

A determinação do pH na indústria do açúcar de cana (*)

PELO

Eng.º Alberto Delfim Leite Rodrigues
Assistente da Faculdade de Ciências do Pôrto

No último ano lectivo e no curso de Química Industrial — 2.^a parte — tive ocasião de realizar análises completas de diversas variedades de açúcares de cana, e, dentre as determinações realizadas mereceu-me especial atenção o estudo e a determinação do pH. A bibliografia consultada permitiu aclarar o papel que o pH representa na indústria do açúcar, mas foi sobretudo o artigo inserto na revista *Chimie et Industrie* da autoria de Jean Barbaudy e intitulado «Le contrôle du pH dans l'industrie sucrière», que me conduziu ao trabalho que apresento.

Nêste artigo o autor mostra as grandes vantagens que representa o conhecimento do pH nas diversas fases do fabrico do açúcar de beterraba. Apoiar o seu modo de ver no facto de que o conhecimento da reacção do meio (expressa em pH) presta melhores serviços do que o conhecimento da acidez ou alcalinidade totais. De facto, o principal factor que intervém nas acções que conduzem à purificação (sulfitação, defecação, filtração, etc.) é justamente a acidez ou alcalinidade reais, isto é, a reacção do meio.

Analizando os resultados obtidos na determinação da alcalinidade total, verifica-se que êsses resultados são muito variáveis segundo o indicador empregado; assim, para uma boa determinação titimétrica é necessário determinar de antemão o valor do pH para depois se escolher o indicador apropriado.

O autor apresenta um gráfico da variação dos valores da alca-

(*) Comunicação feita à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) em sessão de 22 de Maio de 1936.

linidade com os valores do pH: evidentemente que se trata de açúcares de beterraba. Fui naturalmente conduzido a estudar, no caso dos açúcares de cana, o gráfico representativo das variações da acidez com o pH; de facto, estes açúcares são ácidos, já pela própria natureza da cana, já porque a calagem foi insuficiente.

Na realização do trabalho surgiram várias dificuldades que, resolvidas, deram origem a derivações do estudo principal e que por as julgar de interesse as apresento.

Estudo da variação pH-acidez

A vantagem do conhecimento desta curva é manifesta, visto que, uma vez conhecida, permite determinar com grande aproximação o valor da acidez total, uma vez conhecido o pH. Poupa-se assim tempo porque a determinação do pH é rápida. Infelizmente não pude obter muitos pontos da curva e mesmo o interessante seria determinar os valores do pH e da acidez de diversas ramas nas diversas operações de fabrico. Para este último estudo necessário se tornava um estágio demorado numa refinaria o que não me foi possível por razões de vária ordem.

As ramas e os xaropes que analisei foram gentilmente cedidos pelos Dirigentes da Refinaria Angola (Matozinhos).

Para a determinação do pH empreguei o potenciómetro de precisão da casa Poulenc Frères e o eléctrodo de escoamento de Aten aconselhado por Jean Barbaudy. Este eléctrodo permite leituras rápidas (5 minutos) porque o potencial de equilíbrio se estabelece rapidamente; torna-se ainda cómodo por não haver o inconveniente de formação de espuma e por ser de fácil e rápida lavagem. Preparei o eléctrodo de calomelanos de cloreto de potássio saturado que verifiquei com o soluto tampão de Michaelis de $\text{pH} = 4,616$; como média de várias determinações obtive para este soluto o valor $\text{pH} = 4,6135$ o que demonstra que o eléctrodo está em boas condições. Para velocidade de escoamento empreguei sempre a velocidade de seis gôtas por minuto.

Na determinação da acidez empreguei o tornesol por ser este o indicador mais apropriado para os valores do pH encontrados; empregando fenolftalaina, azul de bromofenol, metilorange e outros indicadores obtive resultados que, por vezes, chegaram a diferir

de $1/3$ do resultado obtido com o tornesol. Por falta de tempo não fiz a determinação da acidez por electrotitimetria e deixei portanto de comparar os resultados que assim obteria com os resultados obtidos com os indicadores.

Os resultados obtidos com diversos xaropes e com diversas soluções de açúcares e de ramas a 10 % encontram-se resumidos

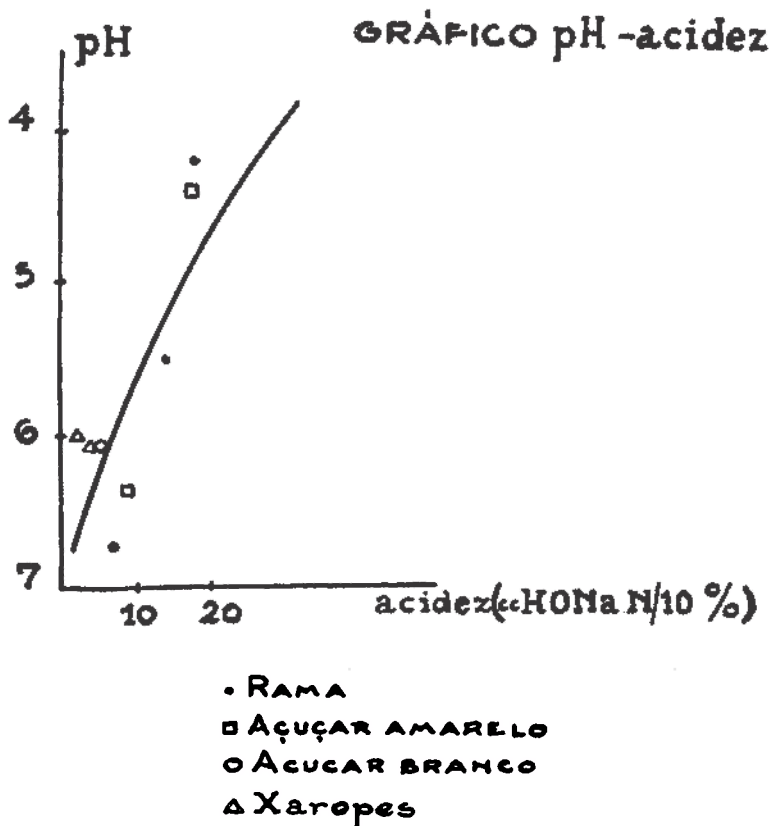


Fig. 1

no quadro final e no gráfico da fig. 1, em que se marcaram os valores do pH em ordenadas e em abcissas os valores da acidez expressa em c.c. de HONa N/10 gastos para neutralizar 100 c.c. de xaropes ou 100 grs. de açúcar.

A curva obtida parece ser uma continuação da curva pH-al-

calinidade mas não pude fazer uma comparação exacta por não saber de que modo nessa curva está expressa a alcalinidade.

Estudo da variação do pH com a velocidade de escoamento

Jean Barbaudy aconselha no artigo que venho analisando uma velocidade de escoamento de 5 a 6 gôtas por minuto e no folheto de Poulenc Frères o mesmo autor aconselha a velocidade de 4 a 6

GRÁFICO pH-velocidade de escoamento

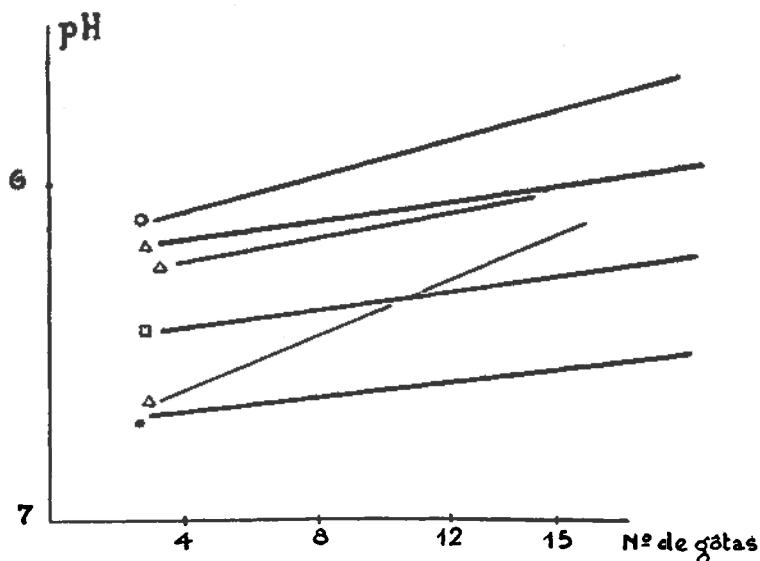


Fig. 2

gôtas por minuto. Procurei a razão de ser desta velocidade fazendo variar o número de gôtas: — verifiquei que a f. e. m. da pilha eléctrodo de hidrogénio-eléctrodo de calomelanos variava com o número de gôtas escoadas na unidade de tempo o que acarreta, evidentemente, a variação do pH. Verifiquei mais que, ensaiando o soluto padrão de Michaelis, o valor mais exacto para o pH deste soluto foi obtido com a velocidade de 6 gôtas p. m. Com êste mesmo soluto verifiquei que o pH variava pouco com o número de gôtas escoadas, diminuindo à medida que aumenta o número de gôtas, tendo obtido, para uma velocidade de 15 gôtas p. m., um

valor diferindo do obtido com a velocidade de 6 gôtas p. m. de 0,03. Com várias soluções de açúcares e de ramas e com vários xaropes obtive diferenças variando de 0,03 a 0,41 segundo a velocidade era de 6 ou de 15 gôtas p. m. No gráfico da fig. 2 mostram-se os resultados obtidos.

Estudo comparativo dos valores do pH obtidos pelos processos electrométrico e colorimétrico

No processo electrométrico operei com o eléctrodo de Aten e a velocidade de 6 gôtas p. m.; no processo colorimétrico empreguei o comparador de Hellige. Obtive diferenças variando de 0,32 a 0,1 sendo sempre os valores obtidos pelo processo electrométrico superiores aos valores obtidos pelo processo colorimétrico.

Dou a seguir alguns dos resultados obtidos:

	Proc. Elec.	Proc. Col.
<i>Xaropes</i>	6,23	6,0
	7,23	6,9
	7,45	7,3
	6,11	6,0
	6,14	6,0
	Proc. Elec.	Proc. Col.
<i>Soluções de açúcares</i>	6,1	6,0
	4,2	4,2
	6,42	6,1
	Proc. Elec.	Proc. Col.
<i>Soluções de ramas</i>	4,25	4,0
	5,53	5,4
	6,70	6,6

Estudo do efeito da diluição

Em muitas indústrias e como prática corrente emprega-se, na determinação do pH, forte diluição com o fim de tornar comparáveis as cores tomadas pelos indicadores. Como é sabido, esta diluição não altera o valor do pH se se trata de soluções tamponadas, caso

êste que se apresenta muito poucas vezes na prática. No caso dos açúcares de beterraba, Jean Barbaudy conclue que as soluções e os xaropes não constituem soluções tamponadas: — outro tanto verifiquei com as soluções e xaropes de açúcares de cana e verifiquei mais que neste caso o efeito da diluição é talvez mais acentuado

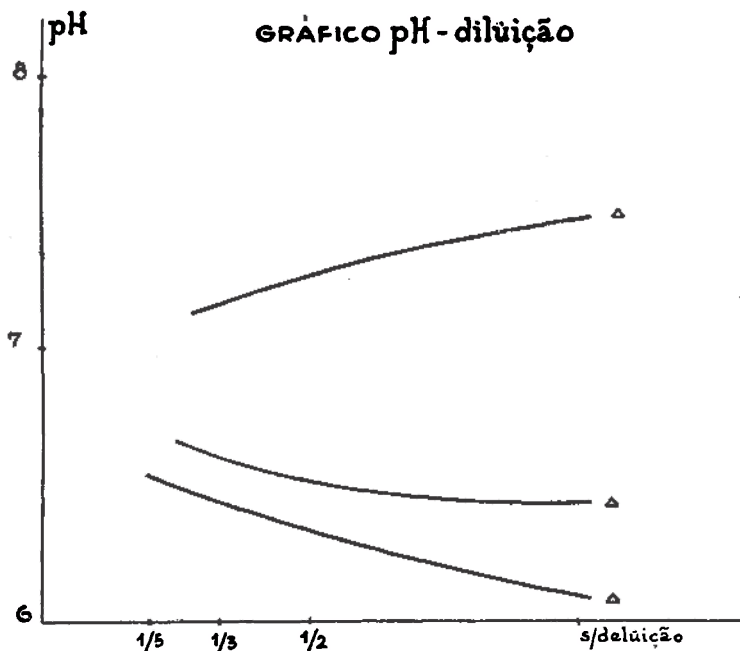


Fig. 3

que no caso dos açúcares de beterraba. Seguem alguns dos resultados obtidos. A fig. 3 é o gráfico representativo desta variação.

	s/ diluição	diluição a 1/2	diluição a 1/3	diluição a 1/5
<i>Xaropes</i>	7,45	7,31	7,14	7,03
	6,11	6,35	6,43	6,51
	6,14	6,33	6,44	6,56
Soluções a:				
	20 %	10 %	5 %	2,5 %
<i>Açúcar branco</i>	6,07	6,15	6,18	6,23

NOTAS—O primeiro xarope mencionado foi o único de todos os que me foram cedidos que apresentava reacção alcalina. Vê-se bem que, à medida que aumenta a diluição, o pH tende para 7.

**Estudo comparativo dos valores do pH obtidos
pelos processos colorimétricos:**

- a) Uso da célula;
- b) Uso dos redutores de espessura de camada;
- c) Uso do processo vulgar.

Obtive sempre valores um tanto diferentes, acentuando-se a diferença à medida que as soluções de açúcares e os xaropes se tornavam mais corados. Seguem os resultados obtidos:

	a	b	c
<i>Solução de rama a 20 ‰</i>	5,4	5,4	5,6
<i>Solução de rama a 40 ‰</i>	5,4	5,4	5,5
<i>Xarope s/diluição</i>	7	7	6,8 >
<i>Xarope c/diluição a 1/2</i>	7 >	7 >	7 <
» » » 1/3	7,1	7,1	7 >
» » » 1/5	7,2 <	7,2 <	7

CONCLUSÕES

Pelos dados já mencionados e pela análise dos resultados resumidos nos quadros A e B, podemos tirar as seguintes conclusões:

- 1.º) A prática corrente da forte diluição não é recomendável.
- 2.º) O método electrométrico com o eléctrodo de escoamento é naturalmente indicado visto que dá resultados rigorosos e é rápido: segundo Jean Barbaudy podem fazer-se 12 determinações por hora.
- 3.º) Se se não dispõe da aparelhagem requerida para o método electrométrico, que infelizmente é cara, deve usar-se os métodos colorimétricos com célula ou com redutores de espessura de camada:—de facto os valores obtidos desta forma aproximam-se, duma maneira notável, dos valores obtidos pelo processo electrométrico, sendo os valores, porém, sempre inferiores.
- 4.º) Empregando o eléctrodo de Aten deve sempre operar-se com a velocidade de escoamento de 5-6 gotas por minuto, visto que só com esta velocidade se obtêm valores rigorosos.

O presente trabalho foi realizado no laboratório de Química Industrial e Docimasia da Faculdade de Engenharia com a devida autorização do Director do laboratório, Ex.^{mo} Snr. Dr. José Pereira Salgado, a quem apresento os meus agradecimentos.

Agradeço ao Ex.^{mo} Snr. Eng. Henrique Serrano todas as facilidades que me dispensou bem como as suas valiosas sugestões que muito contribuíram para a realização do trabalho.

QUADRO A

	pH electrométrico				pH colorimétrico				cc. HONa N/10	cc. solu- ção
	s/dil.	1/2	1/3	1/5	s/dil.	1/2	1/3	1/5		
Xarope am. ^{lo} filt. c. animal.	6,227	6,48	6,61	6,485	6,0	6,0	6,2	6,2	12,5	50
» » » » »	7,23	7,52	7,43	7,39	6,8 >	7 <	7 >	7	8,5	50
» » » » »	7,45	7,31	7,14	7,03	7,3	7,2	7,1	7	—	—
» » » » »	6,11	6,35	6,43	6,51	6,2 <	6,2 <	6,2 >	6,3	3,7	50
» » » » »	6,14	6,33	6,44	6,56	6,0 >	6,2	6,3	6,4 >	7,5	50
Solução rama a 10 0/0 . . .	4,25				4				8,7	100
» » » » » . . .	5,53				5,4				7,8	100
» » » » » . . .	6,70				6,6				3,5	100
Solução açúcar amarelo 10 0/0	4,4				4,2				9,2	100
» » » » »	6,42				6,1				4,8	100
Solução açúcar branco a 10 0/0	6,1				6,0				3	100
» » » » »	6,15				5,9				3	100

QUADRO B

Xarope filt. carvão animal	pH=6,175 — 4 gotas	$\Delta = 0,139$
	=6,141 — 6	
	=6,106 — 8	
	=6,071 — 10	
	=6,054 — 12	
	=6,036 — 15	
Solução rama a 20 0/0	pH=6,672 — 4 gotas	$\Delta = 0,105$
	=6,654 — 6	
	=6,640 — 8	
	=6,620 — 10	
	=6,584 — 12	
	=6,567 — 15	

Xarope amarelo filt. c. animal	s/diluição	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ g. — pH} = 6,227 \\ 15 \text{ g. — } = 6,044 \end{array} \right.$	$\Delta = 0,183$
	diluição $1/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ g. — pH} = 6,42 \\ 15 \text{ g. — } = 6,20 \end{array} \right.$	$\Delta = 0,280$
	diluição $1/5$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ g. — pH} = 6,49 \\ 15 \text{ g. — } = 6,33 \end{array} \right.$	$\Delta = 0,160$

Açúcar amarelo em solução a 10 %	6 gotas —	pH = 6,42	$\Delta = 0,14$
	15 gotas —	= 6,28	

Rama em solução a 10 %	6 gotas —	pH = 6,700	$\Delta = 0,125$
	15 gotas —	= 6,575	

Solução de açúcar branco a 20 %	6 gotas —	pH = 6,15	$\Delta = 0,05$
	15 gotas —	= 6,10	

BIBLIOGRAFIA

W. Mansfield Clark — The determination of hydrogen ions.

M.-Emm. Pozzi-Escot — Le pH force d'acidité et d'alcalinité.

Hubert T. S. Britton — Hydrogen ions.

Chimie et Industrie — Vol. 18, n° 6, Dez. 1927.

Poulenc Frères — Applications de l'electrométrie à l'analyse chimique.

Ind. Eng. Chem. — 1925, 17, 51

— 1925, 17, 737

— 1927, 19, 66

— 1929, 21, 965