

RENATO FONSECA RIBEIRO

Da possibilidade de preparação
industrial da fitina a partir da
água residual proveniente da
lavagem do amido de milho

Tese apresentada à Comissão Julgadora
do concurso à cátedra de Bio-Química
da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

1945

EMP. GRÁFICA DA "REVISTA DOS TRIBUNAIS" LTDA.
Rua Conde de Sarzedas, 38 — São Paulo

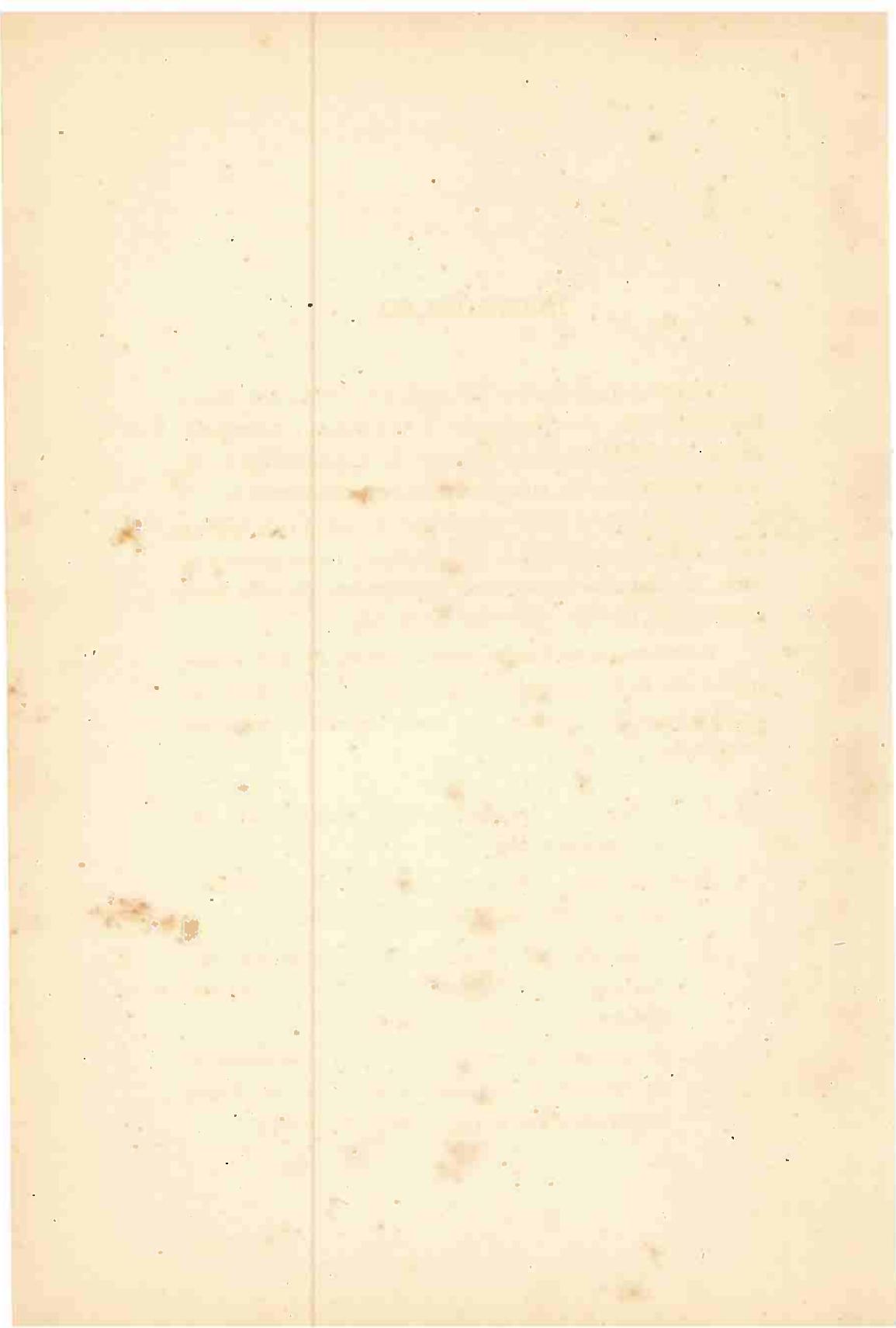
OK

DEDALUS - Acervo - EPQI



32000006670

PARA A FEITURA DÊSTE TRABALHO
VALEMOS, EM PARTE, DE MATERIAL
FORNECIDO PELOS FUNDOS UNIVERSI-
TÁRIOS DE PESQUISA AO DEPARTAMEN-
TO DE QUÍMICA ORGÂNICA E BIOLÓGICA
DA FACULDADE DE MEDICINA VETERI-
NÁRIA. AO DIRETOR DÊSSE DEPARTA-
MENTO, PROF. DR. DORIVAL DA FONSECA
RIBEIRO E BEM ASSIM AO SEU ASSIS-
TENTE, DR. VIRGILIO BONOLDI, MANI-
FESTAMOS AQUI OS NOSSOS MELHORES
AGRADECIMENTOS POR ESSE AUXÍLIO.



INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi realizado tendo por objetivo contribuir para melhorar as condições economicas da produção do amido e demonstrar a possibilidade de aproveitamentos de sub-produtos, ora desprezados.

Estudamos o caso particular do amido de milho em vista da possibilidade de obtenção, para nosso estudo, de material homogeneo, proveniente de uma bem aparelhada fabrica existente entre nós.

Focalizando as varias possibilidades do aproveitamento da *agua residual* proveniente da lavagem do amido de milho, demos ao nosso estudo a seguinte orientação:

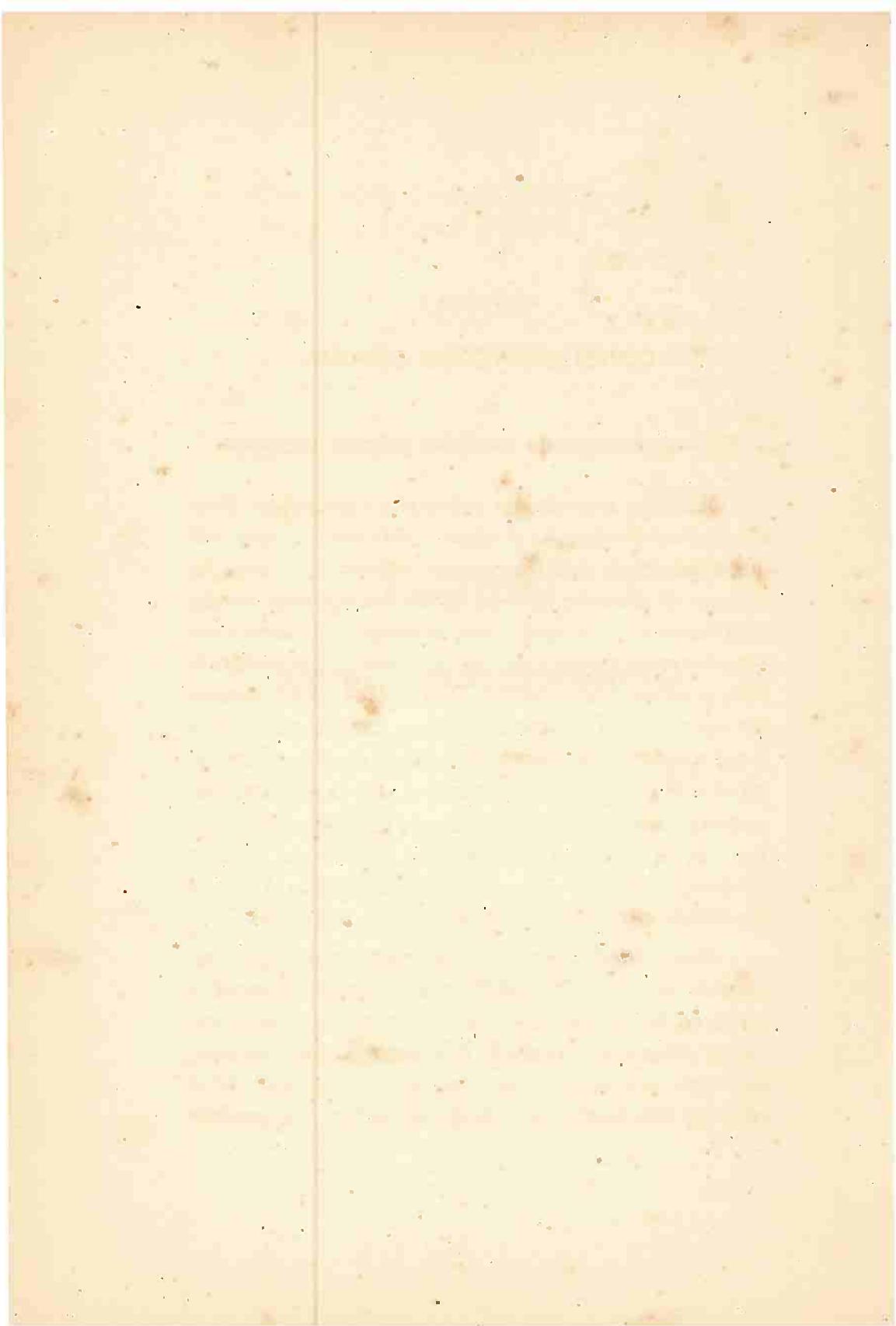
- 1) indagação das substancias susceptiveis de aproveitamento;
- 2) indagação dos teores em que essas substancias se apresentam na *agua residual*;
- 3) indagação do processo para preparação industrial da *fitina*, que se apresenta como um dos componentes dessa agua residual;
- 4) proposição de um metodo de reconhecimento da *fitina* e de algumas substâncias que, como impurezas, em geral, acompanham-na;

- 5) finalmente, apresentação das conclusões a que nos conduziram os estudos das fases anteriores.

Desejamos consignar que na feitura deste trabalho não tivemos preocupação de fazer referência à grande copia de publicações que visam o estudo da *fitina*, mas consideramos preferível citar, sómente, o que apresenta interesse diretamente ligado ao assunto.

CAPÍTULO I

Considerações Gerais



CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Aproveitamento de matérias primas nacionais.

Muitas e importantes indústrias existem, no Brasil, que independem de produtos estrangeiros, uma vez que aproveitam matérias primas nacionais. Casos há em que do total da matéria prima apenas uma fração é aproveitada; citemos, como exemplo, o desperdício que ocorre na manufatura do carvão de madeira obtido pelo processo das médas. Em outros casos, limitamo-nos a produzir a matéria prima, exportando-a para o estrangeiro e recebendo de volta o produto manufaturado. É o caso que se verificava com a ipecacuanha, matéria prima para a produção da emetina. Tal prática, tende, indiscutivelmente, a desaparecer com a orientação técnica que, progressivamente, vai sendo imprimida aos nossos estabelecimentos industriais.

Muito freqüentemente uma indústria destinada ao preparo de um determinado produto, não dispensa a obtenção de sub-produtos que, não tendo o mesmo valor da substância principal, representam, não obstante, um fator ponderável na economia industrial. É o caso da fabricação do amido de milho. O produto

principal é o amido, mas, como sub-produtos, já vêm sendo aproveitados o óleo de milho e a glicose, ambos de grande interesse comercial. Durante a preparação do amido, partindo-se do milho, considerável é a quantidade de solução ácida empregada, resultando o que se pode chamar de *água residual proveniente da lavagem do amido de milho* ("steep water" dos ingleses). Em uma das fábricas produtoras de amido de milho, localizada em São Paulo, o volume dessa água residual é da ordem de 100 000 litros por 24 horas.

Essa água residual, por conter compósitos vários, em solução, não deveria ser desprezada de vez que, a extração das substâncias dissolvidas permitiria um aumento na receita da indústria.

De alguns anos a ésta parte, têm-se procurado aproveitar as substâncias contidas na *água residual proveniente da lavagem do amido de milho*, porque:

a) o despejo em cursos d'água, sem tratamento prévio do líquido, constitúe um inconveniente sério para a vida da fauna aquática e, eventualmente, das condições biológicas de auto-depuração;

b) o escoamento direto na rede de esgôto vêm sobrecarregar, inutilmente, esse importante serviço público com um acréscimo de fermentação;

c) as substâncias contidas nessa água têm valor comercial.

O aproveitamento das substâncias contidas na *água residual proveniente da lavagem do amido de milho*, tem sido ensaiado por processos diversos: al-

gumas indústrias norte-americanas procedem à concentração da água residual, empregando o concentrado na composição de alimentos e forragens ou mesmo como adubo; não raro, indica-se o emprêgo dessa água como fator coadjuvante para o desenvolvimento de certos micro-organismos de importância industrial, como por exemplo, no caso de obtenção do ácido lático a partir do melaço: a *água residual proveniente da lavagem do amido de milho* é rica em nitrogênio orgânico solúvel, servindo por isso de fonte desse elemento para nutrição de micro-organismos ácido-láctico-produtores^(1) p. 263).

Nos Estados Unidos, ultimamente, essa água residual tem tido consumo como meio nutriente do *Penicillium notatum* para a preparação da penicilina⁽²⁾.

Outra possibilidade de aproveitamento da *água residual* é a extração de substâncias nela contidas e de real valor comercial. Está neste caso a *fitina* com o seu derivado o inositol, facilmente preparável por hidrólise do ácido fítico.

Para poder ajuizar com segurança das possibilidades do aproveitamento da *água residual*, necessário se tornou conhecer a composição aproximada desse líquido, sobre o que não encontramos referência na literatura. Para isso, resolvemos determinar, quantitativamente, alguns elementos que nos pudessem fornecer dados de valor para o estudo que empreendemos. Evidentemente, o elemento de maior interesse, para o nosso trabalho, é o fósforo que está presente na *água residual* na proporção média de 0,28%. Com relação

a esse elemento, devemos distinguir, porém, o fósforo fítico e o não-fítico, cujos teores médios são respectivamente 0,20% e 0,08% (tabela 2 do capítulo II). Além da determinação do fósforo achamos indispensável fazer o doseamento do nitrogênio, do cálcio e do magnésio. Procedemos a dez análises para cada um desses elementos, obtendo, os seguintes resultados médios:

a) nitrogênio	0,37 %
b) magnésio	0,99 %
c) cálcio	0,32 %

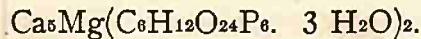
Embora sejam êstes os componentes que, na realidade, poderiam interessar no caso em apreço, achamos que seria conveniente saber quais outros elementos são encontrados na *água residual*. O exame espectrográfico das cinzas da *água residual*, realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, por gentileza de Y. Monteux, revelou a presença dos seguintes elementos:

K — P — Na — Mg — Ca — Mn

Al — Pb — Fe

Cu — Zn — Si

Fitina — a *fitina* é um sal duplo de cálcio e magnésio do ácido fítico (ácido inositolhexafosfórico); sua fórmula molecular provável ou aproximada pode ser assim expressa:



Apresenta-se como pó branco, inodoro, insolúvel nos solventes orgânicos e pouco solúvel em água ⁽³⁾.

Entretanto, relativamente à solubilidade nem sempre os autores estão de acordo: assim é que em Rojahn e Giral ^{(4) pg. 698} se lê:

“A fitina é um sal duplo de Ca e Mg do ácido resultante da esterificação de todas as oxidrilas do inositol com ácido fosfórico. É totalmente solúvel em água, na proporção de 2 g por 5 cm³, turvando-se em maior diluição por hidrolisar-se parcialmente. Seu conteúdo em fósforo orgânico é de 21,5-23%, em Ca de 10-12% e em Mg 1,3-1,5%”.

E' bem provável que a citação anterior com respeito à solubilidade, embora os autores a tenham atribuído à *fitina*, seja realmente referida ao ácido fítico, como se pode deduzir do método de preparação indicado por êles, pois em todas as amostras que obtivemos o produto era praticamente insolúvel em água.

A *fitina* é muito espalhada na natureza, pois existe nas sementes de grande número de plantas. Foi extraída pela primeira vez em 1895 por Palladin (citação de Plimmer e Page⁽⁵⁾). Cêrca de um ano mais tarde, Schulze e Winterstein⁽⁶⁾ mostraram que a *fitina* contém cálcio, fósforo e magnésio.

A distribuição da *fitina* em muitas plantas tem sido investigada por vários autores, entre os quais Emiliani e Trokticelli⁽⁷⁾, Costa⁽⁸⁾ e Wildflush⁽⁹⁾.

Tratando-se de uma substância que normalmente existe em muitos tecidos vivos e dado o seu alto teor de fósforo e cálcio, pensou-se em empregá-la como fonte desses elementos para o organismo humano; a *fitina* desempenharia no organismo o papel de uma substância mineralizante. Entretanto, aqui também, as opiniões não são uniformes. Citemos a propósito o seguinte texto de Fonseca Ribeiro^(10) pg. 181-32):

“Não basta, portanto, que se dê na dieta uma taxa satisfatória de cálcio, senão que importa a administração conjunta de certa quantidade de fósforo. Esse fósforo, proveniente dos próprios alimentos ou de medicamentos, precisa ser considerado na molécula em que se apresenta; efetivamente, trabalhos recentes têm aclarado, de certo modo, a antiga noção da “toxamina”, substância que existindo em certos vegetais seria um fator determinante do raquitismo; em realidade parece não existir tal substância, porém, sabe-se que os vegetais muitas vezes, contém o fósforo sob a forma orgânica de *fitina* (ácido inositolhexafosfórico), que não é absorvido em condições normais. Bruce e Callow desenvolveram um método de dosagem de *fitina* e determinaram que a produção de raquitismo acompanha diretamente o teor em *fitina*, McCance e Widdowson, em estudo posterior, verificaram que a *fitina*

era parcamente utilizada pelo homem e que a utilização quando por acaso ocorria, parcialmente, era devida à ação de bactérias do trâto intestinal que decompunham o ácido inositolhexafosfórico. Mais tarde, Lowe e Steenbock demonstraram que a *fitina* pode ser hidrolisada pelo tratamento com ácido clorídrico diluído formando fósforo inorgânico e explica-se assim porque alguns pesquisadores, tratando cereais com ácido diluído, ao invés de destruir o hipotético fator tóxico (toxamina), como pensavam, apenas estavam mineralizando o fósforo da *fitina*, tornando-o por isso aproveitável. Deduz-se daí que os medicamentos de fósforo contendo *fitina*, não devem ser usados na terapêutica, por inúteis que são...”

Em trabalhos posteriores encontram-se referências sobre a possibilidade de aproveitamento da *fitina* na alimentação de alguns animais; assim é que Wooley⁽¹¹⁾, em 1941, estudando a vitamina anti-alopécia — identificada como inositol — assegura que a *fitina* funciona com a mesma característica da vitamina, nas dietas de ratos. Não obstante, ainda em trabalhos mais recentes, como o de Nakamura e Mitchell⁽¹²⁾ ficou demonstrado que o aproveitamento do sal de ferro do ácido fítico, pelo organismo, só pode ser feito na proporção aproximada de 50% da quantidade ingerida.

McCance e Widdowson ⁽¹³⁾ concluem que em um regime alimentar, baseado no trigo integral, a presença do ácido fítico na semente é a principal causa do não aproveitamento, pelo organismo, do cálcio e magnésio contidos naquele cereal.

Apesar dessa divergência de opiniões, a *fitina* é consumida, no Brasil e no estrangeiro, principalmente na preparação de produtos farmacêuticos. Há medicamentos que são constituídos apenas por *fitina*, outros contém essa substância de mistura com sais diversos. Os preparados com base de *fitina* têm sido preconizados como reconstituintes do tipo mineral, sobretudo nos casos em que há carência de fósforo e cálcio. Daí decorre a importância industrial e comercial dessa substância.

A produção de *fitina* adquiriu maior importância em consequência da guerra atual, uma vez que ela pode servir de matéria prima para a fabricação do inositol hexanitrado, empregado como detonante⁽¹⁴⁾.

As quantidades de fósforo e de nitrogênio presentes na *água residual* não sendo grandes, são, entretanto, apreciáveis. Assim como se vê nas tabelas 1 e 2 do capítulo II deste trabalho, o teor médio de fósforo é de 0,28 g por 100 cm³ de líquido e o nitrogênio total presente pode ser estimado em 0,37% (média de 10 determinações). Dado o grande volume de *água residual*, essas quantidades estão longe de ser desprezíveis. Daí a razão de fábricas americanas procederem à concentração da *água residual*, usando esse concentrado como adubo.

Como se verá no capítulo II dêste trabalho, uma parte do fósforo presente na *água residual* é fítico. Precisamente como constituinte da *fitina* é que esse elemento é menos facilmente assimilável pelas plantas⁽¹⁵⁾. Assim sendo, é razoável que antes da concentração da água para o aproveitamento como adubo, seja extraída a *fitina*, que, além do mais, é de preço bastante elevado. De fato, o valor atual da *fitina* em nosso mercado é da ordem de Cr\$ 420,00 por kg. Sendo o teor médio de *fitina* na *água residual* 0,97% verifica-se que do não aproveitamento dessa substância resulta, numa quantidade de 100 000 l de produção diária, uma perda aproximada de 1 000 kg. Essa perda equivale atualmente a cerca de Cr\$ 40.000,00. Tal quantidade de *fitina* não poderia ser consumida integralmente na preparação de produtos farmacêuticos. Essa superprodução determinaria uma baixa de preço. Por outro lado, a *fitina*, como já vimos, não é empregada apenas como matéria prima da indústria farmacêutica; serve de ponto de partida para a obtenção do inositol, substância de preço bastante elevado (em 1931 o preço de 1 g de inositol segundo o catálogo de Thomas — *Laboratory Apparatus and Reagents* — era de U.S.\$1,80; em 1938 o preço desse composto era estimado de U.S.\$0,80 a U.S.\$1,20 segundo Bartow e Walker⁽¹⁴⁾).

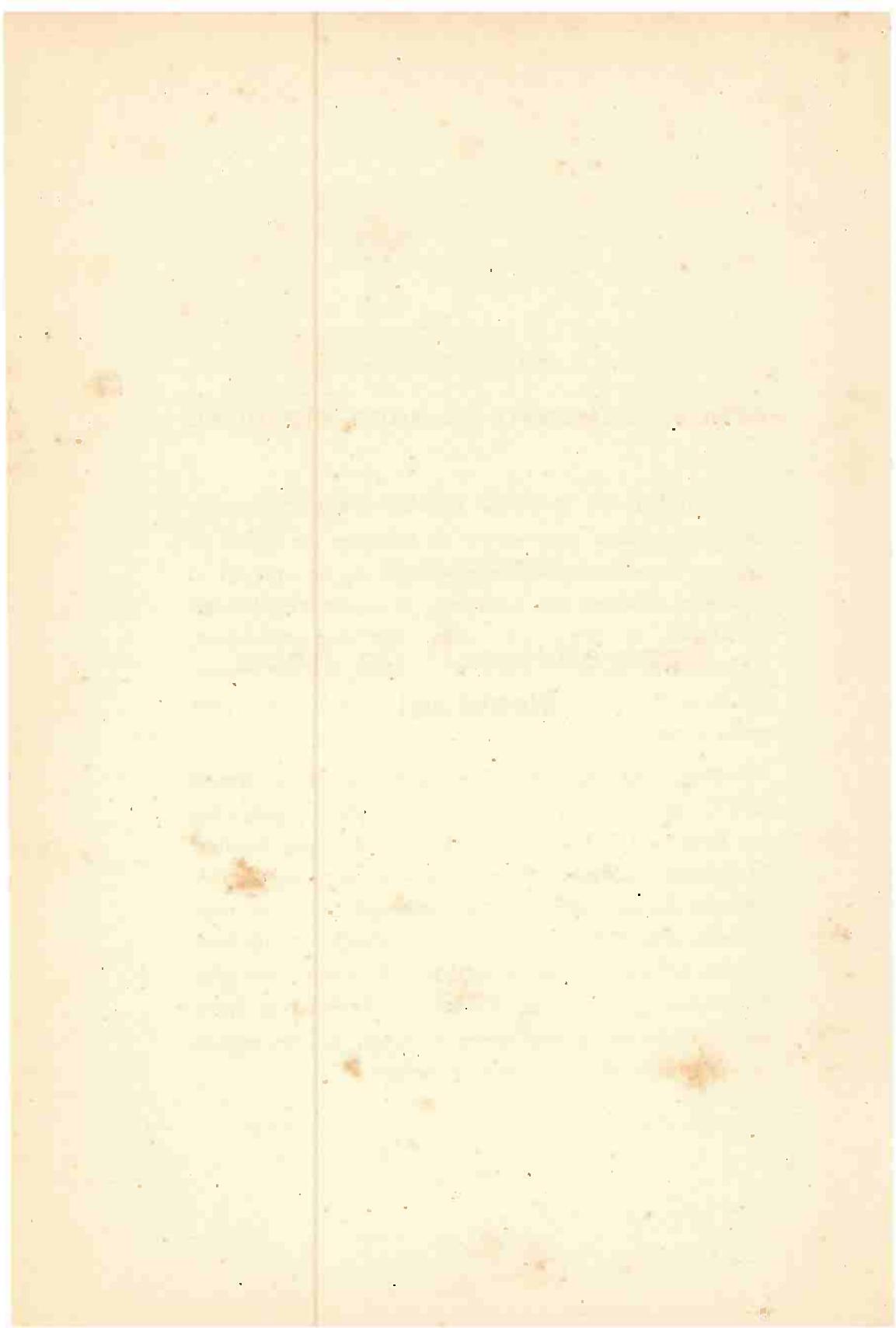
O consumo do inositol é considerável em vista de suas múltiplas aplicações. As principais, no momento atual, são:

- a) como vitamina, admitindo-se que o inositol age como fator anti-alopécia⁽¹¹⁾;
- b) como fator impediente do desenvolvimento do câncer⁽¹⁶⁾;
- c) na manufatura de substâncias plásticas. (British Patent 408 597, abril 6, 1934 de Burns, R. and Imperial Chem. Ind. Ltd.).
- d) sob a forma de composto nitrado, na fabricação de munição de guerra em virtude de suas propriedades detonantes, (Crater, W. De C., U.S. Patent 1 951 595, (1934)).

Sendo o rendimento prático do inositol, partindo da *fitina*, de cerca de 10% (teórico 22-23%), poder-se-ia obter uma quantidade de inositol avaliável em 100 kg diários em uma fábrica cujo volume de água residual fosse da ordem de 100 000 l. Admitindo um valor de Cr\$ 2.500,00 por kg (cotação atual nos Estados Unidos, F.O.B.) ter-se-á indicado claramente a importância do aproveitamento da *água residual proveniente da lavagem do amido de milho* para a extração da *fitina*.

CAPÍTULO II

Aproveitamento da Água Residual



CAPÍTULO II

APROVEITAMENTO DA ÁGUA RESIDUAL

Sendo nosso propósito estudar o aproveitamento da *água residual proveniente da lavagem do amido de milho* e considerando a necessidade de se encarar o problema também sob o aspecto de maior rendimento econômico, achamos que, como medida preliminar, seria mister indagar quais as substâncias de importância agrícola ou industrial que estariam presentes nessa água.

Por gentileza das “Refinações de Milho Brazil S.A.”, obtivemos os resultados de análises, realizadas nos Estados Unidos, em concentrados de *água residual* de fábricas norte-americanas. E’ evidente que os resultados dessas análises só nos interessam a título preliminar, sobretudo porque, em se tratando de substâncias de origem vegetal, é natural que existam grandes diferenças quantitativas devidas à influência de fatores múltiplos tais como: clima, natureza do solo, estado de maturação das sementes e outros.

Essas análises se resumem no quadro abaixo:

Água	59,4 %
Cinzas	6,3 %
Dextrina	0,4 %
Açúcar redutor (dextrose)	5,1 %
Ácido láctico	4,1 %
Zeína	4,1 %
Albumina	0,7 %
Proteose	1,4 %
Peptona	4,4 %
Ácidos mono-amino alifáticos	7,4 %
Arginina	0,1 %
Lisina	0,3 %
Histidina	0,1 %
Prolina	3,1 %
Amoníaco	0,4 %
Fitina	4,2 %
P ₂ O ₅	3,7 %

Basta atentar para esta composição para que se perceba a vantagem do aproveitamento da água residual para fins industriais vários, ao invés de sua rejeição total, como é de uso entre nós.

Assim procuramos primeiramente o aproveitamento mais fácil, ou seja, o uso da *água residual in natura*, por simples concentração. Essa *água residual* tem tido, entre outras, aplicação como adubo, para fins alimentares e forrageiros.

Considerando as possibilidades de aplicação dessa *água residual* para fins agrícolas, dois foram os elementos nela existentes que nos mereceram particular atenção: o fósforo e o nitrogênio. O enriquecimento

do solo em nitrogênio é indiscutivelmente de grande importância para a agricultura. É realizável facilmente pela fixação desse elemento ao solo pelo processo simbótico. Podemos mesmo dizer que, no Brasil, não há agricultor que não conheça o processo de enriquecimento do solo pela "adubação verde". Disso decorre termos considerado o caso do nitrogênio contido na água residual proveniente da lavagem do amido de milho em um plano secundário.

Não obstante, procedemos a uma pequena série de determinações do nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl, encontrando, para dez amostras, os seguintes resultados:

TABELA 1
TEOR DE NITROGÊNIO TOTAL

Amostra	Nitrogênio %
1	0,34
2	0,40
3	0,35
4	0,35
5	0,36
6	0,36
7	0,44
8	0,41
9	0,32
10	0,35
M é d i a	0,37 %

O pouco interesse dêsses resultados e o pequeno número de amostras dispensam interpretação estatística, sendo entretanto, possível verificar-se, por simples inspeção, a relativa uniformidade dos valores obtidos.

Passamos então a encarar as possibilidades do fósforo. Esse elemento está presente na *água residual* em estado de fósforo fítico e não-fítico. Percorrendo a literatura sobre o aproveitamento do fósforo fítico pelos vegetais, encontramos trabalhos como o de Tanaka⁽¹⁵⁾, no qual se vê que sómente de maneira precária as plantas podem utilizar o fósforo fítico.

Consideramos a possibilidade do aproveitamento da *água residual*, dela extraiendo primeiramente a *fitina*, como produto principal, podendo o resíduo dessa preparação ser utilizada para outros fins. Esse critério foi adotado em consequência dos resultados de análises por nós procedidas em amostras da *água residual*.

Em trinta amostras diferentes estudamos, sobre tudo, o teor em *fitina*, preparada em pequena escala, nas mesmas condições em que fizemos, várias vezes, a preparação semi-industrial, de acordo com a técnica referida no capítulo III. Fizemos, outrossim, as determinações necessárias ao doseamento do resíduo seco, das cinzas e do fósforo total contidos no material de prova. Dêstes resultados foram calculadas as percentagens de fósforo fítico sobre a matéria prima e sobre o fósforo total.

Os resultados encontrados são os seguintes:

TABELA 2
DADOS ANALÍTICOS DA ÁGUA RESIDUAL

Amostra	VALORES EM g POR 100 cm ³ DE ÁGUA RESIDUAL					P fítico P total × 100
	Resíduo seco	Cinzas	Fósforo total	Fitina	Fósforo fítico	
1	3,89	1,16	0,322	0,810	0,16	50,7%
2	3,71	1,10	0,337	0,874	0,19	55,7%
3	3,51	0,99	0,341	0,815	0,17	50,2%
4	4,00	0,98	0,389	0,717	0,15	37,6%
5	4,45	1,08	0,326	0,580	0,11	35,0%
6	4,44	1,13	0,285	0,855	0,17	59,8%
7	4,03	1,00	0,225	0,933	0,19	82,7%
8	3,06	0,70	0,230	0,925	0,21	90,0%
9	3,70	1,05	0,231	1,020	0,22	93,6%
10	4,38	1,07	0,247	0,960	0,22	87,9%
11	3,52	0,93	0,233	0,821	0,14	62,3%
12	3,92	1,00	0,216	0,619	0,13	58,7%
13	4,98	1,26	0,335	1,311	0,27	81,6%
14	5,08	1,37	0,268	0,952	0,21	77,6%
15	4,63	1,20	0,287	1,344	0,27	93,4%
16	3,48	0,94	0,240	1,016	0,20	83,8%
17	4,29	1,15	0,272	1,070	0,20	85,9%
18	4,11	1,02	0,252	0,665	0,14	56,0%
19	4,21	1,14	0,245	0,782	0,16	65,8%
20	4,74	1,13	0,208	0,521	0,10	50,1%
21	3,61	0,89	0,306	1,288	0,27	88,5%
22	4,12	1,03	0,322	1,291	0,30	92,4%
23	3,28	0,90	0,313	1,356	0,28	90,4%
24	4,02	1,11	0,296	1,049	0,22	73,8%
25	3,87	0,96	0,337	1,235	0,26	77,8%
26	4,07	1,15	0,324	0,939	0,18	55,8%
27	3,36	0,88	0,278	1,248	0,24	87,8%
28	3,21	0,97	0,245	0,925	0,19	76,2%
29	3,49	0,99	0,231	0,930	0,19	84,2%
30	4,28	1,14	0,266	1,213	0,23	84,9%
		$M = 3,98g$	$M = 1,05g$	$M = 0,280g$	$M = 0,969g$	$M = 0,20g$
		$\sigma = 0,51g$	$\sigma = 0,13g$	$\sigma = 0,046g$	$\sigma = 0,232g$	$\sigma = 0,05g$
		$V = 12,8\%$	$V = 12,4\%$	$V = 16,4\%$	$V = 23,9\%$	$V = 25,0\%$
		$\sigma_M = 0,09g$	$\sigma_M = 0,02g$	$\sigma_M = 0,008g$	$\sigma_M = 0,042g$	$\sigma_M = 0,01g$
		$M \pm 1\sigma = 73,3\%$	$M \pm 1\sigma = 76,7\%$	$M \pm 1\sigma = 60\%$	$M \pm 1\sigma = 56,7\%$	$M \pm 1\sigma = 63,3\%$
		$M \pm 2\sigma = 96,7\%$	$M \pm 2\sigma = 93,3\%$	$M \pm 2\sigma = 96,7\%$	$M \pm 2\sigma = 100\%$	$M \pm 2\sigma = 100\%$
						$M \pm 2\sigma = 93,3\%$

Os símbolos empregados significam:

M = média aritmética.

σ = desvio padrão.

V = coeficiente de variabilidade de Pearson.

σ_M = erro padrão da média.

Os resultados analítico-estatísticos que se encontram ao pé de cada coluna são claros. Os valores obtidos para V mostram ser pequeno o gráu de dispersão relativa. Há, pois, uma uniformidade de resultados, aceitável. Por outro lado, as percentagens de casos compreendidos entre os limites de $M \pm 1\sigma$ e $M \pm 2\sigma$, nas diferentes colunas, mostram que, apesar do número não muito elevado de valores, as distribuições achadas se ajustam sensivelmente à distribuição normal de Gauss-Laplace.

Em face dêsses resultados, seria de maior interesse indagar se o conteúdo em *fitina* na água residual estaria na dependência da quantidade de cinzas ou na do fósforo total nessa água.

De fato, se entre os valores de *fitina* e os valores de cinzas ou de fósforo, houvesse um coeficiente de correlação elevado, seria possível, por meio das equações de regressão de Galton, prever, dentro de limites de erros também previsíveis, o “quantum” de *fitina* existente em cada amostra, mediante uma simples determinação de cinzas ou de fósforo total. E’ claro que isso permitiria fossem utilizadas industrialmente apenas as amostras mais ricas em *fitina*, sem necessidade de seu doseamento prévio, menos fácil que o doseamento do fósforo ou das cinzas. Entretanto, calculadas as correlações entre as quantidades de *fitina* e as de cinzas e fósforo total, encontramos, represen-

TABELA 3
DADOS ANALÍTICOS COMPLEMENTARES DA
ÁGUA RESIDUAL

Amostra	pH	Densidade do líquido	cm ³ de HCl N/10 consumido por 1,0 g de cinzas	Fósforo total % nas cinzas	Fósforo % na fitina
1	5,4	1,022	2,32	27,77	20,18
2	6,9	1,023	1,86	30,58	21,47
3	5,1	1,020	2,72	34,42	21,02
4	4,7	1,021	2,43	39,47	20,83
5	5,3	1,024	2,22	30,23	19,20
6	4,7	1,024	2,38	25,14	20,00
7	5,1	1,022	2,09	22,36	19,92
8	5,7	1,014	2,13	32,60	22,35
9	4,6	1,022	2,77	22,06	21,18
10	4,4	1,023	1,97	23,14	22,62
11	4,7	1,020	2,26	25,07	21,28
12	4,7	1,022	2,90	21,64	20,88
13	4,9	1,026	2,45	28,10	20,87
14	5,2	1,029	2,55	19,55	21,55
15	4,4	1,025	2,67	24,01	19,97
16	4,9	1,026	3,28	25,42	19,83
17	6,0	1,025	2,52	23,71	19,00
18	5,1	1,022	2,94	24,69	21,20
19	4,6	1,023	2,10	21,44	20,62
20	4,9	1,026	2,56	18,43	20,05
21	4,9	1,021	2,01	34,19	21,20
22	5,5	1,021	2,33	31,40	23,09
23	5,2	1,019	2,76	34,61	20,86
24	4,7	1,022	2,17	26,76	20,80
25	5,2	1,019	2,70	36,33	21,24
26	6,5	1,026	2,13	28,28	19,26
27	4,3	1,019	2,28	31,66	19,54
28	4,5	1,023	2,47	25,21	20,17
29	4,6	1,022	2,93	23,40	20,91
30	5,5	1,026	2,01	23,21	18,59

Finalmente, em menor número de análises, fizemos as seguintes determinações de cálcio e magnésio:

tando por r o coeficiente de correlação de Pearson e por σ_r o seu erro padrão:

correlação entre quantidade de *fitina* e cinzas: $r = -0,18$

sendo $\sigma_r = 0,11$;

correlação entre quantidade de *fitina* e fósforo total: $r = 0,25$

sendo $\sigma_r = 0,17$.

E' evidente que os coeficientes achados não são significantes, do ponto de vista probabilístico.

Além dos resultados referidos no quadro anterior, fizemos ainda, como complemento, algumas determinações que constam da tabela 3.

Tendo êstes resultados complementares um caráter mais ilustrativo que especulativo, tornou-se dispensável a análise estatística.

seguida eleva-se o volume a 500 cm³. Essa solução é transferida para um balão graduado de 1 000 cm³, completando-se o volume com solução de ácido sulfúrico 10 N;

reativo "B": em um frasco escuro colocam-se 100 cm³ da solução "A" e juntam-se 5 g de cobre em raspas. Em geral, cerca de 3 horas são suficientes para que o reativo se torne molibdoso, desde que se agite freqüentemente o frasco. Está assim o reativo pronto para ser usado.

Módo operatório: toma-se com precisão, uma quantidade determinada do material no qual se quer dosar o fósforo e depois de solubilizar, se for o caso, juntam-se os reativos "A" e "B" em quantidades convenientes; dilue-se com água a um volume determinado. Para isso os tubos de ensaio a serem usados serão graduados em 1 cm³, 2,5 cm³, 5 cm³, 7,5 cm³ e 10 cm³; leva-se o tubo ao banho-maria fervente durante 15-20 minutos, tempo suficiente para o desenvolvimento da máxima coloração. Deixa-se resfriar, completa-se o volume desejado, e pelo espectrofotômetro de Pulfrich determina-se a extinção, interpondo-se um filtro espectral S72, empregando-se cuba apropriada.

Faz-se ao mesmo tempo uma prova em branco para encher a cuba de compensação.

TABELA 4

PERCENTAGEM DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA
ÁGUA RESIDUAL

Amostra	Cálcio %	Magnésio %
1	0,32	0,11
2	0,92	0,11
3	0,31	0,07
4	0,23	0,11
5	0,20	0,09
6	0,24	0,09
7	0,19	0,10
8	0,28	0,09
9	0,17	0,08
10	0,36	0,09
$M = 0,32$		$M = 0,09$

INDICAÇÕES SÔBRE OS MÉTODOS DE ANÁLISES.

Determinação do fósforo.

Para a determinação do fósforo, adotamos o método espectrofotométrico de Pereira⁽¹⁷⁾, que resumidamente enunciamos:

reativos: usam-se os reativos "A" e "B" de Denigès, que são preparados da seguinte forma:

reativo "A": dissolvem-se em água fria 6,25 g de molibdato de amônio e em

Esse método, além de ser simples, é bastante exato, porquanto a cor que se desenvolve é suficientemente estável e segue a lei de Lambert-Beer, pelo menos nos limites úteis do método. Além do mais, pode-se trabalhar com quantidades pequenas de material.

A percentagem de fósforo é dada diretamente pela fórmula:

$$P = \frac{0,243 \times K \times V}{v}$$

em que:

K = coeficiente de extinção;

V = volume total em que se desenvolve a reação;

v = volume da substância posta em análise (em cm^3). No caso de se tomar peso de amostra em lugar de volume, substitue-se na fórmula v (volume) por p (peso).

Para a determinação do fósforo total operamos diretamente com a água residual proveniente da lavagem do amido de milho tomando $0,1 \text{ cm}^3$. Preliminarmente procedemos à mineralização das substâncias orgânicas mediante tratamento com 2 cm^3 de mistura nitro-perclórica (3:1). Após a eliminação do ácido perclórico, pelo aquecimento, trata-se o resíduo mineralizado com

1 cm³ de ácido sulfúrico 0,5 N e aquece-se para solubiliza-lo.

As quantidades de reativo "A" e "B" usadas, foram, respectivamente, 0,4 cm³ e 0,2 cm³; a quantidade de água inicial juntada é de cerca de 8 cm³; leva-se então o tubo ao banho-maria fervente onde permanece durante 15-20 minutos. Retirado o tubo do banho-maria deixa-se esfriar e eleva-se o volume até o traço de 10 cm³. Toma-se então a amostra do líquido que é transferida para a cuba conveniente (em geral usamos a cuba n.^o 5) e procede-se à leitura como ficou dito acima.

FÓSFORO DA FITINA: para a determinação do fósforo da *fitina*, trabalhamos com 100 cm³ *água residual* procedendo à extração da fitina pelo mesmo princípio por nós adotado para a obtenção industrial desse composto, isto é, precipitando as proteínas pelo ácido clorídrico e depois a *fitina* pela cal, redissolvendo em ácido e, novamente, reprecipitando pela cal, tantas vezes quantas necessárias para obtenção do produto puro, que é então seco até peso constante a 102-104°C. Nestas condições está o material pronto para ser retirada a amostra para o ensaio. Os pesos das amostras para ensaio variaram entre um mínimo de 0,0152g

e um máximo de 0,0276 g. Seguimos então o mesmo método de Pereira⁽¹⁷⁾.

DOSEAMENTO DO CÁLCIO: tomam-se 10 cm³ de *água residual* e juntam-se 3 g de mistura salina (carbonato de potássio pulverizado, 46 g; nitrato de potássio, 25 g; nitrato de sódio seco, 35 g; total, 106 g), e evapora-se a seco. O resíduo seco é fundido. Após a fusão, resfria-se e trata-se pelo ácido cicrídrico e evapora-se de novo a seco. O resíduo seco é tratado com ácido clorídrico diluído e depois fervido; depois da fervura o material é filtrado, lavado com ácido clorídrico diluído e, finalmente, com água quente.

O filtrado é neutralizado com carbonato de sódio e acidificado com ácido acético. Eleva-se o volume a cerca de 250 cm³ e juntam-se 5 cm³ de solução saturada de oxalato de amônio. Ao cabo de 12 horas filtra-se e lava-se o precipitado. O filtrado é recolhido para o doseamento do magnésio.

O resíduo que ficou no filtro é dissolvido em ácido sulfúrico diluído (1:2), cerca de 50 cm³, elevando-se a 200 cm³ e titulando-se com permanganato de potássio N/10.

DOSEAMENTO DO MAGNÉSIO: o filtrado proveniente da precipitação do cálcio

cio é alcalinizado com amoníaco e tratado com fosfato de sódio. O fosfato amoníaco-magnesiano é calcinado e pesado sob a forma de pirofosfato de magnésio.

RESÍDUO SÉCO: operamos sobre 50 cm³ de *água residual proveniente da lavagem do amido de milho*; secamos em estufa a 102-104°C até peso constante. O peso constante foi conseguido em espaço de tempo sempre maior que 30 dias.

DENSIDADE: determinamos a densidade com areômetros à temperatura de 15°C.

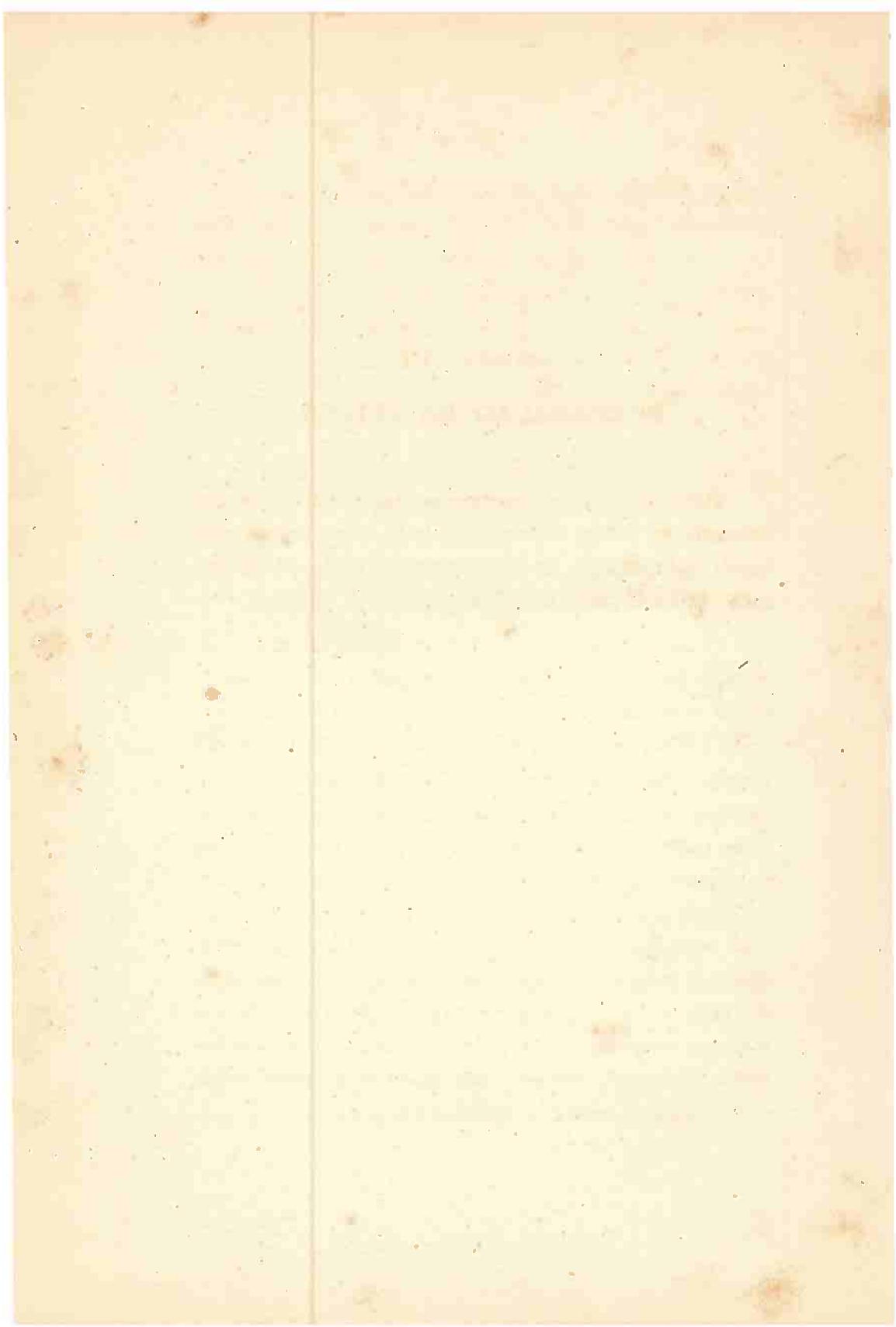
DETERMINAÇÃO DAS CINZAS: operamos sobre 50 cm³, secando em estufa e calcinando em mufla, até o desaparecimento completo de substâncias carbonizadas.

DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DAS CINZAS: a cápsula contendo as cinzas é lavada com 10 cm³ de ácido clorídrico N/10, fervendo-se em seguida a solução. Resfriada esta, titula-se com NaOH N/10 o ácido remanescente.

pH: sua determinação foi feita por intermédio do ionômetro, utilizando-se eletrodo de quinidrona.

CAPÍTULO III

Preparação da Fitina



CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO DA FITINA

Entre os muitos processos que existem para a extração da *fitina*, citaremos apenas, visto ser de aplicação industrial, o de Posternak, referido por Plimmer e Page⁽⁵⁾.

O método de preparação foi patenteado e é o seguinte, partindo-se de torta oleaginosa: extrae-se a *fitina* com ácido clorídrico diluído (0,5-1 %) e o extracto é libertado de proteínas por um dos métodos usuais. Junta-se acetato de sódio em quantidade suficiente para remover o ácido clorídrico livre e, depois, quantidade conveniente de sal de cálcio solúvel, na quantidade em que esse elemento possa ser fixado. A *fitina* é então completamente precipitada com acetato de cobre, sob a forma de sal complexo de cobre, cálcio e magnésio. lava-se o precipitado com água distilada e decompõe-se pelo gás sulfídrico. O filtrado é evaporado sob pressão reduzida, até consistência xaroposa, tratado com álcool, e a massa sólida é evaporada a seco e reduzida a pó.

Para o aproveitamento da *água residual proveniente da lavagem do amido de milho*, propomos o seguinte método que foi por nós ensaiado^(*):

- 1) a *água residual* vertida em tanque, construído de madeira ou de material inatacável pelo HCl, é tratada pelo ácido clorídrico até pH 3, agitando-se continuadamente; essa operação destina-se a precipitar as proteínas;
- 2) o líquido ácido é passado através de um filtro prensa para reter as proteínas e vai ter a um segundo tanque do mesmo material, onde é tratado com leite de cal, com agitação contínua. A adição de leite de cal se faz até que a massa líquida atinja pH 7,5; nesse pH a *fitina* é precipitada;
- 3) desse tanque de precipitação o material passa, sob pressão de uma bomba, através de um filtro de lona em forma de saco. A *fitina* impura fica retida;
- 4) o filtrado, de mistura com as proteínas retiradas na primeira filtração, pode ser concentrado, servindo de adubo ou para outros fins;
- 5) o precipitado de *fitina* que ficou no filtro é transportado a outro tanque, onde se procede à lavagem por suspensão, mediante agitação enérgica;
- 6) desse tanque o líquido, forçado por uma bomba, passa através de outro filtro de lona; o filtrado

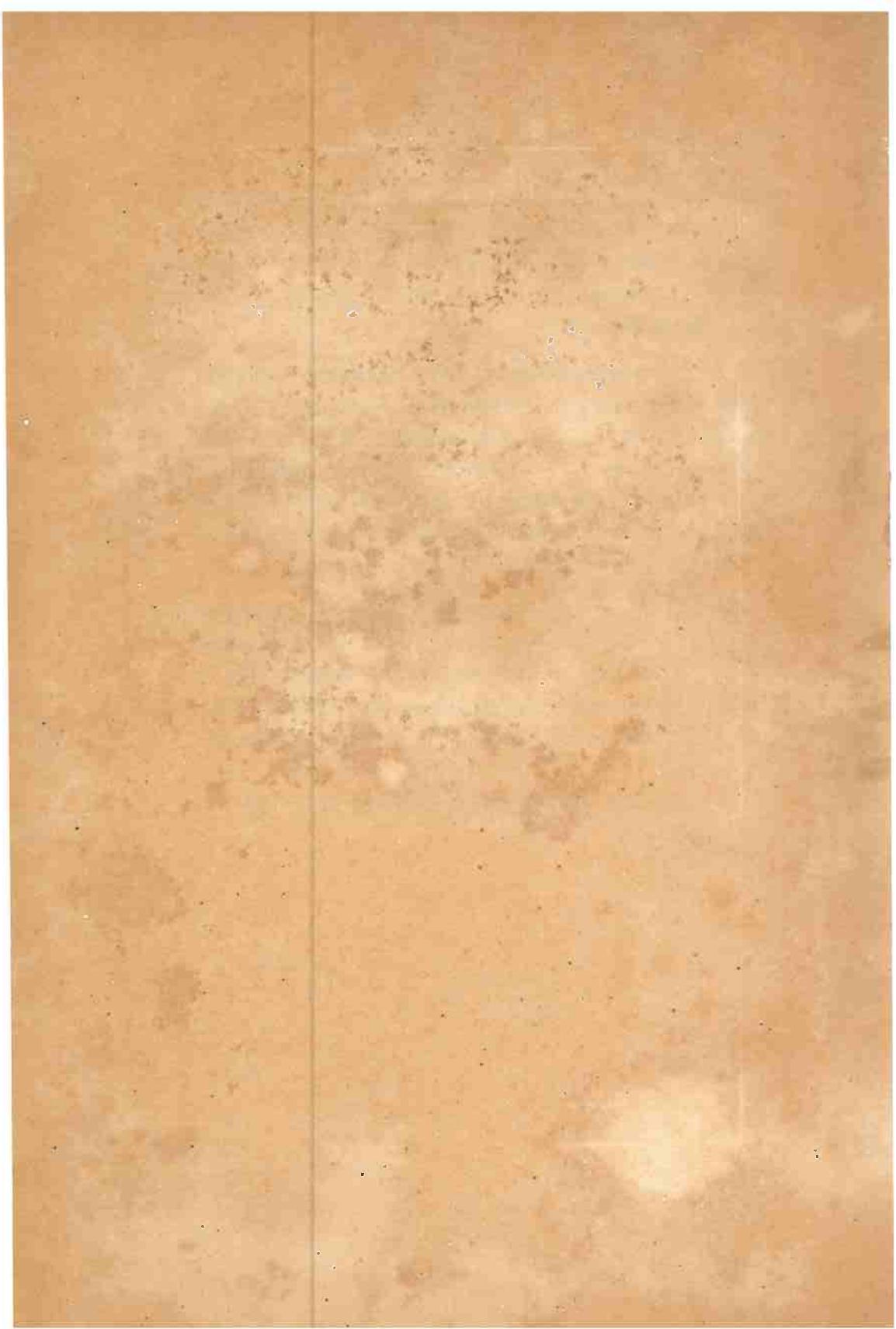
(*) Agradecemos às “Refinações de Milho Brazil S/A” a gentileza do fornecimento da matéria prima necessária às nossas experiências, possibilitando o estudo em escala semi-industrial.

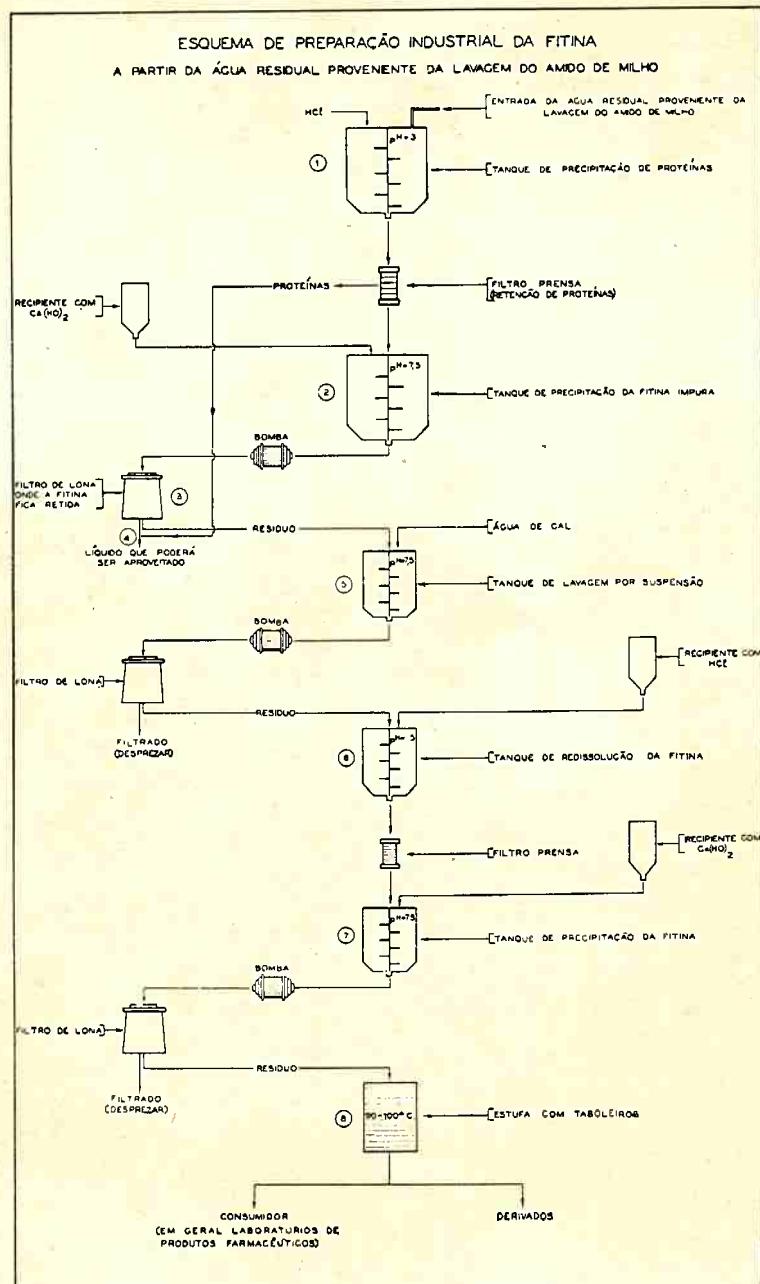
é desprezado e a *fitina* retida no filtro, já lavada, é conduzida a um tanque construido de material resistente ao ácido, onde é redissolvida em ácido clorídrico até pH 5, tendo-se o cuidado de manter uma constante agitação;

7) uma vez dissolvido todo o material, o líquido passa através de um filtro-prensa e vai ter a outro tanque, munido de agitador, ajustando-se o pH a 7,5 com água de cal; nesse tanque, a *fitina* é precipitada novamente; pela passagem da suspensão através de um filtro de lona tem-se a *fitina* comercialmente pura; o filtrado é desprezado;

8) o precipitado de *fitina* é colocado em tabuleiros ou similares e seco em estufa, sob corrente de ar à temperatura de 90-100°C; se se quizer obter a *fitina* em melhores condições de pureza, deve-se repetir a operação de redissolução e subsequente reprecipitação.

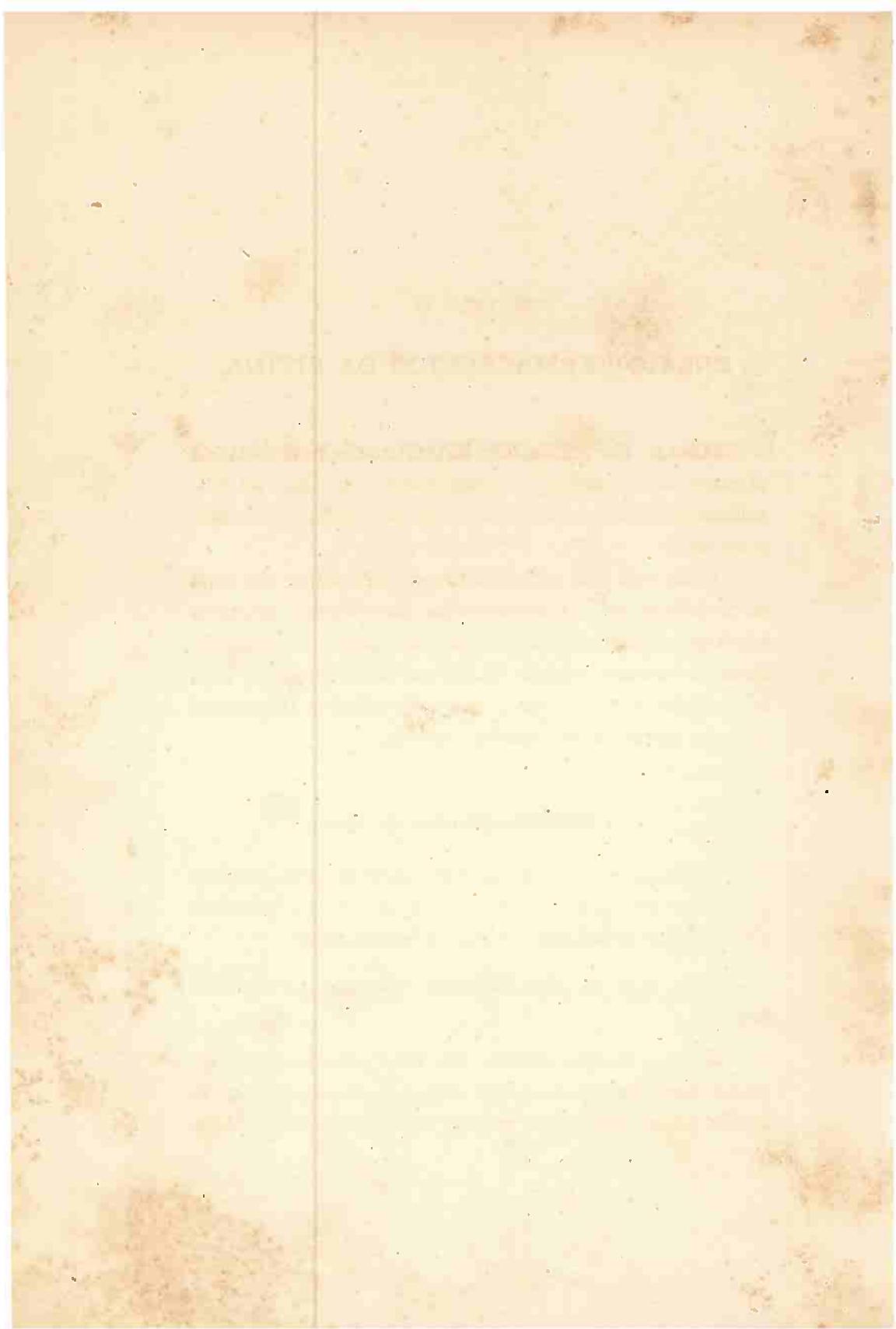
O esquema da página seguinte dá uma idéa do conjunto.





CAPÍTULO IV

Ensário Farmacêutico da Fitina



CAPÍTULO IV

ENSAÍO FARMACÊUTICO DA FITINA

Apesar da *fitina* ser largamente empregada no preparo de produtos farmacêuticos, não há, ao que saibamos, nenhum método oficial de análise para êsse composto.

Uma vez que se cogita, presentemente, de uma nova edição da "Farmacopéia Brasileira" achamos oportuno fazer algumas sugestões sobre a possibilidade de estimar o gráu de pureza desse produto, bem como indicar os processos para reconhecer impurezas que, em geral, acompanham a *fitina*.

I — Reconhecimento da fitina

A *fitina* em solução acidificada com ácido acético precipita, em geral, com os sais de metais pesados, além de que apresenta outras características:

- 1.º) com os sais cúpricos dá um precipitado azul;
- 2.º) o cloreto férrico dá, com solução ácida de *fitina* um precipitado quasi branco. A formação do sal de ferro tem lugar, mesmo em presença de ácidos

minerais, tais como clorídrico, nítrico e sulfúrico. Essa reação é importante, porque permite separar a *fitina* de fosfatos minerais, de glicerofosfatos etc. Tem sido utilizada para o doseamento de inositolfosfatos em vegetais (método de Heubner e Stadler⁽¹⁸⁾), titulando-se o inositolfosfato pelo cloreto férrico em presença de sulfocianato de amônio; no método de Javiller, citado por Stainier, Penau e Pierret⁽¹⁹⁾ faz-se o doseamento do fósforo no precipitado produzido pelo cloreto férrico. No método de Pereira, R. S.⁽²⁰⁾ determina-se o fósforo pelo fotômetro de Pulfrich⁽¹⁷⁻²¹⁾.

Para essa prova dissolvem-se 0,05 g de *fitina* em 2,5 cm³ de água juntando-se 2 gotas de ácido clorídrico concentrado e adicionam-se algumas gotas de solução de cloreto férrico; produz-se um precipitado abundante do derivado férrico, quasi branco. Deve-se evitar um grande excesso de ácido clorídrico, pois o precipitado é solúvel em ácido concentrado;

3.º) os sais de alumínio, em meio fracaente ácido, produzem com a *fitina* um precipitado branco. Agitam-se 0,05 g de *fitina* com 2 cm³ de água e junta-se ácido clorídrico diluído, gota a gota, até dissolução completa; acrescentam-se 2 cm³ da solução de alumínio de potássio: forma-se um precipitado branco em presença de *fitina*;

4.º) em soluções nítricas o reativo molibídico dá com a *fitina* um complexo branco insolúvel; o precipitado obtido se redissolve pela adição de água. Se a *fitina* é aquecida a cerca de 60-70°C na presença do reativo molibídico e ácido nítrico, obtém-se o precipi-

tado amarelo característico dos fosfatos. Dissolvem-se 0,05 g de *fitina* em 1 cm³ de água distilada, acidulada com ácido nítrico e junta-se o reativo molibídico, gota a gota (1-2 cm³); forma-se precipitado branco; dilue-se com água até redissolução do precipitado, junta-se um grande excesso do reativo molibídico e aquece-se em banho-maria a cerca de 70°C. Forma-se assim o precipitado de fosfo-molibdato de amônio;

5.º) a prova mais importante para reconhecer a *fitina* é a seguinte: aquecem-se cerca de 3 g do material de ensaio, em tubo fechado, com 12-15 cm³ de ácido sulfúrico 1:3 durante 3 horas, a 160°C. Resfriado o tubo, junta-se à mistura um excesso de leite de cal e filtra-se. No filtrado faz-se passar uma corrente de CO₂ até reação ácida ao tornassol e evapora-se a seco. Trata-se de novo pela cal, filtra-se e evapora-se o filtrado. Obtém-se assim cerca de 0,4 g de inositol que, apesar de impuro, se presta bem ao ensaio, pois dá nitidamente as reações;

6.º) Kirhl⁽²²⁾ indica a reação corada para a *fitina* tratando-se concentrados alcoólicos pelo ácido sulfúrico em camadas superpostas. A reação é positiva quando aparece uma zona violeta; não é, entretanto, específica.

II — Determinação de impurezas

E' conveniente que se realize a pesquisa de substâncias estranhas que podem acompanhar a *fitina*. A presença dessas substâncias é, em geral, consequência

do método de preparação da *fitina* que, via de regra, é obtida de sementes e tortas oleaginosas.

As substâncias que mais freqüentemente se apresentam como impurezas da *fitina* são, a seguir, indicadas, bem como os processos para a sua pesquisa:

a) *amido*: é facilmente reconhecível pelo iodo;

b) *proteídos*: para reconhecer a presença de proteínas, dissolve-se 1 g de *fitina* em 2-4 cm³ de ácido clorídrico diluído, junta-se um excesso de NaOH a 10% e filtra-se; no caso de presença de substâncias protéicas obter-se-á coloração violeta ou rósea tratando-se o filtrado com sulfato cúprico (reação do biureto ou de Pietrowsky):

c) *compostos de amônio*: a *fitina* existente no mercado nacional é usualmente precipitada pela amônia em lugar de cal, como no método por nós adotado. Daí resulta a presença de compostos de amônio; pode-se reconhecer a presença de sais de amônio aquecendo-se à ebulação cerca de 0,1 g de *fitina* com 5 cm³ de água distilada e 2 cm³ de NaOH a 10%; os vapores não devem mudar para azul o papel vermelho de tor-nassol, umedecido;

d) *açucares*: tomam-se cerca de 3 g de *fitina*, agitam-se com 15 cm³ de água distilada, durante alguns minutos; filtra-se; o filtrado não deve reduzir os licores de Fehling e de Benedict e nem desviar o plano de polarização da luz polarizada, antes ou depois da fervura com ácido;

e) *ácidos cítrico e tartárico*: agitam-se 1-2 g de *fitina* com cerca de 10 cm³ de álcool; filtra-se e evapora-se o filtrado; dissolve-se o resíduo em 2-3 cm³ de água distilada:

1) *ácido cítrico*: a 1 cm³ da solução obtida como ficou dito acima, juntam-se 1 cm³ de água distilada e 1 cm³ de solução sulfúrica de sulfato mercúrico; leva-se à ebulação e juntam-se algumas gotas de solução de permanganato de potássio a 2%; a formação de um precipitado branco indica a presença de ácido cítrico;

2) *ácido tartárico*: aquecem-se 2-3 cm³ de ácido sulfúrico concentrado ao qual se adicionam alguns cristais de resorcina e juntam-se algumas gotas da solução obtida do extrato alcoólico; uma coloração vermelha indica a presença de ácido tartárico;

f) *glicerofosfatos*: reconhece-se facilmente a presença de glicerofosfatos aquecendo-se a *fitina* em presença de bissulfato de potássio; o desprendimento de vapores de acroleína, com seu cheiro ácre característico, indica a presença do radical glicérico;

g) *metais*: a pesquisa de metais é feita depois de calcinado o material, pelos métodos usuais.

Além dessas pesquisas qualitativas, em alguns casos será de conveniência proceder-se às determinações quantitativas de: fósforo, cálcio e magnésio;

para isso poder-se-á utilizar os processos referidos em outra parte dêste trabalho.

No caso de produtos farmacêuticos em que a *fitina* esteja acompanhada por substâncias outras, poder-se-á fazer sua determinação quantitativa por um dos processos conhecidos.

CONCLUSÕES

Baseando-nos nos dados que acabamos de expor — experimentalmente obtidos e analisados — bem como na argumentação desenvolvida, podemos concluir:

- 1) a água residual proveniente da lavagem do amido de milho é matéria prima que pode e deve ser aproveitada industrialmente;
- 2) o teor médio em fitina da água residual proveniente da lavagem do amido de milho, foi nas nossas amostras, igual a 0,969%, sendo o erro padrão da média igual a 0,042; o valor mínimo e o máximo encontrados foram respectivamente 0,521% e 1,356%;
- 3) a extração da fitina da água residual proveniente da lavagem do amido de milho não prejudica o aproveitamento de outras substâncias;
- 4) analisando os resultados obtidos, à luz da teoria das probabilidades, concluimos que não existe correlação significativa entre o teor de fitina e os valores de cinzas e fósforo total;
- 5) a fitina, dado o seu grande consumo como medicamento, entre nós, deve ser incluída na Farmacopéia Brasileira;

6) o conjunto de reações e os ensaios catalogados permitem identificar a *fitina*, reconhecer suas impurezas, assim como proceder ao seu doseamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Prescott, S. C. and C. G. Dunn. *Industrial Microbiology*. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1940.
- 2) Pearl, I. A. and J. W. Appling. *Sci.* 100: 51, 1944.
- 3) Merck & Co. Inc. *The Merck index* 5th ed. — New Jersey, Merck & Co. Inc., 1940.
- 4) Rojahn, C. A. y F. Giral — *Preparación de productos químicos y químico-farmacéuticos*, 2 Mexico, Editorial Atlante S. A., 1942.
- 5) Plimmer, R. H. A. and H. J. Page. XV. *Biochem. Jour.* 7: 17-73, 1913.
- 6) Schulze and Winterstein. *Zeitsch. Physiol. Chem.*, 22: 90, 1896. Citado em n.º 5.
- 7) Emiliani, E. e F. Trokticelli. *Giorn. biol. ind.* 5, 88, 1935; *chim. et ind.* 35: 893, 1936; *J. Pharm. Chim.* 27, 351, 1938; *anales pharm. bioquim.* (Buenos Aires Suppl.) 9, 8-9, 1938; *C. A.* 33, 198⁹.
- 8) Costa, O. de Almeida. *Rev. brasili. Chim.* 2 (9): 457, 1931.
- 9) Wildflush, R. T. *Indy Beloruss. Sel'sko-Khoz. Inst.* 8 (30): 49, 1939 *in C. A.* 35, 5160⁸, 1941.
- 10) Fonseca Ribeiro. *Cárie Dentaria*. São Paulo, Cia. Melhoramento, 1941.

- 11) Wooley, D. W. *J. Biol. Chem.* 139: 29-34, 1941.
- 12) Nakamura, F. I. and H. H. Mitchell. *J. Nutrition*, 25: 39-47, 1943.
- 13) McCance, R. A. and E. M. Widdowson. *J. Physiol.*, 101: 304-13, 1942.
- 14) Bartow, E. and Wm. W. Walker. *Ind. Eng. Chem.* 30: 300-3, 1938.
- 15) Tanaka, J. *Japanese Journ. Botany* 5: 323-50, 1931. *in C. A.* 28, 2388⁴.
- 16) Laszlo E. and C. Leuchtenberger. *Sci.* 97, 2527, 515, 1943.
- 17) Pereira, R. S. *Rev. Fac. Med. Vet. S. Paulo*, 1 (2): 153-69, 1939.
- 18) Heubner e Stadler. *Biochem. Ztschr.* 64, 422, 1914. *in C. A.* 8, 356⁹.
- 19) Stainier, C., Penau, H. et H. Pierret. *Journ. Pharm. Chim.* 23: 641-60, 1936.
- 20) Pereira, R. S. *Rev. Fac. Med. Vet. S. Paulo*, 2 (2): 53-6, 1942.
- 21) Pereira, R. S. *Bull. Soc. Chim. Biol.* 21:827, 1939.
- 22) Kirhl, H. *Pharm. Zentr.* 73: 625-9, 1932 *in C. A.* 27: 163².