

MÉTODOS DE ANÁLISES DE RESÍDUOS DE USINAS DE AÇÚCAR E DESTILARIAS

N. A. DA GLÓRIA & A. G. SANTA ANA

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de São Paulo — Piracicaba

RESUMO

Neste trabalho são descritos os métodos analíticos empregados para a determinação de carbono orgânico, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio, sulfato, fosfato, acidez total, residual e pH, em resíduos de usinas de açúcar e destilarias.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa uma descrição dos métodos empregados no Departamento de Química da E. S. A. "Luiz de Queiroz", para análise quantitativa de macronutrientes em resíduos de usinas de açúcar e destilaria, tais como vinhaça, torta de filtro Oliver e águas residuais.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material constou de amostras de: vinhaça, torta de filtro Oliver e mistura de vinhaça, torta e águas residuais — aqui designada como mistura do canal, procedentes da Usina da Pedra — município de Serrana — Estado de São Paulo.

Métodos

Determinação do Carbono

Reativos:

Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) aproximadamente 2 N.

Pesar 98g do sal, transferir para copo de 1 litro, adicionar mais ou menos 950ml de água destilada, agitar com bastão de vidro até completa dissolução, transferir a solução obtida para balão volumétrico de 1000ml e completar o volume com água destilada.

Solução — padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,1000 N.

Pesar 2,4516g de $K_2Cr_2O_7$, seco a 150-200°C e mantido em dessecador, transferir para balão volumétrico de 500ml, dissolver e completar o volume com água destilada.

Solução de ácido difenilamina sulfônico

Tratar 0,32g de difenilamina sulfonato de bário em 100ml de água destilada com 1ml de H_2SO_4 concentrado. Deixar decantar e transferir o sobrenadante para frasco conta-gotas.

Solução de sulfato ferroso amoniacal aproximadamente 0,1 N

(recém-padronizada).

Pesar 9,8g do sal, transferir para copo de 250ml, adicionar aproximadamente 200ml de água destilada, 5-8ml de H_2SO_4 concentrado, dissolver e deixar esfriar. Filtrar para balão volumétrico de 250ml e completar o volume com água destilada. Padronizar com dicromato de potássio 0,1000 N, acidificando a alíquota do padrão com mais ou menos 10ml de H_2SO_4 (1 + 4); usar 4-5 gotas de ácido difenilamina sulfônico como indicador e titular até obtenção da cor verde.

Ácido sulfúrico concentrado

Ácido sulfúrico (1 + 4)

Procedimentos

Análise da vinhaça

a) Pipetar 5ml da amostra e transferir para balão volumétrico de 100ml.

b) Adicionar ao balão, 200ml de H_2SO_4 concentrado e após 15 minutos 25,0ml de $K_2Cr_2O_7$ 2 N.

c) Reservar um balão para prova em branco, o qual só receberá os reativos.

d) Levar os balões a um banho-maria e deixar durante 30 minutos.

e) Retirar os balões do banho-maria, deixar esfriar e completar o volume com água destilada.

f) Pipetar 5,0ml de cada balão, transferir para frasco de Erlenmeyer de 250-300ml; adicionar a cada frasco 100ml de água destilada e 4-5 gotas de ácido difenilamina sulfônico.

g) Titular com sulfato ferroso amoniacal recém padronizado até obtenção da cor verde.

Análise da mistura do canal

Pipetar 25,0ml da amostra e transferir para balão volumétrico de 100ml; daí por diante seguir o que foi descrito para análise da vinhaça.

Análise da torta de filtro

Pesar 1,0000g da amostra úmida e transferir para balão volumétrico de 100ml; as demais operações seguem o descrito para a análise da vinhaça.

Cálculos

A porcentagem de carbono no material analisado é dada pela fórmula:

$\% C = (V_b - V_a) N.F.$, onde:

$\% C$ = porcentagem de carbono no material analisado

V_b = volume (ml) de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco

V_a = volume (ml) de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra

N = normalidade exata do sulfato ferroso amoniacal

F = fator de diluição que assume os valores:

Amostra	Valor de F
Vinhaça	1,2
Mistura do canal	0,24
Torta de filtro	6,0

Determinação do Nitrogênio
Reativos

Mistura digestora

Pesar 10g de sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 10g de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 0,5g de selenito de sódio (Na_2SeO_3); triturar em gral de porcelana até cor uniforme. Conservar em frasco bem fechado.

Solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1%

Pesar 0,1g de vermelho de metila, transferir para balão volumétrico de 100ml, juntar 60-70ml de álcool etílico (99,5° GL) e agitar até completa dissolução dos sólidos. Completar o volume com álcool etílico.

Solução de bromocresol verde a 0,1%

Pesar 0,1g de bromocresol verde, transferir para gral de porcelana, triturar e dissolver aos poucos, em solução de NaOH 0,1N. A operação deve ser feita adicionando-se a solução de NaOH gota a gota, até um volume de 1,4-1,5ml. Transferir o material assim obtido para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com álcool etílico (99,5° GL).

Mistura de indicadores

Juntar 1 volume de solução de vermelho de metila a 0,1%, a 10 volumes de solução de bromocresol verde a 0,1%.

Solução de ácido bórico (H_3BO_3) a 2% com mistura de indicadores

Pesar 10g de H_3BO_3 , transferir para copo de 500ml, dissolver com mais ou menos 450ml de água destilada, juntar 10ml da mistura de indicadores, transferir para balão volumétrico de 500ml e completar o volume com água destilada.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) aproximadamente 0,1 N (recém-padronizada)

A partir de uma solução de NaOH mais concentrada, preparar, por diluição, uma solução aproximadamente 0,1N. Padronizar a solução usando ftalato ácido de potássio.

Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) aproximadamente 0,05N, padronizada

A partir de uma solução de H_2SO_4 mais concentrada, preparar, por diluição, uma solução aproximadamente 0,05N. Determinar a

normalidade exata da solução por titulação com solução de NaOH aproximadamente 0,1N, recém-padronizada

Ácido clorídrico 6 N destilado

Ácido sulfúrico p.a.

Álcool etílico 99,5° GL

Procedimentos

Análise da vinhaça

a) Pipetar 5,0ml da amostra, transferir para balão de Kjeldahl de 30ml, adicionar 1ml de H₂SO₄ concentrado e fragmentos de porcelana.

b) Levar o balão a um conjunto de digestão e deixar evaporar até que o volume se reduza a uns 2ml.

c) Acrescentar ao balão, 0,5g de mistura digestora e 4ml de H₂SO₄ concentrado.

d) Fazer uma "prova em branco" num balão de Kjeldahl que só receberá H₂SO₄ e mistura digestora.

e) Levar os balões de Kjeldahl a um conjunto de digestão e deixar que a digestão se processe até obtenção de um extrato esverdeado claro. Deixar esfriar.

f) Transferir os extratos dos balões de Kjeldahl para balões volumétricos de 50ml, completar os volumes com água destilada e deixar esfriar.

g) Transferir 20ml da solução de H₃BO₃ a 2% com mistura de indicadores para frasco de Erlenmeyer na extremidade final do microdestilador de forma que o tubo de saída do aparelho fique mergulhado na solução de ácido bórico.

h) Pipetar 25,0ml do extrato diluído no balão de 50ml e transferir para o funil de microdestilador; acrescentar também 20ml de NaOH 50% e lavar o funil do aparelho com duas porções de mais ou menos 5ml de água destilada.

j) Retirar o frasco de Erlenmeyer e titular a solução resultante (azul), com H₂SO₄ aproximadamente 0,05N, padronizado, até obtenção de cor rósea.

k) Destilar também a prova em branco.

Análise da mistura do canal

Seguir a marcha analítica prescrita para análise da vinhaça.

Análise da torta de filtro

a) Pesar 0,5000g da amostra úmida e transferir para balão de Kjeldahl de 30ml.

b) Adicionar ao balão: 5ml de H₂SO₄ concentrado 0,5g de mistura digestora e fragmentos de porcelana. Daí por diante seguir o que foi descrito para análise da vinhaça a partir do item d.

Cálculo

A porcentagem de nitrogênio no material analisado é dada pela fórmula:

$\% N = (V_a - V_b) \cdot N \cdot F$, onde:

$\% N$ = porcentagem de nitrogênio no material analisado.

V_a = volume (ml) de H₂SO₄ aproximadamente 0,05N, padronizado, gasto na titulação da amostra.

V_b = volume (ml) de H₂SO₄ aproximadamente 0,05N, padronizado, gasto na titulação do branco.

N = normalidade exata do H₂SO₄ usada na titulação.

F = fator de diluição, que assume os valores:

Amostra	Valor de F
Vinhaça	0,56
Mistura do canal	0,56
Torta de filtro	5,60

Determinação de potássio, cálcio, magnésio, fosfato e sulfato**Obtenção do extrato nítrico-perclórico****Procedimentos****Análise da vinhaça**

a) Pipetar 10,0ml da amostra e transferir para balão Kjeldahl de 100ml.

b) Adicionar ao balão, 10ml de HNO₃ concentrado e fragmentos de porcelana.

c) Levar o balão a um conjunto de digestão e deixar digerir lentamente no princípio e com temperatura máxima no final.

d) Quando o extrato adquirir cor amarela clara límpida e ficar com o volume reduzido a mais ou menos 1ml, adicionar ao balão 2ml de ácido perclórico (HClO_4) 70% e deixar que a digestão continui até o aparecimento de fumos brancos. Retirar os balões do digestor e deixar esfriar.

e) Adicionar ao balão 10ml de HCl aproximadamente 2N destilado.

f) Filtrar o extrato a quente, através de papel de filtro Whatman n. 1 ou equivalente, para balão volumétrico de 100ml, esperar esfriar e completar o volume com água destilada.

Análise da mistura do canal

Pipetar 25,0ml da amostra, transferir para balão de Kjeldahl de 100ml e seguir a marcha analítica para a digestão da vinhaça, do item b em diante.

Análise da torta de filtro

a) Pesar 1,0000g da amostra úmida e transferir para balão de Kjeldahl de 100ml.

b) Adicionar ao balão 20ml de HNO_3 concentrado, fragmentos de porcelana e deixar em repouso por uma noite. Dai por diante seguir o que foi descrito para digestão da vinhaça, do item c em diante.

Determinação do cálcio e do magnésio

Reativos

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20%

Hidróxido de amônio (1 + 1)

Ácido clorídrico (1 + 1) destilado

Ácido clorídrico 4N destilado

Solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1%

Procedimentos

Análise da vinhaça

a) Pipetar 50,0ml do extrato nítrico-perclórico e fazer percolar através de coluna trocadora de cátions, conforme preconizado por GLÓRIA & VITTI (1968).

b) Receber o percolado em copo de 250ml e também as três porções de 10ml de água desmineralizada com que deve ser lavada a

coluna; guardar o copo para a determinação do sulfato.

c) Eluir os cátions da coluna trocadora com tres porções de 5ml de HCl aproximadamente 4N, destilado; lavar a coluna com duas porções de 10ml de água desmineralizada, recebendo tudo em copo de 100ml.

d) Adicionar ao copo 1-2 gotas de vermelho de metila a 0,1%, neutralizar com NaOH 20% até próximo da viragem do indicador e completar a neutralização com NH_4OH (1 + 1).

e) Filtrar, a quente, através de papel de filtro Whatman n. 1 ou similar, para balão volumétrico de 100ml, esperar esfriar e completar o volume com água destilada.

f) Pipetar 25,0 de extrato obtido em e, transferir para frasco de Erlenmeyer de 250-300ml, adicionar 80-100ml de água destilada e proceder à determinação do cálcio por quelatometria com EDTA, seguindo a técnica preconizada por GLÓRIA, CATANI & MATUO (1965).

g) Pipetar 25,0ml do extrato obtido em e, transferir para frasco de Erlenmeyer de 250-300ml, adicionar 80-100ml de água destilada e proceder a determinação do magnésio por titulação conjunta do cálcio + magnésio, seguindo a técnica de GLÓRIA, CATANI & MATUO (1965).

Análise da mistura do canal e da torta de filtro

Seguir a marcha analítica descrita para a análise da vinhaça.

Cálculos

a) Cálcio

A porcentagem de cálcio no material analisado é dada pela formula:

$$\% \text{Ca}^{++} = \text{V1} \cdot \text{F}, \text{ onde:}$$

$$\% \text{Ca}^{++} = \text{porcentagem de cálcio no material analisado}$$

$$\text{V1} = \text{volume (ml) de EDTA 0,01M gasto na titulação do cálcio}$$

$$\text{F} = \text{fator de diluição que assume os valores}$$

Amostra	Valor de F
Vinhaça	0,0320
Mistura do canal	0,0128
Torta de filtro	0,3200

b) Magnésio

A porcentagem de magnésio no material analisado é calculada pela fórmula:

% Mg ++ = (V2 - V1), F, onde:

% Mg ++ = porcentagem de magnésio no material analisado

V2 = volume de EDTA 0,01M gasto na titulação conjunta do cálcio + magnésio

V1 = volume de EDTA 0,01M gasto na titulação de cálcio

F = fator de diluição, que assume os valores

Amostra	Valor de F
Vinhaça	0,01920
Mistura do canal	0,00768
Torta de filtro	0,19200

Determinação do Potássio**Reativos****Solução padrão "estoque" de potássio**

Pesar 0,7455g de cloreto de potássio KCl, seco a 100-110°C (por 2h), transferir para balão volumétrico de 1.000ml, dissolver e completar o volume com água destilada. Esta solução será 0,010N em K +.

Solução padrão "de uso" de potássio

Transferir 5,0ml da solução padrão "estoque" de potássio para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água destilada. Esta solução será 0,0005N em K +.

Procedimentos**Análise da vinhaça**

a) Pipetar 5,0ml do extrato nítrico-perclórico, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água destilada (extrato A).

b) Pipetar 5,0ml do extrato A, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água destilada (extrato B).

c) Levar a solução do extrato B ao fotômetro Coleman modelo 21 e fazer a leitura acertando a leitura zero "queimando" água destilada e a leitura 100, "queimando" a solução padrão "de uso" de potássio.

Análise da mistura do canal

a) Pipetar 5,0ml do extrato nítrico-perclórico da mistura do canal, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água destilada.

b) Levar a solução ao fotômetro e fazer a leitura, conforme descrito para a vinhaça.

Análise da Torta de Filtro

Usar o extrato nítrico perclórico, sem diluição, e fazer a leitura no fotômetro, conforme descrito para a análise de vinhaça.

Cálculos

A porcentagem de potássio no material analisado é dada pela fórmula: $\% K+ = L.f$

onde: L = leitura obtida no fotômetro

f = fator de diluição que assume os valores:

Amostra	Valor de F
Vinhaça	0,078
Mistura do canal	0,00156
Torta de filtro	0,00195

Determinação do Fósforo

Reativos

Solução vanadomolibdica

a) Solução de molibdato de amônio — dissolver 20,0g de molibdato de amônio $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}, 4H_2O$ em 200-300ml de água destilada a 80-90°C e esperar esfriar.

b) Solução de metavanadato — dissolver 1,0g de metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , em 120-140ml de água destilada a 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 230ml de ácido perclórico contendo 70% de HC10_4 .

Adicionar a solução de molibdato à solução de metavanadato aos poucos e agitando. Transferir tudo para balão volumétrico de 1000ml, completar o volume e homogeneizar.

Solução padrão “estoque” de fósforo

Pesar 2,2682g de fosfato biácido de potássio, KH_2PO_4 p.a., seco a 100-110°C, transferir para balão volumétrico de 500ml, dissolver e completar o volume com água destilada. Esta solução será 0,1N em PO_4-3 .

Solução padrão “de uso” de fósforo

Transferir 10,0ml da solução padrão estoque de fósforo para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água destilada. Esta solução será 0,01N em PO_4-3 .

Obtenção da Curva-Padrão

a) Transferir para balões volumétricos de 100ml 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0ml de solução 0,001N em PO_4-3 .

b) Juntar a cada balão mais ou menos 20ml de água destilada e 10ml de solução vanadomolibdica.

c) Completar o volume com água destilada homogeneizar e aguardar 15 minutos.

d) Transferir as soluções para os tubos de colorímetro e efetuar as leituras, contra a “prova em branco” — 0,0ml de padrão usando o filtro n. 42, com máxima transmissão entre 400-450 μ de comprimento de onda.

e) Estabelecer a equação de regressão linear entre as leituras do aparelho e a concentração da solução (GOMES, 1963).

Procedimentos

Análise da vinhaça e da mistura do canal

a) Pipetar 25,0ml do extrato nítrico perclórico de cada amostra e transferir cada alíquota para balão volumétrico de 100ml.

b) Acrescentar a cada balão, mais ou menos 20ml de água destilada e 10ml de solução vanadomolibdica.

c) Completar os volumes dos balões com água destilada, homogenizar e aguardar 15 minutos.

d) Em um balão que não recebeu solução de amostra, colocar 10ml de solução vanadomolibdica e completar o volume com água destilada. ("prova em branco")

e) Transferir as soluções para os tubos do colorímetro e fazer as leituras acertando o zero com a "prova em branco" e usando a filtro já mencionado.

Análise da torta de filtro

a) Pipetar 10,0ml de extrato nítrico-perclórico da amostra de torta de filtro e transferir para balão volumétrico de 100ml.

b) Seguir o procedimento descrito para vinhaça e mistura do canal, até completar a determinação.

Cálculos

O valor da leitura do colorímetro quando substituído na equação de regressão da a concentração de PO_4-3 na alíquota do extrato nítrico perclórico. O valor dessa concentração multiplicado por um fator (F) expressa a concentração percentual de PO_4-3 nos materiais analisados.

Amostra	Valor de F
Vinhaça	1,266
Mistura do canal	0,506
Torta de filtro	31,657

Determinação do enxofre

Reativos

Solução de cloreto de bário (Ba Cl₂) a 10%

Procedimento

a) Adicionar 100-150ml de água destilada a cada um dos copos que receberam os percolados das colunas de resina na determinação do Ca e Mg.

b) Colocar os copos para aquecer até próximo da ebulição: 80-90°C.

c) Adicionar a cada copo, 10ml de BaCl₂ a 10%, aos poucos e com agitação, quando já estiverem aquecidos. Retirar do fogo e deixar em repouso por um dia.

d) Levar novamente os copos a fogo brando e deixar aquecer até ebulição. Deixar esfriar.

e) Filtrar através de papel de filtro faixa vermelha ou similar, tendo o cuidado de lavar os copos e o precipitado repetidas vezes com água quente.

f) Transferir cada papel de filtro com o precipitado para cadinho previamente tarado e numerado.

g) Levar os cadinhos ao forno e incinerar durante 1h a 900°C.

h) Retirar os cadinhos do forno, esfriar em dessecador e determinar o peso de cada resíduo.

Cálculos

A porcentagem de enxofre na forma de SO₄-2 em cada material analisado é obtida multiplicando-se o peso de cada resíduo por um fator F que assume os valores:

Amostra	Valor de F
Vinhaça	0,0082
Mistura do canal	0,0033
Torta de filtro	0,0823

Outras Determinações

Acidez residual

Procedimento

a) Pipetar 25,0ml de cada amostra dos materiais líquidos (vinhaça e mistura do canal) e transferir para copo de 100ml.

b) Transferir para bureta de 50,0ml uma solução de NaOH 0,1 N recém padronizada.

c) Colocar o elétrodo do potenciômetro mergulhando na "solução" da amostra e gotejar a solução de NaOH, lentamente, e com agitação, até que o potenciômetro indique $\text{pH} = 7,0$.

d) Anotar o volume de NaOH 0,1N consumido na neutralização da amostra.

Cálculo

A acidez residual de cada amostra líquida é dada pela relação:

$$\text{A.R.} = V \times N \times 4$$

onde:

A.R. = acidez residual da amostra em e.mg H^+ /100ml

V = volume (em ml) de NaOH consumido na neutralização da amostra até $\text{pH} = 7,0$

N = normalidade exata da solução de NaOH

Determinação do pH

Colocar 50-60ml de cada amostra líquida em copo de 100ml, levar ao potenciômetro e proceder a leitura do pH, tendo o cuidado de acertar antes o $\text{pH} = 7,0$ do aparelho com uma solução tampão.

Resíduo após secagem a 40°C

Procedimento:

a) Secar em estufa, a 40°C, duas cápsulas de porcelana com capacidade para 50-60ml cada uma.

b) Retirar as cápsulas da estufa, numerar e tarar.

c) Pipetar 50,0ml de cada amostra e transferir para a devida cápsula.

d) Levar à estufa a 40°C e deixar que todo o líquido se evapore e que o resíduo fique bem seco.

e) Pesar as cápsulas com o resíduo e anotando o peso do resíduo.

Cálculos:

O peso do resíduo, multiplicado por 2 dá a porcentagem volumétrica de resíduo nas amostras analisadas.

Água Livre na Torta de Filtro

Procedimento:

a) Tarar uma cápsula de porcelana com capacidade para 400-500g.

b) Encher a cápsula com a amostra de torta úmida.

c) Determinar o peso da torta úmida.

d) Levar a cápsula a estufa e deixar secar até peso constante.

e) Determinar o peso da torta seca.

Cálculos:

A porcentagem de água livre na amostra é dada pela fórmula:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{P1 - P2}{P1} \cdot 100$$

onde:

% H₂O = porcentagem de água livre na amostra

P1 = peso da torta úmida

P2 = peso da torta seca

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os métodos descritos foram aplicados na análise dos mencionados resíduos durante duas safras açucareiras. Revelaram-se eficientes, rápidos e econômicos, obtendo-se resultados perfeitamente compatíveis com o esperado.

Não são apresentadas confrontações dos resultados obtidos com os métodos preconizados e métodos de referência, porquanto os métodos descritos são adaptados de métodos já perfeitamente estudados por outros autores.

Os resultados obtidos nas análises de dois materiais mencionados, foram apresentados em trabalhos anteriores. (GLÓRIA et alii, 1972; GLÓRIA et alii, 1973).

SUMMARY

....

This paper describes the analytical methods employed for the determination of organic carbon, calcium, magnesium, potassium, sulfate phosphorus, acidity, residue and pH, of several wastes of cane sugar factory and alcohol distilleries.

LITERATURA CITADA

- GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & T. MATUO, 1965 — Determinação do cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA. **Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"** 22: 154-171.
- GLÓRIA, N. A. DA & G. C. VITTI, 1968 — A determinação de enxofre em plantas, pelo método quelatométrico do EDTA. **Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"** 25: 189-202.
- GLÓRIA, N. A. DA, A. G. SANTA ANA & H. MONTEIRO, 1972 — Composição de resíduos de usina de açúcar e destilarias de álcool durante a safra canavieira. **Brasil Açucareiro** 39: 542-548.
- GLÓRIA, N. A. DA, A. G. SANTA ANA & E. BIAGI, 1972 — Composição de resíduo de usina de açúcar. Em publicação.
- GOMES, F. P., 1963 — **Curso de Estatística Experimental**, 2a. ed., E. S. A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, S.P. 229 pp.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de Irmãos Biagi S. A. — Açúcar e Alcool, proprietários da Usina da Pedra, onde foram obtidos os materiais para as análises.