

“MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE DIVERSOS ELEMENTOS EM TORTAS DE FILTRO ROTATIVO” *

N. A. DA GLÓRIA **

A. O. JACINTHO **

D. PELLEGRINO **

J. M. M. GROSSI ***

R. F. SANTOS ****

RESUMO

Neste trabalho são descritos os métodos analíticos empregados para a determinação de micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn e Mo), cobalto, fósforo orgânico e inorgânico, sílica, matéria orgânica e carbono orgânico em torta de filtro rotativo. São apresentadas as marchas analíticas preconizadas e os resultados obtidos nas determinações efetuadas em vinte e duas amostras do material.

INTRODUÇÃO

O emprego de resíduos agro-industriais na fertilização do solo, na grande maioria dos casos é feito de forma empírica, sem a devida avaliação dos teores de elementos nutrientes que esses materiais podem apresentar.

No Departamento de Química da E.S.A. «Luiz de Queiroz» têm sido realizadas várias pesquisas sobre a composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilarias de álcool (GLÓRIA et alii, 1972; GLÓRIA et alii, 1973; GLÓRIA et alii, 1974). Para a realização de tais estudos, é necessário a adaptação dos métodos analíticos a serem empregados nas diferentes determinações.

* Recebido para publicação em 22/08/1974.

** Trabalho realizado com a colaboração financeira da FAPESP.

*** Departamento de Química da ESALQ.

**** Bolsista do CNPq, Departamento de Química-ESALQ.

As técnicas analíticas já adaptadas para a análise dos resíduos de usina de açúcar e destilarias, são de real utilidade para todos aqueles que desejarem efetuar estudos similares aos que temos realizado. Dessa forma os procedimentos empregados em nossos experimentos têm sido relatados em vários trabalhos (GLÓRIA & RODELLA, 1972; GLÓRIA & SANTA ANA, 1973). Nesta oportunidade descrevemos mais alguns métodos analíticos usados na determinação de micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn e Mo), cobalto, fósforo orgânico e total, sílica e matéria orgânica em tortas de filtro rotativo. Os métodos utilizados são aqueles já estabelecidos para a análise de outros materiais, agora adaptados à análise do material mencionado.

São descritas também, as formas de preparo de extratos que mostraram-se mais adequadas às determinações visadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Análise de sílica e fósforo orgânico e total

Reativos

Solução de HCl (1 + 1) — Preparada por diluição direta da solução concentrada de HCl.

Solução de HCl (1 + 9) — Preparada por diluição direta da solução concentrada de HCl.

Solução de HCl (1 + 19) — Preparada por diluição da solução concentrada de HCl.

Solução de H₂SO₄ 0,5N — Foi preparada uma solução de H₂SO₄ aproximadamente 2N, a seguir padronizada e por diluição desta, preparada a solução exatamente 0,5N.

Solução de NH₃ (1 + 1) — Preparada por diluição da solução concentrada.

Solução alcoólica de fenolftaleína (a 0,1%.

Solução 0,001 N em KH₂PO₄ — Preparada pela diluição de uma solução estoque 0,100 N em PO₄³⁻ (2,2682 g de KH₂PO₄ p.a., seco a 110°C durante 2 horas, dissolvidos em água e o volume completado a 500 ml).

Solução sulfo-bismuto-molibdica — a) Diluir 75 ml de H₂SO₄ em mais ou menos 200 ml de água destilada e deixar esfriar. Adicionar 1 g de sub-carbonato de bismuto, agitando a solução (filtrar se necessário) b) Aquecer 200 ml de água a 80-90°C e dissolver, aos poucos, 10 g de molibdato de amônio. Esperar esfriar c) Reunir as duas soluções em balão volumétrico de 500 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de ácido ascórbico a 3% — Preparada pela dissolução direta de 3 g do ácido em 100 ml de água destilada.

Métodos

O método empregado para determinação da sílica foi o gravimétrico, baseado na pesagem do resíduo final de SiO_2 , adaptando-se o procedimento descrito por KOLTHOFF & SANDELL (1967). Para a determinação do fósforo orgânico e total, foi realizado um estudo prévio da técnica preconizada por CATANI & BATAGLIA (1968), optando-se, visto os satisfatórios resultados obtidos pela marcha analítica descrita adiante.

Estabelecimento da curva padrão para a determinação do fósforo.

Transferir 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; e 3,00 ml da solução 0,001 N em KH_2PO_4 para balões volumétricos de 50 ml, reservando-se um deles para a «prova em branco», isenta de fósforo. Acrescentar água destilada até obter-se um volume de mais ou menos 25 ml em cada balão. Neutralizar usando solução aquosa de $\text{NH}_3(1+1)$ e fenolftaleína como indicador (1 gota). A seguir acrescentar 10 ml do reativo sulfo-bismuto-molibdico e 1 ml de solução de ácido ascórbico a 3%. Agitar após a adição de cada reativo. Completar o volume com água destilada, e após 15 minutos proceder a leitura em colorímetro a 640-650 nanômetros, contra a «prova em branco». Com as leituras obtidas, calcular a equação de regressão linear (GOMES, 1963).

Preparo do extrato e procedimento para a determinação do fósforo total e sílica.

a) Pesar 0,500 g da torta seca e moída (peneira de 0,354 mm de diâmetro de malha), transferir para cápsula de porcelana e incinerar a 500-600°C durante 1 hora.

b) Retirar da mufla, deixar esfriar e acrescentar 10 ml de solução de $\text{HCl}(1+1)$. Colocar em banho de vapor até secar, e em seguida acrescentar 10 ml de HCl concentrado e deixar secar novamente.

c) Acrescentar 20 ml de solução de $\text{HCl}(1+9)$ e filtrar pôr papel de filtro Whatman n.º 1, para balão volumétrico de 200 ml, lavando cápsula e papel de filtro com solução de $\text{HCl}(1+19)$.

d) Transferir o papel de filtro contendo o resíduo para cadinho de porcelana, previamente tarado, e incinerar a 800-900°C durante 1 hora. Retirar da mufla, deixar esfriar em dessecador, e pesar. O peso do resíduo (em miligramas), multiplicado por 0,2, fornece a porcentagem de sílica (SiO_2) na torta analisada.

e) Completar o volume da solução do balão volumétrico com água destilada, homogeneizar, retirar alíquota de 5,0 ml, e proceder conforme

o descrito no preparo da curva padrão para determinação do fósforo. Substituir o valor da leitura obtida na equação de regressão linear e calcular a concentração de fósforo total na torta analisada.

Preparo do extrato e procedimento para determinação do fósforo orgânico.

a) Pesar 0,500 g da torta seca e moída (peneira de 0,354 mm de diâmetro de malhas), transferir para Erlenmeyer de 125 ml, acrescentar 50 ml de solução de H_2SO_4 0,5 N e agitar por 3 horas. Filtrar para balão volumétrico de 200 ml, conservando o material sólido no Erlenmeyer. Repetir a operação com outros 50 ml de solução de H_2SO_4 0,5 N (agitando por 1 hora), filtrar para o mesmo balão volumétrico de 200 ml, lavando o Erlenmeyer e o resíduo do papel de filtro com água destilada. Completar o volume com água destilada.

b) Retirar alíquota de 5,0 ml do extrato e determinar o fósforo, procedendo conforme já descrito na determinação do fósforo total. As leituras obtidas, fornecerão o teor de fósforo solúvel em H_2SO_4 0,5N. Este valor, subtraído do valor do fósforo total, nos fornece a quantidade de fósforo orgânico no material analisado.

Análise da matéria orgânica e carbono orgânico.

Reativos

Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) aproximadamente 2N — Pesar 98 g de $K_2Cr_2O_7$ para copo de 1 litro, adicionar 950 ml de água destilada e agitar com bastão de vidro até dissolução completa do sal. Transferir para balão de 1.000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,100N. — Pesar 2,416 de $K_2Cr_2O_7$, seco a 150-200°C por duas horas, transferir para balão volumétrico de 500 ml, completar o volume com água destilada e agitar até dissolução do sal.

Solução de ácido difenilamina sulfônico — Tratar 0,32 g de difenilamina sulfonato de bário, em 100 ml de água destilada, com 1 ml de H_2SO_4 . Deixar decantar e transferir a solução sobrenadante para frasco conta-gotas.

Solução de sulfato ferroso aproximadamente 0,1N (recém-padronizada). Pesar 9,8 g de $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, transferir para balão volumétrico de 250 ml, acrescentar aproximadamente 200 ml de água destilada e 5 ml de H_2SO_4 . Esperar esfriar e completar o volume com água destilada. Para a padronização utilizar alíquota de 10,0 ml da solução de dicromato de potássio 0,100N, 10 ml de solução de H_2SO_4 (1 + 4), e 4-5 gotas de solução de ácido difenilamina sulfônico como indicador. Titular até obtenção de cor verde.

Procedimento para a determinação do carbono orgânico.

a) Pesar 250 g da amostra de torta, seca a 70-80°C até peso constante, e moída (peneira 0,354 mm de diâmetro de malha), transferir para balão volumétrico de 100 ml e acrescentar 20 ml de H₂SO₄ e após 15 minutos 25,0 ml de solução de K₂Cr₂O₇ 2N. Proceder de forma semelhante, para uma «prova em branco».

b) Levar os balões para um banho em água em ebulição e deixar nessas condições durante meia hora.

c) Retirar os balões do banho, deixar esfriar, completar os volumes com água destilada, e após esfriar novamente, corrigir os volumes já completados.

d) Transferir alíquota de 5,0 ml das soluções dos balões para Erlenmeyer de 250 ml, acrescentar aproximadamente 100 ml de água destilada, 4-5 gotas de solução de ácido difenilamina sulfônico e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal recém-padronizada, até obtenção da cor verde.

e) Calcular a porcentagem de carbono na torta empregando a fórmula:

$$\% \text{ C orgânico} = 12,5 \text{ N} (V_B - V_A)$$

onde

V_B = volume de solução de sulfato ferroso consumido na titulação de 5,0 ml da «prova em branco».

V_A = volume da solução de sulfato ferroso consumido na titulação de 5,0 ml da solução da amostra.

N = normalidade exata da solução de sulfato ferroso.

Procedimento para determinação da matéria orgânica.

a) Colocar uma porção da amostra da torta seca e moída para secar novamente a 70-80°C, até peso constante.

b) Transferir 1,000 g da amostra seca para cadinho de porcelana, previamente tarado, umidecer o material com solução de NH₄NO₃ a 10% e incinerar a 500°C por 1 hora.

c) Retirar da mufla, deixar esfriar em dessecador e pesar.

d) Calcular a porcentagem de matéria orgânica através da fórmula:

$$\% \text{ matéria orgânica} = (1,000 - p) 100$$

onde p é o peso do resíduo após a incineração.

Análise dos micronutrientes e cobalto

Preparo do extrato para determinação do zinco, cobre, ferro, manganês e cobalto

Reativos:

Ácido nítrico p.a.

Ácido fluorídrico 38-40% p.a.

Solução de ácido nítrico (1 + 1) — Preparada por diluição da solução concentrada com água desmineralizada.

Solução de ácido nítrico, 0,10N — Preparada a partir de diluição do concentrado p.a., em água desmineralizada.

Procedimento

a) Transferir 1,000 g de torta para cápsula de porcelana e incinerar a 550-600°C por duas horas.

b) Transferir o material incinerado para cápsula de teflon (ou similar) e adicionar 1,0 ml de HNO₃ concentrado p.a., mais 2 × 5,0 ml de HF 38%, e evaporar até a secura em banho de vapor.

c) A seguir, adicionar ao material 5,0 ml de solução de HNO₃(1 + 1) e secar novamente em banho a vapor.

d) Solubilizar este resíduo com solução de HNO₃ 0,10N e transferir para balão de 50 ml. Completar o volume com a referida solução.

Determinação do cobre

A determinação do cobre é feita pelo método colorimétrico do dietilditiocarbonato de sódio segundo a técnica apresentada por JACINTHO (1967).

Reativos

Solução de dietilditiocarbonato de sódio (DDC-NA) a 1% — Pesar 500 g do sal p. A. contendo três moléculas de água de cristalização, dissolver em água desmineralizada, transferir para balão volumétrico de 50 ml e completar o volume.

Solução de EDTA dissódico a 5,0% — Dissolver 5,0 g do sal contendo duas moléculas de água de cristalização em água desmineralizada e completar o volume a 1.000 ml.

Solução de hidróxido de amônio (1 + 1) — Preparada a partir do concentrado p.a.

Solução estoque de cobre — Dissolver 393,0 mg de Cu SO₄.5H₂O p.a., em água desmineralizada e transferir, para balão volumétrico de 1.000 ml.

Adicionar 5,0 ml de H_2SO_4 concentrado p.a., esperar esfriar e completar o volume. Esta solução contém 100 microgramas de cobre por mililitro.

Soluções padrões — Transferir 2,5 — 5,0 — 7,5 — 10,0 — 12,5 — e 15,0 ml da solução estoque para balões volumétricos de 100 ml, completar o volume com água desmineralizada e agitar. Estas soluções contém, respectivamente, 2,5 — 5,0 — 7,5 — 10,0 — 12,5 e 15,0 microgramas de cobre por mililitro.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1% — (indicador) — Dissolver 100 mg de fenolftaleína p.a. em 60-70 ml de álcool etílico absoluto, transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume.

Solvente — Tetracloreto de carbono Backer, p.a.

Estabelecimento da curva padrão

Transferir 1,0 ml de cada solução padrão, para funil de separação de 60 ml e daqui por diante proceder conforme os itens **b**, **c**, **d** e **e** do procedimento. Estabelecer a relação entre a absorbância e as concentrações de cobre das soluções através do cálculo da equação de regressão linear (GOMES, 1963).

Procedimento para determinação nos extratos

- a) Transferir 5,0 ml dos extratos para funis de separação de 60 ml.
- b) Adicionar 5,0 ml de solução de EDTA — a 5%, 10 ml de água desmineralizada, 2 a 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína (indicador), neutralizar com solução de NH_4OH (1 + 1) e acrescentar 1,0 ml de solução de DDC — Na a 1%.
- c) Adicionar exatamente 5,0 ml do solvente e agitar vigorosamente durante 2 minutos.
- d) Esperar a separação das fases e, em seguida, drenar o solvente para as cubetas do espectrofotômetro, através de algodão.
- e) Efetuar as leituras a 435 nanômetros, contra prova em branco (solvente), não demorando mais que 45 minutos para efetuar esta operação.
- f) Calcular as concentrações de cobre através da equação de regressão linear.

Determinação do zinco

O zinco é determinado por fotometria de chama de absorção atômica, conforme adaptação da técnica apresentada por JACINTHO et alii (1971).

Reativos:

Solução de ácido nítrico 0,10 N — Preparada por diluição do concentrado p.a. em água desmineralizada.

Solução estoque de zinco 1.000 ppm — Transferir 4,3988 g de sulfato de zinco ($Zn SO_4 \cdot 7H_2O$), para balão volumétrico de 1.000 ml, completar o volume com água desmineralizada e acondicionar em frasco plástico.

Solução estoque de zinco (100 ppm) — Diluir a solução contendo 1.000 ppm de zinco em água desmineralizada.

Estabelecimento da curva padrão**Procedimento:**

a) Através de diluição do padrão contendo 100 ppm de zinco em solução 0,10 N em HNO_3 , preparar soluções contendo 0,5 — 1,0 — 1,5 — 2,0 — 2,5 e 3,0 ppm do elemento.

b) Efetuar as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, contra prova em branco (solução 0,10 N em HNO_3) empregando a chama acetileno-ar (seguir as especificações do catálogo do aparelho).

c) Calcular a equação de regressão linear, relacionando os valores de absorbância e as concentrações de zinco dos padrões.

Procedimento para a determinação nos extratos.

a) Acrescentar a alíquotas de 5,0 ml dos extratos (em tubos de ensaio), igual volume de solução 0,10 N em HNO_3 e homogeneizar.

b) Levar estas soluções diretamente para as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, empregando-se as mesmas condições utilizadas para os padrões. (durante as determinações, verificar as condições do aparelho efetuando leituras com padrões).

c) Calcular as concentrações de zinco em função da equação de regressão previamente calculada.

Determinação do ferro

A determinação do ferro, é feita pelo método da 1,10 — fenantrolina, estudado por BITTENCOURT (1965).

Reativos:

Solução de ácido ascórbico a 1%, em água desmineralizada.

Solução de 1,10 — fenantrolina a 0,25% — Transferir 0,25 g de 1,10 — fenantrolina para 70-80 ml de água desmineralizada a 80-90°C e agitar

até dissolver. Esperar esfriar e transferir para balão de 100 ml, completando-se o volume.

Solução de $H_2SO_4(1 + 1)$. — Preparada a partir do concentrado p. a.

Solução de estoque de ferro — Transferir 350,8 mg de $Fe(NH_4(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ para copo de 250 ml, adicionar 20-30 ml de água desmineralizada, 10 ml de solução de $H_2SO_4(1 + 1)$, transferir para balão volumétrico de 500 ml e completar o volume com água desmineralizada. Esta solução contém 100 microgramas de ferro por mililitro.

Soluções padrões — Transferir 5 — 10 — 15 — 20 e 25 ml da solução estoque de ferro, para balões de 100 ml e completar o volume com água desmineralizada. As soluções assim preparadas contêm respectivamente, 5 — 10 — 15 — 20 e 25 ppm de ferro.

Solução de citrato de sódio a 25%, em água desmineralizada.

Estabelecimento da curva padrão.

Transferir 5,0 ml de cada uma das soluções padrões, para balões volumétricos de 25 ml e adicionar 5,0 ml de água desmineralizada. Daqui por diante seguir conforme os itens c e d do procedimento. Estabelecer a relação entre a absorbância e as concentrações de cobre das soluções padrão e calcular a equação de regressão linear.

Procedimento para a determinação nos extratos.

a) Diluir os extratos 25 ou 30 vezes, de acordo com a necessidade de se enquadrar as leituras dentro da amplitude de concentração estabelecida pela curva padrão.

b) Tomar uma alíquota de 5,0 ml deste extrato diluído e transferir para balão volumétrico de 25 ml.

c) Adicionar 1,0 ml da solução de ácido ascórbico, 2,0 ml da solução de 1-10 fenantrolina, 5,5 ml da solução de citrato de sódio a fim de elevar o pH a 3,5-4,0, completar o volume e agitar.

d) Esperar 30 minutos e determinar as absorbâncias das soluções a 510 nanômetros de comprimento de onda contra prova em branco.

e) Calcular a concentração de ferro a partir da equação de regressão linear ou em função da curva padrão já obtida.

Determinação do manganês

A determinação do manganês, é feita segundo uma adaptação do método colorimétrico do permanganato (CATANI & GALLO, 1951; PELLEGRINO et alii, 1962; JACINTHO et alii, 1969).

Reativos:

Solução de H_2SO_4 (1 + 3).

Solução de HNO_3 (1 + 1).

Solução de H_3PO_4 (1 + 3).

Solução de KNO_2 5% — Dissolver 5,0 g de nitrito de potássio p. a. em água desmineralizada e completar o volume a 100 ml.

Solução de nitrato de prata a 4% — Dissolver 4,0 gramas de $AgNO_3$ p.a. em 70-80 ml de água desmineralizada e completar o volume a 100 ml.

Solução de persulfato de amônio a 20% — Dissolver 20,0 g de $(NH_4)_2 S_2O_8$ p.a. em 70-80 ml de água desmineralizada, transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume (preparar a solução no dia de usar e testar).

Solução estoque de manganês — Transferir para um copo de 100 ml um certo volume (9 a 11 ml) de uma solução de normalidade exata de $K Mn O_4$, (em torno de 0,1 N) de maneira a conter 10,0 miligramas de manganês. Adicionar 40 a 50 ml de água, desmineralizada, 10,0 ml da solução H_2SO_4 (1 + 3), 5,0 ml da solução H_3PO_4 (1 + 3) e aquecer a 70-80°C. Adicionar, gota a gota, solução de KNO_2 até reduzir completamente o $KMnO_4$. Ferver durante 2 minutos, deixar esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 ml, completar o volume com água desmineralizada e homogeneizar. Esta solução contém 100 microgramas de manganês por mililitro.

Estabelecimento da curva padrão:

Transferir para balão de 25 ml, 0,00 — 0,25 — 0,50 — 1,00 ml da solução estoque, por meio de uma microbureta e prosseguir conforme os itens **b**, **c**, **d** e **e** do procedimento. Estabelecer uma relação entre os valores de absorbância e a concentração de manganês das soluções padrões e calcular a equação de regressão linear.

Procedimento para a determinação nos extratos

a) Transferir alíquotas de 5,0 ml dos extratos para balões de 25 ml.

b) Adicionar 5,0 ml de água desmineralizada e 3,0 ml de solução de HNO_3 (1 + 1), 3,0 ml da solução de H_3PO_4 (1 + 3), 1,0 ml da solução de $AgNO_3$ 4% e aquecer em banho-maria a 70-80°C.

c) Depois de 5 minutos, adicionar 5,0 ml da solução de persulfato de amônio e deixar mais 10 minutos em banho maria.

d) Retirar, esperar esfriar, completar o volume com água desmineralizada e homogeneizar.

e) Determinar as absorvâncias das soluções efetuando as leituras contra prova em branco a 525 nanômetros de comprimento de onda.

f) Calcular a concentração de manganês, a partir da curva padrão já obtida ou a partir da equação de regressão linear.

Determinação do cobalto

O cobalto pode ser determinado pelo método colorimétrico de 2,2' — dipiridil cetoxima conforme técnica proposta por JACINTHO (1974).

Reativos:

Solução de 2,2' — dipiridil cetoxima (Aldrich) a 1% —

Preparar por diluição em álcool etílico a 80%, ou a partir da cetona correspondente segundo método descrito por LEETE & MARION (1952).

Solução de ácido cítrico a 30% — Dissolver 60,0 g do ácido em 200 ml de água desmineralizada.

Solução de citrato de sódio 1M — Preparar a partir de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água desmineralizada.

Solução de trietanolamina (1 + 2) — Preparar por diluição em água desmineralizada.

Solução de HCl 2N e 0,1N — Preparar por diluição em água desmineralizada a partir do concentrado p.a.

Solução tampão — Misturar 500 ml da solução de nitrato de sódio, com 250 ml da solução de trietanolamina e homogeneizar. Adicionar aos poucos e agitando, a solução de ácido cítrico até se obter pH 7,8-7,9.

Clorofórmio p.a. (solvente)

Solução padrão «estoque» de cobalto. Dissolver 4,10 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água desmineralizada e transferir para balão volumétrico de 1 litro. Adicionar 5,0 ml de H_2SO_4 conc. p.a., completar o volume e homogeneizar. Esta solução contendo aproximadamente 1.000 ppm de cobalto deve ser aferida. Esta aferição poderá ser feita indiretamente através da determinação do cloreto pelo método Volhard (KOLTHOFF & SANDELL, 1967, (desde que o sal de cobalto empregado para o padrão não apresente contaminação significativa).

Soluções padrões de cobalto — Por diluição da solução estoque em água desmineralizada preparar uma solução contendo 100 e outras contendo 0,5 — 1,0 — 2,0 — 3,0 — 4,0 e 5,0 ppm de cobalto.

Estabelecimento da curva padrão

Transferir para funis de separação de 125 ml ou 60 ml, 1,0 ml das

soluções padrões de (0,5 — 1,0 — 2,0 — 3,0 — 4,0 e 5,0 ppm de cobalto) adicionar 10 ml da solução 0,10N em HCl e prosseguir conforme itens b, c, d, e e f do procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorbância das soluções e calcular a equação de regressão linear.

Procedimento para determinação nos extratos.

a) Transferir alíquotas de 10,0 ml dos extratos, para funis de separação de 125 ml ou 60 ml.

b) Adicionar 10 ml da solução tampão, 1,0 ml da solução do reativo, 5,0 ml de clorofórmio e agitar energicamente durante 30 segundos.

c) Esperar a separação das fases e drenar cuidadosamente o solvente orgânico, para outros funis de separação de 60 ml secos.

d) Adicionar exatamente 3,0 ml da solução 2N em HCl e agitar novamente por 30 segundos.

e) Descartar o clorofórmio e em seguida drenar a solução de HCl contendo o composto colorido, para as células do espectrofotômetro.

f) Efetuar as leituras contra prova em branco a 385 mμ.

g) Calcular as concentrações de cobalto através da equação de regressão linear ou em função da curva padrão já obtida.

É importante salientar que para a determinação do cobalto pelo método em questão, em materiais contendo mais de 1,5% de Fe torna-se necessário efetuar correções das leituras de absorbância. Isto porque, em presença quantidades superiores a 3 mg de Fe, vai havendo um aumento progressivo nos valores de absorbâncias das soluções padrões de cobalto.

Tais correções podem ser feitas através de determinações de cobalto de soluções padrões em presença de quantidades crescentes de ferro e calculando-se a seguir as correções necessárias.

Determinação do molibdênio

As determinações de molibdênio foram realizadas empregando o método colorimétrico baseado no emprego do tiocianato-cloreto estânico, com as modificações preconizadas por GLÓRIA (1962).

Reativos

Solução de ácido clorídrico 2N e 6N — Preparadas pela diluição da solução concentrada de HCl.

Solução de ácido clorídrico, 6N contendo 0,05% de FeCl₃.6H₂O — Pesar 0,250 g de FeCl₃.6H₂O, transferir para balão volumétrico de 500 ml, acrescentar mais ou menos 200 ml de água desmineralizada e 250 ml de

solução de HCl concentrada, completar o volume com água desmineralizada.

Solução de cloreto estanoso a 40% — Pesar 10 g de cloreto estanoso, transferir para copo de 50 ml de solução de HCl 6N, aquecer até ebulição, transferir para balão volumétrico de 25 ml, deixar esfriar e completar o volume, se necessário, com água desmineralizada.

Solução de flocianato de potássio a 30%.

Solução padrão «estoque» de molibdênio — Pesar 0,4292 g de Na_2MoO_4 p.a., transferir para balão volumétrico de 2.000 ml e completar o volume com água desmineralizada. Agitar até a completa homogeneização. Esta solução contém 100ppm de Mo.

Solução padrão contendo 1 ppm de molibdênio — Transferir 10,0 ml da solução padrão «estoque» de molibdênio para balão volumétrico de 1.000 ml e completar o volume com água desmineralizada.

Mistura de solventes — Juntar 500 ml de tetracloreto de carbono a 500 ml de álcool butílico.

Estabelecimento da curva padrão.

a) Transferir para sete funis de separação de 125 ml, 10 ml de solução de HCl 6N contendo 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e adicionar 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 ml da solução padrão de 1 ppm de molibdênio, reservando um dos funis para «prova em branco». Acrescentar água desmineralizada até obter-se um volume de 45 ml em cada funil.

b) Adicionar 3 ml da mistura de solventes, agitar por meio minuto e deixar descansar para a separação das fases. Retirar o excesso de solventes.

c) Juntar 1 ml da solução de KCNS a 30%, 1 ml da solução de SnCl_2 a 40%, agitando após a adição de cada reativo. Acrescentar 4,0 ml da mistura de solventes e agitar os funis por 1 minuto. Após a separação das fases, secar as hastes dos funis, retirar o solvente, transferindo diretamente para cubeta do espectrofotômetro ou colorímetro e proceder às leituras a 470 nanômetros, contra a «prova em branco». Obtidas as leituras, calcular a equação de regressão linear.

Procedimento para determinação nas amostras

Preparo do extrato.

Pesar 3,000 g da torta seca e moída, transferir para cápsula de porcelana e incinerar a 500-600°C, durante 3 horas. Retirar da mufla, deixar esfriar, acrescentar 10 ml de solução de HCl 6N contendo 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e aquecer até início da ebulição. Filtrar através de papel

de filtro Whatman n.º 1 para funil de separação de 125 ml lavando a cápsula e funil com água desmineralizada.

Procedimento para determinação no extrato

Recebido o extrato no funil de separação, juntar água desmineralizada até obter um volume de 45 ml, e daí por diante seguir conforme o descrito no preparo da curva padrão. Obter as leituras, relacionar pela equação de regressão linear com a concentração, e calcular a concentração de molibdênio no material analisado.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Conforme já salientado, procurou-se neste trabalho, descrever as técnicas e marchas analíticas empregadas para a determinação de micronutrientes, cobalto, fósforo orgânico e inorgânico, sílica, matéria orgânica e carbono orgânico em tortas de filtro rotativo. As técnicas apresentadas são aquelas que forneceram resultados mais precisos, conforme verificamos em uma série de ensaios prévios.

Uma vez estabelecidas as marchas analíticas, estas foram empregadas nas análises de vinte e duas amostras de filtro rotativo, recolhidas durante uma safra canavieira em uma única usina do Estado de São Paulo. Os resultados obtidos nessas análises foram apresentados isoladamente e comentados em outros trabalhos. (GLÓRIA et alii, 1974). Entretanto apresentamos no Quadro 1, as médias e o erro padrão das médias obtidas nas mencionadas determinações.

Quadro 1 – Valores médios obtidos nas determinações de micronutrientes, cobalto, fósforo orgânico e inorgânico, sílica, matéria orgânica e carbono orgânico nas tortas de filtro rotativo (referido ao material seco).

Elementos					
Fe %	Cu ppm	Mn ppm	Mo ppm	Zn ppm	
2,5±1,05	65,0±10,15	623,9±98,52	0,6±0,28	95,1±15,56	
Elementos					
Co ppm	Prg mg/100g	P. inorg. mg/100g	SiO ₂ %	C. org.	m.o %
1,4±0,61	2,4±1,17	5,3±1,27	7,61 ±3,61	29,6 ±2,73	76,0 ±3,72

Os dados da penúltima e última coluna Quadro 1, permitem que se calcule a porcentagem média de carbono na matéria orgânica das tortas, como sendo de 38,9%, de onde podemos obter com fator de conversão de carbono orgânico em matéria orgânica nas tortas cujo valor é de 2,57.

CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu o estabelecimento de marchas analíticas para determinações de micronutrientes e cobalto, de sílica e fósforo orgânico e inorgânico, de carbono orgânico e matéria orgânica nas tortas de filtro rotativo. O emprego das técnicas preconizadas na análise de vinte e duas amostras de torta revelaram tratar-se de procedimentos adequados para a análise de rotina e cujos resultados estão de acordo com a precisão desejada para o mencionado tipo de análise. Com os valores das determinações de matéria orgânica e carbono orgânico foi possível calcular a porcentagem de carbono na matéria orgânica das tortas como sendo de 38,9% e o fator de conversão de carbono orgânico em matéria orgânica igual a 2,67.

SUMMARY

ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF SEVERAL ELEMENTS IN FILTER MUD.

This paper describe the analytical methods employed for the determination of copper, zinc, iron, manganese, cobalt, molybdenum, organic and organic phosphorus, silicon, organic mater and organic carbon in filter mud.

LITERATURA CITADA

- BITTENCOURT, V. C., 1965 — O método colorimétrico da 1,10 — fenantrolina na determinação do ferro. Tese de doutoramento E. S. A. «Luiz de Queiroz», 78 pp (mimeografado).
- CATANI, R. A. & GALLO, J. R., 1951 — A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de S. Paulo. *Bragantia*, 11 : 255-266.
- CATANI, R. A. & O. C. BATAGLIA 1968 — Formas de ocorrências do fósforo no solo latossólico roxo. *Anais da E. S. A. «Luiz de Queiroz»* 25 : 99-119.
- GLÓRIA, N. A. DA, 1963 — Sobre uma modificação na determinação de molibdênio em plantas. *Anais da E. S. A. «Luiz de Queiroz»* 20 : 3-12.
- GLÓRIA, N. A. DA, A. G. SANTA ANA & MONTEIRO, 1972 — Composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilarias de álcool durante a safra canavieira. *Brasil Açucareiro* 80 : 542-548.
- GLÓRIA, N. A. DA & A. A. RODELLA, 1972 — Métodos de análise quantitativa inorgânica em caldo de cana de açúcar, vinhaça e melaço. I. Determinação de cálcio, magnésio, potássio, enxofre e fósforo em um mesmo extrato. *Anais da E. S. A. «Luiz de Queiroz»* 29 : 5-17.
- GLÓRIA, N. A. DA, A. G. SANTA ANA & E. BLAGI, 1973 — Composição dos resíduos de usina de açúcar e destilarias. *Brasil Açucareiro* 81 : 78-87.
- GLÓRIA, N. A. DA & A. G. SANTA ANA, 1973 — Métodos de análise de resíduos de usina de açúcar e destilarias. Trabalho enviado para publicação na *Revista da Agricultura*.

- GLÓRIA, N. A. DA, A. O. JACINTHO, J. M. M. GROSSI & R. F. SANTOS, 1974 — Composição mineral das tortas de filtro rotativo. Trabalho enviado para publicação no Brasil Açucareiro.
- GOMES, F. P., 1963 — Curso de Estatística Experimental 2.^a ed. E. S. A. «Luiz de Queiroz», Piracicaba, S. P., 229 pp.
- JACINTHO, A. O., 1967 — «A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietilditiocarbonato de sódio». Tese de doutoramento apresentada à E. S. A. «Luiz de Queiroz», Piracicaba S. P., 82 pp (mimeografada).
- JACINTHO, A. O., R. A. CATANI & A. PIZZINATTO, 1969 — A determinação do teor total de cobre, ferro, alumínio manganês e fósforo do solo. Anais da E.S.A. «Luiz de Queiroz» 26 : 157-172.
- JACINTHO, A. O., R. A. CATANI & A. PIZINNATTO., 1971 — A extração e determinação do teor solúvel de zinco do solo. Anais da E. S. A. «Luiz de Queiroz», 28 : 275-285.
- JACINTHO, A. O., 1972 — A determinação do cobalto pelo método colorimétrico da 2,2'-dipiridil cetoxima. Trabalho em fase de redação.
- KOLTHOFF, I. M. & E. B. SANDELL, 1967 — «Textbook of Quantitative Inorganic Analysis». 3rd edition. Collier MacMillan Student Ed., 759 pp.
- PELEGRINO, D., R. A. CATANI, H. BERGAMIN F^o & N. A. GLÓRIA. 1962 — «A absorção de manganês pela cana de açúcar Co 419, em função da idade. «Anais da E. S. A. «Luiz de Queiroz» 19 : 245-261.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Conselho Nacional de Pesquisas e Irmãos Biagi S/A.