

DETERMINAÇÃO DO SILÍCIO EM CALDO DE CANA.

N. A. DA GLÓRIA
A. A. RODELLA (*)

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de S. Paulo — Piracicaba

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo do método colorimétrico, para a determinação de silício total e solúvel no caldo de cana-de-açúcar e no melaço. O método é baseado na formação do "molibdênio azul", posteriormente aos tratamentos dos materiais. Para a determinação dos teores totais foi feita a solubilização dos silicatos pelo tratamento com ácido bórico e fluorídrico, enquanto para os teores solúveis, a clarificação dos materiais foi feita com carvão ativado. Os métodos preconizados foram empregados nas análises de diferentes amostras com resultados satisfatórios.

INTRODUÇÃO

A importância dos constituintes inorgânicos do caldo de cana-de-açúcar e nas posteriores utilizações dos sub-produtos das usinas de açúcar, é conhecido e amplamente comentado por diversos autores (HONIG, 1955; MEADE, 1963).

Dentre os constituintes inorgânicos, tem particular importância o silício, porquanto é um dos elementos que influenciam o processo de clarificação do açúcar (HONIG, 1955). Entretanto, não é apenas no caldo de cana que o silício apresenta importância. O remanescente deste elemento que permanece no melaço, posteriormente utilizado na produção de álcool vai acarretar problemas devido às incrustações que causa nas colunas de destilação.

(*) Bolsista do CNPq junto ao Departamento de Química da ESALQ.

Devido a tais fatos, a determinação do silício total e solúvel no caldo de cana de açúcar e no melaço e mosto para fermentação, é muitas vezes necessária.

Em trabalho anterior (GLÓRIA & RODELLA, 1971) foi possível estabelecer uma técnica rápida e razoavelmente precisa para a determinação do silício em material vegetal. A citada técnica está baseada na dissolução de silicatos pelos tratamentos das amostras, à quente, com um ácido mineral e ácido fluorídrico seguido da adição de solução de ácido bórico (CASE 1944; PAKALNS & FLYN, 1967) e posterior aplicação do método colorimétrico do "molibdênio-azul".

No presente trabalho, foi estudada a aplicação da citada técnica na determinação do silício nos já mencionados materiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Material: foram utilizados caldo de cana de açúcar recém-extraído e filtrado por algodão, a fim de se extrair os fragmentos de cana em suspensão. O melaço foi obtido de coleção existente no Departamento de Tecnologia Rural da E.S.A. "Luiz de Queiroz" e provenientes de cinco diferentes usinas da região de Piracicaba, S. Paulo.

Reativos: dentre os reativos empregados merecem menção especial os seguintes:

Solução padrão de silício contendo 10 microgramas de Si por mililitro.

Foi preparada a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ uma solução contendo aproximadamente 2,5g de sal em 500ml de solução. A seguir determinou-se gravimetricamente o teor de silício da citada solução (BOLTZ, 1958) e por diluição, a partir desta, obteve-se uma outra solução contendo 10 microgramas de silício por mililitro. Todas essas soluções foram conservadas em frascos de plástico, durante o desenvolver, de nossos trabalhos.

Solução de molibdato de amônio a 5%.

Foram pesados 25,000g do sal e dissolvidos em água quente; após esfriar, o volume foi completado a 500ml com água destilada.

Solução saturada de ácido bórico.

Sete (7) gramas de ácido bórico, H_3BO_3 , foram colocadas em suspensão em 100ml de água destilada e o material foi agitado para que se estabelecesse a saturação da solução.

Solução redutora de ácido ascórbico contendo ferro divalente.

Foi preparada pela adição de 0,125g de sulfato ferroso amoniacal heptahidratado a 3,75g de ácido ascórbico cristalizado; a seguir o volume foi completado a 50ml com água destilada.

Carvão ativado p. a Merck

Terra silícea G Merck (Kieselgur G Merck)

MÉTODOS**Obtenção da curva padrão.**

Foram transferidos para copos de plástico de 150ml, 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0ml da solução padrão de silício (10 microgramas de silício por mililitro), sendo que um copo permaneceu sem receber a citada solução para servir de "prova em branco". A seguir foram acrescentados a cada copo, 1,0ml de solução de H_2SO_4 2,5 N, 5ml da solução de molibdato de amônio a 5%, esperou-se transcorrer 20 minutos e acrescentou-se água destilada (aproximadamente 20ml), 5,0ml de solução de ácido oxálico a 5% e, imediatamente após, 3,0ml da solução redutora de ácido ascórbico contendo ferro divalente. Os materiais foram transferidos para balões volumétricos, de 100ml e os volumes completados com água destilada. As leituras foram realizadas a 800 ou 675 milimicrons, obtendo-se 100% de transmitância com a solução isenta de silício (prova em branco), usando-se o espectrofotômetro Beckman modelo B.

Determinação do silício total em caldo de cana de açúcar.

Vinte e cinco mililitros de caldo de cana, previamente filtrados através de algodão, foram transferidos para cápsula de porcelana, e o material foi aquecido em banho, de vapor, para eliminação do excesso de água. O resíduo foi incinerado a 500-500°C, até obtenção de cinzas brancas. A seguir os materiais foram transferidos para copos de plástico de 150ml, usando-se de 10 a 15ml de solução de HCl (1 + 9) nessa operação. Os materiais foram deixados evaporar, em

banho de vapor, até seu volume ser reduzido à metade do volume inicial. A seguir acrescentou-se 1,0ml de solução de HF ($d = 1,13$; 38% HF) e após mais cinco minutos de aquecimento no banho de vapor, juntou-se 20ml de solução saturada de ácido bórico. Adicionou-se mais ou menos 100ml de água destilada aos copos, os materiais foram transferidos para balões volumétricos de 250ml e os volumes completados, com água destilada. Os balões foram agitados para homogeneização e imediatamente transferiu-se os materiais para frascos de plástico.

Procedeu-se de forma similar com uma solução isenta do caldo de cana, para servir de "solução em branco".

Em seguida foram tomadas aliquotas de 5,0ml de cada solução, transferidas para copos de plástico de 150ml e procedeu-se daqui por diante, conforme descrito no preparo da curva padrão. As leituras foram feitas obtendo-se 100% de transmitância com a solução contendo 5,0ml da "solução em branco".

As determinações gravimétricas foram realizadas com e sem fluorização posterior do resíduo, de acordo com as recomendações gerais de SHELL (1962), com exceção de que não foram feitas precipitações duplas.

Determinação do silício total em melaço.

Uma amostra exatamente pesada, de aproximadamente, 0,5000g do melaço foi transferida para cápsula de porcelana e incinerada a 500-550°C até obtenção de cinzas brancas. Daqui por diante, procedeu-se da forma já descrita para a determinação do silício total em caldo de cana. As leituras também foram feitas obtendo se 100% de transmitância com uma solução contendo 5,0ml da "solução em branco".

Estudo da clarificação do caldo e do melaço para a determinação do silício solúvel.

Na determinação do teor de silício solúvel no caldo de cana e no melaço, não se procede à incineração do material, sendo a aliquota a ser usada retirada diretamente do caldo, proveniente da moagem da cana, e no caso do melaço, com a diluição deste, nas proporções usualmente preconizadas para obtenção do mosto. Entretanto, tanto o caldo como o mosto apresentam material coloidal que dá coloração aos líquidos, interferindo no método colorimétrico, conforme foi possível verificar previamente.

Dessa maneira foi necessário estudar-se um agente clarificador dos citados materiais. Inicialmente foi utilizado o "Kieselgur" que, apesar de não interferir no teor de silício dos materiais, conforme verificado em estudos preliminares, não eliminou totalmente a coloração do material analisado.

Posteriormente empregou-se carvão ativado, obtendo-se uma clarificação total do caldo de cana, mas não do mosto. Entretanto, a fim de verificar se a ação adsorvente do carvão não influenciava o teor de silício do material, foi feito o seguinte estudo: foram transferidos para balões volumétricos de 100ml, 10,0; 20,0 a 30,0ml de solução padrão de silício, contendo 10 microgramas de Si por mililitro, e, em seguida os volumes foram completados com água destilada. A seguir, os materiais foram transferidos para copos 250ml, secos, adicionando-se 250 ou 500mg de carvão ativado (conforme consta no quadro 3). Os materiais foram agitados, esperou-se transcorrer cinco minutos, após o que foi efetuada a filtração através de papel de filtro Whatman n. 1. Dos filtrados retirou-se alíquota de 25,0ml e procedeu-se à determinação do silício, da forma já descrita.

Deve ser salientado que as determinações foram feitas, conforme já descrito, isto é, usando-se 5,0ml da "solução em branco" e as leituras realizadas a 800 e 675 milimicrons.

Determinação do silício solúvel no caldo de cana (procedimento usando Kieselgur).

Uma alíquota de 5,0ml do caldo coado, foi transferida para balão volumétrico de 100ml e completou-se o volume com água destilada. O material foi transferido para um copo seco, acrescentou-se aproximadamente 0,5g de "Kieselgur", o material foi agitado e filtrado por papel de filtro Whatman n. 1. Do filtrado foi retirada alíquota de 5,0ml e transferiu-se para copo de plástico de 150ml, acrescentou-se 5,0ml da "solução em branco" (contendo HF e H₃BO₃ conforme já descrito) e daqui por diante procedeu-se conforme já descrito no preparo da curva padrão. As leituras a 800 e 675 milimicrons conforme já mencionado.

Determinação do silício solúvel no caldo de cana (procedimento usando carvão ativado).

Uma alíquota de cinco mililitros do caldo coado, foi transferida para balão volumétrico de 100ml e completou-se o volume com água destilada.

O material foi transferido para copo de 250ml, acrescentou 250mg de carvão ativado e o material foi filtrado. Do filtrado tomou-se alíquota de 10,0ml e procedeu-se conforme já descrito, no procedimento usando-se "Kieselgur".

Determinação do silício solúvel no melão.

Para a determinação do silício solúvel do melão, foi necessário fazer-se a diluição deste material nas proporções usualmente preconizadas para a obtenção do mosto. Dessa forma procedeu-se da seguinte maneira para o preparo do mosto: vinte e cinco gramas do melão (de cinco amostras de diferentes origens), foram transferidas para copos de 250ml secos e acrescentou-se 100ml de água destilada. O material foi agitado muito bem para completa homogeneização. Foram tomadas alíquotas de cinco mililitros de cada um dos mostos assim preparados, transferidas para balões volumétricos de 100ml e o volume completado com água destilada. O material foi transferido para copo seco, acrescentou-se 250mg de carvão ativado, agitou-se, esperou-se transcorrer cinco minutos e os materiais foram filtrados através de papel de filtro Whatman n. 1. Dos filtrados retiraram-se alíquotas de 25,0ml e procedeu-se à determinação conforme já descrito no procedimento para a determinação do silício solúvel em caldo de cana.

Teste de recuperação.

A fim de se procurar confirmar a exatidão das determinações de silício em presença de cálcio, pela técnica preconizada, foi realizado o seguinte experimento: às alíquotas do caldo de cana coado (5,0ml) foi acrescentado solução padrão de silício (20,0ml da solução contendo 10 microgramas de Si/ml), os volumes foram completados a 100ml com água destilada, os materiais transferidos para copos secos, acrescentou-se 250mg de carvão ativado e procedeu-se da maneira já descrita na determinação do silício solúvel no caldo de cana.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Obtenção da curva padrão.

A curva padrão, relacionando absorvância e concentração de silício das soluções, de acordo com GLÓRIA & RODELLA (1971) necessita da adição da "solução em branco" (contendo ácido fluorí-

drico e bórico). O uso de tal solução no preparo da curva padrão foi omitido neste procedimento porquanto, conforme os dados do quadro I evidenciam, obtêm-se resultados idênticos, utilizando-se ou não, a alíquota da "solução em branco" preconizada anteriormente.

Quadro I — Relação entre absorvância e concentração de silício da solução. (médias 5 determinações).

ppm Si	Procedimento usando 5 ml de "solução em branco"		Procedimento descrito (sem sol. em branco)	
	800 milimicrons A	675 milimicrons A	800 milimicrons A	675 milimicrons A
0	0	0	0	0
0,1	0,08	0,03	0,08	0,03
0,2	0,16	0,07	0,15	0,07
0,4	0,30	0,13	0,32	0,14
0,6	0,45	0,19	0,46	0,20
0,8	0,60	0,26	0,60	0,26
1,0	0,76	0,33	0,76	0,34

Conforme os dados do quadro I evidenciam existe uma linearidade na citada relação, quer se efetue leituras a 800 ou 675 milimicrons. Também evidencia-se o fato de que a presença da "solução em branco" pode ou não ser omitida, bastando que para isso, sempre se efetue as leituras contra as "provas em branco" correspondentes. Os resultados obtidos permitiram que se estabelecesse as equações de regressões lineares, das citadas relações.

Determinação do silício total e solúvel do caldo de cana.

As leituras obtidas nas determinações colorimétricas efetuadas, quando relacionadas com as curvas padrão respectivas, através das equações de regressão linear, permitiram que se calculasse a concentração de silício total e solúvel no caldo de cana. Tais resultados são apresentados no quadro II, onde também podem ser apreciados os resultados das determinações gravimétricas efetuadas.

Deve ser ressaltado que o método utilizado para a determinação do silício solúvel, foi aquele que emprega carvão ativo.

Quadro II — Determinação do teor de silício solúvel e total em caldo de cana bruto *

REPE- TIÇÕES	DETERMINAÇÕES COLORIMÉTRICAS				DETERMINAÇÕES GRAVIMÉTRICAS	
	Silício total**		Silício solúvel**		Silício total**	
	800 milim.	675 milim.	800 milim.	675 milim.	com fluorização	sem fluorização
1	55,08	55,08	44,44	42,84	56,85	74,56
2	55,08	61,20	44,44	42,84	47,53	56,85
3	55,08	55,08	44,44	42,84	47,53	58,71
4	55,08	55,08	44,44	42,84	—	57,78
5	55,08	61,20	50,54	55,08	—	69,90

* Todas as determinações foram efetuadas usando-se a mesma amostra de caldo, porém em tratamentos separados para o caso do silício solúvel.

** Expressa em microgramas de silício por mililitro de caldo bruto.

Os dados do quadro II, permitem avaliar a precisão da técnica proposta. Entretanto, torna-se difícil comparar os resultados obtidos pela técnica preconizada com aqueles fornecidos pelo método gravimétrico, porquanto devido à heterogeneidade do material, as alíquotas a serem tomadas para a determinação gravimétrica, apresentam grandes variações entre si, como aliás, os dados do quadro II evidenciam.

Influência do carvão ativado sobre a concentração de silício, das soluções.

Os resultados obtidos no estudo efetuado, conforme já descrito, são apresentados no quadro III.

Quadro III — Influência do carvão ativo na concentração de silício das soluções

Tratamento	microgramas de Si colocados	mg de carvão ativado	microgramas de Si determinados	
			800 milim.	675 milim.
1	100	250	104,84	97,92
2	200	250	205,92	208,08
3	300	250	301,68	318,24
4	100	500	101,08	97,92
5	200	500	205,92	208,08
6	300	500	301,68	318,24

Os dados do quadro III evidenciam que o tratamento das soluções com carvão ativado, não provocou alteração sensível na concentração de silício das soluções.

Determinação do silício solúvel utilizando-se Kieselgur.

Conforme já mencionado, duas técnicas para clarificação do caldo, visando a determinação do silício solúvel, foram estudadas. Dessa maneira efetuou-se a determinação do silício solúvel empregando-se "kieselgur" e carvão, ativado. Os resultados obtidos na análise de um mesmo caldo, pelas duas técnicas, em cinco repetições de tratamentos, são apresentados no quadro IV.

Os dados do quadro IV, têm particular importância porquanto mostram que a coloração (amarela) do caldo que permanece no caso do tratamento com "kieselgur" tem interferência muito maior do que quando as leituras são realizadas a 675 milimicrons. Entretanto, os resultados quando se empregou carvão ativado são comparáveis quer se façam as leituras a 675 ou 800 milimicrons.

Quadro IV — Determinação do silício solúvel em caldo de cana (médias 5 determinações).

Leituras	Tratamento c/ "Kieselgur" microgramas Si/ml	C. V.	Tratamento c/ carvão microgramas Si/ml	C. V.
800 milim.	47,61 ± 0,731	3,44	45,66 ± 1,218	5,97
675 milim	55,08 ± 1,367	5,55	45,28 ± 2,495	5,39

Determinação do silício total e solúvel do melão.

Tendo em vista os resultados dos experimentos anteriores, a determinação do silício solúvel do melão foi realizada, fazendo-se apenas o tratamento com carvão ativado e com leituras apenas a 800 milimicrons, porquanto, mesmo o citado material, não conseguiu eliminar totalmente a coloração do mosto e os resultados do experimento anterior demonstraram que a coloração que permanece, praticamente, não tem influência quando a leitura é realizada a 800 milimicrons.

Os resultados obtidos nessas determinações são apresentados no quadro V.

Os resultados do quadro V, referem-se à média e erro padrão da média de 5 determinações de cada uma das amostras analisadas. No caso do silício solúvel, para cada determinação foi preparada um mosto a partir de 25g da amostra do melão. Os dados do quadro V revelam uma boa precisão tanto para a determinação do teor total como do solúvel.

Teste de recuperação.

Os estudo da recuperação oferecida pela técnica de determinação do teor solúvel de silício, foi realizado empregando-se caldo de cana e carvão ativo conforme já descrito. Os resultados obtidos em contram-se no quadro VI.

Quadro V — Determinação do silício total e solúvel, no melão

Amostra	Silício total		Silício solúvel	
	675 milim. % Si	800 milim. %Si	675 milim. Si*	800 milim. Si*
U. Costa Pinto	0,138±0,004	0,136±0,005	11,86±0,412	9,56±0,377
U. S. Francisco	0,110±0,009	0,116±0,008	28,44±0,572	19,48±0,724
U. Piracicaba	0,116±0,024	0,112±0,019	38,70±0,499	33,40±0,244
U. Modelo	0,126±0,005	0,126±0,050	9,08±0,171	7,04±0,039
U. Sta. Bárbara	0,094±0,004	0,092±0,005	18 87±0,855	15,02±0,666

*Microgramas de silício por mililitro de mosto.

Quadro VI — Recuperação do silício obtido através do emprêgo da técnica de determinação do silício solúvel.

Repetições	ppm de Si		ppm de Si determinados	
	colocados	800 milimicrons	675 milimicrons	
1	0,2000	0,43	0,43	
2	0,2000	0,44	0,43	
3	0,2000	0,41	0,40	
4	0,2000	0,44	0,46	
5	0,2000	0,41	0,43	
média		=	0,426	0,430

Comprimento de onda	ppm de Si determinados	ppm de Si existentes	ppm de Si colocados	% de recuperação
800 milim.	0,43	0,23	0,20	100%
675 milim.	0,43	0,23	0,20	100%

Nesse quadro encontram-se os resultados de cinco determinações. Do resultado médio obtido foi subtraído o teor médio de silício solúvel do caldo (obtido através da média das determinações do quadro II).

Conforme se observa pelos dados do quadro VI, a recuperação obtida foi amplamente satisfatória, demonstrando que a técnica adotada além de precisa, oferece uma satisfatória exatidão.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

a) A determinação do silício total em caldo de cana e melação pode ser realizada de forma rápida e precisa através do emprêgo da técnica preconizada.

b) A técnica preconizada permite a determinação do silício solúvel do caldo de cana, desde que se faça a clarificação prévia do material por tratamento com carvão ativado.

c) O tratamento do caldo com carvão ativado não influencia o teor de silício deste material, e permite que se empregue o método colorimétrico com leituras a 800 ou 675 milimicrons com adequada precisão e exatidão.

d) O tratamento do caldo com "kieselgur" não elimina completamente a coloração dêste. Entretanto, pode-se empregar tal tratamento, desde que as leituras sejam efetuadas apenas a 800 milimicrons.

e) A determinação do teor solúvel de silício no mosto, só pode ser realizado se fôr feito um tratamento dêste com carvão ativo, e as leituras sendo realizadas apenas a 800 milimicrons. Nessas condições a técnica preconizada é rápida, precisa e razoavelmente exata.

SUMMARY

This paper reports a study about a new technique for silicon determination in sugar cane juice and molasses. The proposed method may be employed for the determination of total and soluble silicon in these materials. In the proposed method for determination of total silicon is preconized the use of hydrofluoric and boric acids for solubilization of silicates, followed by the colorimetric determination based in "molybdenum blue" formation. In the determination of soluble silicon it was necessary a previous treatment with active charcoal in order to clarify the materials for colorimetric analysis.

There were made several analysis of different samples of sugar cane juice and molasse, and a study about the recovery obtained by use of the proposed techniques. The results permit to conclude that the techniques are fast, economic and afford a good precision and accuracy.

BIBLIOGRAFIA

- BOLTZ, D. F., 1958 — **Colorimetric determination of nonmetals**, Interscience Publishers, Inc., New York, 372 pp.
- CASE, O. P., 1944 — Direct photometric determination of silicon in copper base alloys. **Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.** 16: 309-311.
- GLÓRIA, N. A. DA & A. A. RODELLA, 1971 — Determinação colorimétrica do silício em vegetais. **Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"**, volume 28 (em publicação).
- HONIG, P., 1953 — **Principles of sugar technology**, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 767 pp.
- MEADE, G. P., 1963 — **Cane Sugar Handbook**, 9th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 845 pp.
- PAKALNS, P. & W. W. FLYN, 1967 — Spectrophotometric determination of traces of silicon by an extraction method. **Anal. Chim. Acta** 38: 403-414.
- SHELL, H. R., 1962 — **Silicon**. Em Kolthoff, I. M. & P. J. Elving, 1962 — **Treatise on Analytical Chemistry**, Part II, vol. 2, Interscience Publishers, New York, 471 pp.



Professor OCTAVIO DOMINGUES