além de diminuir a possibilidade de seu aproveitamento no campo de cosméticos, já tão conhecido e lucrativo.

O objetivo de incluir tratamento usando matéria fresca, teve por finalidade uma comparação e verificar seu comportamento durante o processo. Em linhas gerais, pode-se dizer que as diferenças en rendimento encontradas, usando-se esse material fresco, ou seu resíduo, não são muito grandes, devendo-se mais ao manuseio e facilidade do trabalho. No caso do ensaio nº 23, em que se usou farelo de trigo como matéria-prima, não foi incluído nesta discussão, por não ser o objetivo próprio do trabalho. Só se usou como meio de comparação, para saber com certeza seu rendimento, o que não ocorria com o resíduo do material aqui empregado (abacate).

FIS. IV. 9625/71
Prio Nisado e
RUB.

Permitiu-nos, também, confirmar o método de laboratório para Nisado e paração com os processos industriais, nos quais o farelo já havia sido prova do e comprovado em relação à sua qualidade como matéria-prima. Nas condições de trabalho, obtivemos, ao usar esse material, um rendimento de 8%, o que é bastante elevado dada a temperatura aplicada no processo, que foi somente de 100°C. Permitiu-nos pensar que maiores rendimentos poderiam ser obtidos ao se aplicar temperatura maiores no tratamento desse resíduo.

1- O máximo rendimento em furfural/resíduo seco (3%) de todas as experiências foi obtido com dose de 25 ml de ácido sulfúrico conc/100 g de resíduo seco, temperatura de 121°C e tempo de hidrólise de 3 horas.

2- À temperatura de 100°C, o máximo rendimento (2,4%) obteve-se com uma dose de 175 ml de ácido sulfúrico/500 g de resíduo seco e 4 horas de hidrólise.

3- Com temperaturas de 121°C, os rendimentos foram aumentando à medida que a quantidade de ácido foi aumentada, até um máximo de 25 ml com 3 e 5 horas.

4- Com temperatura de 100°C; os rendimentos foram aumentando à medida que a quantidade de ácido foi aumentada até um máximo de 175 ml de ácido para 3 e 4 horas de hidrólise, e até 150 para 5 horas.

5- Relações sólido/líquido entre 1:4 e 1:5 são suficientes para trabalhar com resíduo de abacate esgotado de óleo, já que este material é granuloso não absorvendo muita umidade ao se efetuar a mistura para sua hidrólise.

6- Aquecimentos prévios da mistura do material acidulados à temperatura de 70°C, 24 horas antes da hidrólise, aumentam os rendimentos.

7- Trabalhando com fruta fresca, foram obtidos, praticamente, os mesmos resultados em comparação com resíduo seco, preferindo-se este último por sua facilidade de trabalho e manipulação.

Fls. N.º 62
Proc. N.º 2625/21
Rub. SM

VI. APPENDIX

Quadro 1. Resultados gerais obtidos.

Nº do ensaio	Materia-prima	Acido ml	Relação Sól/Liq.	Hidrolise h	Temperatura °C	Volume Destilado ml	D.O.	Rendimento %
1-2	500	125	1:4,3	5	100	2000	36,5	0,438
3-4	500	125	1:4,3	4	100	2000	37,0	0,432
5-6	500	125	1:4,3	3	100	2000	63,75	0,1956
7-8	500	150	1:4,3	5	100	2000	22,0	0,658
9-10	500	150	1:4,3	4	100	2000	22,25	0,673
11-12	500	150	1:4,3	3	100	2000	26,75	0,573
13-14	500	175	1:4,4	5	100	2000	27,5	0,561
15-16	500	175	1:4,4	4	100	2000	14,0	0,854
17-18	500	175	1:4,4	3	100	2000	15,0	0,810
19-20a	500	125	1:4,3	3	100	2000	51,75	0,286
21-22b	500	125	1:4,3	3	100	2000	63,5	0,1973
23c	500	175	1:6,4	4	100	2000	4,25	1,372
24d	500	175	1:4,4	4	100	2000	24,75	0,606
25d	500	175	1:4,4	3	100	2000	17,25	0,763
26	500	250	1:4,5	3	100	2000	27,5	0,561
27	100	0,5	1:4,0	3	121	2000	100,0	0,000
28	100	1	1:4,0	3	121	2000	100,0	0,000
29	100	3	1:4,0	3	121	2000	95,0	0,0223

25.

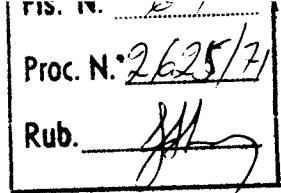
Proc. N. 2625/71
Ric.

0,64

Continuação do Quadro 1

30	100	6	1:4,0	3	121	2000	93,75	0,0281	0,96
31	100	10	1:4,1	3	121	2000	91,0	0,0410	1,12
32	100	15	1:4,1	3	121	2000	88,0	0,0555	1,6
33	100	20	1:4,2	3	121	2000	85,0	0,0706	2,08
34	100	25	1:4,3	3	121	2000	78,0	0,1079	3,0
35	100	30	1:4,3	3	121	2000	81,25	0,0901	2,72
36	100	35	1:4,4	3	121	2000	83,0	0,0809	2,4
37	100	40	1:4,4	3	121	2000	83,25	0,0796	2,24
38	100	25	1:4,3	5	121	2000	87,0	0,0605	1,76
39	100	70	1:4,3	5	121	2000	88,0	0,0555	1,6
40	100	55	1:4,4	5	121	2000	89,5	0,0482	1,44
41	100	40	1:4,4	5	121	2000	90,0	0,0458	1,28
42	100	20	1:4,2	5	121	2000	90,0	0,0458	1,28

- a) mistura aquecida a 70°C, 24 horas antes da hidrólise
 b) mistura deixada a temperatura ambiente 24 horas antes da hidrólise
 c) foi usado farelo de trigo como matéria-prima
 d) foi usado fruta fresca como matéria-prima



FIS. N.

Proc. N. 2625/21

Rub. JAH

QUADRO 2 - Rendimentos com 3 horas de hidrólise

Ensaios	Ácido ml	temperatura °C	D.O.	Rendimentos %
5-6	125	100	0,1956	0,57
11-12	150	100	0,573	1,7
17-18	175	100	0,810	2,4
26	250	100	0,561	1,85
34	25	121	0,1079	3,0
35	20	121	0,0901	2,72
36	35	121	0,0809	2,4
37	40	121	0,0796	2,24

QUADRO 3 - Rendimentos com 4 horas de hidrólise

Ensaios	Ácido ml	temperatura °C	D.O.	Rendimentos %
3-4	125	100	0,432	1,3
9-10	150	100	0,673	1,97
15-16	175	100	0,854	2,5

QUADRO 4 - Rendimentos com 5 horas de hidrólise

Ensaios	Ácido ml	Temperatura °C	D.O.	Rendimentos %
1-2	125	100	0,438	1,3
7-8	150	100	0,658	1,9
13-14	175	100	0,561	1,85
42	20	121	0,0458	1,28
38	25	121	0,0605	1,76
39	30	121	0,0555	1,6
40	35	121	0,0482	1,44
41	40	121	0,0458	1,28

QUADRO 5 - Resumo das condições dadas aos melhores rendimentos obtidos

Proc. N.º 2625/74

Rub.

Ensaios	Ácido ml	Relação sol/liq	Hidrólise h	Temperatura °C	D.O.	Rendimento %
34	25	1:4,3	3	121	0,1079	3,0
35	30	1:4,3	3	121	0,0901	2,72
15-16	175	1:4,4	4	100	0,854	2,51
36	35	1:4,4	3	121	0,0809	2,4
17-18	175	1:4,4	3	100	0,810	2,4
37	40	1:4,4	3	121	0,0796	2,24
9-10	150	1:4,3	4	100	0,673	1,97
7-8	150	1:4,3	5	100	0,658	1,9
13-14	175	1:4,4	5	100	0,561	1,85
25	250	1:4,5	3	100	0,561	1,85
38	25	1:4,3	5	121	0,0605	1,76
11-12	150	1:4,3	3	100	0,573	1,7
39	30	1:4,3	5	121	0,0555	1,6

QUADRO 6 - Resultados dos rendimentos obtidos variando diferentes condições de trabalho

Ensaios	Ácido ml	Relação sol/liq	Hidrólise h	Temperatura °C	D.O.	Rendimento %
5-6	125	1:4,3	3	100	0,1956	0,57
19-20a	125	1:4,3	3	100	0,286	0,85
21-22b	125	1:4,3	3	100	0,1973	0,56
15-16	175	1:4,4	4	100	0,854	2,51
24d	175	1:4,4	4	100	0,606	1,79
17-18	175	1:4,4	3	100	0,810	2,4
25d	175	1:4,4	3	100	0,763	2,25

- a) Mistura aquecida a 70°C, 24 horas antes da hidrólise.
- b) Mistura deixada a temperatura ambiente 24 horas antes da hidrólise.
- c) Foi usada fruta fresca, como matéria prima.

1,8
1,7
1,6

1,5

1,4

1,3

1,2

1,1

1,0

0,9

0,8

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

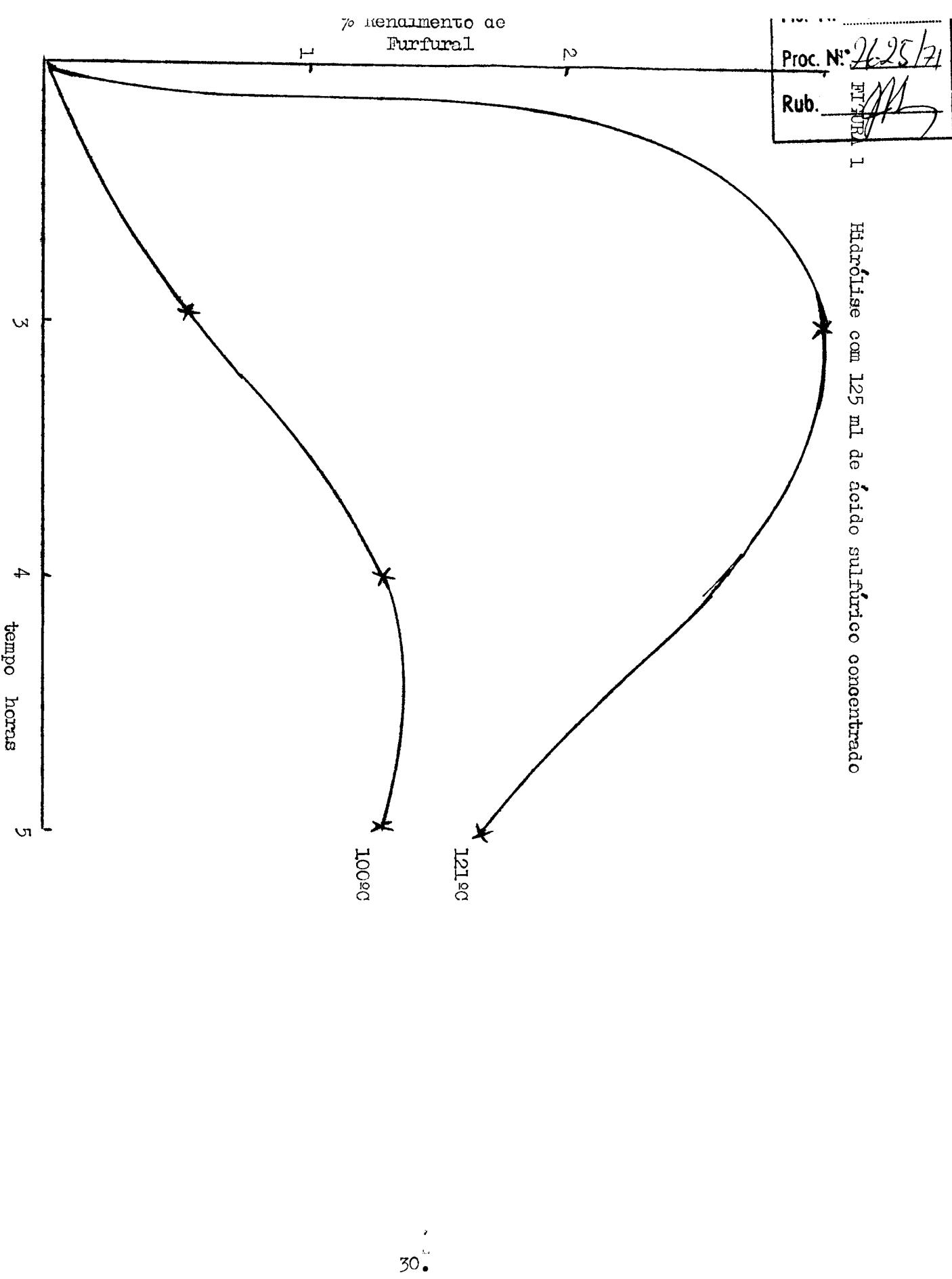
0

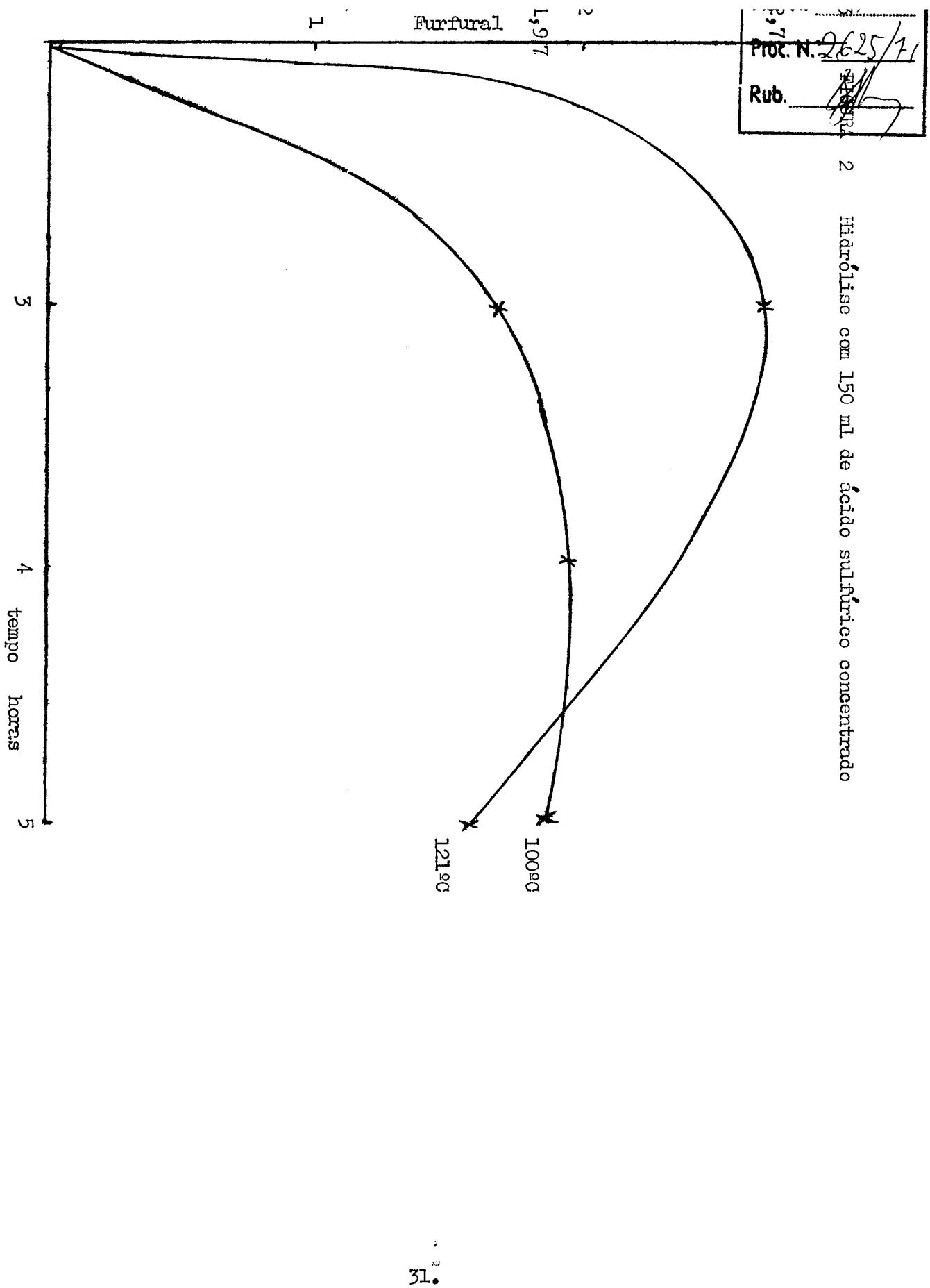


Curva-padrão λ 518 m

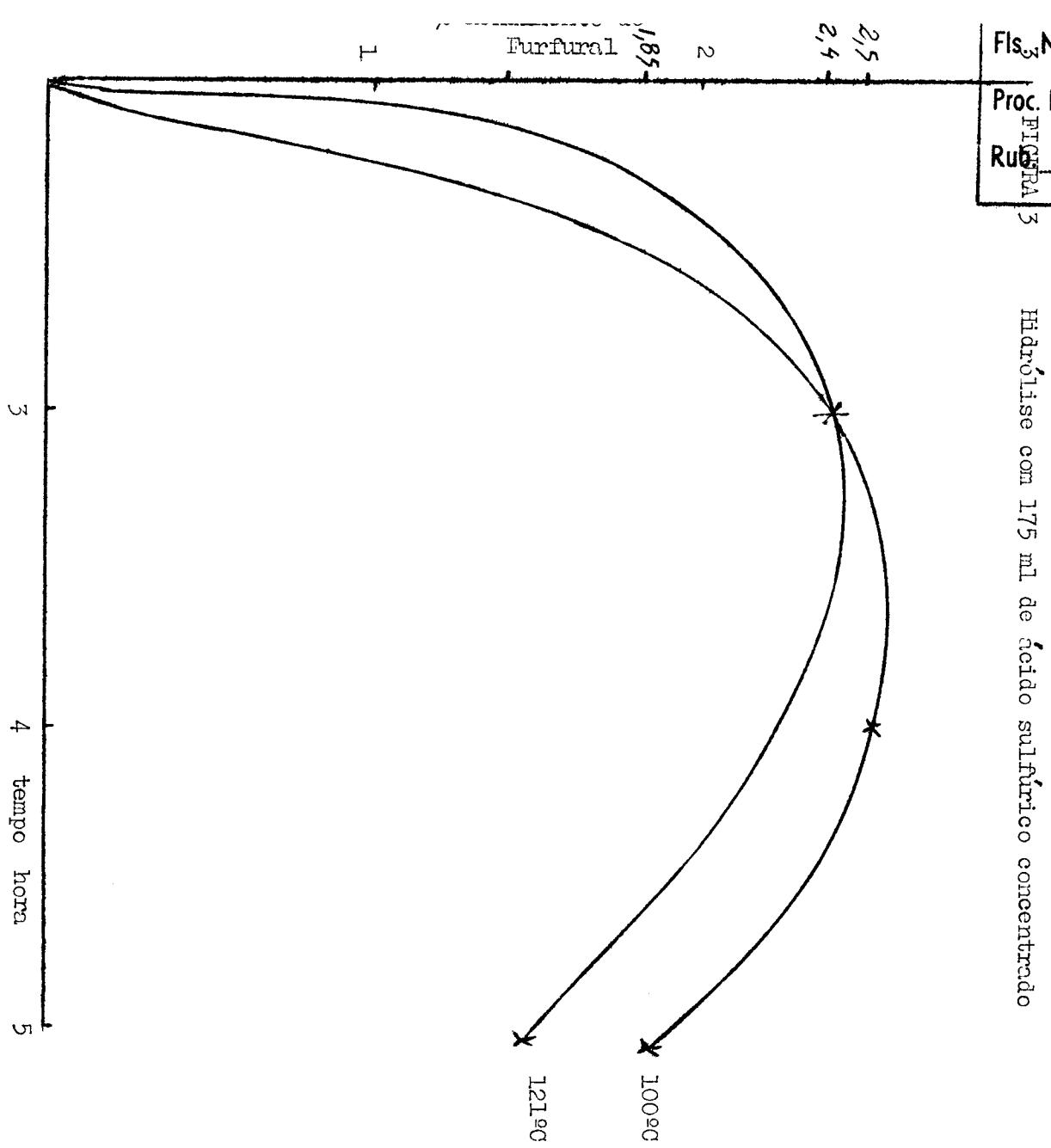
• 6

Fis. N.º	67
Proc. N.º	2625/71
Rub.	

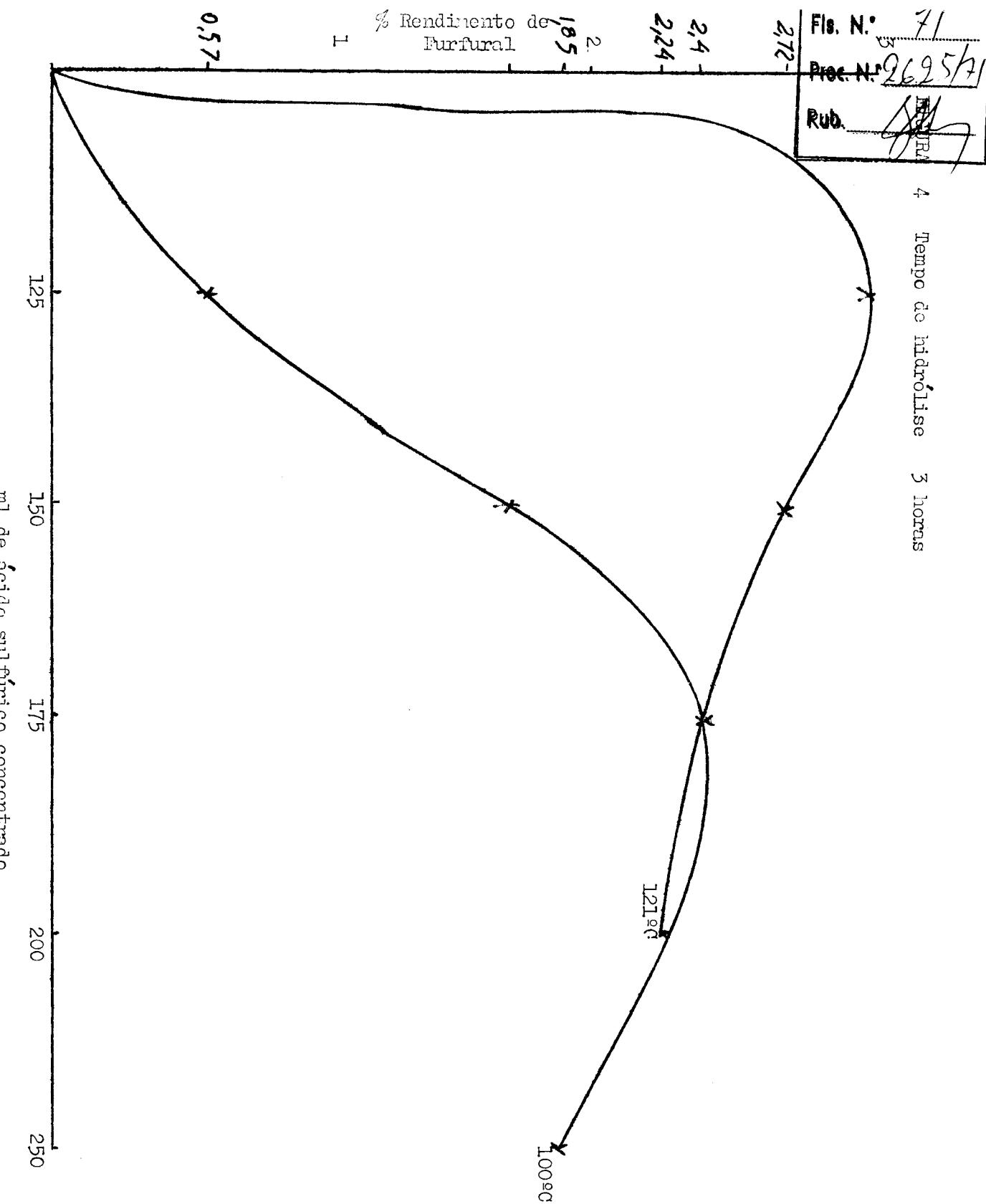


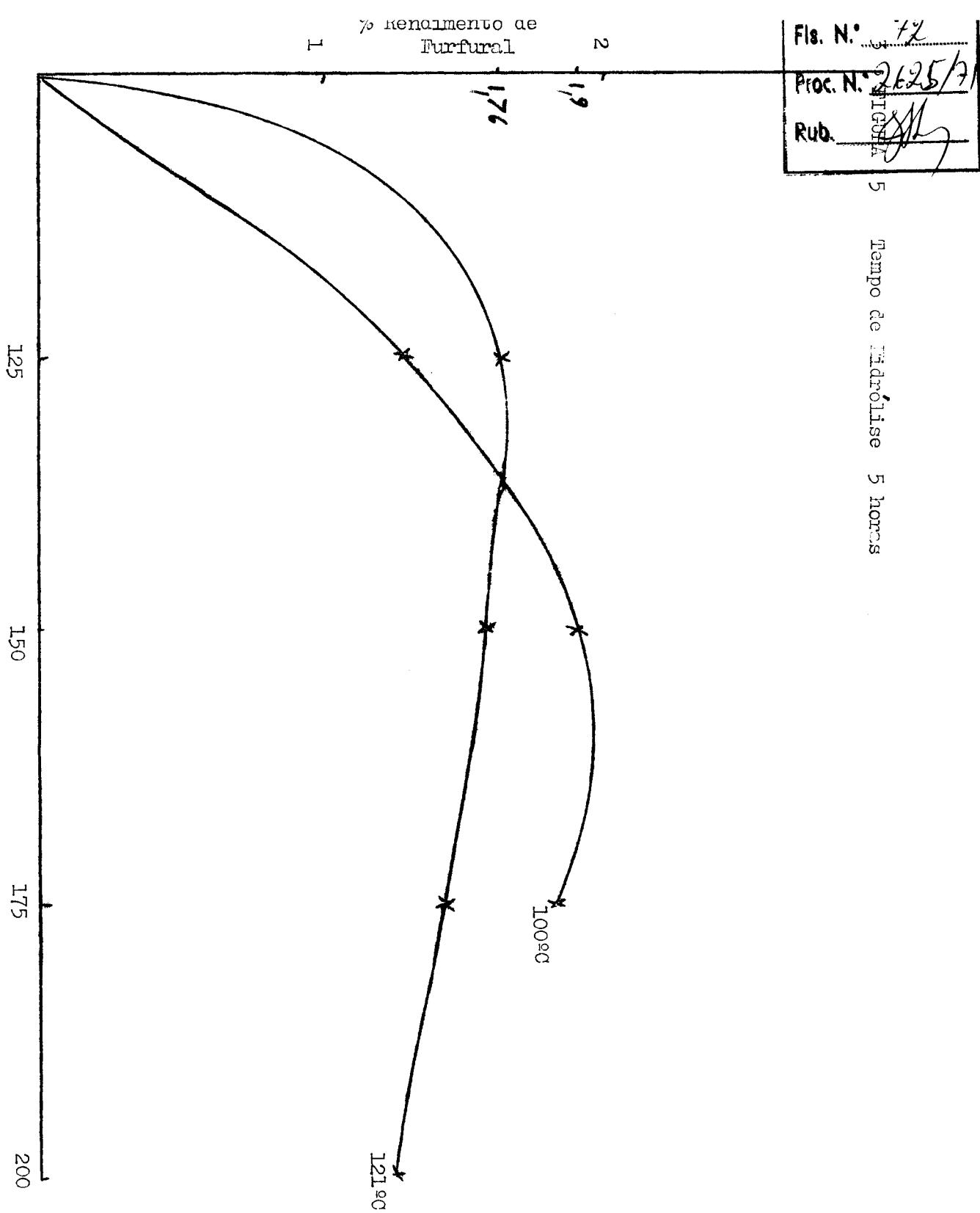


Fls. N.º 70
 Proc. N.º 262571
 FIGURA 3
 Ruta



Hidrólise com 175 ml de ácido sulfúrico concentrado





FIS. IV. 1
Proc. N° 2625/71
Rub. *JM*

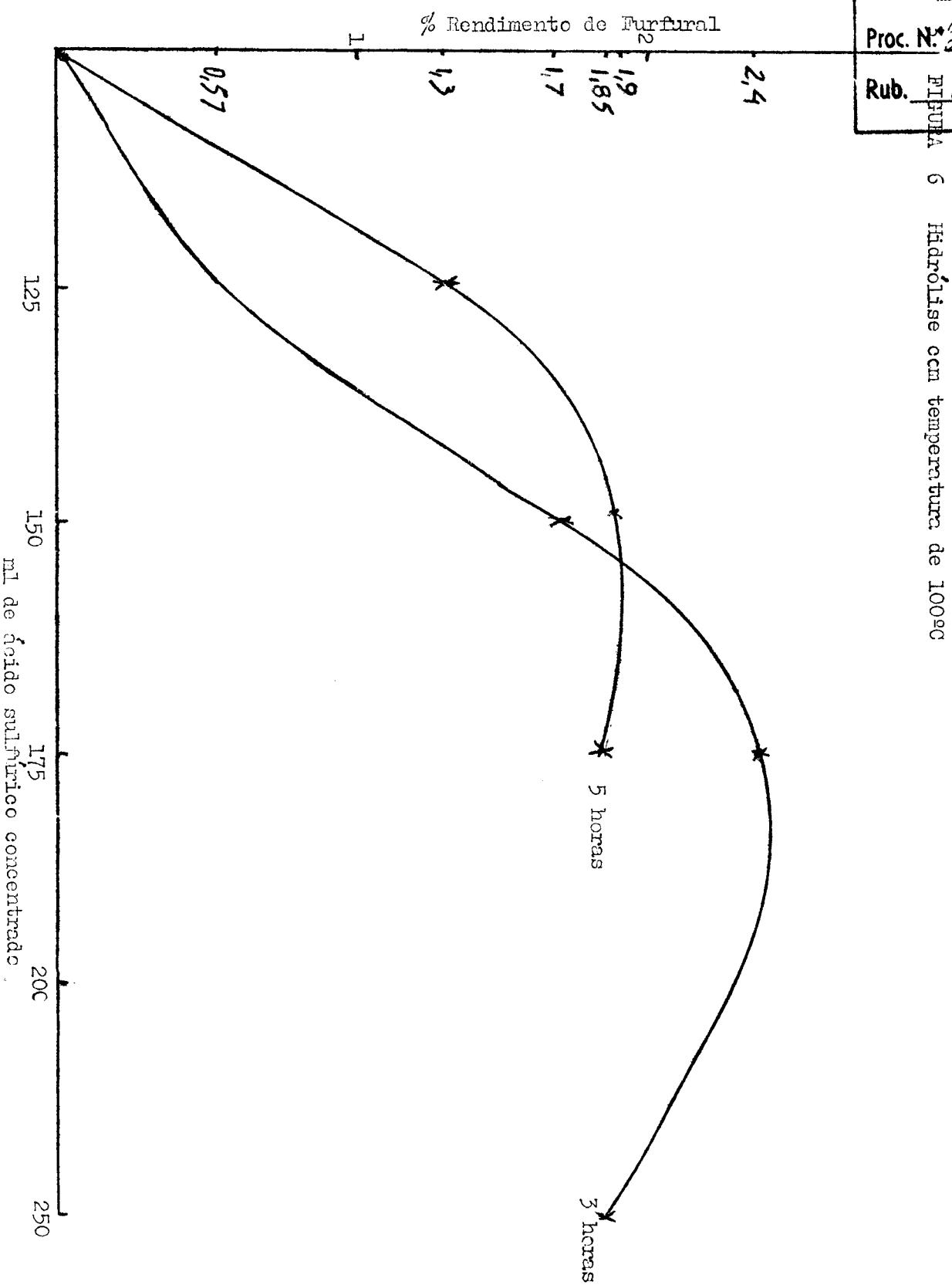
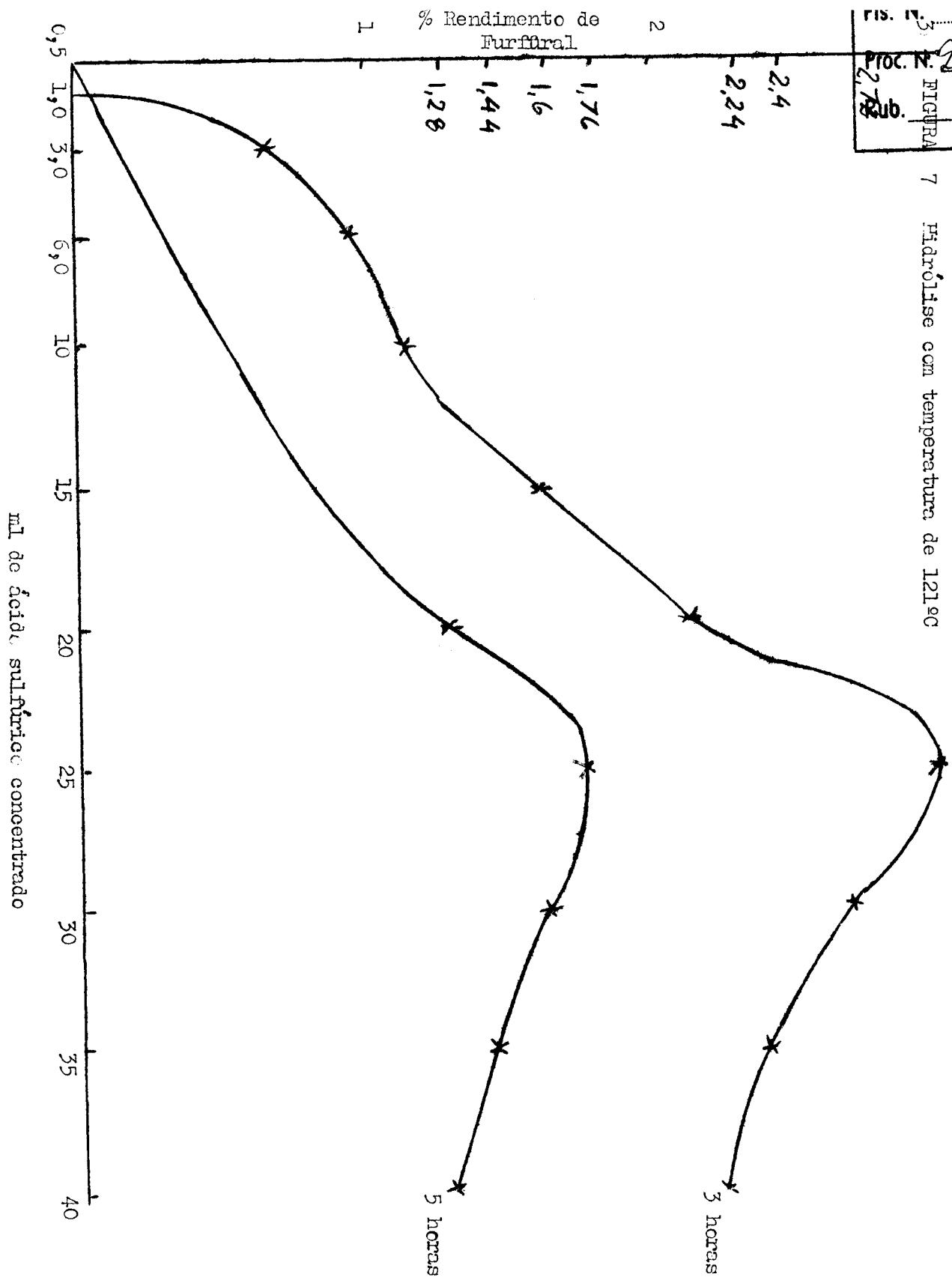


FIG. N^o. 3
 PROC. N^o. 2725/71
 FIGURA 7
 Hidrólise com temperatura de 121°C



VII. BIBLIOGRAFIA

FIS. N. 75
 PROG. N. 2625/71
 RUB. JM

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURE CHEMISTS. Official Method of Analysis. Tenth edition, p. 137, 1965.
2. DAMBRINE, Francis, et al. Furfural and paper-pulp from vegetable materials. Chem. Abst. Vol. 32 (10) March 9, 1970.
3. DUNLOP, Peters. The furans American Chemical Society (Monograph series), New York p. 770 - 790, 1953
4. EILERS, Frederick y Sussman Alfred.S. In Furfural uptake by Neurospora ascospora. Chem. Abst. 74 (5): p. 103, 1971.
5. FLOYD, T. Furfural as solvent. Ind & Eng. Chem 33: 660 - 662, 1941.
6. FREDUS, N.P. Jr. Undustrial uscs of Furans. Ind. & Eng. Chem. 3: 178-180, 1939.
7. FURFURAL e rações balanceadas da torta de abacate, Projeto 261. Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1970
8. HAROLD, J. B. Furfural Manufacture from Oat Hulls. Ind & Eng. Chem. 19 (13): 422 - 424, 1927
9. LA FORGE, F. B. Factors influencing the furfural yield in the steam digestor process. Ind. & Eng. Chem. 15: 499 - 502, 1923
10. LA FORGE, F. & Harris G.H. Furfural from Corncobs. Effect of catalysts on furfural yield in the steam digestion on process. Ind. & Eng. Chem. 15: 1057 - 1060, 1923.
11. LA FORGE, F.B. The production of furfural by the action of superheat - water on aqueous corncobs extract. Jour. Ind. & Eng. Chem. 13: 1024 - 1025, 1921.
12. LOUISE, J. D. & Neal, A.L. In laboratory experiments in biochemistry. Cornell Univ., Ithaca, New York, p. 46.

- Proc. N. 2625/71
Enc. Pentoses
RIO
13. NORVILLE, C. P. & GOTNER, R. The estimation of pentoses
The formation and destillation of furfural. Ind. & Eng. Chem.
1167 - 1169, 1923.
14. QUÍMICA E DERIVADOS. Resíduos Agrícolas produzem furfural. Nº 16 p.32-
37 - Fev. 1967.
15. RAMOS, Emiliano et al. Simultaneous production of furfural and levu-
linic acid from bagasse. Chem. Abs. 73: (20) p. 83, 1970.
16. RAMOS, M. da Cunha & Gomes Guedes L. Determinação espectral fotométrica -
de furfural e hidroximetil furfural. Ins. do Vinho do Porto, 1967-1968.
17. SADIR, R. & Papini R.S. Aproveitamento de Resíduos Agrícolas. Industri-
alização dos resíduos de Café, Bagaço de Cana-de-açúcar, sabugo de Mi-
lho, Casca de Arroz e de Amendoim para a produção de furfural. Universi-
dade Estadual de Campinas - Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia -
de Alimentos - Brasil - 1967
18. SADIR, R. Óleo de abacate. Tecnologia da Extração e Industrialização
dos resíduos, 1971 (em publicação)
19. SARY, Baeva, R.I. et al. Kinetics and mechanism of cellulose degrada-
tion in the presence of aluminium chloride. Chem. Abs. 73 (16) : p.
78, 1970.
20. SHREVE, R. Norris. Chemical Process Industries 3rd ed. McGraw-Hill p.
905, New York, 1967.
21. TIUNOV, L. A. et al. Feature specific to the toxic effect of furfural
under different sequences of infection. Chem. Abs. 73 (21) : p.203, -
1970.