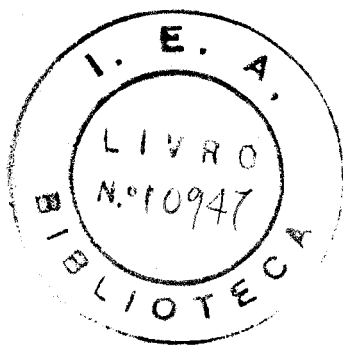


PABLO ANGEL SÁNCHEZ PODLECH

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE UM MÉTODO RADIOMÉTRICO DE MEDIDA DA  
DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DE GÓTAS DE ÓLEO EM SUSPENSÃO EM ÁGUA



Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
Título de " Mestre em Ciências "

Orientador

Prof.Dr. Walter Borzani

dezembro, 1970

A meus pais.

Prof. Dr. Walter Borzani

Orientador

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Diretor do Instituto de Energia Atômica

Prof. Dr. José Carlos Barbério

da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo

Lauro Nakagami

Desenhista

Marilene Fernandes

Datilógrafa

Colegas

da Divisão de Radiobiologia e Serviço de Cálculo Analógico e Digital

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

A parte experimental d'este trabalho foi realizada com equipamentos pertencentes ao Instituto de Energia Atômica e ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, êstes últimos adquiridos graças ao auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

## ÍNDICE

	página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II - PRINCÍPIO DO MÉTODO PROPOSTO .....	9
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
CAPÍTULO IV - RESULTADOS .....	29
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	41
BIBLIOGRAFIA .....	50
APÊNDICE .....	53

...o0o...

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A fermentação de hidrocarbonetos, visando tanto a produção de concentrados protéico-vitamínicos para alimentação de animais, como a produção de substâncias diversas, vem merecendo, nestes últimos anos, especial atenção. Considerável é o número de grupos de pesquisa, desenvolvendo suas atividades quer em centros universitários quer em empresas privadas, que vêm aplicando seus recursos no estudo de diferentes facetas do complexo problema do aproveitamento de hidrocarbonetos como fontes de carbono e de energia para a atividade vital de vários microorganismos. Revisões bibliográficas recentemente publicadas (1, 2), abrangendo diferentes aspectos da questão, podem dar uma idéia concreta da potencialidade encerrada neste campo de trabalho.

Se as pesquisas neste setor poderiam ser consideradas, até há alguns anos, como apresentando interesse puramente acadêmico ou especulativo, bastante diversa é a situação atual. Já há notícias de insta

lações industriais em funcionamento ou que deverão ser colocadas em marcha em futuro muito próximo, objetivando a produção de concentrados protéicos destinados à alimentação de animais. Particular interêsse apresentam, neste campo, hidrocarbonetos que, nas condições ambientes, se apresentam em estado líquido, quer se trate de hidrocarbonetos puros, quer se trate de misturas.

Há informações relativas à existência de uma fábrica de proteínas na Rússia, a partir de fermentação de frações de petróleo. Não se conseguiu, até o presente momento, confirmação desta notícia (3).

A British Petroleum possui duas instalações experimentais, uma em Gragemouth, na Escócia, e outra em Lavera, na França, ambas com a finalidade de produzir concentrados protéicos para alimentação de aves e porcos, principalmente. A usina de Gragemouth utiliza como matéria prima alcanos normais puros, produzindo 4.000 toneladas de concentrado por ano, enquanto a de Lavera, empregando gasóleo, tem capacidade para fabricar 16.000 toneladas anuais de concentrado protéico. Os ensaios toxicológico e nutricional dos produtos encontram-se em fase adiantada e com resultados, até o momento, positivos. Não há contudo, ainda, informações que garantam a viabilidade econômica dos processos em estudo (4).

A Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., de Osaka, iniciará em 1971 a produção de 60.000 toneladas anuais de concentrado protéico, destinado à alimentação animal, a partir da fermentação de hidrocarbonetos por processo contínuo. Essa produção deverá ser gradativamente aumentada até atingir 500.000 toneladas por ano (5).

Não é mais possível pôr em dúvida, hoje, a importância prática desses processos fermentativos.

Quando se trabalha com fermentação de hidrocarbonetos líquidos, o sistema apresenta quatro fases principais, a saber:

- 1) Uma fase que poderíamos chamar "sólida", constituída pelo microorganismo;
- 2) Uma fase aquosa, formada por uma solução de substâncias necessárias à atividade microbiana (sais, vitaminas, aminoácidos, etc.);
- 3) Uma fase "oleosa", (que daqui por diante, por simplicidade, será chamada óleo), constituída pelos hidrocarbonetos que desempenham o papel de fonte de carbono e de energia para o microorganismo;
- 4) Uma fase gasosa, formada pelas bôlhas de ar que fornecem, ao microorganismo, o oxigênio necessário à sua vida.

Entre os fatores que interferem diretamente na velocidade do processo fermentativo, ocupa posição de destaque o estado de subdivisão do hidrocarboneto que vai ser assimilado pelas células microbianas. Diversos trabalhos recentes (6, 7, 8, 9, 10 e 11), visando estabelecer modelos cinéticos de alguns desses processos, ressaltaram a importância do diâmetro das gôtas de hidrocarboneto na velocidade de ataque dessas substâncias pelos microorganismos.

Verifica-se experimentalmente (11, 12) que as células microbianas aderem fortemente à superfície das gôtas de hidrocarbonetos,



sendo desprezível a velocidade de crescimento do microorganismo quando em presença apenas de hidrocarbonetos dissolvidos na fase aquosa. Este fato conduz a uma conclusão imediata: quanto mais sub-dividido estiver o hidrocarboneto (ou seja, quanto maior a superfície específica interfacial), maior será o tempo necessário para que o microorganismo em desenvolvimento consiga saturar a superfície das gotas e conseqüentemente maior será a duração da fase de elevada velocidade de reprodução microbiana.

Apenas a título de exemplo, consideremos o seguinte caso (12). Inoculemos um meio, contendo hidrocarboneto, com uma cultura de levedura de modo a se ter:

- a) concentração de hidrocarboneto = 1,5 g/l;
- b) concentração inicial de células = 0,1 g/l;
- c) densidade do hidrocarboneto = 0,76 g/ml;
- d) diâmetro médio das células =  $3,0 \times 10^{-3}$  mm;
- e) velocidade específica de reprodução do microorganismo =  $0,15 \text{ h}^{-1}$ .

Se as gotas de hidrocarboneto apresentassem raio de  $50 \times 10^{-3}$  mm, a quantidade de células inicialmente introduzida no sistema seria suficiente para saturar completamente a superfície das gotas. Este fato conduziria à seguinte situação: quando uma das células, aderentes a uma gota, consumisse hidrocarboneto e se reproduzisse, a célula filha resultante não teria superfície de gota à sua disposição; ao mesmo tempo, o consumo de hidrocarboneto acarretaria expulsão de mais células. Todas estas células

não aderentes à gotas de hidrocarboneto praticamente não apresentariam mais atividade e, conseqüentemente, a produtividade média do sistema diminuiria.

Se, porém, as gotas de hidrocarboneto tivessem raio igual a  $2,0 \times 10^{-3}$  mm, o inóculo inicial não seria suficiente para saturar a superfície das gotas. As células, todas aderentes a gotículas, reproduzir-se-iam com velocidade elevada até que a superfície das gotas se saturasse, o que ocorreria depois de aproximadamente 16 horas. Neste segundo caso, portanto, o sistema desenvolveria atividade máxima durante 16 horas, para só então começar a reduzir a velocidade média da transformação em causa.

Decorre, do que foi dito, a absoluta necessidade de se conhecer os diâmetros das gotas de hidrocarbonetos em suspensão na fase aquosa, bem como a influência de fatores geométricos, físicos e físico-químicos na distribuição desses diâmetros, se se pretender realizar um estudo adequado da cinética dos processos considerados.

A finalidade deste trabalho é propôr uma técnica experimental para a medida dessa distribuição de diâmetros.

Entre os métodos geralmente utilizados para a medida de diâmetros de partículas, os seguintes poderiam ser citados considerando-se a possibilidade de sua aplicação ao caso que nos interessa:

1. Métodos que utilizam equipamentos especiais (13), como o "Casella Automatic Particle Counter and Sizer", o "Royco Particle Counter" e o

"Coulter Counter". A aplicação destes processos de medida, pela sua própria natureza, não pode ser feita diretamente no tanque em que a mistura se encontra em agitação. Há necessidade de colher uma amostra de suspensão, ou desviá-la para o aparelho de medida, o que certamente introduz alterações no sistema em exame.

2. Medida direta de diâmetro ao microscópio, utilizando hemacitômetros ou lâminas análogas (12). Também neste caso, a colheita da amostra e o preparo da lâmina, necessários ao exame microscópico, modificam o sistema e os resultados obtidos não podem ser considerados satisfatórios.

3. Medida da turvação da suspensão (13). Apresenta um grave inconveniente, de caráter fundamental: só fornece uma indicação do diâmetro médio das gotículas em suspensão se for conhecido o número dessas gotículas por unidade de volume da suspensão em estudo. Nestas condições, o caso de maior interesse prático em que não se conhecem nem as dimensões nem as concentrações das gotículas, não pode ser analisado por simples aplicação de medidas turbidimétricas. Este método encontra aplicação no estudo da estabilidade de emulsões (14).

4. Medida das velocidades de sedimentação (15, 16, 17). Este método geral apresenta, como vantagem principal, a possibilidade de medir a distribuição de diâmetros sem perturbar o sistema em estudo. Entre as diversas técnicas experimentais que se enquadram neste método geral devem ser destacadas, para o que nos interessa, aquelas que utilizam radionuclídeos ou radiações ionizantes (18, 19) por apresentarem, em princípio, vantagens consideráveis quando se consideram os seguintes pontos:

a) podem ser aplicadas mesmo quando há, no sistema, misturas hetero

gênea de diversos materiais, o que é bastante freqüente em processos fermentativos;

b) podem ser aplicadas independentemente do formato, das dimensões e dos materiais de construção dos tanques, o que possibilita o estudo da variação de escala de trabalho ("scale-up" e "scale-down"), cuja importância dispensa comentários.

Segue uma descrição sucinta dos trabalhos encontrados na bibliografia disponível.

Furman (20) descreveu uma técnica de medida da velocidade de sedimentação de partículas de compostos de urânio em uma liga eutética de sódio e potássio, utilizando  $Se^{75}$  como emissor gama. Ross (21) apresentou resultados de análise granulométrica de óxido de urânio por sedimentação, empregando  $Am^{241}$  como fonte de raios gama. Niebuhr (22) utilizou quartzo contendo  $Si^{31}$  em ensaios objetivando medir tamanho de partículas por centrifugação. Garfield (23) e Kalshoven (24) patentearam técnicas de medida de dimensões médias empregando absorção de raios X. Kondo (25) descreveu um processo de medida de dimensões de partículas de albita previamente ativada utilizando centrifugação. A técnica de ativação-sedimentação foi patenteada também por Hobbs (26) para a medida de dimensões de partículas de óxido de tório. Bate e colaboradores (27) apresentaram uma técnica de ativação-centrifugação, também para óxido de tório, aplicável ao caso de partículas de dimensões da ordem de  $0,05 \mu$ . Connor e colaboradores (28) empregaram, em seus ensaios, uma fonte externa de partículas  $\beta$  no estudo da sedimentação de partículas sólidas. Cowan (29)

descreveu uma técnica autorradiográfica para a determinação da frequência de distribuição de partículas.

Não encontramos, na bibliografia consultada, qualquer referência à aplicação de traçadores radioativos à medida da distribuição de diâmetros de gotas de hidrocarbonetos em suspensão em meio aquoso. Este é o principal objetivo do presente trabalho.

## CAPÍTULO II

### PRINCÍPIO DO MÉTODO PROPOSTO

Consideremos uma mistura constituída de uma fase aquosa e de óleo (hidrocarboneto puro ou mistura de hidrocarbonetos) contida em um tanque de fermentação esquemáticamente representado na Figura 1.

O sistema estará definido se conhecermos o volume de líquido, as dimensões do tanque (diâmetro e altura), as dimensões e o tipo do agitador, a posição do agitador e sua frequência, o número e a disposição das chicanas bem como suas dimensões, as posições e as dimensões de outras peças por ventura existentes (serpentinhas de aquecimento ou resfriamento, eletrodos, termômetro, dispersor de ar, etc.), a composição da fase aquosa e do óleo e a "concentração" deste último no sistema em estudo.

Imaginemos um sistema como o representado na Figura 1, perfeitamente definido, possuindo água e óleo ao qual foi incorporado

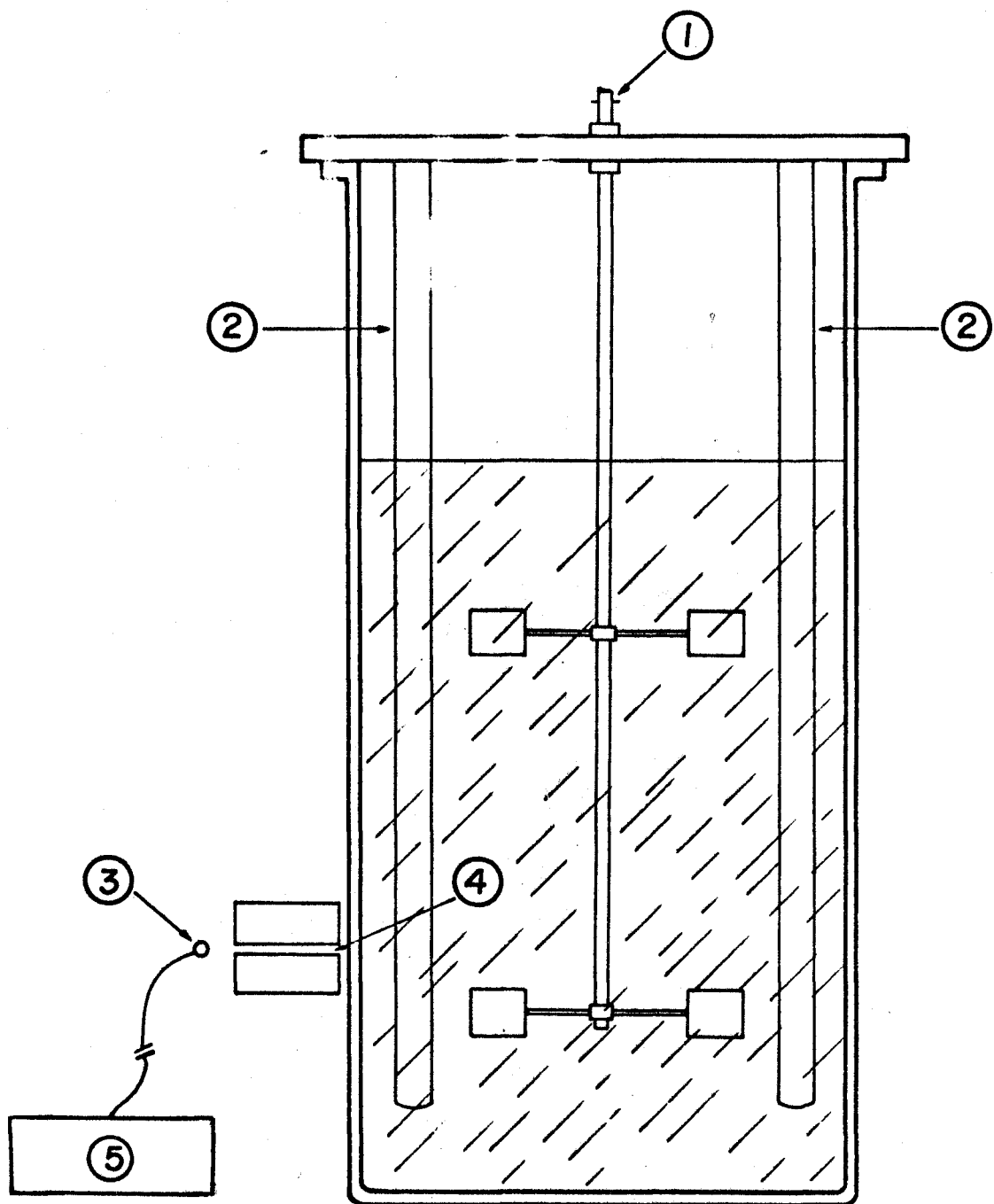


FIGURA 1 - Representação esquemática de um tanque de fermentação :  
1) agitador mecânico; 2) Chicanas; 3) Detector de radiações; 4) Fenda Colimadora e 5) Registrador.

um traçador radioativo adequado.

Colocando-se o agitador em funcionamento, desde que sua velocidade seja superior a um valor mínimo que depende das condições do ensaio, o óleo se subdivide em gotas que permanecem em suspensão na fase aquosa e cujos diâmetros variam com as condições experimentais. Depois de algum tempo de agitação, variável de caso para caso, a "concentração" de óleo no sistema (definida como a relação entre a massa de óleo em suspensão e o volume total do líquido) permanece constante com o tempo e é a mesma em cada ponto. Costuma-se dizer então que o óleo se encontra homogêaneamente distribuído na fase aquosa. O trecho AB da Figura 2 representa, esquematicamente a curva obtida no registrador (Figura 1) durante essa fase do ensaio.

Uma vez atingida a homogeneidade da suspensão, interrompe-se bruscamente a agitação. As gotículas de óleo dirigem-se para a superfície diminuindo, gradativamente, a concentração do material existente em frente à fenda colimadora (Figura 1) e obtém-se, no registrador, o trecho BC da curva da Figura 2.

Com o objetivo de facilitar a apresentação do princípio do método estudado, serão utilizados os seguintes símbolos:

$S$  = concentração de óleo em frente à fenda colimadora em um instante qualquer;

$S_0$  = concentração de óleo em frente à fenda colimadora quando aquêle



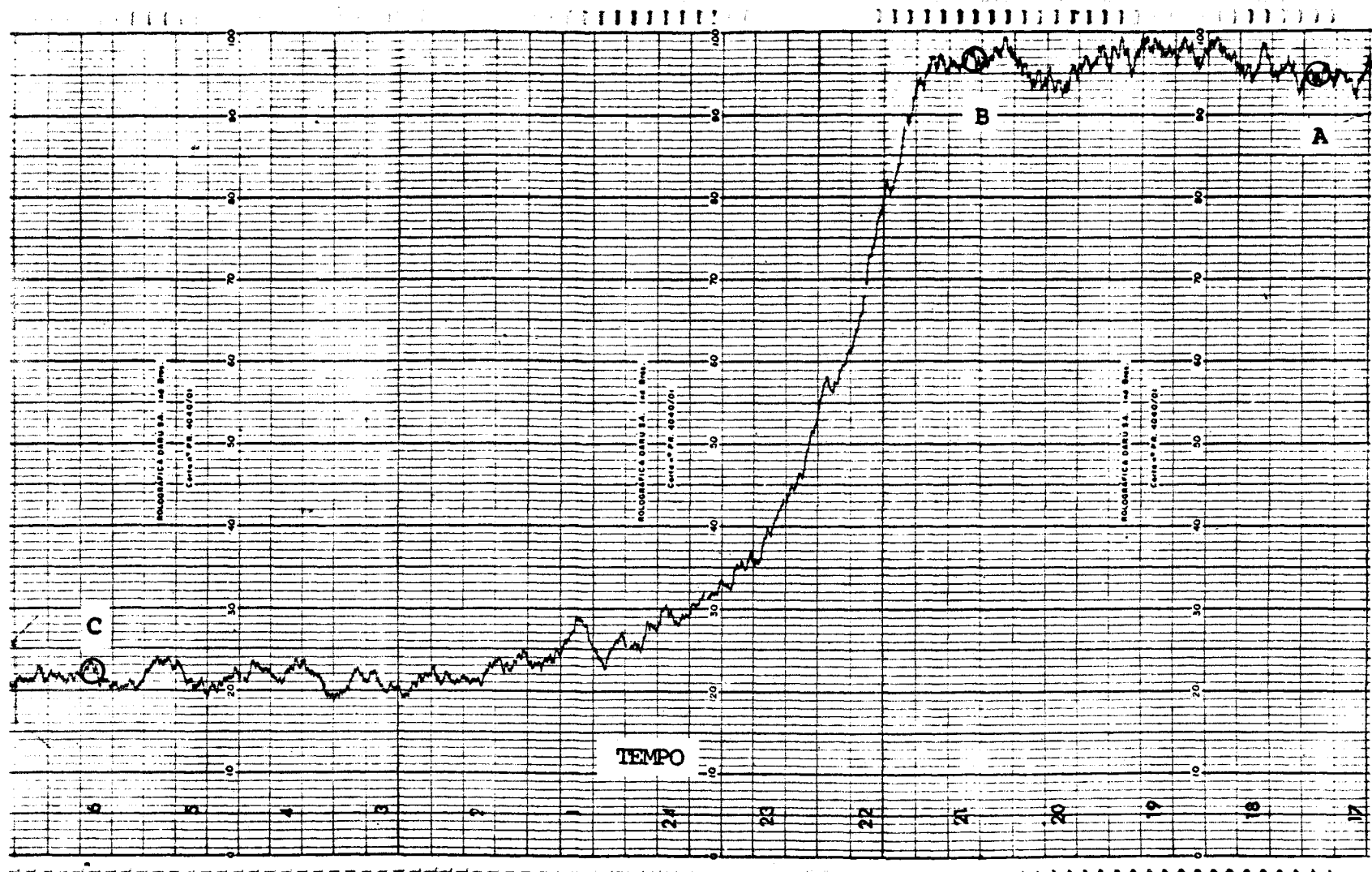


FIGURA 2 - Representação esquemática da curva obtida em um ensaio completo

se encontra homogêneamente distribuído no sistema (= massa total de óleo/volume total do líquido);

$Y$  = concentração relativa de óleo em frente à fenda colimadora, definida pela relação  $(S/S_0) \cdot 100$  ;

$T$  = tempo contado a partir do instante em que se interrompe a agitação;

$t$  = tempo contado a partir do instante em que cessa o movimento do líquido e se inicia o deslocamento livre das gotas de óleo em direção à superfície;

$H$  = altura do detetor em relação ao fundo do tanque;

$\rho_a$  = densidade da água na temperatura do ensaio;

$\rho_o$  = densidade do óleo na temperatura do ensaio;

$r$  = raio da gota de óleo;

$g$  = aceleração da gravidade

Conhecendo-se a curva da Figura 2 é possível determinar a distribuição de diâmetros das gotas de óleo, da maneira que se indica a seguir.

Deve-se, em primeiro lugar, calcular o instante em que, uma vez interrompida a agitação, cessa o movimento do líquido e se inicia o deslocamento livre das gotas de óleo. A partir do trecho BC (Figura 2) obtido experimentalmente, traça-se o gráfico da Figura 3, determina-se a equação da curva correspondente e, a seguir, o instante desejado:

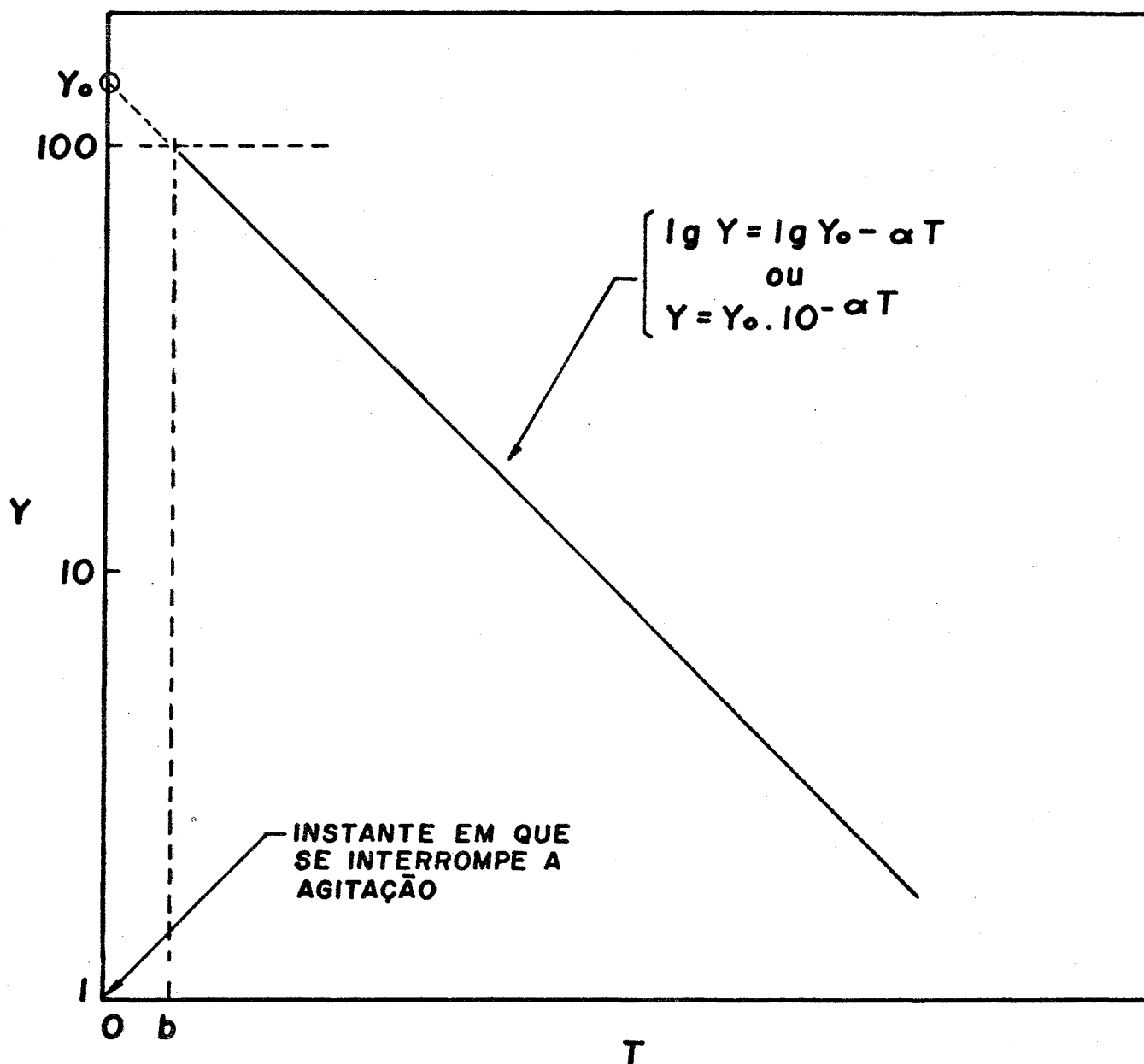


FIGURA 3 - Representação esquemática da curva obtida a partir do trecho BC (Figura 2)

$$\lg Y = \lg Y_0 - \alpha T \quad \therefore \quad 2 = \lg Y_0 - \alpha b$$

$$\therefore \quad b = \frac{\lg Y_0 - 2}{\alpha} \quad \{1\}$$

conhecendo-se o valor de  $b$ , e sendo  $T = t + b$ , a equação que relaciona  $Y$  com o tempo pode ser escrita :

$$Y = Y_0 \cdot 10^{-\alpha(t+b)}$$

ou

$$Y = 100 \cdot 10^{-\alpha t} \quad \{2\}$$

equação esta que nos dá o valor da concentração de óleo em frente à fenda colimadora no instante  $t$ .

Podemos então calcular a fração percentual de óleo que, no instante  $t$ , passou pela fenda colimadora em seu deslocamento em direção à superfície. Indicando com  $F$  essa fração, temos:

$$F = \frac{100 - Y}{100} \cdot 100 = 100 (1 - 10^{-\alpha t}) \quad \{3\}$$

Por outro lado, pela lei de Stokes (15), podemos calcular o raio da menor gota de óleo que, partindo do fundo do tanque de fermentação atingiu, no tempo  $t$ , o nível em que se encontra o detector :

$$r^2 = \frac{9 \eta}{2 (\rho_a - \rho_o) g} \cdot \frac{H}{t} \quad \{4\}$$

$$\text{logo : } t = \frac{A \cdot H}{r^2} \quad \{5\}$$

$$\text{sendo : } A = \frac{9 \eta}{2 (\rho_a - \rho_o) g} \quad \{6\}$$

Substituindo {5} em {3} resulta :

$$F = 100 (1 - 10^{-\alpha AH/r^2}) \quad \{7\}$$

Esta última equação nos permite calcular a fração  $F$  de óleo constituída por gotas de raio maior ou igual a  $r$  e, conseqüentemente, a distribuição desejada.

Finalmente, convém ressaltar que a aplicação da lei de Stokes e, portanto, da equação {4}, somente é válida quando o número de Reynolds, definido pela equação {8}, é inferior à unidade. Caso contrário, deverão ser introduzidas correções adequadas (30).

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu} \quad \{8\}$$

sendo:  $v$  = velocidade da gota ;

$d$  = diâmetro da gota ;

$\nu$  = viscosidade cinemática da água na temperatura de ensaio.

### CAPÍTULO III

#### MATERIAIS E MÉTODOS

##### 1. Equipamento

A Figura 4 mostra o equipamento utilizado nos ensaios, constituído, essencialmente, das seguintes partes:

- a) tanque de fermentação ;
- b) detector Geiger-Müller ;
- c) escalímetro ;
- d) medidor de ritmo ;
- e) registrador gráfico.

##### a) Tanque de fermentação

As Figuras 5, 6 e 7 mostram pormenores do tanque utilizado. Ca

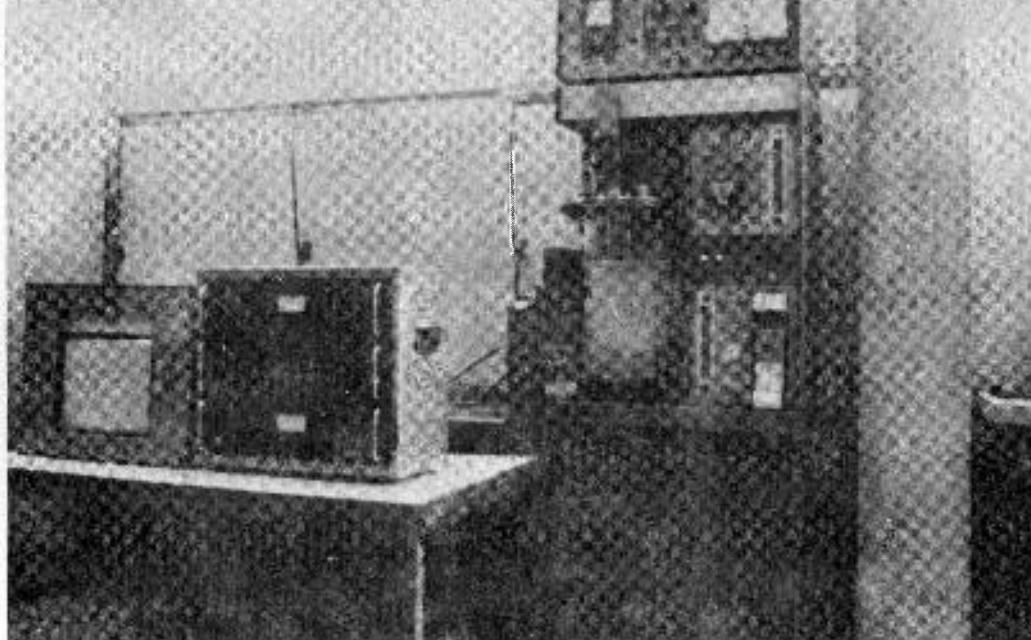
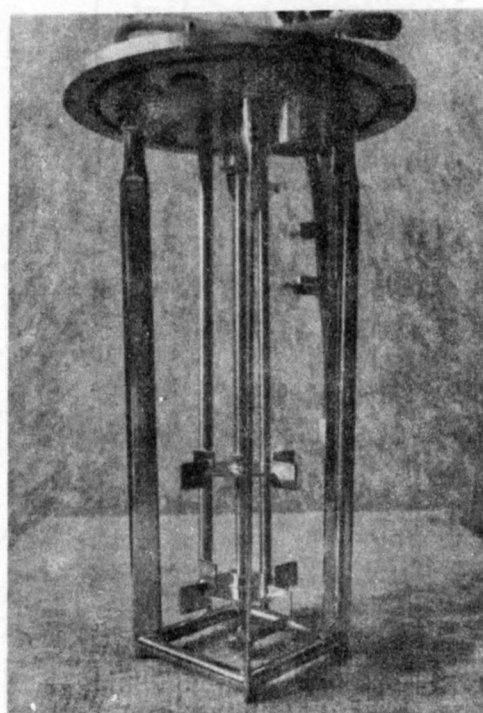
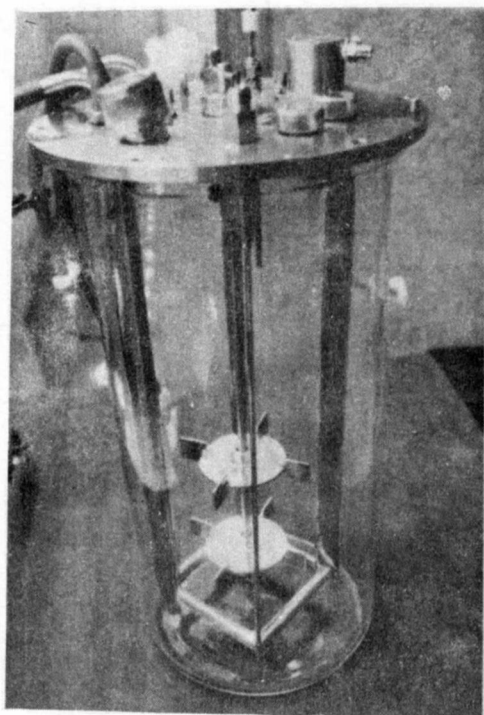


FIGURA 4 - Equipamento utilizado : a) tanque de fermentação ; b) detector Geiger-Müller ; c) escalímetro ; d)medidor de ritmo ; e) registrador gráfico.





FIGURAS 5 e 6 - Tanque utilizado.

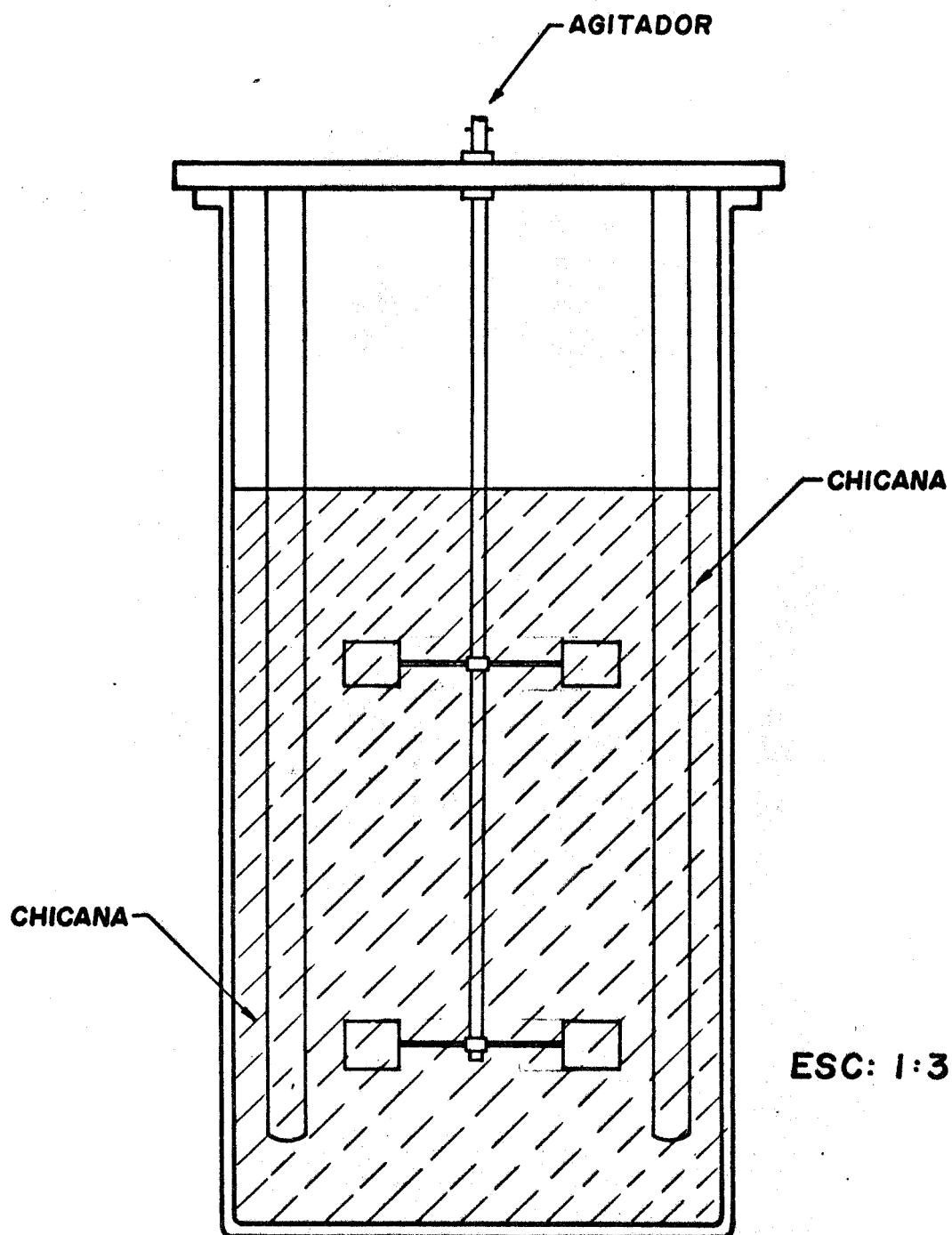


FIGURA 7 - Pormenores do tanque utilizado.

racterísticas principais do tanque :

- capacidade nominal = 14 litros ;
- controle automático de temperatura por circulação de água pelas chicanas ;
- registrador de temperatura ;
- agitador acionado por motor elétrico de 1/4 HP, de velocidade regulável ;
- agitador tipo turbina com quatro pás verticais.

b) Detector Geiger-Müller - "Amperex Electron Tube"

Utilizado para radiações beta e gama, é constituído por um tubo de alumínio de espessura compreendida entre 30 e 40 mg/cm<sup>2</sup>, fechado, contendo neônio e halogênio. Tempo morto do detector: aproximadamente, igual a 100  $\mu$ s. Tensão aplicada entre os eletrodos : 1.000 volts, dando um patamar com uma inclinação de 10%.

A blindagem do detector com relação à radiação proveniente de outras partes do próprio tanque foi realizada com tijolos de chumbo.

As Figuras 8 e 9 representam a disposição dos tijolos de chumbo necessários à colimação do feixe de radiação.

c) Escalímetro

O escalímetro ou contador eletrônico está constituído por cinco etapas equipadas com tubos contadores decimais, o que permite contar até

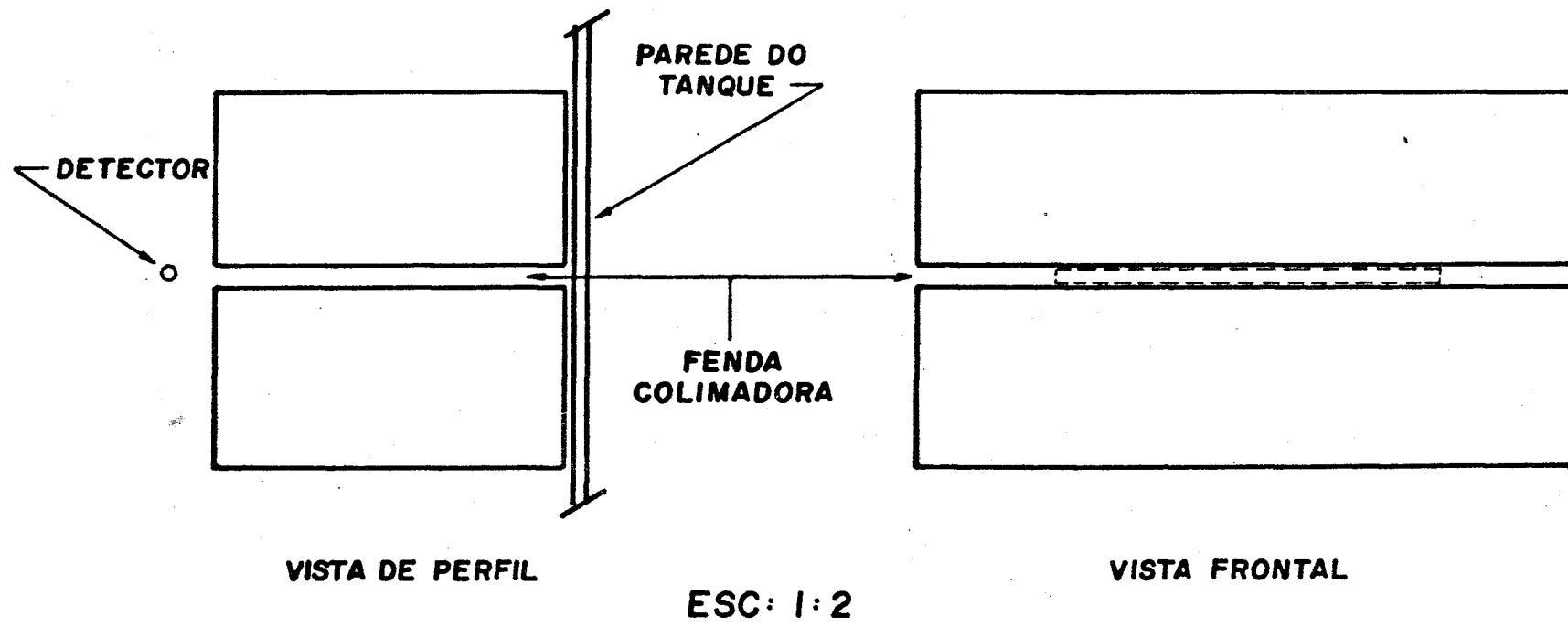


FIGURA 8 - Representação esquemática da fenda colimadora.

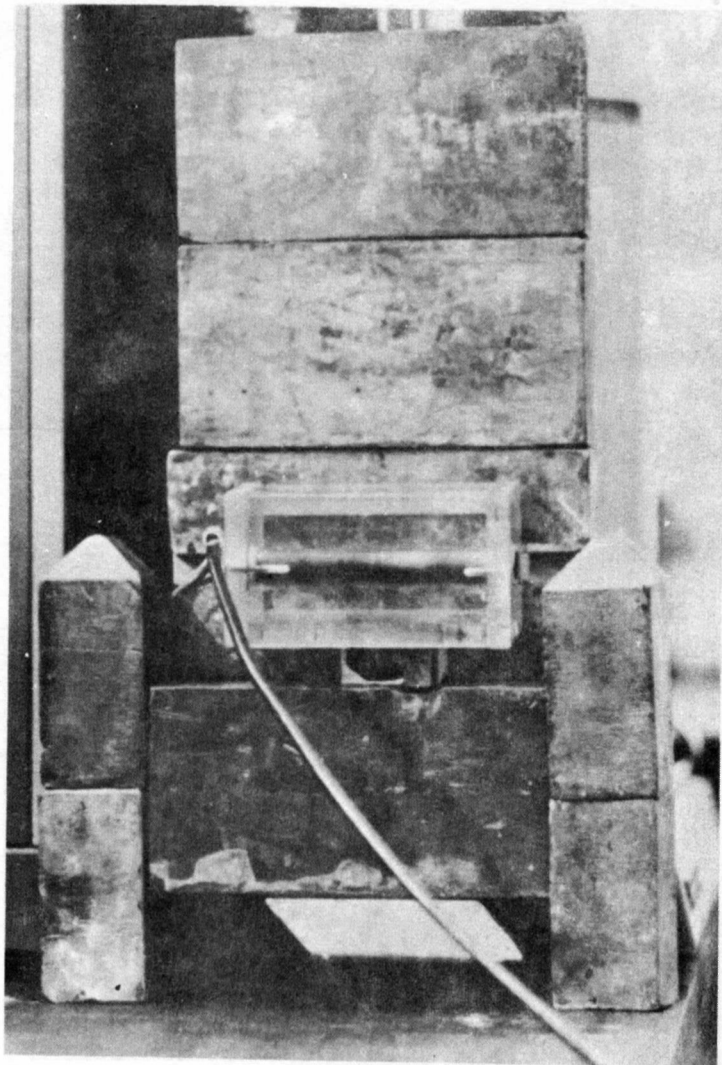


FIGURA 9 - Vista da montagem do detector e dos tijolos de chumbo

100.000 impulsos em leitura direta.

d) Medidor de ritmo

Permite conhecer, em cada instante, o valor do número de impulsos, isto é, a razão de incidência de radiações no detector no qual está conectado. Possui um alto-falante acoplado, que pode ser posto em funcionamento quando necessário.

e) Registrador gráfico

É, essencialmente, um galvanômetro-registrador que fornece diretamente o gráfico da variação, com o tempo, do número de impulsos por minuto.

2. Materiais

a) Óleo

Em todos os ensaios, empregou-se óleo diesel obtido por destilação direta de petróleo bahiano, gentilmente fornecido pela Refinaria de Cubatão.

b) Iodeto de sódio - I<sup>131</sup>

Esta substância, utilizada para marcar o óleo, foi produzida, livre de carregador e de redutor, no Serviço de Processamento de Material

Radioativo da Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

c) Fase aquosa

Em tôdas as experiências, utilizou-se água destilada como fase aquosa.

3. Métodos

a) Determinações preliminares

Com a finalidade de caracterizar o material utilizado, foram realizadas as seguintes medidas:

- densidade do óleo a 30°C, pela balança de Mohr ;
- viscosidade do óleo a 30°C, pelo viscosímetro de Ostwald;
- tensão superficial do óleo diesel, a 30°C, pelo tensiômetro de Du-Nouy ;
- tensão interfacial água-óleo, a 30°C, pelo tensiômetro de Du-Nouy.

b) Marcação do óleo

A marcação do óleo diesel foi realizada segundo a técnica de marcação de óleos e gorduras utilizada no Serviço de Radiofarmácia da Divisão de Radiobiologia do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, adiante resumidamente descrita.

Coloca-se 1,0 ml de solução aquosa de ClI em contato com uma solução aquosa de Na I-131 de atividade desejada, durante 5 minutos; o ClI-131 obtido é colocado em um frasco contendo 3,0 ml de óleo diesel dissolvido em éter etílico; após 24 h de contato consegue-se incorporar o I-131 às duplas ligações com rendimento de 25 a 30%. Segue-se a purificação com solução a 10% de tiosulfato de sódio.

O controle radioquímico foi realizado por cromatografia em camada delgada utilizando, como adsorvente, sílica Gel G, e como solvente, mistura de éter etílico e éter de petróleo na proporção de 3:1 em volume.

O óleo marcado apresentava, em média, atividade específica igual a 1,2 uCi/mg.

c) Ensaio para a determinação dos diâmetros das gotas

Em todas as experiências foram mantidos constantes o volume de água (10 litros), a temperatura (30°C ; o controlador de temperatura garante constância no intervalo de  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ ) e a geometria do sistema (Figura 7).

Os ensaios foram realizados variando-se:

c.1. Volume de óleo adicionado ao tanque : 100 - 200 - 300 - 400  
500 - 800 e 1.000 ml. Estes níveis correspondem às seguintes percentagens de óleo, em volume, no sistema: 0,99 - 1,96 - 2,91-3,85  
4,76 - 7,41 e 9,09. As concentrações, em gramas por litro, correspon-



dentess são : 8,2 - 16,3 - 24,2 - 32,0 - 39,6 - 61,6 e 75,6. A altura de líquido no tanque aumentou de 8,9% como consequência da adição de óleo necessária para se passar do menor para o maior teor de óleo citado.

c.2. Número de rotações por minuto do agitador : 190 - 285 - 385  
480 - 570 e 670, aferidas com tacômetro.

c.3. Em alguns casos, a fenda colimadora foi colocada a 13 cm de altura em relação ao fundo do tanque. Na maioria dos ensaios, essa altura foi mantida a 8 cm.

A atividade total no tanque era de aproximadamente 5 mCi.

d) Ensaio para a determinação da menor concentração de óleo acusável pelo detector.

No tanque contendo 10 litros de água, com o agitador em funcionamento a 480 rpm, adicionou-se óleo marcado (com atividade específica igual à do utilizado nos ensaios descritos no item c), gôta a gôta, até se conseguir, sem perigo de erro, um aumento na contagem.

#### 4. Determinação das equações das curvas

Em todos os casos as equações das curvas foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados no Serviço de Cálculo Analógico e Digital do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### 1. Determinações preliminares

Seguem os resultados obtidos nas medidas realizadas com o óleo utilizado nos ensaios:

- a) Densidade a 30°C (média de 20 medidas) : 0,8316 g/cm<sup>3</sup>
- b) Viscosidade a 30°C (média de 30 medidas) : 5,031 centipoise
- c) Tensão superficial a 30°C (média de 25 medidas) : 27,26 d/cm
- d) Tensão interfacial óleo-água a 30°C (média de 25 medidas) :  
29,00 d/cm.

Para essas determinações foram utilizados os seguintes valores:

- a) Densidade da água a 30°C : 0,9956 g/cm<sup>3</sup>.

b) Viscosidade da água a 30°C : 0,8007 centipoise

c) Tensão superficial da água a 30°C : 71,18 d/cm

2. Menor concentração de óleo capaz de ser detectada no sistema utilizado nos ensaios : 0,06 g/l.

3. Com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade do método em estudo, foram realizadas trinta medidas nas seguintes condições :

- concentração de óleo = 39,6 g/l ;
- número de rotações por minuto do agitador = 480

A Figura 10 representa as curvas extremas obtidas nessas trinta experiências.

4. As Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 representam os resultados obtidos nos ensaios realizados com o objetivo de estudar a influência da concentração de óleo e da frequência do agitador na distribuição de diâmetros das gotas de óleo.

5. Finalmente, as Figuras 18 e 19 mostram as curvas obtidas em experiências realizadas variando-se a altura do detector em relação ao fundo do tanque.

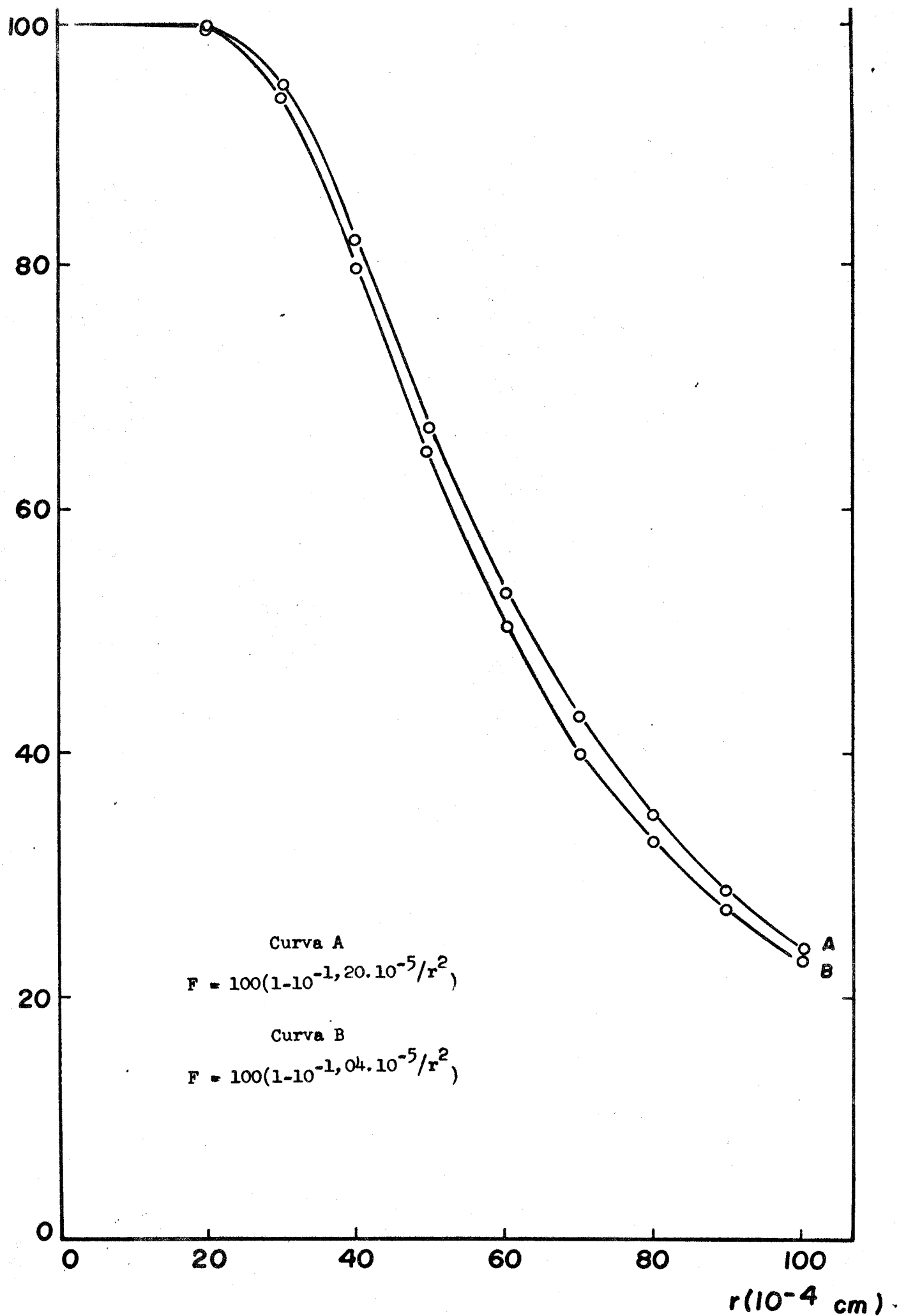


FIGURA 10 - Curvas extremas obtidas em 30 ensaios realizadas em condições :  
 - Concentração de óleo = 39,6 g/l  
 - rotações por minuto do agitador = 480

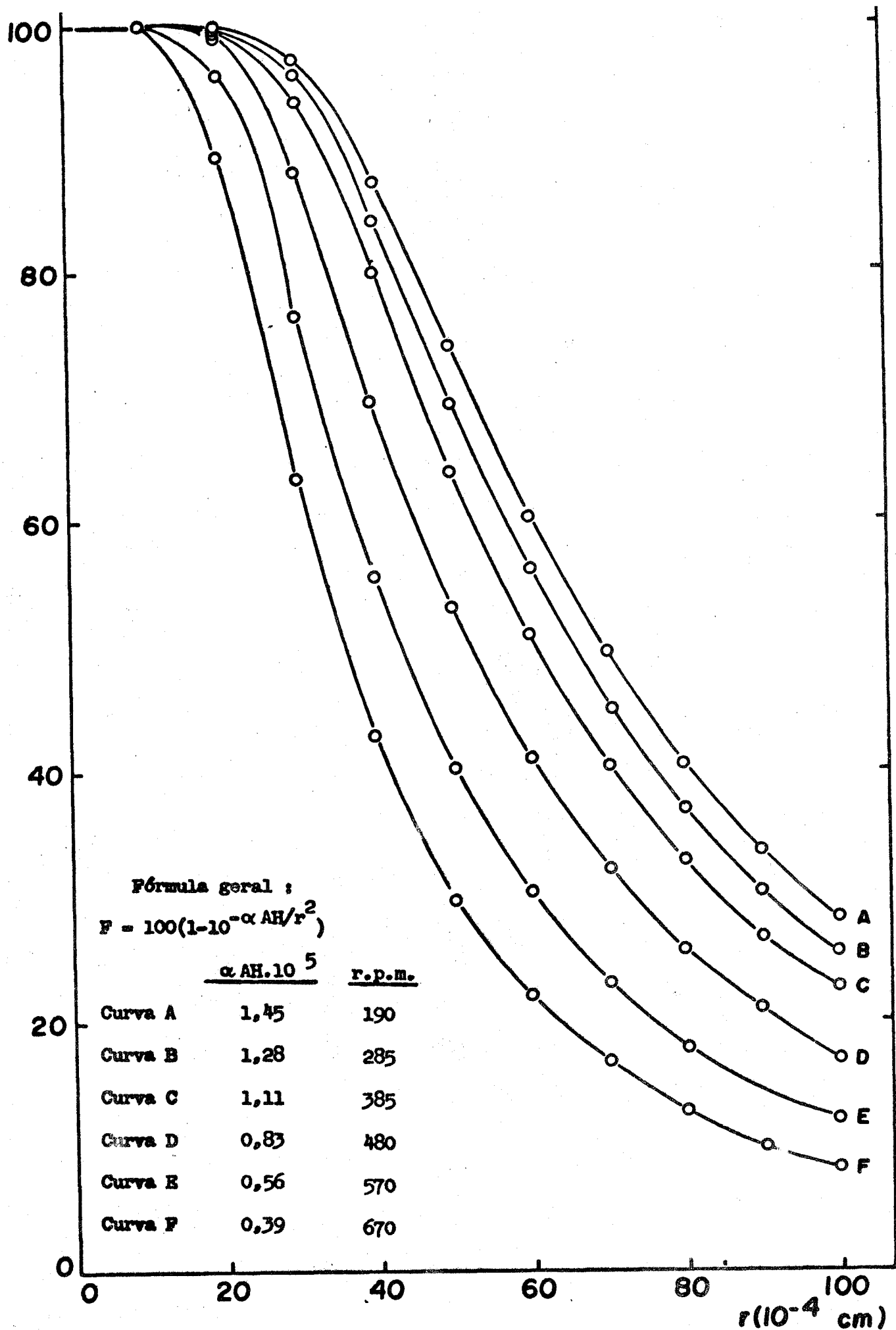


FIGURA 11 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 8,2 g/l.

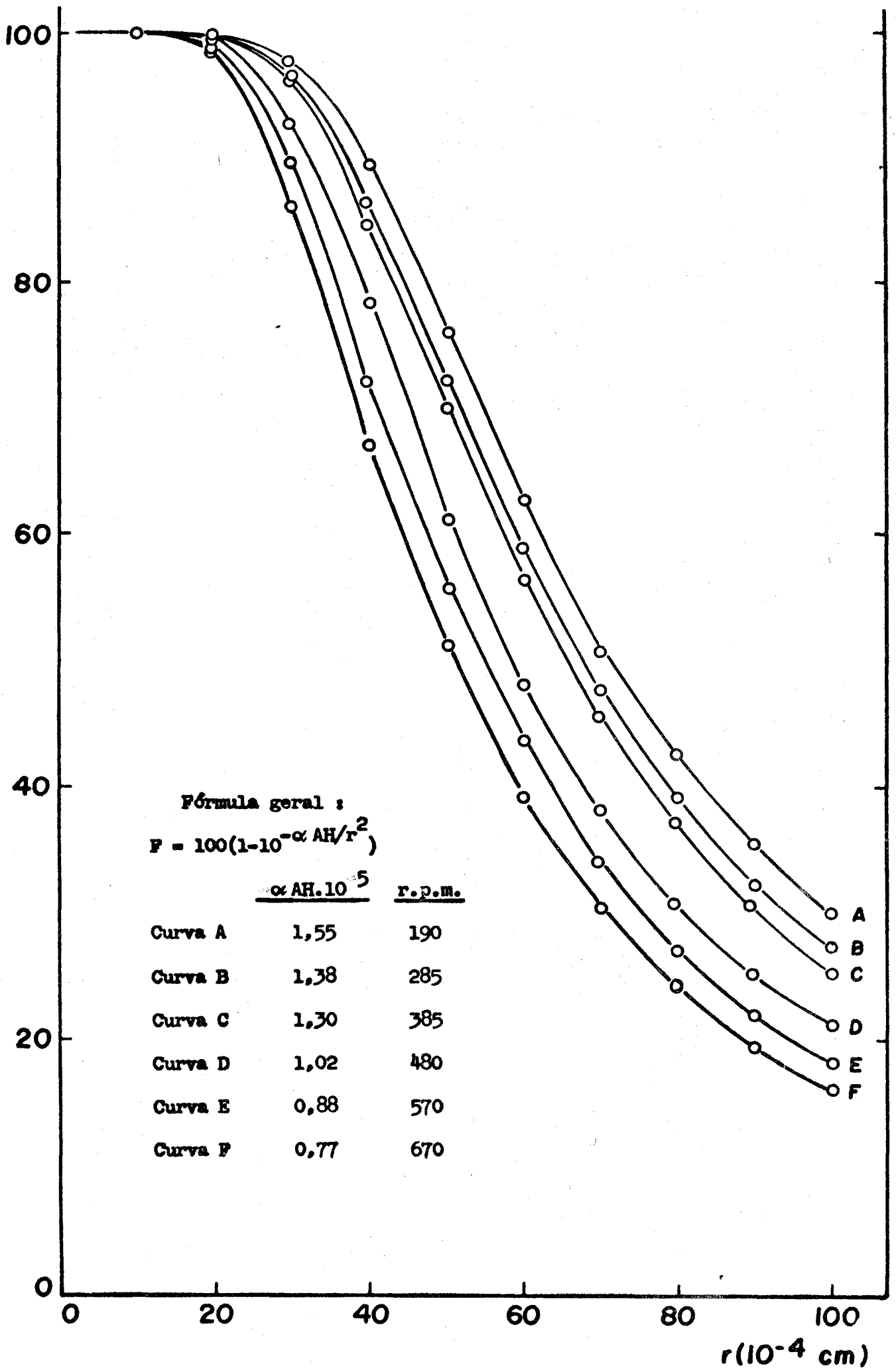


FIGURA 12 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 16,3 g/l

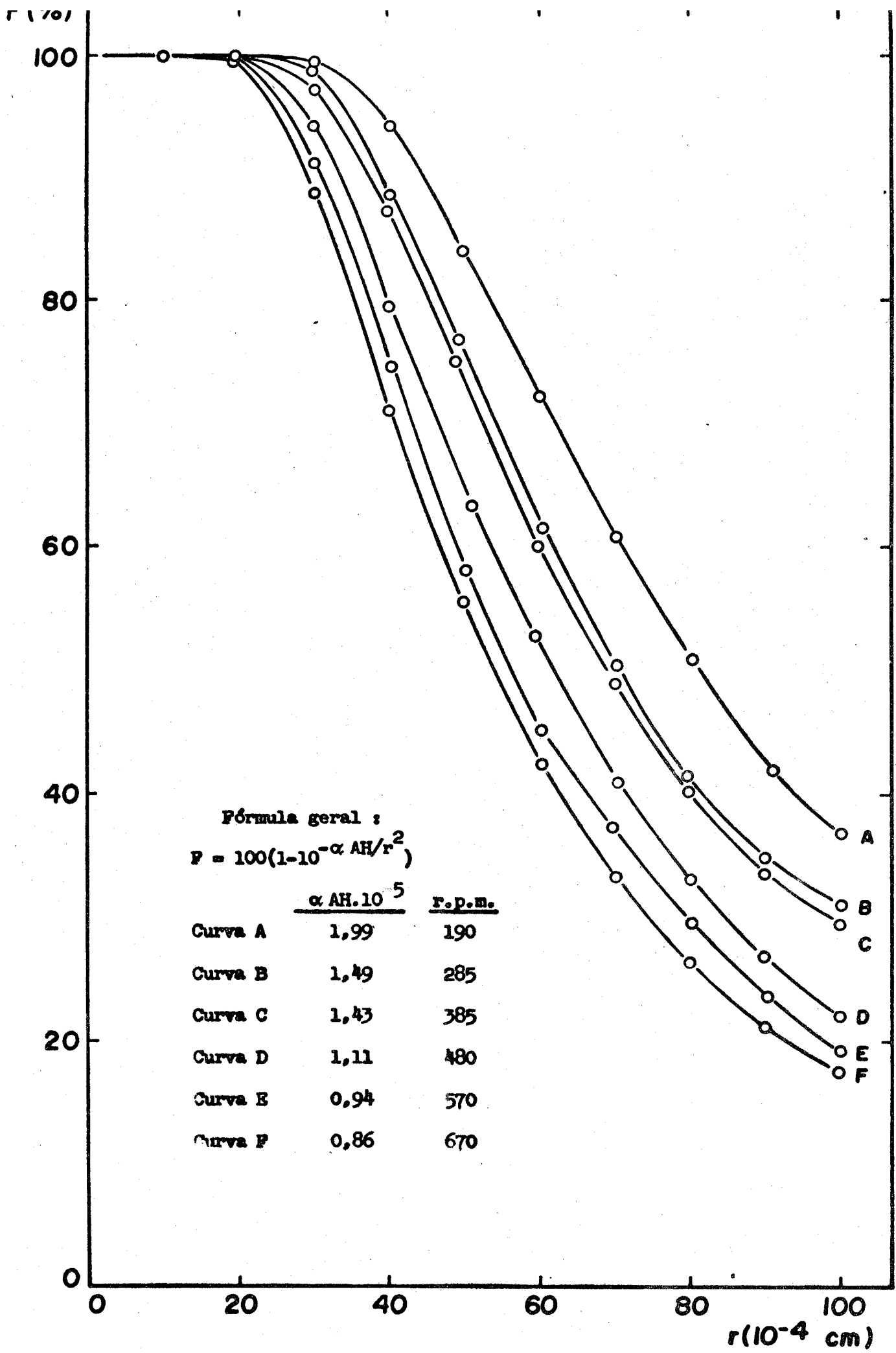


FIGURA 13 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 24,2 g/l

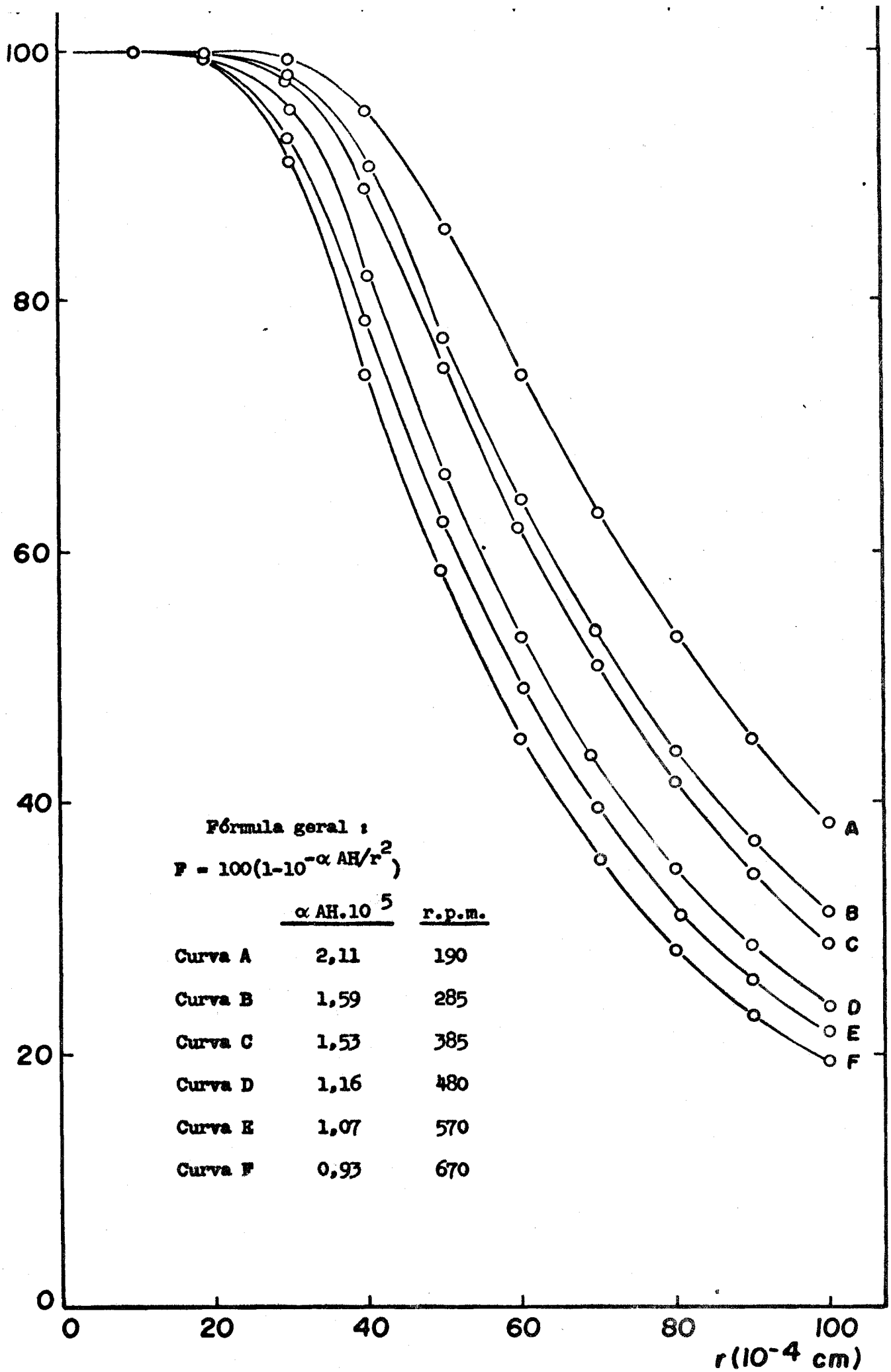


FIGURA 14 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 32,0 g/l.



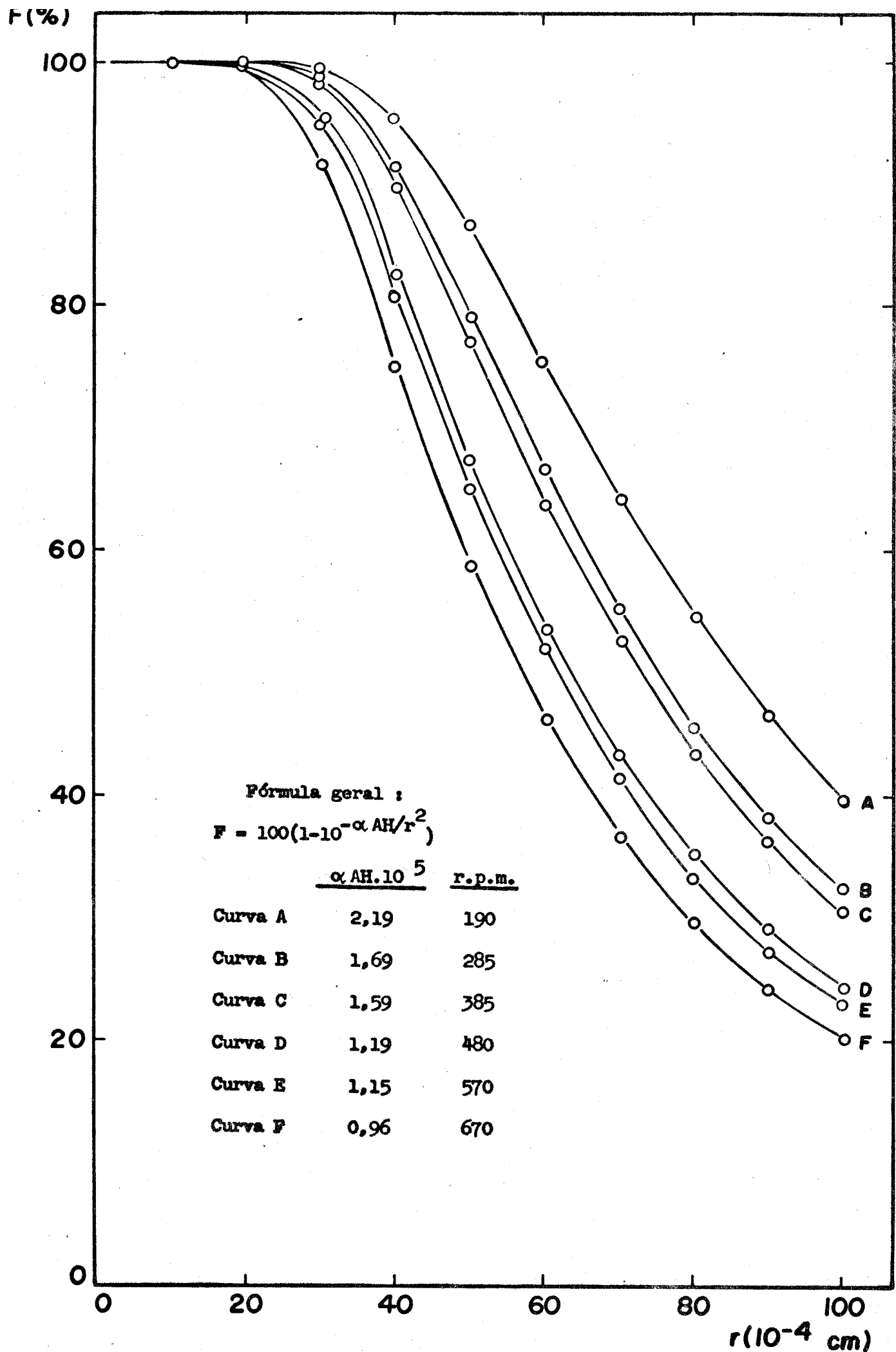


FIGURA 15 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 39,6 g/l.

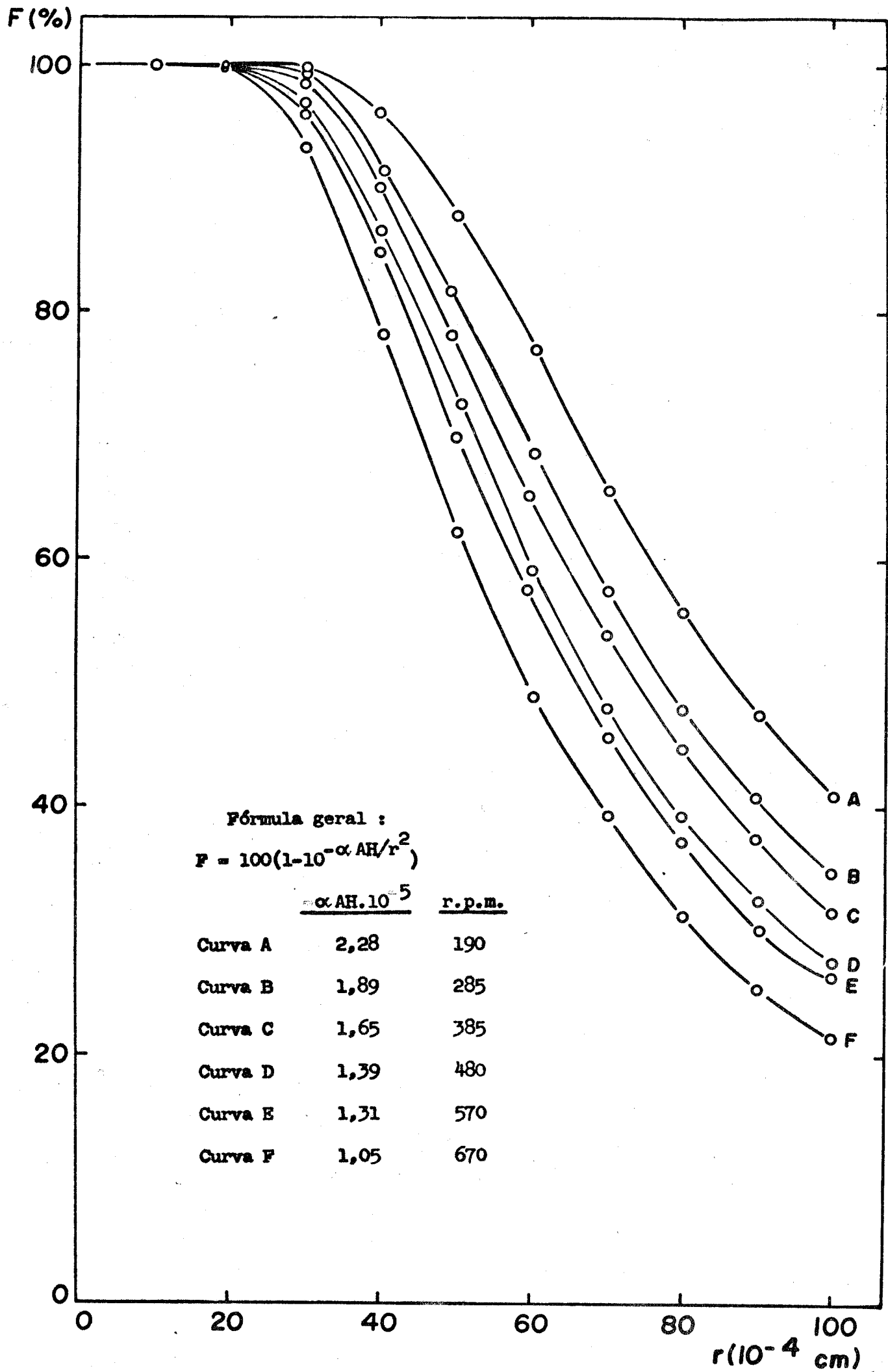


FIGURA 16 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 61,6 g/l.

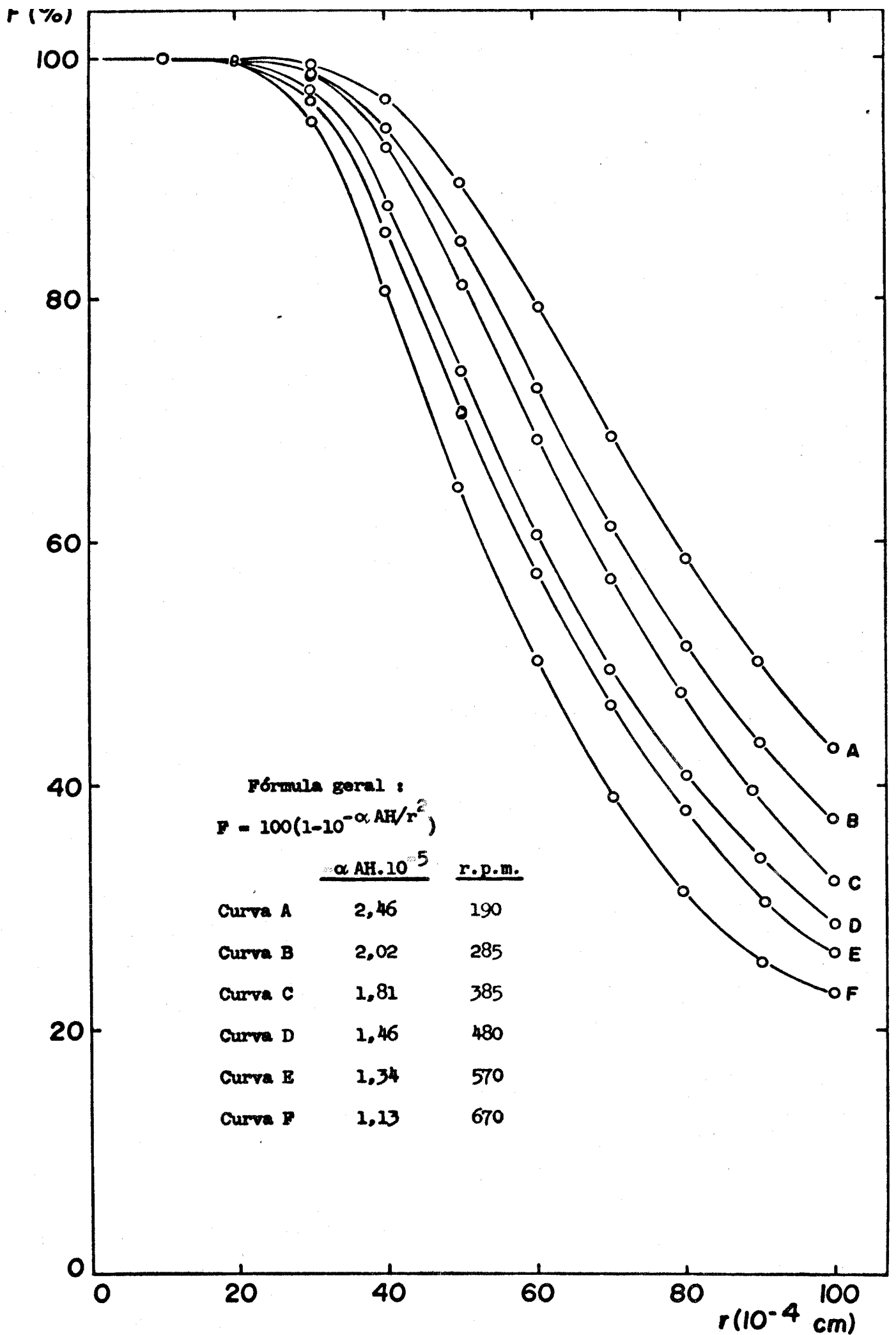


FIGURA 17 - Curvas obtidas com a concentração de óleo de 75,6 g/l.

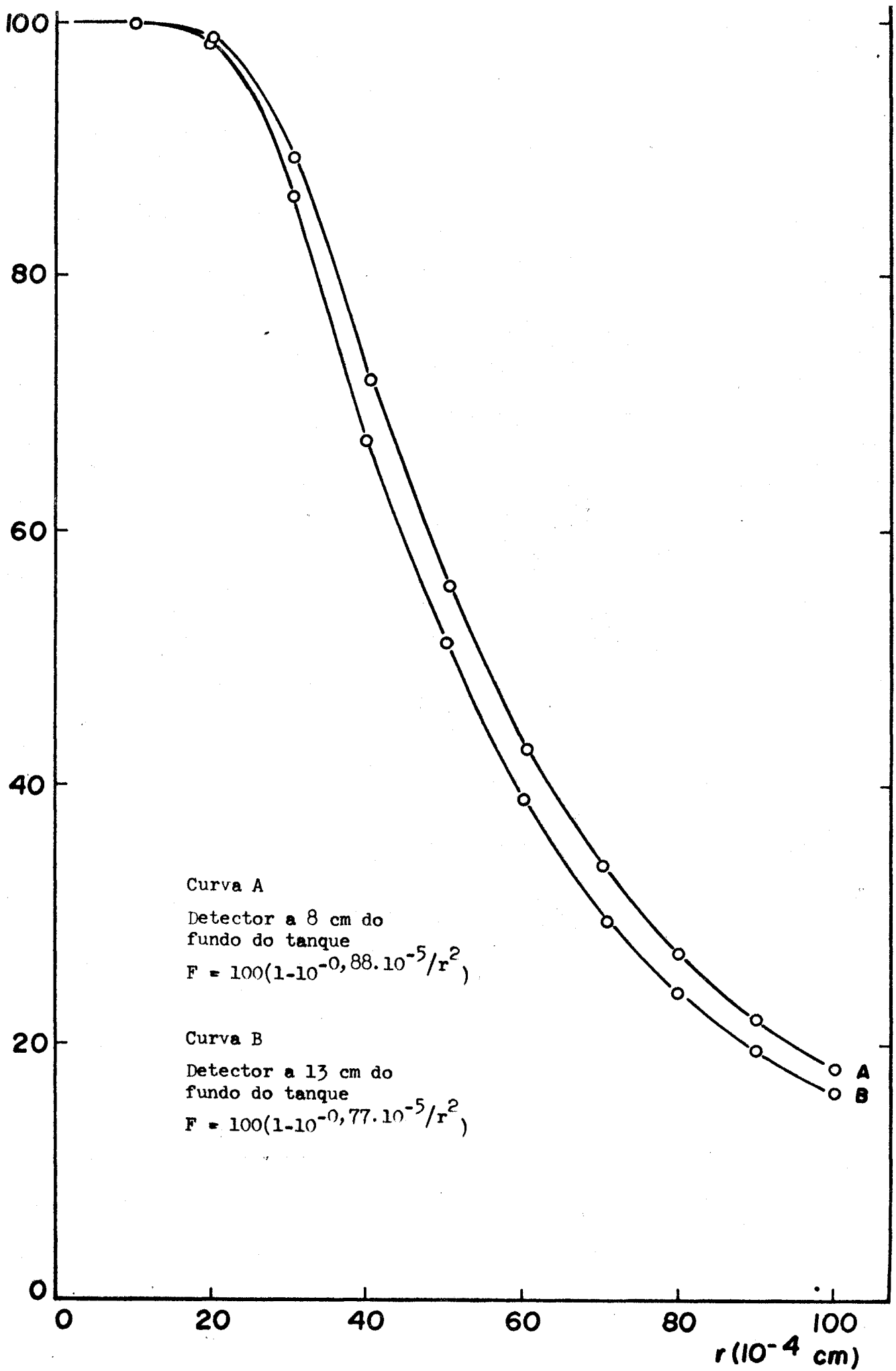


FIGURA 18 - Curvas obtidas nas seguintes condições :  
 - Concentração de óleo = 16,3 g/l.  
 - Rotações por minuto do agitador = 570

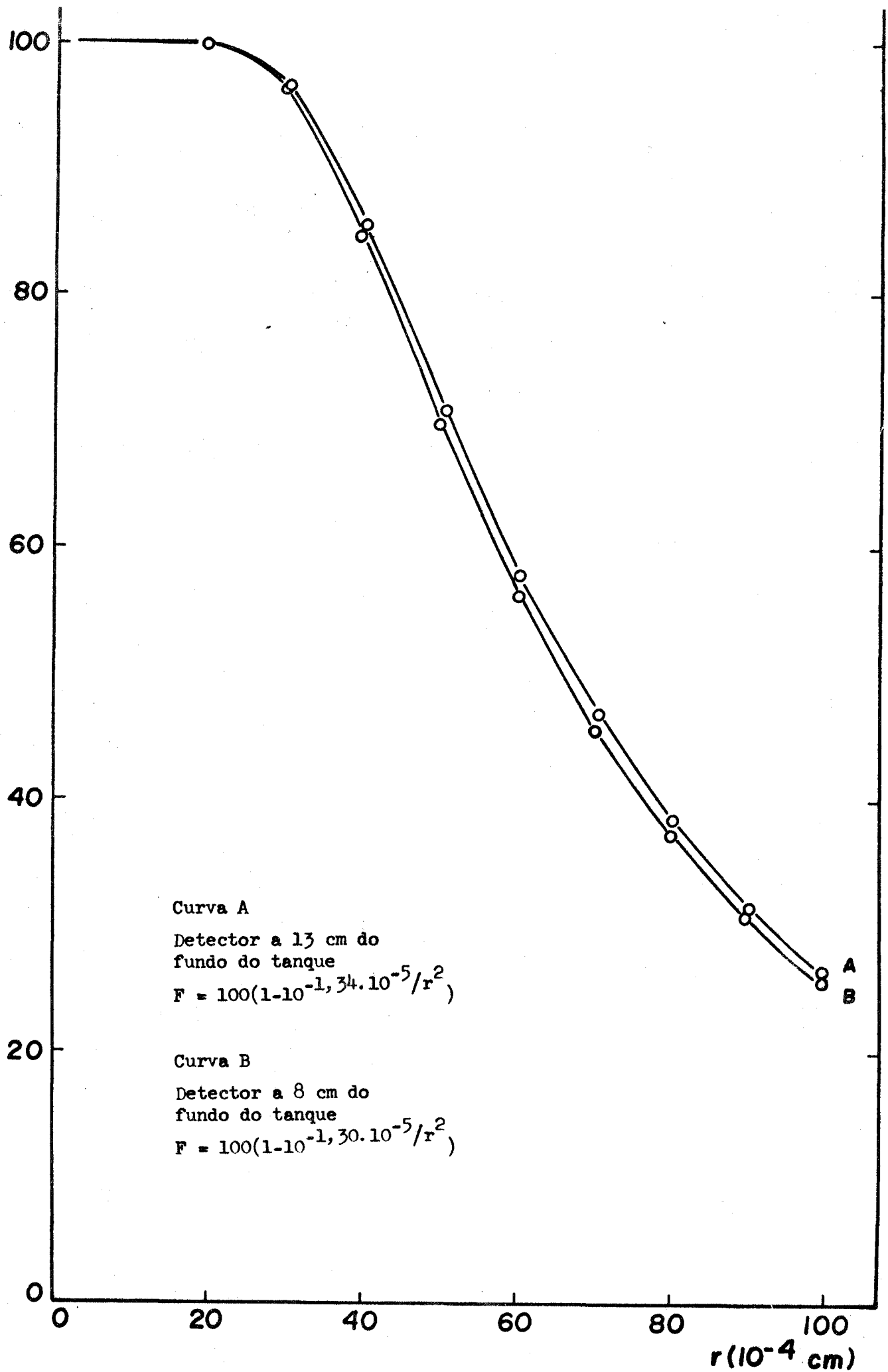


FIGURA 19 - Curvas obtidas nas seguintes condições:  
 - Concentração de óleo = 16,3 g/l  
 - Rotações por minuto do agitador = 385

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados experimentais citados no Capítulo IV, permitem apresentar as seguintes considerações.

1. O fato de ser possível detetar, com segurança, concentrações de óleo iguais a 0,06 g/l, indica que ao se atingir, no equipamento de medida, o nível da contagem de fundo ("background"), a concentração de óleo ainda existente em frente à fenda colimadora, deve ser menor do que 0,06 g/l. Lembrando que nos ensaios foram utilizadas concentrações de óleo variáveis de 8 a 76 g/l, aproximadamente, pode-se afirmar que a fração de óleo não detetada foi, na pior das hipóteses, igual a 0,75% do total; esta fração, quando se trabalhou com 76 gramas de óleo por litro, foi de apenas 0,08%. Em resumo, a concentração de óleo ainda existente em suspensão ao se atingir o nível da contagem de fundo, isto é, ao se dar por terminada a passagem de gotículas em frente à fenda colimadora, pode ser considerada desprezível em relação às concen

trações de óleo estudadas.

2. As trinta medidas representadas pela faixa delimitada pelas curvas A e B da Figura 10, permitem avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos com o método proposto. O valor médio de  $\alpha$  (fórmula {2}) e o respectivo desvio padrão valem:  $(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

3. Visando verificar se, durante o deslocamento das gotas de óleo em direção à superfície, poderia haver coalescência dessas gotículas de modo a interferir nos resultados das medidas, foram realizadas as experiências representadas nas Figuras 18 e 19 colocando-se o detector, em cada uma delas, a duas alturas diferentes (8 cm e 13 cm) em relação ao fundo do tanque. Se a coalescência de gotículas se processasse com intensidade apreciável, a curva de distribuição obtida com o detector a 13cm do fundo deveria ser superior à obtida com o detector a 8 cm do fundo. Este fato só pode ser observado na Figura 19 e, mesmo neste caso, a diferença entre as duas curvas não pode ser considerada significativa. Tudo indica, portanto, que nas condições experimentais descritas, a coalescência de gotas, se existir, não é suficiente para interferir nos resultados obtidos pela aplicação do método proposto.

4. A Tabela 1 reúne os valores de  $\alpha$  correspondentes às curvas das Figuras 11 a 17, inclusive. Sabendo-se que na equação

$$F = 100 \left( 1 - 10^{-\alpha AH/r^2} \right)$$

o valor de A é constante, nas condições experimentais adotadas, e dado

por

$$A = \frac{9 \times 0,00807}{2(0,9956 - 0,8216) 978,88} = 2,132 \times 10^{-4} \text{ cm.s}$$

e  $H = 8$  cm foi mantido invariável em todos os ensaios considerados, conclui-se que o parâmetro  $\alpha$  deve depender das condições que variaram de caso para caso, isto é, da concentração de óleo e da frequência do agitador. Apenas a título de ilustração, a Figura 20 representa os diagramas de frequência para dois ensaios. A Figura 21 reúne os valores da Tabela 1. Parece ser possível correlacionar os valores de  $\alpha$  com a concen-tração de óleo,  $S_o$ , por meio de uma equação do tipo

$$\alpha = \alpha_m \cdot \frac{S_o}{K + S_o} \quad \{9\}$$

em que  $\alpha_m$  e  $K$  dependeriam das demais condições experimentais. As curvas da Figura 21 parecem mostrar uma aplicação razoavelmente boa dessa última equação. A rigor, porém, os resultados até agora obtidos não são suficientes para se poder propôr, com segurança, uma expressão que permita calcular  $\alpha$  conhecendo-se as condições em que se encontra o sistema.

5. Resta, finalmente, fazer alguns comentários relativos à aplicação da lei de Stokes aos casos examinados. Já vimos que a aplicação dessa lei só é válida quando

$$Re = \frac{v d}{\nu} \leq 1$$



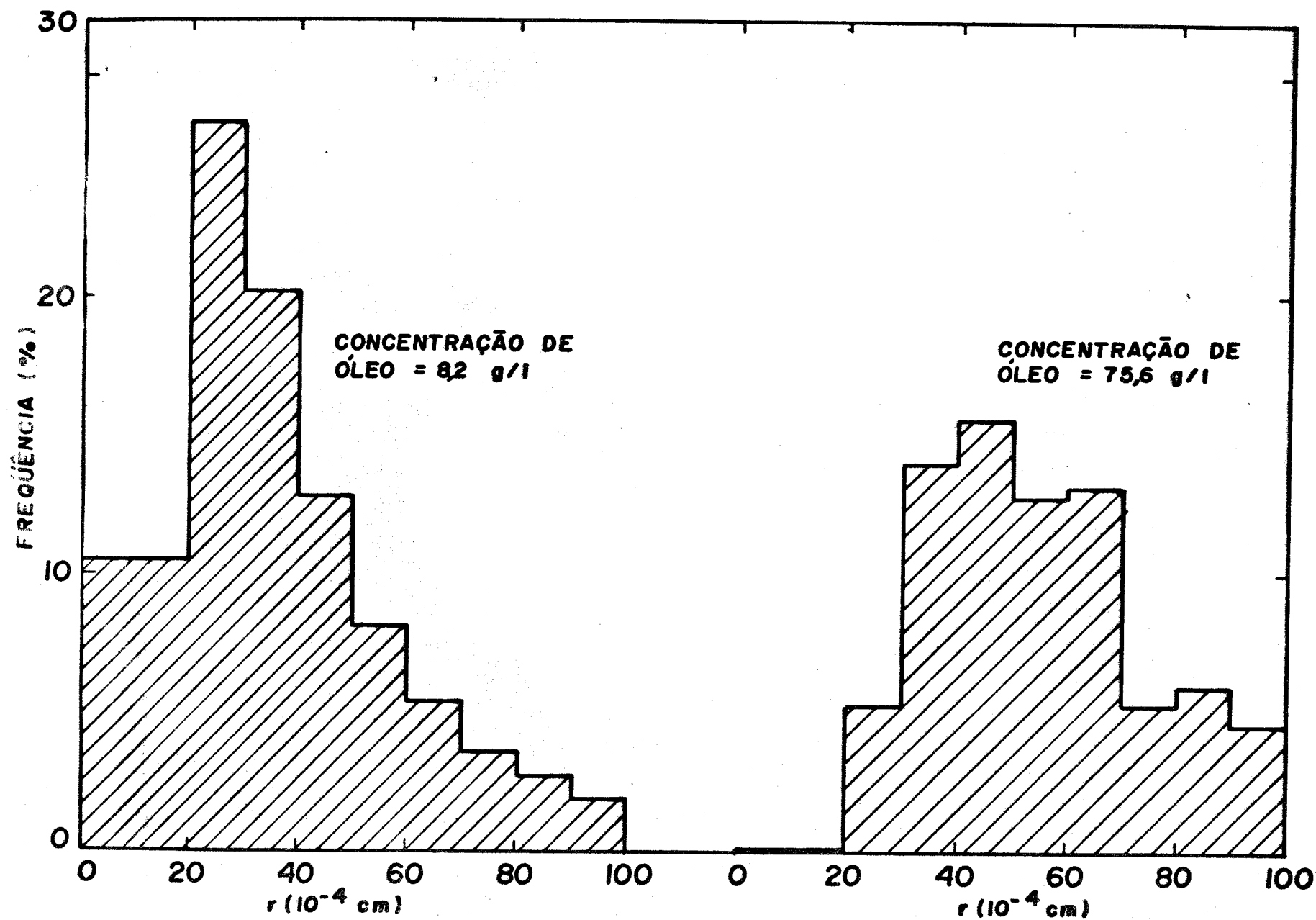
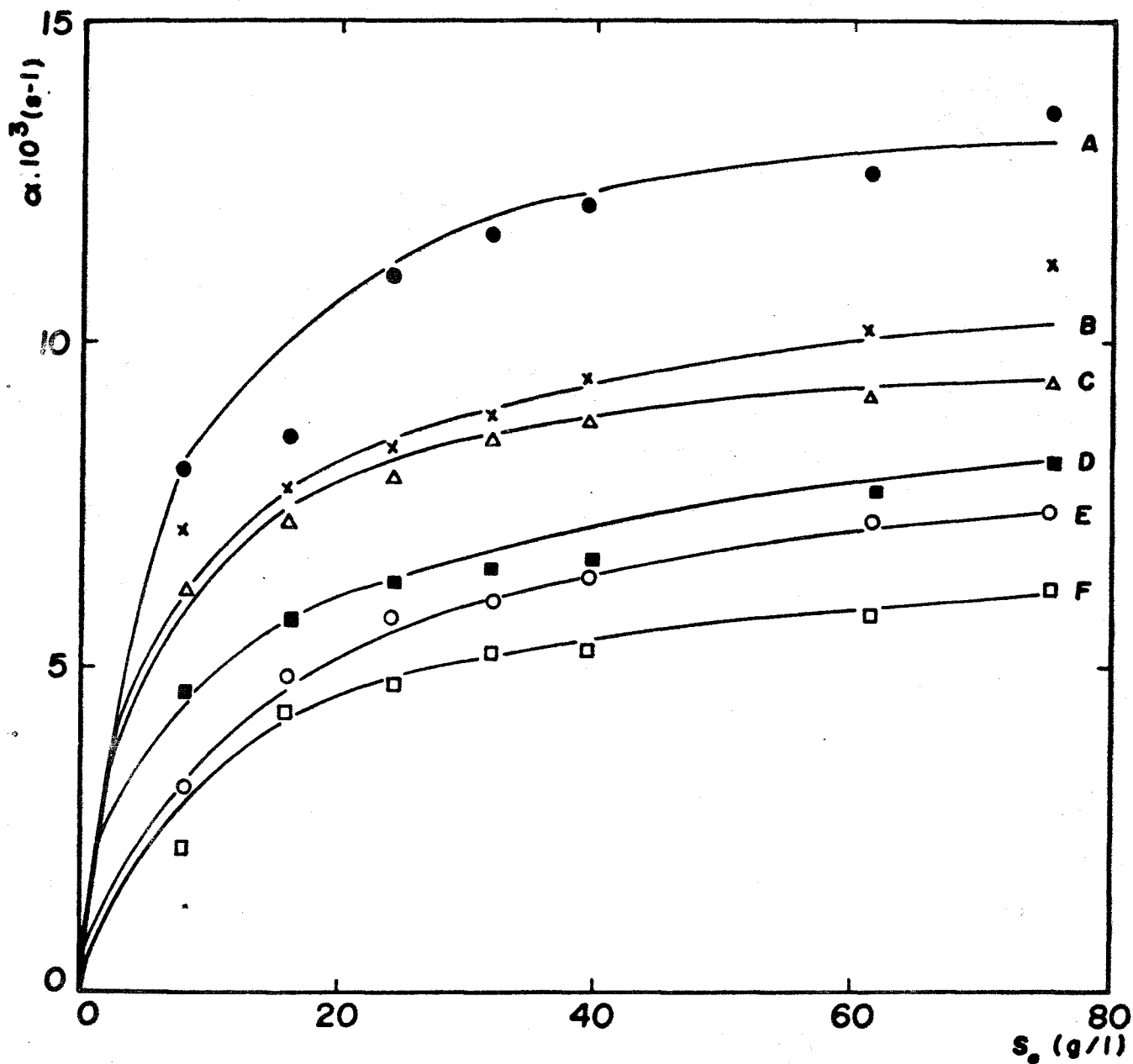


FIGURA 20 - Diagramas de frequência em ensaios com agitador a 670 r.p.m.



Curva	r.p.m. do agitador	Equação
A	190	$\alpha = 14,26 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{6,39 + S_0}$
B	285	$\alpha = 11,12 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{7,62 + S_0}$
C	385	$\alpha = 10,02 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{5,42 + S_0}$
D	480	$\alpha = 8,08 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{6,49 + S_0}$
E	570	$\alpha = 8,84 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{14,83 + S_0}$
F	670	$\alpha = 6,78 \cdot 10^{-3} \frac{S_0}{9,72 + S_0}$

FIGURA 21 - Variação de  $\alpha$  com a concentração de óleo ( $S_0$ ) e a frequência do agitador

ou seja 
$$d \leq \frac{v}{v}$$

O valor de  $v$ , viscosidade cinemática da água a  $30^{\circ}\text{C}$ , pode ser calculado :

$$\left. \begin{array}{l} \eta = 8,07 \times 10^{-3} \text{ poise} \\ \rho_a = 0,9956 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right\} \therefore v = \frac{\eta}{\rho_a} = 8,11 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Por outro lado : 
$$v = \frac{H}{t}$$

Resulta então : 
$$d = \frac{8,11 \times 10^{-3} t}{H}$$

Lembrando que : 
$$t = \frac{9 \eta H}{2(\rho_a - \rho_o) g} \cdot \frac{1}{r^2} = 2,132 \times 10^{-4} \frac{H}{r^2}$$

Chega-se à seguinte expressão :

$$2r = d \leq (8,11 \times 10^{-3}) (2,132 \times 10^{-4}) \frac{1}{r^2}$$

$$r^3 \leq 8.645 \times 10^{-7}$$

$$r \leq 95 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

isto é, para gotículas de raio superior a  $95 \times 10^{-4}$  cm, a lei de Stokes não pode mais ser aplicada e conseqüentemente a equação {4} não é mais válida.

6. Os resultados obtidos nas condições experimentais descritas neste trabalho permitem concluir:

A) Ao se trabalhar com concentrações de óleo compreendidas entre 8,2 g/l e 75,6 g/l, o erro cometido desprezando-se o óleo ainda existente em frente à fenda colimadora quando o dispositivo de medida atinge a contagem de fundo é sempre inferior a 0,75%. Sendo  $S_0$  a concentração de óleo, expressa em g/l, esse erro percentual pode ser calculado, em cada caso, por  $100 (0,06/S_0)$ .

B) A coalescência de gotículas de óleo, durante seu deslocamento em direção à superfície, na camada de líquido compreendida entre os planos horizontais situados a 8 cm e a 13 cm do fundo do tanque, não é suficiente para interferir nos resultados obtidos pela aplicação do método em estudo.

C) A aplicação da lei de Stokes, nos ensaios descritos, é válida para gotículas de raio não superior a  $95 \times 10^{-4}$  cm.

D) O método proposto conduziu, em trinta ensaios realizados nas mesmas condições experimentais, a um desvio padrão relativo de  $\alpha$  igual a 3,2%, o que permite considerá-lo como de boa reprodutibilidade se levarmos em conta as dificuldades in-

rentes aos métodos de medida de dimensão de partículas.

E) A concentração de óleo e a frequência do agitador influem acentuadamente na distribuição de diâmetros, como se pode observar nas Figuras 11 a 20 e na Tabela 1. Qualitativamente, pode-se afirmar que os diâmetros das gotas de óleo tendem a diminuir quando diminui a concentração do óleo e quando aumenta a frequência do agitador.

F) Os resultados experimentais obtidos até o presente momento não permitem correlacionar, com segurança, o valor de  $\alpha$  (isto é, a distribuição de diâmetros) com a concentração do óleo ( $S_o$ ) e com a frequência do agitador. Entre  $\alpha$  e  $S_o$  parece existir uma relação do tipo :  $\alpha = \alpha_m \cdot \frac{S_o}{K + S_o}$  .

r.p.m. do agitador	$10^3 \alpha \text{ (s}^{-1}\text{)}$						
	$S_o$ , concentração de óleo (g/l)						
	8,2	16,3	24,2	32,0	39,6	61,6	75,6
190	8,04	8,55	11,03	11,65	12,13	12,62	13,59
285	7,11	7,66	8,26	8,80	9,33	10,09	11,19
385	6,17	7,19	7,92	8,49	8,82	9,15	10,00
480	4,59	5,65	6,13	6,44	6,62	7,68	8,09
570	3,12	4,87	5,23	5,94	6,34	7,26	7,40
670	2,16	4,29	4,74	5,16	5,31	5,81	6,27

TABELA 1. Variação de  $\alpha$  (ver fórmula { 9 }) com a concentração de óleo e a frequência do agitador.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ribbons, D.W., Harrison, J.E. e Wadzinski, A.M., *Ann. Rev. Microbiol.* 24, 35 (1970).
2. Humphrey, A.E., *Biotechnol. Bioeng.*, 9, 3 (1967).
3. Informação pessoal prestada pelo Dr.C.A. Shacklady, da British Petroleum (Londres).
4. Informação pessoal prestada pelo Dr.C.H.Evans da British Petroleum (Londres).
5. Informação pessoal prestada pelo Dr. Nobuo Mogi, do Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd. (Osaka).
6. Dunn, I.J., *Biotechnol. Bioeng.*, 10, 891 (1968).
7. Erickson, L.E., Humphrey, A.E., e Prokop, A., *Biotechnol. Bioeng.*, 11, 449 (1969).

8. Erickson, L.E. e Humphrey, A.E., *Biotechnol. Bioeng.* 11, 467 (1969).
9. Erickson, L.E. e Humphrey, A.E., *Biotechnol. Bioeng.* 11, 489 (1969).
10. Aiba, S., Haung, K.L., Moritz, V. e Someya, J., *J.Ferm. Technol.*, 47, 211 (1969).
11. Borzani, W., Concione, B.R.V., Vairo, M.L.R., Doin, P.A. e Kovacs, J. Trabalho apresentado no X Congresso Internacional de Microbiologia, México, 1970.
12. Aiba, S., Moritz, V., Someya, J. e Haung, K.L., *J.Ferm. Technol.*, 47, 203 (1969).
13. Lewin, S.Z., Sheridan, J.C., Hewitt, E.J., NYO-2655 (1960).
14. Becher, P. *Emulsions : Theory and Practice* pg 331, **Reinhold Publishing Corporation**, New York, USA (1957).
15. Herdan, G. *Small Particle Statistics*, 2<sup>a</sup> ed. pg 56, **Butterworths & Co. (Publishers) Limited**, London (1960).
16. Stoecker, W.C., MCW-1464 , 43 - 56 (1961).
17. Stoecker, W.C., MCW-1465, 23 - 29 (1965).
18. Randohr, H. *Kerntechnik*, 4 , 318-20 (1962).
19. Lewin, S.Z., U.S. Patent 3098931 (*Nuclear Science Abstracts* 17:32842, 1963).



20. Furman, S.C. TID-7568 (Pt 3) , 38 - 42 (1958).
21. Ross, C.P. TID-7568 (Pt 3), 98 (1958).
22. Niebuhr, J. MITS-48, 45 (1962).
23. Garfield, K.B. Patent 1127342 (Nuclear Science Abstracts 23:711 , 1969).
24. Kalshoven, Johan. B. Patent 1158338 (Nuclear Science Abstracts - 23:38337, 1969).
25. Kondo, Y. NYO-10329, 40 - 48 (1963).
26. Hobbs, D.S. U.S. Patent 3088036 (Nuclear Science Abstracts 17:25583, 1963).
27. Bate, L.C., Hampton, W.J. e Leddicotte, G.W. ORNL-2453, 37 - 40 (1957).
28. Connor, P., Hardwick, W.H., Laundry, B.J. J. Appl. Chem. 8, 716 (1958).
29. Cowan, M.J. SCR-296, (1961).
30. Herdan, G. Small Particle Statistics, 2<sup>a</sup> ed., pg 344, Butterworths & Co (Publishers) Limited, London (1960).

## APÊNDICE

Valores de F calculados a partir da equação (7) .

1<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 8,2 g/l.

2<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 16,3 g/l.

3<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 24,2 g/l.

4<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 32,0 g/l.

5<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 39,6 g/l.

6<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 61,6 g/l.

7<sup>o</sup> CASO : Concentração de óleo = 75,6 g/l.

...

1º CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 8,2 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)
20	99,97	20	99,94	20	99,84	20	99,16	20	96,12	20	89,46
30	97,58	30	96,28	30	94,25	30	88,06	30	76,41	30	63,21
40	87,68	40	84,30	40	79,95	40	69,74	40	55,61	40	43,02
50	73,81	50	69,43	50	64,25	50	53,46	50	40,54	50	30,21
60	60,57	60	56,08	60	51,03	60	41,21	60	30,31	60	22,12
70	49,54	70	45,35	70	40,83	70	32,34	70	23,31	70	16,73
80	40,72	80	37,07	80	33,06	80	25,81	80	17,28	80	13,12
90	33,86	90	30,60	90	27,16	90	21,01	90	14,82	90	10,47
100	28,47	100	25,59	100	22,66	100	17,35	100	12,12	100	8,59

2º CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 16,3 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)
20	99,98	20	99,96	20	99,94	20	99,92	20	99,03	20	98,85
30	98,09	30	97,11	30	96,41	30	92,69	30	89,50	30	86,28
40	89,21	40	86,39	40	84,63	40	77,04	40	71,86	40	67,29
50	75,95	50	72,10	50	69,83	50	60,99	50	55,59	50	51,10
60	62,82	60	58,79	60	56,50	60	47,99	60	43,08	60	39,13
70	50,67	70	47,86	70	45,74	70	38,15	70	33,90	70	30,60
80	42,69	80	39,28	80	37,38	80	30,79	80	27,16	80	24,41
90	35,61	90	32,57	90	31,01	90	25,20	90	22,18	90	19,81
100	29,97	100	27,32	100	25,87	100	20,94	100	18,37	100	16,39

3<sup>o</sup> CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 24,2 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)
20	99,99	20	99,98	20	99,97	20	99,83	20	99,57	20	99,28
30	99,39	30	97,82	30	97,44	30	94,14	30	91,12	30	88,88
40	94,34	40	88,38	40	87,29	40	79,73	40	74,40	40	70,94
50	84,09	50	74,78	50	73,29	50	63,99	50	58,19	50	54,65
60	72,10	60	61,58	60	60,03	60	50,81	60	45,41	60	42,26
70	60,86	70	50,49	70	49,00	70	40,62	70	35,94	70	33,20
80	51,24	80	41,62	80	40,29	80	32,88	80	28,88	80	26,58
90	43,31	90	34,64	90	33,47	90	27,06	90	23,55	90	21,69
100	36,68	100	29,13	100	28,11	100	22,53	100	19,55	100	17,96

4<sup>o</sup> CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 32,0 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)	$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)	$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)	$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)	$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)	$r(10^{-4}\text{cm})$	F(%)
20	99,99	20	99,98	20	99,98	20	99,87	20	99,79	20	99,53
30	99,47	30	98,30	30	98,04	30	94,94	30	93,62	30	90,82
40	95,19	40	89,90	40	89,04	40	81,34	40	78,74	40	73,90
50	85,67	50	76,96	50	75,51	50	65,86	50	62,88	50	57,68
60	74,06	60	63,91	60	62,57	60	52,58	60	49,77	60	44,96
70	62,89	70	52,72	60	51,43	70	42,19	70	39,68	70	35,52
80	53,18	80	43,63	80	42,46	80	34,29	80	32,11	80	28,52
90	45,11	90	36,42	90	35,40	90	28,21	90	26,36	90	23,31
100	38,46	100	30,70	100	29,77	100	23,55	100	21,99	100	19,29

5<sup>o</sup> CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 39,6 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)	r(10 <sup>-4</sup> cm)	F(%)
20	99,99	20	99,99	20	99,98	20	99,89	20	99,86	20	99,60
30	99,63	30	98,67	30	98,34	30	95,35	30	94,69	30	91,45
40	95,75	40	91,20	40	89,94	40	82,04	40	80,83	40	74,93
50	86,77	50	78,90	50	77,01	50	66,86	50	65,25	50	58,74
60	75,45	60	66,05	60	63,97	60	53,55	60	52,01	60	45,91
70	64,36	70	54,79	70	52,76	70	43,08	70	41,69	70	36,34
80	54,60	80	45,53	80	43,66	80	35,02	80	33,82	80	29,23
90	46,44	90	38,11	90	36,47	90	28,92	90	27,85	90	23,89
100	39,68	100	32,20	100	30,75	100	24,13	100	23,19	100	19,93

6º CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 61,6 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)	$r(10^{-4} \text{ cm})$	F(%)
20	99,99	20	99,99	20	99,99	20	99,96	20	99,94	20	99,76
30	99,71	30	99,06	30	98,56	30	97,15	30	96,53	30	93,23
40	96,25	40	91,16	40	90,80	40	86,49	40	84,92	40	77,98
50	87,79	50	81,21	50	78,22	50	72,23	50	70,20	50	61,98
60	76,80	60	68,92	60	65,28	60	58,92	60	57,90	60	48,97
70	65,76	70	57,63	70	53,92	70	47,97	70	45,95	70	38,88
80	55,95	80	47,92	80	44,76	80	39,03	80	37,70	80	31,51
90	47,65	90	40,98	90	37,58	90	32,44	90	31,10	90	25,38
100	39,54	100	34,34	100	31,69	100	27,38	100	26,09	100	21,51



7º CASO : CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO = 75,6 g/l.

190 r.p.m.		285 r.p.m.		385 r.p.m.		480 r.p.m.		570 r.p.m.		670 r.p.m.	
r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)	r (10 <sup>-4</sup> cm)	F (%)
20	99,99	20	99,99	20	99,99	20	99,97	20	99,95	20	99,84
30	99,81	30	99,43	30	99,02	30	97,64	30	96,75	30	94,53
40	96,99	40	94,57	40	92,60	40	87,85	40	85,46	40	80,51
50	89,64	50	84,50	50	81,10	50	74,03	50	70,88	50	64,88
60	79,28	60	72,61	60	68,56	60	60,79	60	57,56	60	52,07
70	68,55	70	61,39	70	57,27	70	49,50	70	46,53	70	38,88
80	58,68	80	51,70	80	47,92	80	40,94	80	38,24	80	33,60
90	50,74	90	43,51	90	40,23	90	34,04	90	31,65	90	27,59
100	43,25	100	37,27	100	34,08	100	28,63	100	26,53	100	23,02