

ESTUDOS SÔBRE A NEUTRALIZAÇÃO DO CALDO DE CANA NAS
USINAS DE AÇÚCAR. I - DETERMINAÇÃO DO CaO e MgO
TOTAIS E CaO DISPONÍVEL DA CAL¹

N.A. da Glória²
A.A. Delgado³

RESUMO

Neste trabalho, que faz parte de uma série de pesquisas relacionadas com a neutralização do caldo de cana nas usinas de açúcar, é descrita a técnica de determinação quelatométrica do CaO e MgO totais e CaO disponível da cal. Os resultados fornecidos pela técnica preconizada foram comparados com aqueles obtidos através do emprego de métodos usuais. São também apresentados os primeiros estudos efetuados a respeito da capacidade neutralizadora da cal, em função do seu teor em óxido de cálcio total e disponível, quando empregada na forma sólida, na neutralização do caldo de cana.

INTRODUÇÃO

Nas usinas de açúcar a utilização da cal de boa qualidade, no processo de clarificação do caldo de cana, é fator responsável não só pela adequada clarificação, como também pela economia do processo citado.

A qualidade da cal está diretamente relacionada à sua pureza e capacidade neutralizadora. Entretanto, o processo de utilização da cal, na forma de suspensão (leite de cal), faz com que se dedique maior atenção à sua capacidade neutralizadora, representada pelo seu teor em óxido de cálcio disponível, do que sua pureza, representada pelo seu teor em óxido de cálcio total (HONING, 1953). Entretanto, é conhecido o fato de que o carbonato de cálcio é solúvel em soluções fracamente ácidas, com o ânion carbonato agindo como aceitador de protons, isto é, como

¹ Entregue para publicação em 23/3/70.

² Departamento de Química da ESALQ.

³ Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ.

agente neutralizador (MOELLER, 1958). Tendo em vista êstes fatos, foi realizado um estudo relacionando os teores de óxido de cálcio total e disponível, com a capacidade neutralizadora da cal.

Nas pesquisas realizadas, foram incluídas também aquelas relativas aos estudos sôbre os métodos de determinação de óxido de cálcio disponível, uma vez que a determinação de óxido de cálcio total, através da análise quelatométrica ou permanganométrica, já está bastante difundida e estudada.

Os métodos de determinação de óxido de cálcio disponível se baseiam em sua maior parte, na maior solubilidade da cal em solução de sacarose (STOHMANN & BRUNO, 1930), conforme métodos apresentados por diversos autores (PUERTAS, 1952; HONING, 1953; SCOTT, 1955; MEADE, 1967) ou ainda, na reação do hidróxido de cálcio com solução de iodo, conforme descreve SCOTT (1955).

Visando simplificar a técnica de análise de óxido de cálcio disponível e torná-la tanto quanto possível similar à determinação do óxido de cálcio total, procurou-se estabelecer um método de determinação do óxido de cálcio disponível, baseado na titulação quelatométrica. Uma vez estabelecida a técnica adequada, foi realizado um confronto entre os resultados fornecidos pelo método preconizado e por método usual.

São também apresentados os primeiros resultados a respeito da ação neutralizadora da cal, em função de seu teor em óxido de cálcio total e disponível, quando adicionada na forma sólida ao caldo de cana.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material utilizado foi constituído de cinco amostras de cal, de diferentes origens, coletadas em usinas da região de Piracicaba. A análise simplificada dos materiais empregados, forneceu os resultados apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Características das amostras de cal utilizada para a determinação do CaO e MgO totais e CaO disponível, e estudo da neutralização

Amostra Nº	CaO total %	Perda ao rubro* %	Resíduo Insolúvel* %	MgO total %
1	70,76	27,26	0,40	tr.
2	89,81	8,77	1,42	tr.
3	92,51	6,94	0,44	tr.
4	75,60	23,92	0,22	tr.
5	94,08	4,61	2,30	tr.

* - Perda ao rubro a 800-900°C.

** - Resíduo insolúvel em HCl.

As amostras, após terem sido coletadas, foram conservadas em sacos de plástico, ao abrigo da umidade e contato com o ar atmosférico. No laboratório, foram moídas em gral de porcelana, até que apresentassem grau de finura menor que 0,149 mm (correspondente à peneira nº 100 da ASTM). Em seguida, foram conservadas em recipientes hermeticamente fechados.

O caldo de cana usado nas operações de neutralização foi obtido na Destilaria "Prof. Juvenal Mendez de Godoy" da E.S. A. "Luiz de Queiroz". Prêviamente às operações de neutralização, o caldo depois de coado tinha o seu teor de sólidos solúveis ajustado, por diluição, com água destilada a, aproximadamente, 15º Brix.

Reativos

Dentre os reativos utilizados merecem menção especial os seguintes:

Solução 0,01 M de etileno diamino tetracético dissódico (EDTA). O sal dissódico dihidratado do ácido etileno diamino tetracético foi sêco a 70-80°C, durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram transferidos 3,7225 g do sal sêco para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5% (ERIO T a 0,5%). Foram pesados 125 mg do sal (1-1-hidroxi-2-naftilazo-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sódio) e dissolvidos em 12,5 ml de trieta-

nolamina ($d = 1,13$) e 12,5 ml de álcool metílico.

Solução de Eriocromo Azul Negro R a 0,5% (CALCON a 0,5%). Foram pesados 125 mg do sal (1-2-hidroxil-1-naftilazo-2-naftol-4-sulfonato de sódio) e dissolvidos em 12,5 ml de trietanolamina ($d = 1,13$) e 12,5 ml de álcool metílico.

Solução tampão pH 10,0. Foram adicionados 70,0 g de NH_4Cl p.a. a 580 ml de NH_4OH ($d = 0,91$) e o volume foi completado a 1000 ml com água destilada.

Solução de H_2SO_4 padronizada. Foi preparada a partir de solução de H_2SO_4 concentrado p.a., uma solução de H_2SO_4 aproximadamente 0,1 N. Em seguida, a solução foi padronizada, utilizando-se Na_2CO_3 como padrão primário.

Solução de NaOH padronizada. Uma solução de NaOH aproximadamente 0,1 N foi preparada a partir de solução de NaOH aproximadamente 10 N. Em seguida, procedeu-se à padronização de solução utilizando-se ftalato ácido de potássio como padrão primário.

Solução de H_2SO_3 . Foi utilizada solução de ácido sulfúrico p.a. ($d = 1,03$), contendo 5 a 6% de SO_2 .

Água destilada isenta de CO_2 . Dois litros de água destilada foram deixados em ebulição por 30 minutos e, em seguida, transferidos para frasco fechado, evitando-se que o CO_2 do ar atmosférico entrasse em contato com a água, através do emprego de um tubo contendo ascarite (asbestos impregnados de NaOH).

Métodos

Determinação do CaO e MgO totais.

Preparo do extrato. A preparação do extrato foi realizada em copos de 100 ml, dissolvendo-se 0,500 g da cal, com o grau de finura já mencionado, em 20 ml de solução de HCl (1+1). Após cessar o desprendimento de gases, o material foi aquecido à ebulição por 5 minutos, sendo, em seguida, transferido para balão volumétrico de 500 ml e o volume foi completado com água destilada.

Marcha analítica para a determinação do CaO total. Uma alíquota de 5,0 ml do extrato foi transferido para Erlenmeyer de 250 ml. Foram acrescentados aproximadamente 100 ml de água destilada e mais os seguintes reativos, pela ordem e se-

guidos de ligeira agitação: 3 ml de solução de NaOH a 20%, 2 ml de solução de KCN a 5% e 3 a 5 gotas de CALCON a 0,5%. A seguir, a titulação foi realizada com solução de EDTA 0,01 M, até obtenção da cor azul puro estável.

O volume da solução de EDTA consumido na titulação, multiplicado pelo fator 11,2, forneceu a porcentagem de CaO total na amostra analisada.

Marcha analítica para a determinação do MgO total.

Outra alíquota de 5,0 ml do extrato foi transferido para frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Acrescentou-se aproximadamente 100 ml de água destilada e mais os seguintes reativos, pela ordem e seguidos de ligeira agitação: 5,0 ml de solução "tampão" pH 10,0, 2 ml de solução de KCN a 5% e 3 a 5 gotas de ERIO T a 0,5%. A seguir, a titulação foi realizada com solução de EDTA 0,01 M, até obtenção da cor azul puro estável.

O volume gasto nessa titulação menos o volume gasto na titulação anterior (titulação do cálcio), quando multiplicado pelo fator 8,0, forneceu a porcentagem de MgO total no material analisado.

Determinação do CaO disponível.

Preparo do extrato. Quinhentos miligramas (0,500 g) de cada amostra de cal, com o grau de finura já mencionado, foram transferidos para balão volumétrico de 250 ml e acrescentou-se aproximadamente 200 ml de água destilada isenta de CO₂, 15 gramas de sacarose e o volume foi completado com água destilada isenta de CO₂. O frasco foi agitado energeticamente e durante uma hora foram realizadas agitações intermitentes do balão. Para realizar-se as determinações, parte do extrato era previamente filtrada por papel de filtro Whatman nº 1.

Marcha analítica para a determinação do CaO disponível mediante a titulação com solução de H₂SO₄. Vinte e cinco (25,0) mililitros do extrato foram transferidos para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, acrescentou-se aproximadamente 50 ml de água destilada e solução de vermelho de metila a 0,1%. Procedeu-se à titulação com a solução de H₂SO₄ aproximadamente 0,1 N, previamente padronizada conforme já descrito. O volume da solução de H₂SO₄ consumido nessa titulação, multiplicado pela normalidade da solução do ácido e por 56,0, forneceu a porcentagem de CaO disponível da cal analisada.

Marcha analítica para a determinação do CaO disponível por quelatometria. Tomou-se alíquota de 5,0 ml do extrato

filtrado, que foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Acrescentou-se aproximadamente 100 ml de água destilada e daqui por diante procedeu-se conforme já descrito na titulação de determinação do CaO total. O volume de solução de EDTA 0,01 M, consumido nessa titulação, quando multiplicado pelo fator 5,6, forneceu a porcentagem de CaO disponível do material analisado.

Estudo do efeito neutralizador da cal sobre o caldo de cana sulfitado. O caldo de cana de açúcar recém moído, teve o seu pH determinado, utilizando-se um medidor de pH Metrohm modelo E-396B, e em seguida tomou-se uma alíquota desse material e procedeu-se à titulação com solução padronizada de H_2SO_4 , até pH 3,8 (utilizando-se o já citado medidor de pH). Com base nos resultados dessas titulações, foi feito o cálculo da quantidade de ácido sulfuroso a ser adicionado ao volume total do caldo (61).

Uma vez estabelecida a quantidade da solução de ácido sulfuroso a ser adicionada, realizou-se a adição, lentamente e sob constante agitação. Transcorridos 15 minutos dessa operação, foi feita nova determinação do pH do caldo sulfitado e uma vez que o caldo apresentava um pH considerado adequado (pH = 3,9), tomou-se uma alíquota desse material e procedeu-se à titulação potenciométrica, com solução de NaOH aproximadamente 0,1 N e recém-padronizada, até pH = 7,0. Com base na concentração e no volume consumido da solução de NaOH e tendo em vista o teor de CaO total das diferentes amostras de cal, calculou-se a quantidade de cal a ser adicionada a 1 litro de caldo sulfitado, a fim de se elevar o pH para um valor igual a 7,0.

As quantidades de cada amostra de cal que foram adicionadas por litro de caldo sulfitado, são apresentadas no Quadro 2. Neste quadro são apresentadas também as quantidades de cal que deveriam ser adicionadas, caso se considerasse o teor de CaO disponível dos citados materiais.

QUADRO 2 - Quantidade de cal a ser adicionada ao caldo de cana sulfitado a fim de se obter pH 2 7,0

Cal Amostra Nº	Quantidade de cal a colocar calculada por: CaO total* mg	CaO disponível mg
1	822,11	1059,60
2	647,70	654,40
3	682,21	685,30
4	769,50	1349,70
5	618,30	654,40

* - Quantidade efetivamente colocada nos experimentos realizados.

Em seguida, foram tomadas cinco alíquotas de 1000 ml do caldo sulfitado, transferidos para copos de 1000 ml, e acrescentou-se a cada um deles uma das amostras de cal, na quantidade descrita no Quadro 2 (2ª coluna). Essa adição foi realizada lentamente e sob constante agitação.

Os materiais assim tratados foram agitados intermitentemente nos primeiros 15 minutos após a adição da cal, e em seguida determinados os pH. Os materiais foram deixados em repouso por duas horas e trinta minutos e findo o mencionado período, foram tomadas alíquotas de cada um dos caldos, determinados os pH e realizadas as titulações com solução de NaOH, até pH = 7,0. Em seguida, o restante dos materiais foram aquecidos à ebulição e depois de esfriarem foram novamente determinados os pH.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na primeira fase destes estudos, referem-se à determinação de CaO total e disponível por quelatometria e CaO disponível por titulação com solução padronizada de ácido. Estes resultados são apresentados no Quadro 3.

Observa-se pelos dados do Quadro 3 (média, desvio padrão da média e coeficiente de variação que os métodos propostos apresentaram uma precisão satisfatória, e os resultados obtidos na determinação do CaO disponível pelo método quelatométrico.

QUADRO 3 - Determinação do CaO total e disponível da cal (médias de 5 determinações)

Amostra Nº	CaO total %	C.V.	CaO disponível quelatometria %	C.V.	CaO disponível por titulação H ₂ SO ₄ %	C.V.
1	70,760±0,950	3,00	54,880±0,321	1,01	54,298±0,137	0,57
2	89,808±0,433	1,07	88,853±0,287	0,36	87,048±0,116	0,30
3	92,512±0,275	0,66	92,107±0,395	0,55	91,252±0,116	0,29
4	75,600±0,000	0,00	43,120±0,000	0,00	42,150±0,242	1,28
5	94,080±0,356	0,84	88,853±0,372	0,73	87,708±0,215	0,55

trico, apresentam razoável concordância com aqueles fornecidos pelo método de titulação com solução de ácido.

Apesar de não serem apresentados resultados relativos à determinação do MgO total, o método proposto é perfeitamente adequado, conforme ficou comprovado nas análises de rocha carbonatada já efetuadas e apresentadas em outro trabalho (GLÓRIA e outros, 1967).

Deve ser ressaltado que tentou-se a aplicação do método iodimétrico apresentado por SCOTT (1955). Entretanto, não foram obtidos resultados satisfatórios, devido à imprecisão do ponto final da titulação, o que também já tinha sido salientado por outros autores (STANLEY, 1937).

No Quadro 4 são apresentados os pH dos caldos tratados com as diferentes amostras de cal, após os períodos já mencionados. Na última coluna do Quadro 4 são apresentados os resultados da titulação com solução de NaOH, duas e meia horas após o tratamento com a cal. Tais resultados devem ser interpretados como o número de equivalentes-miligramas de OH^- necessários, por litro de caldo, a fim de que seja atingido o pH 7,0.

Os resultados do Quadro 4, evidenciam que as amostras de cal contendo pouco CaO disponível não apresentaram adequado poder neutralizante, apesar de terem sido adicionadas em quantidades suficientes para neutralizar os íons H^+ do caldo.

QUADRO 4 - pH dos caldos sulfitados e tratados com as diferentes amostras de cal

Amostra de cal Nº	Tempo transcorrido após a adição da cal:			e.mg $\text{OH}^-/1^*$
	15 min.	2 1/2 h.	após ebulição	
	pH	pH	pH	
1	6,4	6,4	6,2	4,01
2	6,6	6,6	6,4	2,65
3	6,5	6,7	6,5	1,57
4	5,6	5,7	5,7	7,94
5	6,6	6,7	6,5	1,96

* Refere-se ao resultado da titulação com solução de NaOH após transcorridas duas e meia horas da adição da cal.

Observa-se também que nenhum dos tratamentos atingiu pH 7,0, provavelmente devido à presença de carbonato em todas as amostras de cal. A presença de carbonato, mesmo funcionando como aceitador de prótons, não permite às soluções finais pH igual ou superior a 7,0, conforme é possível calcular-se, de acordo com FREISER & FERNANDO (1963) e BUTLER (1964).

Outro fato que deve ser ressaltado é que o aquecimento dos caldos tratados causou um pequeno decréscimo no pH. Tal fato já foi constatado por outros autores e atribuído em parte à decomposição de certos tipos de não açúcares e em parte como resultado de transformações envolvendo os produtos da reação que se processa entre a cal e o fosfato (MEADE, 1967). Entretanto, não se exclui a hipótese de que tal decréscimo tenha sido causado pela evaporação de parte da fase líquida da suspensão.

Os resultados aqui apresentados deverão servir de subsídio para a programação de novos estudos a respeito do mesmo assunto.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na primeira fase dos estudos sobre a neutralização do caldo de cana nas usinas de açúcar, referem-se aos métodos de determinação do CaO e MgO totais e CaO disponível da cal por quelatometria e à neutralização do caldo através da adição da cal na forma sólida e permitiram que se concluísse o seguinte:

a) Os métodos quelatométricos preconizados para a determinação do CaO e MgO totais e CaO disponível, além de serem similares e utilizarem os mesmos reativos, são rápidos e simples, apresentando razoável precisão. O método de determinação do CaO disponível por quelatometria ofereceu resultados comparáveis com aqueles obtidos através de método baseado na titulação com solução padronizada de H_2SO_4 .

b) Na determinação do CaO disponível, tanto o método quelatométrico proposto, como o método baseado na titulação com solução de ácido são satisfatórios. Entretanto, o método iodimétrico não apresentou resultados satisfatórios.

c) A neutralização do caldo de cana sulfitado, com amostras de cal contendo diferentes porcentagens de CaO disponível, mostrou que aquelas contendo baixo teor desse material

não apresentaram adequado poder neutralizante, evidenciando que o teor de CaO disponível é a principal característica a ser verificada, quando se pretende utilizar a cal para a finalidade em aprêço.

d) Mesmo as amostras de cal contendo maior porcentagem de CaO disponível, não apresentaram capacidade de elevar o pH do caldo sulfitado a valor igual a 7,0, embora adicionadas em quantidade teoricamente suficiente para isso. Isto se deve, muito provavelmente à elevada quantidade de carbonato, que as amostras utilizadas apresentaram.

SUMMARY

This paper is the first of several papers about the studies of neutralization of sugar cane juice, after treatment with SO₂ in the cane sugar fabrication. The present work reports a study about the chelatometric method for the determination of total calcium oxide and magnesium oxide of lime and the available lime.

The proposed method (by EDTA titration) for determining available lime was compared with the method based on sulfuric acid titration, with good agreement. The results showed that the chelatometric method is rapid and affords good precision.

For the study about the neutralization of sugar cane juice, after treatment with SO₂, were employed samples of lime containing several per cent of available lime. The quantities of lime to be added, to one liter of treated juice, was calculated based in the total calcium oxide of the lime. The solid samples of lime were added to the juice slowly and the material shaken intermittently during the period of fifteen minutes after the addition of lime. The pH was determined both 15 minutes and 2 1/2 hours after the addition of lime. Then it was brought to ebullition, cooled at room temperature and the pH was again determined.

The results permit to conclude that the samples containing small amounts of available lime showed the poorest neutralization. Even with samples containing high percentage of available lime it was not possible to obtain a juice with pH 7,0 after the treatment, probably due to the presence of carbonates in the samples of lime. This study showed that the principal characteristic of lime to be employed in the juice neutralization is the available lime.

LITERATURA CITADA

- BUTLER, J.N., 1964 - Solubility and pH calculations. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts. 104 pp.
- FREISER, H. & O. FERNANDO, 1963 - Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York. 334 pp.
- GLÓRIA, N.A., R.A. CATANI & T. MATUO, 1967 - A determinação de cálcio e magnésio em rochas carbonatadas pelo método do EDTA. Revista da Agricultura, 42: 65-74.
- HONING, P., 1953 - Principles of Sugar Technology. Vol. 1. Elsevier Publishing Co., Amsterdam. 767 pp.
- MEAD, G.P., 1967 - Manual del Azúcar de Caña. Traduzido por Mário G. Menocal. Montaner y Simon, Barcelona. 940 pp.
- MOELLER, T., 1958 - Qualitative Analysis. 1st ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 550 pp.
- PUERTAS, R.P., 1952 - Manual para el laboratorio azucarero. Editorial Tecnico Azucarero, Havana. 371 pp.
- SCOTT, W.W., 1955 - Standards Methods of Chemical Analysis. 5th ed. Vol. I, D. Van Nostrand Company, Inc., New York. 1234 pp.
- STANLEY, G.S., 1937 - The iodimetric determination of alkali. Analyst, 62: 590-596.
- STOHMANN, F. & K. BRUNO (ed.), 1930 - Gran Enciclopedia de Química Industrial. Tomo V. Francisco Seix-Editor, Barcelona. 872 pp.