

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 *

N. A. DA GLÓRIA **
A. A. RODELLA ***

Neste trabalho é apresentada uma marcha analítica simples, rápida e acessível à maioria dos nossos laboratórios, visando a determinação de constituintes inorgânicos do caldo de cana de açúcar, vinhaça e melaço. Foram estudadas duas técnicas para a digestão do material (via seca e via úmida) e a seguir, nos extratos obtidos determinados cálcio, magnésio, potássio, enxofre e fósforo. Os dados obtidos mostraram que para a análise dos citados constituintes, nos mencionados materiais, pode ser empregado, indiferentemente, o ataque por via seca ou úmida, excetuando-se a determinação de enxofre em melaço que deve ser efetuada por via úmida. As técnicas de análise preconizadas apresentaram uma adequada precisão, conforme demonstram os resultados obtidos neste trabalho.

INTRODUÇÃO

Quando se pretende efetuar estudos à respeito da tecnologia da fabricação do açúcar, álcool ou aguardente, ou da utilização dos subprodutos da fabricação dos citados materiais, é frequente a necessidade de se determinar quantitativamente os constituintes inorgânicos do caldo de cana de açúcar, melaço ou vinhaça. Entretanto, a literatura a respeito dos métodos de análise a serem empregados é escassa, e muitas vezes os métodos preconizados são excessivamente complexos ou morosos, conforme os propostos por FORT & McKAIG (1939) e PAYNE (1968).

Tendo em vista tais fatos, foi estabelecido um plano de estudos visando estabelecer uma marcha analítica para a determinação de alguns dos constituintes inorgânicos do caldo de cana de açúcar, melaço e vinhaça. Em trabalho anterior (GLÓRIA & RODELLA, 1971),

* Os autores agradecem o Dep. Tec. Rural da ESALQ pela atenção e fornecimento das amostras. Recebido para publicação em 27/4/1972.

** Departamento de Química da ESALQ.

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

foram apresentados os resultados obtidos na determinação do silício em caldo de cana e melaço, baseado no emprego de método colorimétrico. No presente trabalho, são apresentadas técnicas de determinação de cálcio, magnésio, potássio, enxofre e fósforo em caldo de cana de açúcar, melaço e vinhaça empregando-se métodos já preconizados para a análise de material vegetal. Nos estudos realizados, foi estudada a forma de preparo dos extratos e a adaptação dos métodos a uma marcha analítica rápida e simples, utilizando técnicas acessíveis à maioria dos nossos laboratórios.

MATERIAL E MÉTODOS

Material — Foi utilizado caldo de cana de açúcar recém-extraído e filtrado por algodão, a fim de se extrair 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 proveniente de usinas da região de Piracicaba, São Paulo. A vinhaça, de mosto de melaço, foi obtida na Usina Modelo S/A, município de Piracicaba, São Paulo.

Reativos — Dentre os reativos empregados, merecem menção especial os seguintes:

Solução padrão de potássio, 0,010 N em KC1 — Foram pesados 0,7455 g de KC1 p.a., seco, transferidos para balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com água destilada;

Solução padrão de potássio, 0,0005 N em KC1 — Foram tomados 5,0 ml da solução 0,010 N de KC1, transferidos para balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água destilada.

Solução padrão de fósforo, 0,010 N em PO_4^{3-} — Foram pesados 0,4536 g de KH_2PO_4 , transferidos para balão volumétrico de 1000 ml, acrescentou-se mais ou menos 500 ml de água destilada, 5 ml de H_2SO_4 , e a seguir o volume foi completado com água destilada.

Solução padrão de fósforo (contendo 1,0 equivalente micrograma de PO_4^{3-} por mililitro) — Foram tomados 50,0 ml da solução 0,010 N em PO_4^{3-} , transferidos para balão volumétrico de 500 ml, acrescentados mais ou menos 300 ml de água destilada, 5 ml de H_2SO_4 e o volume foi completado com água destilada.

Reativo vanadomilíbico — Dez gramas (10 g) de molibdato de amônio foram dissolvidos em 100-150 ml de água destilada, previamente aquecida a 80-90°C. Acrescentou-se 0,5 g de metavanadato de amônio a 60-70 ml de água destilada quente (80-90°C), esperou-se esfriar

e acrescentou-se 115 ml de ácido perclórico (70% de HClO_4). Após as duas soluções esfriarem, adicionou-se a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e sob agitação. A seguir, o material foi transferido para balão volumétrico de 500 ml e o volume completado com água destilada.

Solução tampão pH 10 — Foram adicionados 70 g de NH_4Cl a 580 ml de solução de NH_3 ($d = 0,91$) e o volume completado a 1000 ml, com água destilada.

Solução de EDTA 0,01 M — O sal dissódico dihidratado do ácido etileno diamino tetracético foi seco a $70-80^\circ\text{C}$ durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram transferidos 3,7225 g do sal seco para balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com água desmineralizada.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5% — Colocou-se em frasco de plástico alguns cristais de KCN, 10 ml de álcool etílico 99,5°GL, 10 ml de solução de trietanolamina a 80% e 100 mg de Eriocromo Negro T.

Solução de Calcon a 0,5% — Em frasco de plástico, foram acrescentados alguns cristais de KCN, 10 ml de álcool etílico a 99,5°GL, 10 ml de solução de trietanolamina a 80% e 100 mg de Calcon. Este indicador e o precedente foram conservados em frasco de plástico, ao abrigo da luz e em refrigerador.

Solução de cloreto férrico, contendo aproximadamente 1 mg de Fe^{3+} por mililitro — Foram pesados 4,8 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, transferidos para balão volumétrico de 1000 ml, acrescentou-se 2 ml de solução concentrada de ácido clorídrico e o volume completado com água destilada.

Resina trocadora de cátions Dowex 50W-X8, 50 — 100 mesh — A citada resina foi empregada, utilizando-se sistemas percoladores conforme descrito por GLÓRIA & VITTI (1968).

Solução de metil-timol azul a 0,5% — Foram pesados 50 mg do sal, e adicionados 10 ml de água desmineralizada.

MÉTODOS

Preparo dos extratos por via úmida.

Caldo de cana de açúcar — Cinquenta mililitros do caldo de cana filtrado foram transferidos para frascos de Kjeldahl de 100 ml, acrescentou-se 5 ml de HNO_3 e deixou-se em repouso por mais ou menos 12 horas, após o que, o material foi deixado evaporar até o volume

ficar reduzido a mais ou menos 5 ml. A seguir, acrescentou-se 25 ml de HNO_3 e deixou-se digerir, sob aquecimento, até o líquido clarear. Após o material esfriar, juntou-se 2 ml de HC10_4 e prosseguiu-se a digestão até a obtenção de um extrato incolor. A seguir, o material foi transferido para balão volumétrico de 100 ml, lavando-se o frasco de Kjeldahl com várias porções de água destilada quente. Após o líquido esfriar, o volume foi completado com água destilada.

Vinhaça — Vinte mililitros de vinhaça foram transferidos para frascos de Kjeldahl de 100 ml e procedeu-se conforme já descrito para a digestão do caldo de cana.

Melaço — Uma quantidade de aproximadamente uma grama, foi exatamente pesada utilizando-se pequenos recipientes de vidro (âmpolas de injeção cortadas ao meio). A seguir, o material foi transferido para Kjeldahl de 100 ml, acrescentou-se 25,0 ml de HNO_3 e realizou-se a digestão conforme descrito nos casos precedentes.

Preparo dos extratos por via seca.

Caldo de cana de açúcar — Cinquenta mililitros de caldo, previamente filtrados através de algodão, foram transferidos para cápsulas de porcelana e colocados em estufa a $70-80^\circ\text{C}$ para evaporação da água. A seguir, o material foi transferido para mufla elétrica e incinerado a $550-600^\circ\text{C}$ até a obtenção de cinzas brancas. Deve ser salientado que o aquecimento da mufla foi gradual até ser atingida a temperatura indicada. As cinzas obtidas foram tratadas com 10 ml de solução de HC1 (1 + 1) e os materiais colocados em banho vapor até secarem. Adicionou-se, a seguir, 2 ml de solução de HC1 concentrada. Novamente os materiais foram deixados secar e, em seguida, foram juntados 20 ml de solução de HC1 (1 + 9). Após leve aquecimento, o material foi filtrado usando-se papel de filtro Whatman n.º 1, recebendo-se o filtrado em balão volumétrico de 100 ml. Cápsulas e papéis de filtro foram lavados com água destilada quente. Após os líquidos esfriarem, os volumes foram completados com água destilada.

Vinhaça — Vinte mililitros de vinhaça foram transferidos para cápsulas de porcelana e seguiu-se a técnica já descrita no caso imediatamente precedente.

Melaço — Uma quantidade exatamente pesada, de aproximadamente um grama, foi pesada em cápsula de porcelana e procedeu-se conforme já descrito para o preparo do extrato de caldo de cana por via seca.

Marcha analítica para determinação do fósforo.

Análise do caldo e da vinhaça.

Preparo da curva padrão — Foram transferidos para balões volumétricos de 100,0 ml, 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 e 6,0 ml da solução padrão

de fósforo (0,010 N em PO_4^{3-}), adicionou-se aproximadamente 50 ml de água destilada e homogeneizou-se. A seguir, foram adicionados 10,0 ml do reativo vanadamolíbico e os volumes foram completados com água destilada. Após a agitação dos frascos, esperou-se transcorrer 10 minutos e foram realizadas as leituras, utilizando-se o colorímetro Klett-Summerson, com filtro 42. O aparelho foi ajustado para leitura 0, utilizando-se uma solução “em branco”, isto é, uma solução contendo todos os reativos citados, exceto a solução padrão de fosfato. Obtidas as leituras, foi estabelecida a curva padrão relacionando concentração de fosfato nas soluções com leituras no colorímetro.

Determinação nos extratos — Para a determinação tomouse 10,0 ml dos extratos, obtidos empregando-se ambos os tipos de digestão, para caldo e vinhaça. Procedeu-se conforme descrito no preparo da curva padrão e obtidas as leituras, fêz-se a relação com a equação de regressão linear, obtendo-se a concentração de PO_4^{3-} nos materiais analisados.

Análise do melão.

Preparo da curva padrão — Foram transferidos para balões volumétricos de 50,0 ml, 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 e 3,00 ml de solução padrão de fosfato, contendo 1,0 equivalente micrograma de PO_4^{3-} por mililitro, permanecendo um balão volumétrico isento de solução de fosfato, a fm de servir de “prova em branco”. A seguir, acrescentou-se aproximadamente 25 ml de água destilada, 10 ml de reativo sulfobismuto-molíbico e 1 ml de solução de ácido ascórbico a 3%, agitando-se os frascos após a adição de cada reativo. A seguir, os volumes foram completados com água destilada e, após 15 minutos, foram feitas as leituras contra a “prova em branco”, usando-se o colorímetro Klett-Summerson, dotado de filtro 64. As leituras foram relacionadas com as concentrações na curva padrão e estabelecida a equação de regressão linear.

Determinação nos extratos — Cinco mililitros do extrato, proveniente dos dois tipos de digestão das amostras de melão, foram transferidos para balões volumétricos de 50,0 ml e daqui por diante procedeu-se conforme descrito no preparo da curva padrão. As leituras obtidas foram convertidas em concentração de fosfato, empregando-se a equação de regressão linear previamente calculada.

Marcha analítica para determinação do potássio.

Determinação no caldo de cana — Dez (10,0) mililitros dos extratos foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml e os volumes completados com água destilada. As determinações foram feitas, empregando-se o fotômetro de chama Coleman modelo 21, com filtro para potássio. A leitura 100 do aparelho foi obtida com solução 0,0005 N em KCl e o zero com água destilada. A solução do extrato diluído

foi queimada e a leitura obtida permitiu que se calculasse a porcentagem de potássio no material analisado, através da expressão:

$$\text{mg K/100 ml caldo} = L \times 0,39$$

onde L é a leitura obtida no aparelho quando se queima o extrato diluído do caldo.

Determinação na vinhaça — Cinco mililitros dos extratos foram transferidos para balões volumétricos de 500 ml e os volumes completados com água destilada. Daí por diante, prosseguiu-se conforme descrito na determinação em caldo de cana. As leituras obtidas foram transformadas em concentração de potássio, através da expressão:

$$\text{mg K/100 ml vinhaça} = L \times 9,75$$

onde L é a leitura obtida no aparelho quando se queima o extrato diluído da vinhaça.

Determinação no melaço — Cinco mililitros dos extratos foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml e os volumes completados com água destilada. Em seguida, procedeu-se da forma já descrita nos casos precedentes. A leitura L, obtida quando se queimou a solução diluída do extrato, foi convertida em miligramas de potássio em 100 miligramas de melaço, empregando-se a fórmula:

$$\text{mg K/100 mg de melaço} = \frac{39 \times L}{m}$$

onde **m** é a massa (em miligramas) da amostra de melaço analisada.

Marcha analítica para a determinação de cálcio, magnésio e enxofre.

Separação de cátions e ânions em coluna trocadora de íons — As alíquotas dos extratos (de volume variável, conforme o material) foram percoladas através de coluna de resina trocadora de cátions, conforme recomendam GLÓRIA & VITTI (1968) e o percolado recebido em copos de 100 ml e reservado para a determinação do enxofre. As colunas foram eluídas com três alíquotas de 5,0 ml de solução de HCl 4 N, sendo o eluído e as lavagens posteriores com água destilada, recebidos em balão volumétrico de 100 ml. A seguir, os volumes foram completados com água destilada e essas soluções reservadas para a determinação de cálcio e magnésio.

Determinação do enxofre — O enxofre dos materiais analisados, convertido para a forma de sulfato, foi determinado, após separação dos cátions, utilizando-se os percolados da resina. Esses percolados, recebidos em copos de 100 ml, receberam 3 ml de solução contendo 1 mg de Fe³⁺ por mililitro, 1 ml de solução de ácido acético (1 + 3) e,

em seguida, foram aquecidos a 80-90°C. A seguir, acrescentou-se 1 ou 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e solução de NH_3 (1 + 1) até viragem do indicador e, em seguida, mais 1 ml em excesso da citada solução. O material foi deixado a 80-90°C por mais cinco minutos e, a seguir, filtrado (papel de filtro Whatman n.º 1) ainda quente. O copo e o papel de filtro foram lavados com três porções de 10 ml de água destilada quente. O filtrado foi recebido em balão volumétrico de 200 ml, sendo, a seguir, procedida a neutralização, empregando-se solução de HCl (1 + 1). Após a viragem do indicador, as soluções foram aquecidas a 60°C durante cinco minutos, acrescentou-se 10 ml de solução de BaCl_2 0,05 M e deixou-se 15 minutos a 60°C. As soluções foram retiradas do aquecimento, esfriadas à temperatura ambiente e acrescentou-se 100 ml de álcool etílico a 96°GL. As soluções foram agitadas, novamente resfriadas e os volumes completados com água destilada. Após nova agitação das soluções, os volumes foram novamente completados. Dessa solução foi retirada alíquota de 10,0 ml, transferida para Erlenmeyer de 125 ml, acrescentou-se aproximadamente 20 ml de água destilada, 5 ml de solução de NH_3 (1 + 3) e 5 gotas da solução de metil timol azul a 0,5% e o bário residual titulado com solução de EDTA 0,01 M, até desaparecimento da cor azul brilhante. As determinações foram acompanhadas de uma "prova em branco", que consistiu de uma solução que recebeu todos os reativos citados, exceto o percolado da resina.

Determinação do cálcio e magnésio — A determinação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada na solução eluída da resina, portanto, após a separação dos ânions e sem a interferência do ânion fosfato. Para a determinação do cálcio, uma alíquota de 20,0 ml da solução foi transferida para Erlenmeyer de 250 ml e acrescentou-se mais ou menos 80 ml de água destilada, 5 ml de solução de NaOH a 20%, 2 ml de solução de KCN a 5%, 10 gotas de solução de trietanolamina a 20%, e 3 gotas de solução de Calcon a 0,5%. A solução foi titulada com solução de EDTA 0,01 M, até obtenção da cor azul puro estável. Para a determinação do cálcio mais magnésio, foram tomadas alíquotas de 20,0 ml do eluído, transferidas para Erlenmeyer de 250 ml e acrescentados, pela ordem e seguidos de ligeira agitação, os seguintes reativos: 80 ml de água destilada, 5 ml de solução tampão pH 10, 2 ml de solução de KCN a 5%, 10 gotas de solução de trietanolamina a 20% e 3 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. A seguir, procedeu-se à titulação empregando-se solução de EDTA 0,01 M até obtenção da cor azul puro estável.

Alíquotas e cálculos empregados nas determinações de Ca, Mg e S nos diferentes materiais.

Determinações no caldo de cana de açúcar — Dos extratos foram retirados 40,0 ml e percolados através da coluna de resina. Obtidos os

resultados das titulações, de acordo com o descrito, as diferentes concentrações dos íons foram calculadas de acordo com as fórmulas:

$$\text{mg Ca}/100 \text{ ml caldo} = 10 \cdot \frac{V_{\text{Ca}}}{V_{\text{Ca}}}$$

$$\text{mg Mg}/100 \text{ ml caldo} = (V_{\text{Ca} + \text{Mg}} - V_{\text{Ca}}) 6$$

onde V_{Ca} é o volume da solução de EDTA 0,01 M, consumido na titulação do cálcio e $V_{\text{Ca} + \text{Mg}}$ é o volume da solução de EDTA 0,01 M, consumido na titulação do cálcio mais magnésio.

$$\text{mg SO}_4^{2-}/100 \text{ ml do caldo} = (V_{\text{B}} - V_{\text{A}}) 96$$

onde V_{B} é o volume da solução de EDTA 0,01 M, consumido na titulação do bário residual da solução em branco e V_{A} é o volume da mesma solução, consumido na titulação da solução contendo o percolado (amostra).

Determinações na vinhaça — Dos extratos, foram retirados 20,0 ml e percolados através das colunas de resina. Obtidos os resultados das titulações, de acordo com os métodos descritos, as concentrações dos diferentes íons foram calculadas de acordo com as expressões:

$$\text{mg Ca}/100 \text{ ml caldo} = V_{\text{Ca}} \cdot 50$$

$$\text{mg Mg}/100 \text{ ml caldo} = (V_{\text{Ca} + \text{Mg}} - V_{\text{Ca}}) 30$$

$$\text{mg SO}_4/100 \text{ ml caldo} = (V_{\text{B}} - V_{\text{A}}) 480$$

onde V_{Ca} , $V_{\text{Ca} + \text{Mg}}$, V_{B} e V_{A} têm os significados já esclarecidos anteriormente.

Determinações no melão — Foram tomadas alíquotas de 50,0 ml dos extratos e percolados através da coluna de resina. Os resultados das titulações já mencionadas, foram transformados em concentração, através do emprego das expressões:

$$\text{mg Ca}/100 \text{ mg melão} = \frac{V_{\text{Ca}} \cdot 400}{m}$$

$$\text{mg Mg}/100 \text{ mg melão} = \frac{(V_{\text{Ca} + \text{Mg}} - V_{\text{Ca}}) 240}{m}$$

$$\text{mg SO}_4/100 \text{ mg melão} = \frac{(V_{\text{B}} - V_{\text{A}}) 3840}{m}$$

Nossas expressões V_{Ca} , $V_{\text{Ca} + \text{Mg}}$, V_{B} e V_{A} têm os significados e m representa a massa (em miligramas) da amostra de melão analisada.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Conforme é possível observar, os métodos adotados neste trabalho são, todos eles, métodos simples, exatamente porque procurou-se estabelecer marchas analíticas acessíveis à maioria dos nossos laboratórios. Os métodos empregados foram aqueles já estudados e estabelecidos para a análise de material vegetal. Dessa forma, para a análise do fósforo, empregou-se os métodos do ácido fosfovanadomolibdico, conforme preconizado por PELLEGRINO (1960) e CATANI & OUTROS (1966), e o método baseado na formação do molibdênio azul, conforme descrito por CATANI & BATAGLIA (1968). Para a determinação do potássio, adotou-se a determinação baseada no emprego do fotômetro de chama, adotando-se, em linhas gerais, a técnica proposta por CATANI & OUTROS (1965). A determinação do cálcio e magnésio foi baseada no método apresentado por GLÓRIA & OUTROS (1965) e a do enxofre na técnica descrita por GLÓRIA & VITTI (1968). Nos citados trabalhos, poderão ser encontradas informações mais pormenorizadas a respeito dos métodos empregados.

O presente estudo foi realizado visando-se não só estabelecer a marcha analítica unificada para a determinação de vários elementos, mas também verificar qual o processo de digestão mais adequado para a determinação dos mencionados elementos nos materiais em apreço. Dessa forma, foi realizada a destruição da matéria orgânica através da queima em mufla (via seca) e empregando-se a oxidação com soluções concentradas de ácidos à quente (via úmida). A seguir, efetuou-se as análises, conforme descrito, e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

QUADRO 1 — Determinação de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e enxofre em caldo de cana (média de 5 determinações).

Elemento	Via seca mg/100 ml	C.V. %	Via úmida mg/100 ml	C.V. %
Cálcio	31,20 ± 0,087	0,63	31,25 ± 0,106	0,76
Magnésio	13,42 ± 0,110	1,83	13,44 ± 0,038	0,63
Potássio	12,55 ± 0,078	1,39	12,40 ± 0,156	2,82
Fósforo (PO ₄ ³⁻)	18,86 ± 0,030	0,36	18,79 ± 0,069	0,83
Enxofre (SO ₄ ²⁻)	67,97 ± 0,999	3,29	66,81 ± 1,340	4,49

Os resultados do quadro 1 representam a média de cinco determinações, compreendendo cada uma delas uma digestão do material.

Conforme os dados do quadro 1 evidenciam, não houve uma diferença apreciável entre os resultados obtidos nos extratos por via seca ou via úmida, inclusive para as determinações de enxofre. Os valores do erro padrão da média e dos coeficientes de variação atestam a adequada precisão das técnicas empregadas.

Os dados do quadro 2 mostram que os resultados obtidos nas determinações de cálcio, magnésio e fósforo são comparáveis, quer empregando-se o ataque por via seca ou úmida. As determinações de potássio e enxofre apresentaram diferenças mais sensíveis quando se variou a forma de ataque dos materiais. Entretanto, aplicando-se aos resultados individuais o tratamento estatístico, conforme recomenda

QUADRO 2 — Determinação de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e enxofre em vinhaça (média de cinco determinações).

Elemento	Via seca mg/100 ml	C.V. %	Via úmida mg/100 ml	C.V. %
Cálcio	209,04 ± 0,450	0,49	209,76 ± 0,450	0,47
Magnésio	24,00 ± 0,288	2,68	24,19 ± 0,447	4,14
Potássio	329,55 ± 1,955	1,32	351,00 ± 0,000	—
Fósforo (PO ₄ ³⁻)	0,22 ± 0,000	—	0,22 ± 0,002	2,03
Enxofre (SO ₄ ²⁻)	203,04 ± 0,963	1,05	195,84 ± 0,903	1,03

YOU DEN (1959), os valores de t calculados revelaram que os resultados das duas determinações mencionadas, não diferem significativamente ao nível de 95%.

QUADRO 3 — Determinação de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e enxofre em melão (média de cinco determinações).

Elemento	Via seca mg/100 ml	% C.V.	Via úmida mg/100 ml	% C.V.
Cálcio	0,10 ± 0,002	4,82	0,10 ± 0,001	2,72
Magnésio	0,29 ± 0,008	6,17	0,29 ± 0,002	1,554
Potássio	2,20 ± 0,021	2,12	2,41 ± 0,001	0,09
Fósforo (PO ₄ ³⁻)	0,06 ± 0,002	7,44	0,06 ± 0,002	7,44
Enxofre (SO ₄ ²⁻)	2,04 ± 0,048	5,25	2,66 ± 0,043	3,62

Nas análises de melão, os valores do quadro 3 mostram que a forma de ataque do material causou diferenças mais sensíveis nas determinações de potássio e enxofre. Porém, aplicando-se o tratamento estatístico já mencionado, observou-se que as determinações de potássio não diferem significativamente, enquanto que as determinações de enxofre diferiram ao nível de 95%. Dessa forma, supondo-se que tal diferença seja devido à perda de enxofre o ataque do material por via seca, evidencia-se que tal processo é inadequado quando se pretende efetuar determinações de enxofre no melão. Provavelmente tal efeito não aparece nas determinações do elemento no caldo e na vinhaça, devido à secagem prévia do material.

Excluindo-se a determinação do enxofre no melão, as demais mostram razoável concordância nos resultados, quer se empregue o ataque por via seca ou via úmida. Diante disso, torna-se evidente que o processo empregando a via seca é mais recomendado, devido permitir uma maior velocidade nas análises. Entretanto deve ser salientado que, para se obter bons resultados empregando-se essa técnica, é necessário que a queima seja efetuada gradualmente, conforme já foi mencionado.

CONCLUSÕES

Os estudos efetuados durante o transcorrer deste trabalho permitiram que se estabelecesse uma marcha analítica para a determinação de cálcio, magnésio, potássio, fósforo e enxofre em caldo de cana de açúcar, vinhaça e melão, e que se concluísse que:

a) As técnicas preconizadas para a análise de caldo de cana e de vinhaça, quer se empregue o ataque do material por via seca ou via úmida, são adequadas, fornecendo resultados com satisfatória precisão.

b) As determinações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo em melaço podem ser realizadas efetuando-se o ataque do material por via seca ou úmida. Para a determinação do enxofre no citado material, o ataque por via seca mostrou-se inadequado, provavelmente devido à perda de enxofre durante a queima do material.

c) A marcha analítica preconizada, com ataque do material por via seca, é a mais recomendável, quando se pretende maior rapidez das análises.

SUMMARY

INORGANIC QUANTITATIVE ANALYSIS OF SUGARCANE JUICE, VINASSE AND MOLASSES. I. Calcium, magnesium, potassium, sulfur and phosphorus determination in a single extract.

This paper reports a study about the determination of inorganic constituents (calcium, magnesium, potassium, sulfur (as sulfate) and phosphorus (as phosphate) in sugar cane juice, vinasse and molasses. Two techniques for organic matter oxidation were studied: wet and dry digestion. The data obtained showed that for these determinations any of these procedures can be employed, excepting the sulfur determination in molasses which must be made by wet digestion.

The proposed techniques employ analytical methods accessible to most laboratories and permit fast and accurate determination of the five inorganic constituents.

LITERATURA CITADA

- CATANI, R. A., N. A. DA GLÓRIA & A. J. ROSSETO, 1965 — Determinação de potássio em fertilizantes por fotometria de chama. Anais da ESALQ, 22:12-55.
- CATANI, R. A., D. PELLEGRINO & A. O. JACINTHO, 1966 — A determinação do fósforo em fertilizantes pelos métodos espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais do ácido fosfovanadomolibdico. Anais da ESALQ, 23:42-52.
- CATANI, R. A. & O. C. BATAGLIA, 1968 — Formas de ocorrência do fósforo no solo latosólico roxo. Anais da ESALQ, 25:99-119.
- FORT, C. A. & N. McKAIG Jr., 1939 — Comparative chemical composition of juices of different varieties of Louisiana sugar cane. Technical Bulletin n.º 688. U.S.D. of Agriculture, Washington, D.C., 68 pp.

- GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & MATUO, 1965 — A determinação do cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA. *Anais da ESALQ*, 22:154-171.
- GLÓRIA, N. A. DA & G. C. VITTI, 1968a — Emprêgo de resina trocadora de cátions na separação de cátions e ânions de extrato de material vegetal. *Anais da ESALQ*, 25:161-169.
- GLÓRIA, N. A. DA & G. C. VITTI, 1968b — A determinação de enxofre em plantas pelo método quelatométrico do EDTA. *Anais da ESALQ*, 25:189-202.
- GLÓRIA, N. A. DA & A. A. RODELLA, 1971 — Determinação do silício em caldo de cana. Trabalho enviado para publicação na *Revista da Agricultura*, Piracicaba, S.P.
- PAYNE, J. H., 1968 — *Sugar Cane Factory Analytical Control*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 190 pp.
- PELLEGRINO, D., 1960 — A determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovanadomolibdico. Tese de doutoramento apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz", U.S.P., 58 pp. (mimeografada).
- YOU DEN, W. J., 1959 — Accuracy and Precision: Evaluation and Interpretation of Analytical Data. *Em Treatise on Analytical Chemistry*. Part. I, vol. 1, pp. 47-65, Editado por I. M. Kolthoff & P. J. Elving. The Interscience Encyclopedia, Inc. New York, 809 pp.

