

DETERMINAÇÃO DE CLORO EM TECIDOS VEGETAIS

María Aparecida de Azevedo Lassen¹

Celso Augusto Fessel Graner²

Maçao Ionashiro²

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Para a determinação quantitativa de cloro em tecidos vegetais, a AOAC (Association of Official Analytical Chemists) recomenda incineração do tecido sob temperatura máxima de 500°C e em presença de carbonato de sódio para prevenir contra a perda do elemento por volatilização. A dosagem propriamente dita deve ser executada pelo método titulométrico clássico de Volhard, separando por filtração o cloreto de prata formado, do excesso de prata a ser titulado por solução padrão de tiocianato (HORWITZ, 1975).

A necessidade do emprego de substâncias básicas para retenção do cloro na incineração de tecidos vegetais é lembrada por autores brasileiros ligados à análise de plantas, como ROMANO GALLO (1968), SARRUGE & HAAG (1974) e BATAGLIA et al. (1978). Entretanto, CATANI et al.

¹ Destilataria de Alcool Califórnia Ltda, Osvaldo Cruz, S.P.

² Instituto de Química, UNESP, Araraquara, S.P.

(1969) incineraram folhas de cafeeiro para dosagem do cloro sem referência ou uso de qualquer substância que evitasse a volatilização do elemento. Por outro lado, a separação por filtração do cloreto de prata formado, do excesso de prata a ser titulado por tiocianato no método de Volhard (CATANI *et al.*, 1969; HORWITZ, 1975; WILLIAMS, 1979) é uma técnica morosa e complexa, quando comparada com a que utiliza o nitrobenzeno para isolar o precipitado de prata inicialmente formado (WILLIAMS, 1979; BASSET *et al.*, 1981).

Em vista do exposto, os objetivos deste trabalho são caracterizar a influência do carbonato de sódio na incineração de tecidos vegetais para dosagem de cloro, e a simplificação da titulometria do cloreto pelo método de Volhard, substituindo a filtração pelo uso de nitrobenzeno para isolar o cloreto de prata do excesso de prata a titular.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As amostras constituíram-se de folhas de vegetais convencionalmente preparadas (SARRUGE & HAAG, 1974). Os reativos utilizados foram soluções diluídas de ácido nítrico, solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de carbonato de sódio, soluções padrões de cloreto de sódio (previamente seco a 300°C por 2 horas), soluções indicadoras de cromato de potássio $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ e de sulfato duplo de ferro (III) e de amônio $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$, nitrobenzeno, e de soluções $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de nitrato de prata e de tiocianato de potássio, estas padronizadas conforme descrito em BASSET *et al.* (1981). As tomadas de volumes que exigiram precisão foram feitas sempre com buretas classe A de 10 ml, graduadas em 5/100 de mililitro.

Métodos

Os métodos referem-se a ensaios visando caracterizar: a) a influência do carbonato de sódio no teor de cloreto determinado em tecidos vegetais incinerados sob diferentes temperaturas; b) a qualidade dessa incineração na liberação do ânion e c) a possibilidade de isolar o cloreto de prata formado no processo analítico pelo nitrobenzeno, em substituição à filtração.

Influência do carbonato de sódio e da temperatura de incineração

Para cápsula de porcelana de tamanho apropriado, transferir massa de amostra e juntar ou não solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de carbonato de sódio (5 ml por grama de amostra); no caso dessa adição, homogeneizar o sistema com um bastão de vidro e secá-lo em banho-maria ou em estufa a $90-100^{\circ}\text{C}$. Incinerar por duas horas nas temperaturas constantes do quadro I, deixar esfriar, solubilizar as cinzas com 25 ml de água quente e filtrar por papel de filtração rápida (Whatman nº 41 ou similar) para bêquer de 250 ml, lavando cápsula e papel de filtro com $5 \times 5 \text{ ml}$ de água quente. Por causa da massa de algumas amostras e da conseqüente maior quantidade de carbonato de sódio utilizados, o resíduo das mesmas não completamente incinerado e retido no papel de filtro, deve ser levado com este ao forno para uma segunda incineração por 30 minutos na mesma temperatura, seguindo-se solubilização com 10 ml mais $3 \times 5 \text{ ml}$ de solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de ácido nítrico e juntada dos extratos respectivos. Com os devidos cuidados para evitar perdas por projeção, acidificar o meio com solução 5 mol.l^{-1} de ácido nítrico, até torná-lo 1 mol.l^{-1} nesse ácido (levar em conta o carbonato a neutralizar). Sob constante homogeneização, acrescentar alíquota de 10 ml de solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, padronizada, de nitrato de prata, aguardar 10-15 minutos e filtrar para erlenmeyer de 250 ml através de papel de filtração rápida, lavando bêquer e papel com $5 \times 5 \text{ ml}$ de solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de ácido nítrico. Acrescentar 2 ml de solução indicadora de ferro (III) e titular a prata

QUADRO I - Teor de cloro em tecidos vegetais (folhas) incinerados por duas horas sob diferentes temperaturas, na ausência e na presença de carbonato de sódio. Médias de quatro repetições com os respectivos desvios padrões relativos (DPR) percentuais.

Temperatura de incineração (°C)	Teor (%) de cloro - DPR (%)			
	Sem carbonato		Com carbonato	
	Almeirão	Cafeeiro	Almeirão	Cafeeiro
300	2,53-0,04	0,162-2,33	2,65-0,81	0,185-2,04
400	2,50-0,98	0,165-2,02	2,71-1,04	0,187-1,75
500	2,45-0,88	0,168-0,34	2,69-0,56	0,187-0,62
600	2,11-3,41	0,156-0,26	2,31-0,92	0,168-1,71
700	1,98-4,28	0,123-9,05	2,09-2,43	0,123-5,75

residual com solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de tiocianato de potássio de uma bureta. Os resultados obtidos, médias de quatro repetições, encontram-se no quadro I.

Isolamento do cloreto de prata com nitrobenzeno

Para cápsula de porcelana de tamanho apropriado, transferir massa de amostra e 5 ml de solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de carbonato de sódio por grama da mesma; homogeneizar com um bastão de vidro, secar a $90-100^{\circ}\text{C}$ e incinerar a 500°C por duas horas. Deixar esfriar, solubilizar as cinzas com 25 ml de água quente, filtrar para erlenmeyer de 250 ml através de papel de filtração rápida e, daqui por diante, prosseguir como já descrito anteriormente até a adição de alíquota de 10 ml de solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, padronizada, de nitrato de prata. Aguardar 10-15 minutos, acrescentar 2 ml de solução indicadora de ferro (III), 1 ml de nitrobenzeno e homogeneizar por vigorosa agitação; titular a prata residual por solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, padronizada, de tiocianato de potássio de uma bureta. Os resultados obtidos, médias de quatro repetições, encontram-se no quadro II, comparados com outros provenientes de determinações nas quais o cloreto de prata foi isolado por filtração, como já descrito anteriormente.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

No quadro I encontram-se os resultados dos ensaios visando caracterizar a influência do carbonato de sódio no teor de cloro de duas amostras de tecido vegetal, folhas de almeirão e de cafeeiro, incineradas sob diferentes temperaturas.

Os dados obtidos caracterizam que, na ausência de carbonato de sódio, o cloro é crescentemente perdido com o aumento da temperatura e já desde os 300°C ; mesmo a presença desse sal não consegue evitar a volatilização do halogênio em temperaturas superiores a 500°C . Por outro

lado, a utilização de temperaturas inferiores na incineração dos tecidos em apreço torna o processo precário, principalmente na presença do carbonato de sódio e com quantidades de amostra maiores (como os 3,00 g utilizados de folhas de cafeeiro contra o 0,500 g de folhas de almeirão); os extratos apresentam-se coloridos de pardo-amarelado, dificultando a visualização do ponto final da titulação empregada, além do resíduo retido no papel de filtro requerer uma segunda incineração para posterior juntada dos extratos. O quadro II permite comparar os resultados da dosagem do cloro em cinco amostras de tecidos vegetais (folhas), todas incineradas a 500°C e na presença de carbonato de sódio, dosagem essa efetuada por titulometria do cloreto residual pelo método precipitométrico de Volhard, com o cloreto de prata isolado por filtração ou através do nitrobenzeno.

As análises da variância efetuadas para comparar os resultados obtidos de cada amostra pelos dois processos de isolamento do cloreto de prata não revelaram diferenças que não pudessem ser atribuídas ao acaso, ao nível de 5% de probabilidade. Sendo assim, apesar da toxicidade do nitrobenzeno, o procedimento que o utiliza torna-se extremamente vantajoso por ser mais econômico, mais rápido e por eliminar a possibilidade de perdas, sempre presente com maiores manipulações, como é o caso de filtração.

Propõe-se, então, o seguinte procedimento para determinação de cloro em tecidos vegetais: a) misturar massa de amostra com solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de carbonato de sódio ($2,5 \text{ ml.g}^{-1}$), secar em banho-maria ou em estufa e incinerar a 500°C por duas horas; b) dissolver parte das cinzas com 25 ml de água quente, e filtrar para erlenmeyer de 250 ml através de papel de filtração rápida, lavando cápsula e papel com $5 \times 5 \text{ ml}$ de água quente e, no caso de adequada incineração, com mais $5 \times 5 \text{ ml}$ de solução $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de ácido nítrico; c) no caso de incineração precária, levar o papel de filtro com o resíduo ao forno e incinerar novamente a 500°C por 30 minutos, para depois dissolver o resíduo com 10 ml daquele ácido, filtração e lavagem da cápsula e papel com 3×5

QUADRO II - Teor de cloro em tecidos vegetais (folhas) determinado pelo método titulométrico de Volhard, com o cloreto de prata isolado por filtração ou por nitrobenzeno, do excesso de prata a ser titulado. Médias de quatro repetições com os respectivos desvios padrões relativos (DPR), percentuais.

Amostra e massa	Teor (%) de cloro-DPR (%)	
	Filtração	Nitrobenzeno
Almeirão (0,500 g)	2,69 - 0,56	2,70 - 1,23
Bananeira (2,00 g)	0,615 - 0,08	0,610 - 0,74
Cafeeiro (3,00 g)	0,187 - 0,62	0,188 - 0,90
Eucalípto (5,00 g)	0,103 - 2,60	0,101 - 3,04
Citrus (20,00 g)	0,011 - 5,43	0,010 - 4,93

ml do mesmo ácido e juntada dos extratos no mesmo erlenmeyer; d) vagarosa e cuidadosamente, sob constante homogeneização, acidular o meio com solução 5 mol.l^{-1} de ácido nítrico, levando em conta o conteúdo de carbonato de sódio utilizado, até deixá-lo cerca de 1 mol.l^{-1} nesse ácido; e) precipitar o cloreto com alíquota de 10 ml de solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, padronizada, de nitrato de prata, adicionada sob vigorosa homogeneização do meio; f) aguardar 10-15 minutos, acrescentar 2 ml de solução indicadora de ferro (III), 1 ml de nitrobenzeno, homogeneizar por vigorosa agitação e titular a prata residual com solução $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, padronizada, de tiocianato de potássio de uma bureta graduada pelo menos em 5/100 ml; g) obter o teor porcentual de cloro na amostra pela expressão: $\% \text{ Cl} = 0,1773 (10.f_1 - V.f_2)/m$, na qual m é a massa da amostra em gramas, f_1 e f_2 os fatores de correção das molaridades das soluções de nitrato de prata e tiocianato de potássio, respectivamente, e V o volume, em mililitros, da solução de tiocianato consumido na titulação.

RESUMO

Utilizando-se do método titulométrico de Volhard, os dados obtidos revelam ser indispensável a presença de carbonato de metal alcalino, para evitar a perda de cloro na incineração dos tecidos, assim como a eficácia do nitrobenzeno para isolar o cloreto de prata do excesso de prata a ser titulado. Propõe-se metodologia analítica simplificada para essa determinação.

SUMMARY

The authors confirmed the necessity of substances like sodium carbonate for preventing losses of chlorine in the dry ashing procedure for the halogen determination.

of vegetal tissue. Moreover, it is proposed the use of nitrobenzene instead of filtration for isolation of AgCl from excess of Ag⁺ to be titrated with thiocyanate in the Volhard's method, for the determination of chlorine in plants.

LITERATURA CITADA

- BASSET, J., R.C. DENNEY, G.H. JEFFERY & J. MENDHAM, 1981. **Vogel-Análise Inorgânica Quantitativa**, 4.ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, p. 255-256.
- BATAGLIA, O.C., J.P.F. TEIXEIRA, P.R. FURLANI, A.M.C. FURLANI & J.R. GALLO, 1978. **Análise Química de Plantas**, Circular nº 87, Campinas, Instituto Agronômico, p. 17-19.
- CATANI, R.A., F.R.P. MORAES & H. BERGAMIN Fº, 1969. A concentração de cloro em folhas de café. **An. Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz"** 26: 93-98.
- HORWITZ, W. ed., 1975. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 12. ed., Washington, AOAC, p. 44.
- ROMANO GALLO, J., 1968. Métodos de análise inorgânica de plantas e suas aplicações na agricultura. **Eng. Quím.**, Rio de Janeiro, 3: 10-15.
- SARRUGE, J.R. & H.P. HAAG, 1974. **Análises químicas em plantas**, Piracicaba, ESALQ-USP, 56 p.
- WILLIAMS, W.J., 1979. Chloride. In: **Handbook of Anion Determination**, London, Butterworths, p. 291-330.

LIVRO NOVO

TECNOLOGIA DOS PRODUTOS AGROPECUÁRIOS - ALIMENTOS, por Rodolpho de Camargo, H. Fonseca, M. Graner, L.G. do Prado Fº, J.G.B. Caruso, Marília O. de Andrade, J.N. Norgueira, P.R. Cantarelli, Urgel de A. Lima, A.J. de Oliveira e Lúcia S. Moreira. Livraria Nobel, S. Paulo.

Este novo livro, de professores da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", de Piracicaba, é obra bem atualizada e detalhada, bastante ampla, redigida tendo em vista o lecionamento da matéria a alunos de Engenharia Agrônômica. São os seguintes os capítulos do livro:

1. Tecnologia de Alimentos e Nutrição.
2. Microbiologia de Alimentos. Alteração dos Alimentos.
3. Envenenamento Alimentar. Micotoxinas e Micotoxicoses.
4. Princípios e Métodos Gerais de Conservação de Alimentos: Conservação pelo Calor e pelo Frio.
5. Princípios e Métodos Gerais de Conservação de Alimentos: Conservação pelo Controle da Umidade, por Preservativos e por Radiações. Embalagens.
6. Processamento e Conservação de Alimentos de Origem Vegetal - Frutas.
7. Processamento e Conservação de Alimentos de Origem Vegetal - Legumes e Hortaliças.
8. Processamento e Conservação de Alimentos de Origem Animal - Carnes Vermelhas e Produtos Avícolas.
9. Conservação do Pescado.
10. Leite - Características. Composição Química. Propriedades. Obtenção Higiênica. Conservação e Tratamento.
11. Gorduras - Conceitos Básicos de Química e Tecnologia.
12. Tecnologia dos Alimentos Glucídicos.
13. Alimentos Protelcos não-convencionais. Proteínas de Fontes Vegetais. Proteínas de Sementes Oleaginosas e seu aproveitamento. Alimentos Tradicionais e Não-Tradicionais.
14. Proteínas de Microrganismos.

Trata-se, como se vê, de obra muito completa, útil principalmente aos que se iniciam nesse campo de tamanha importância para o nosso País.