

As oxidações do safrol e do isosafrol, produtos naturais e comerciais de baixo custo, produziram vinil-(3,4-metilenodioxo)-fenil-cetona e piperonal, respectivamente, com bons rendimentos. Já na oxidação da isofoforona, o importante produto esperado, a 4-oxo-isofoforona ("synthon" utilizado na síntese de vários sesquiterpenos), não foi obtido com bom rendimento apesar da simplicidade do método que requer condições brandas e uma única etapa de síntese, enquanto que no método descrito na literatura, quatro etapas são necessárias⁵. A acetofenona e a desoxibenzoina deram como produto ácido benzóico, um produto sem muito interesse levando-se em conta o método empregado, mas de interesse analítico, uma vez que ocorre degradação da cadeia junto à função carbonila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelos auxílios recebidos.

ARTIGO

INFLUÊNCIA DE CATALISADORES NA DIGESTÃO SULFÚRICA DE AMOSTRAS DE CARNES PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL (OU PROTEÍNA)

Júlio César Rocha^(a), Celso Augusto Fessel Graner^(a), Massao Ionashiro^(a),
Clóvis Augusto Ribeiro^(a) e Romeu Magnani^(b)

^(a) Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP; 14800 – Araraquara (SP)

^(b) Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP; 14800 – Araraquara (SP)

Recebido em 3/2/88

ABSTRACT

It is demonstrated that mercury, which is used as a catalyst in the digestion of samples for total nitrogen determination, can be replaced by copper. Furthermore, the amounts of potassium sulphate and concentrated sulphuric acid can be reduced by 5 and 10 fold, respectively, relative to AOAC methodology, without impairing the recovery of total nitrogen. The results obtained by applying the presently reported procedure and AOAC method were statistically compared. Variance analysis does not show significant difference at the 5% level.

RESUMO

O catalisador mercúrio pode ser substituído por cobre no processo de digestão de amostras de carnes e produtos

V – BIBLIOGRAFIA

- 1 a) Moyer, B.A.; Thompson, M.S.; Meyer, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 102, 2310.
- b) Thompson, M.S.; de Giobani, W.F.; Meyer, B.A.; Meyer, T.J.; *J. Org. Chem.* (1984) 49, 4972.
- c) Madurro, J.M.; "Oxidações Eletro-catalíticas de Algumas Olefinas e Cetonas Utilizando-se em Complexo Polipiridínico de Ru^{IV}". Dissertação de Mestrado no Departamento de Química da UFSCar (1987).
- d) Madurro, J.M.; Chiericato Jr., G.; de Giovani, W.F.; Romero, J.R.; *Tetrahedron Letters*, (1988) 29, 765.
- 2 Vogel, A.I.; "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, (1971), vol. 1.
- 3 Gilman, H.; Blatt, A.H.; "Síntese Orgânica", Editorial Gustavo Geli, Barcelona, (1950) vol. 1.
- 4 Thompson, M.S.; "The Redox Properties and Redox Reactions of High Oxidation State Ruthenium Polypyridyl Complexes". Tese de PhD, University of North Carolina, U.S.A., (1981).
- 5 Marx, J.M.; Sondheimer, T.; *Tetrahedron*, (1978) supl. 8 Part. I.; 1.

afins, com vistas à determinação de nitrogênio total. Além disso, as quantidades utilizadas de sulfato de potássio e de ácido sulfúrico concentrado, podem ser reduzidas de 5 a 10 vezes, respectivamente, em relação às quantidades propostas pela metodologia oficial da AOAC, sem prejudicar a recuperação de nitrogênio total. Os resultados obtidos foram comparados estatisticamente e a análise da variância não apresentou diferenças significativas ao nível de 5% de significância.

INTRODUÇÃO

A digestão sulfúrica de tecidos animais e/ou vegetais com vistas à determinação de nitrogênio total (ou do conteúdo protéico) é sempre efetuada na presença de um sulfato alcalino, para elevar o ponto de ebulição do ácido, e de catalisador(es) do processo. Quanto aos catalisadores, a

bibliografia é extensa e revela o emprego de cobre, mercúrio, titânio, vanádio, liga de alumínio/níquel, selênio, telúrio e outros, isolados ou como misturas,¹⁻⁶ sendo o mercúrio utilizado com maior freqüência. Devido a alta toxicidade deste elemento e, conseqüentemente, aos danos causados ao meio ambiente, existe interesse em substituí-lo por outro catalisador sem causar prejuízo ao processo de digestão.

Em relação a amostra, estudos prévios⁷ revelaram a possibilidade de se utilizar pequenas massas (cerca de 0,25 – 0,5 g) sem comprometer a precisão e a exatidão da análise. Neste trabalho, estudou-se a influência de vários catalisadores, comparando-os através das quantidades empregadas de cada um, da recuperação do nitrogênio total numa amostra de charque, da qualidade da digestão, assim como da sua toxicidade. Além disso, caracterizou-se opções para a determinação de nitrogênio através de procedimentos colorimétricos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e Métodos

Amostra de charque: picar, misturar e moer (seis vezes) em moedor caseiro marca Eberle de facas e furos com cerca de 5 mm de diâmetro. A digestão foi realizada em bloco digestor de alumínio marca Sarge-TE 015/615 e a destilação da amônia, em um destilador duplo marca Sarge-TE 014.

Solução de ácido sulfúrico 0,05 mol.L⁻¹: preparar através de diluição de ácido sulfúrico concentrado.

Solução "estoque" de hidróxido de sódio 12,5 mol.L⁻¹: dissolver 500 g de hidróxido de sódio em cerca de 800 ml de água, resfriar, diluir a 1000 ml e estocar em frasco plástico.

Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹: preparar através de diluição da solução "estoque", padronizar e armazenar em frasco plástico.

Solução de hidróxido de sódio 16 mol.L⁻¹/tiosulfato de sódio 0,32 mol.L⁻¹: dissolver 80 g de tiosulfato de sódio pentahidratado e 650 g de hidróxido de sódio em cerca de 800 ml de água, esfriar, diluir a 1000 ml e estocar em frasco plástico.

Solução de indicadores: dissolver 0,075 g de verde de bromocresol e 0,050 g de vermelho de metila em 100 ml de etanol.

Mistura digestora: sulfato de potássio, ácido sulfúrico concentrado e catalisador.

Catalisadores: sulfato de cobre pentahidratado; óxido de mercúrio; liga de Raney (50% de Al e 50% de Ni); óxido de selênio (IV); óxido de titânio (IV) e óxido de vanádio (V).

Digestão: transferir cerca de 0,5 g da amostra, embrulhada em papel de filtro quantitativo, para tubo digestor, adicionar a mistura digestora e, imediato aquecimento no bloco digestor pré-aquecido a 360°C.⁸

Determinação de Nitrogênio: após a digestão, destilar a amônia liberada pela alcalinização do digerido com solução de hidróxido de sódio/tiosulfato e coletar o destilado em excesso de ácido sulfúrico 0,05 mol.L⁻¹. Titular o excesso de ácido sulfúrico com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹, em presença da mistura de indicadores. O teor de nitrogênio é obtido através da expressão:

$$\% N = 1,401 (V_b - V_a) M/m$$

na qual V_b e V_a são os valores em ml da solução de hidróxido de sódio consumidos nas titulações da prova em branco e da amostra, respectivamente; M é a molaridade da solução e m é a massa em gramas da amostra.

Procedimento: primeiramente fez-se um experimento para verificar a possibilidade de se diminuir as quantidades de ácido sulfúrico concentrado e de sulfato de potássio em

Tabela 1. Teores percentuais médios (três repetições) de nitrogênio total, e respectivos intervalos de confiança ($\alpha = 0,05$) determinados em amostra de charque, variando-se quantidades de ácido sulfúrico e sulfato de potássio (mercúrio como catalisador, fixado em $8,3 \cdot 10^{-4}$ mol; temperatura do bloco digestor = 360°C; tempo médio de digestão = 2 horas).

Digestores e quantidades (mol)		Teor percentual médio de nitrogênio total recuperado \pm I.C. ($\alpha = 0,05$)
Sulfato de potássio	Ácido sulfúrico	
$9,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \pm 0,07$
	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,52 \pm 0,17$
	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,52 \pm 0,28$
	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \pm 0,12$
	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,47 \pm 0,18$
$9,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \pm 0,07$
	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \pm 0,09$
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \pm 0,02$
	$3,8 \cdot 10^{-2}$	—
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—

relação ao padronizado pela AOAC.² Fixou-se o número de sulfato de potássio, variando-se o número de moles de ácido sulfúrico concentrado, e vice-versa. Em ambos os casos, foi mantido fixo $8,3 \cdot 10^{-4}$ o número de moles de

mercúrio, conforme a tabela 1. Estabelecidas as quantidades de ácido e de sulfato, estas foram fixadas e variou-se a qualidade e a quantidade da espécie ativa na catálise, conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2. Teores percentuais médios (três repetições) de nitrogênio total, e respectivos intervalos de confiança ($\alpha = 0,05$) determinados em amostras de charque, variando-se qualidade e quantidade de catalisadores (cerca de 0,5 g de amostra; $9,0 \cdot 10^{-2}$ mol de ácido sulfúrico; $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol de sulfato de potássio; temperatura do bloco digestor = 360°C ; tempo médio da digestão = 2 horas).

Qualidade	Catalisador		Teor percentual médio de nitrogênio total \pm I.C. ($\alpha = 0,05$)
	Quantidade		
Mercúrio	$n_1 = 6,2 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,49 \pm 0,16$
	$n_2 = 8,3 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,57 \pm 0,07$
	$n_3 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,54 \pm 0,24$
	$n_4 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,47 \pm 0,10$
Selênio	$n_1 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ mol		$3,44 \pm 0,38$
	$n_2 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ mol		$3,55 \pm 0,06$
	$n_3 = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mol		$3,48 \pm 0,16$
	$n_4 = 1,1 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,37 \pm 0,08$
Cobre	$n_1 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,46 \pm 0,08$
	$n_2 = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,47 \pm 0,09$
	$n_3 = 8,0 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,49 \pm 0,15$
	$n_4 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,47 \pm 0,13$
Vanádio	$n_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,37 \pm 0,05$
	$n_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,40 \pm 0,17$
	$n_3 = 5,5 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,38 \pm 0,06$
	$n_4 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ mol		$3,38 \pm 0,15$
Titânio	$n_1 = 6,3 \cdot 10^{-4}$ mol		$3,30 \pm 0,23$
	$n_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,42 \pm 0,05$
	$n_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,42 \pm 0,15$
	$n_4 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ mol		$3,37 \pm 0,13$
Liga de Raney (50% Ni/50% Al)	$m_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ g		$3,48 \pm 0,01$
	$m_2 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ g		$3,43 \pm 0,13$
	$m_3 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ g		$3,33 \pm 0,27$
	$m_4 = 2,0 \cdot 10^{-1}$ g		$3,41 \pm 0,06$

Tabela 3. Resultados das análises da variância dos dados da tabela 2.

Causas de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Desvio padrão	F	
					Calc.	Tab. ($\alpha = 0,05$)
Catalisador	5	$2,023 \cdot 10^{-1}$	$4,047 \cdot 10^{-2}$		10,15**	2,45
Quantidade	3	$4,305 \cdot 10^{-2}$	$1,435 \cdot 10^{-2}$		3,60*	2,84
Catal. x Quant.	15	$1,129 \cdot 10^{-1}$	$7,527 \cdot 10^{-3}$		1,89	1,92
Resíduo	48	$1,914 \cdot 10^{-1}$	$3,988 \cdot 10^{-3}$	$6,315 \cdot 10^{-2}$		
Total	71	$5,497 \cdot 10^{-1}$				

(**) Diferença significativa ao nível de 1% de significância

(*) Diferença significativa ao nível de 5% de significância

Tabela 4. Médias dos teores percentuais de nitrogênio total, obtidas em função de cada catalisador e de cada quantidade dos mesmos, igualadas ou diferenciadas pelo teste de Tuckey.

Médias dos teores percentuais de nitrogênio total, como função da:			
Nº	Espécie catalisadora	Nº	Quantidade da esp. catalisadora
1	$\bar{m}_{Cu} = 3,47(5, 6)^{(*)}$	1	$\bar{m}_{n_1} = 3,41(2)$
2	$\bar{m}_{Hg} = 3,52(3, 5, 6)$	2	$\bar{m}_{n_2} = 3,48(1, 4)$
3	$\bar{m}_{Raney} = 3,41(2)$	3	$\bar{m}_{n_3} = 3,46$
4	$\bar{m}_{Se} = 3,46(5, 6)$	4	$\bar{m}_{n_4} = 3,41(2)$
5	$\bar{m}_{Ti} = 3,38(1, 2, 4)$		
6	$\bar{m}_V = 3,38(1, 2, 4)$		

(*) O(s) número(s) à frente de um resultado médio caracteriza(m) diferença(s) ($\alpha = 0,05$) do mesmo com outro(s) resultado(s) médio(s).

Tabela 5. Parâmetros dos métodos para determinação de nitrogênio total em amostras de carnes propostos por este trabalho e pela AOAC.

Variáveis	Método proposto	
	este trabalho	AOAC
Amostra (g)	0,5	2
Moagens	3	3
Repetições	2	—
Sulfato de potássio (mol)	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
Ácido sulfúrico concentrado (mol)	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$
Catalisadores (mol) cobre	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—
mercúrio	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
selênio	$2,8 \cdot 10^{-5}$	—
Temperatura do bloco digestor ($^{\circ}C$)	360	—
Tempo médio de digestão (horas)	2	2

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A análise de variância dos dados da tabela 1 mostrou que não há diferença significativa, ao nível de 5% de significância, entre as médias de tratamentos, quando se fixa $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol de sulfato de potássio, e varia-se o número de moles de ácido sulfúrico concentrado. Caracterizou-se, portanto, nas condições experimentais empregadas, a possibilidade de utilizar somente 50% da quantidade de ácido sulfúrico concentrado proporcionalmente recomendada pela metodologia da AOAC ou seja, $9,0 \cdot 10^{-2}$ mol que, inclusive, foi a que apresentou maior valor médio com um menor intervalo de confiança ($3,57 \pm 0,07$), dentre as quantidades estudadas. Por outro lado, observa-se que o aumento do número de moles de sulfato de potássio, quando se fixa $9,0 \cdot 10^{-2}$ mol de ácido sulfúrico concentrado, provoca um decréscimo na recuperação de nitrogênio total, o qual foi confirmado estatisticamente. Assim, por apresentar o

maior valor médio na recuperação do nitrogênio total ($3,57 \pm 0,07$), e também por uma questão de economia de reagente, optou-se por $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol como sendo a quantidade fixa de sulfato de potássio a ser utilizada. Além disso, nestas condições experimentais (usando $9,0 \cdot 10^{-2}$ mol de ácido sulfúrico concentrado e 0,5 g de amostra), não foi possível fazer a digestão empregando-se quantidades de sulfato de potássio maiores que $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol pois, uma alta relação sal/ácido provoca solidificação do material durante o processo da digestão.

Os dados apresentados na tabela 2 e referentes ao estudo sobre quantidade e qualidade dos catalisadores, foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tuckey⁹ para diferenciação entre as médias de teores percentuais de nitrogênio total recuperados em amostra de charque. Os resultados encontram-se nas tabelas 3 e 4, respectivamente, e permitem as discussões/considerações que se seguem:

a) Há diferença significativa entre as médias de tratamento causadas pela mudança do catalisador, ao nível de 1% de significância e, da quantidade utilizada do mesmo, ao nível de 5% de significância, embora a interação entre essas duas causas de variação não tenha apresentado diferença significativa neste mesmo nível.

b) Individualizando-se os catalisadores, verifica-se que, com exceção da liga de Raney, recuperam-se valores menores de nitrogênio total quando são utilizadas quantidades extremas do intervalo estudado e, conseqüentemente, valores maiores para as intermediárias. Isto é confirmado através dos resultados da tabela 4, considerando-se as médias obtidas em função das quantidades das espécies catalisadoras utilizadas (n_1, n_2, n_3 e n_4 , em ordem crescente de número de moles). Neste caso, o teste de Tuckey detectou diferença significativa, ao nível de 5% de significância, entre as médias provenientes dos intermediários n_2 e n_3 e as médias oriundas dos extremos n_1 e n_4 . Esta tendência de comportamento generalizada nos catalisadores estudados, pode ser explicada considerando-se que as pequenas quantidades utilizadas no extremo inferior (n_1) podem não terem sido suficientes para catalisar num tempo razoável a reação completa entre a mistura digestora e a amostra de charque. Por outro lado, um excesso de catalisador (n_4), pode ter induzido a uma perda de nitrogênio total pelo sistema.

c) Os dados da tabela 4, ainda submetidos ao teste de Tuckey, mostram também que, de um modo geral, não há diferenças significativas (ao nível de 5% de significância) entre os teores médios de nitrogênio recuperados pelo emprego de cobre, mercúrio ou selênio como catalisadores; estas médias, entretanto, diferenciam-se (no mesmo nível de significância) daquelas obtidas com o uso de liga de Raney, titânio e vanádio como catalisadores, sempre inferiores.

Assim, os resultados experimentais e seus respectivos tratamentos estatísticos permitem as seguintes conclusões:

— Dentre as espécies catalisadoras estudadas, o vanádio e o

titânio não devem ser utilizados por apresentarem baixa recuperação do nitrogênio total em relação às demais espécies pesquisadas.

— Embora tenha proporcionado teores de nitrogênio um pouco mais altos que o vanádio e o titânio, a liga de Raney também não é aconselhável porque este catalisador provoca uma forte turvação e/ou coloração no digerido final. Isto pode ser irrelevante quando a determinação do nitrogênio total se processa através da destilação da amônia mas, é problemática quando se pretende fazer essa mesma determinação através de métodos colorimétricos.

Quanto ao cobre, mercúrio e selênio, os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas. Entretanto, considerando-se a toxicidade e o custo, propõe-se o cobre como catalisador da digestão sulfúrica e a tabela 5 apresenta o método proposto por este trabalho e o proposto pela metodologia oficial da AOAC; nota-se que houve uma redução significativa na quantidade da amostra utilizada e, conseqüentemente, nas quantidades de ácido, sulfato e catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Proc. nº 84/0563-0).

BIBLIOGRAFIA

- 1 United States Department of Agriculture-USDA. Chemistry laboratory guidebook, Washington (1971), 31.
- 2 Horwitz, W.; "Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry"; 14ª ed. AOAC, Washington (1984), 14-16.
- 3 Hanson, N.W.; "Official, standardised and recommended methods of analysis"; 2ª ed., Society for Analytical Chemistry, London (1973), 156.
- 4 Lara, A.B.W.H.; Nazario, G.; Almeida, M.E.W.; Pregno-latto, W.; "Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz"; V. 1. Métodos químicos e físicos de análises. 2ª ed., Instituto Adolfo Lutz, São Paulo (1976), 38.
- 5 Riera, A.; "The methods of foliar diagnosis as applied to sugar cane"; Part II; "The chemical analysis of sugar cane leaf samples"; University of Puerto Rico, Rio Piedras (1955), 23.
- 6 "Comite inter-institut's d'etude des techniques analytiques du diagnostic foliare. Oleagineux"; Paris (1969) 24, 497.
- 7 Rocha, J.C.; Graner, C.A.F.; Magnani, R.; Ionashiro, M.; Ribeiro, C.A., *Eclética Química*; São Paulo (1986/87), v. 11/12 (Parte II aceito para publicação).
- 8 Rocha, J.C.; Graner, C.A.F.; Magnani, R.; Ionashiro, M.; Ribeiro, C.A.; "Eclética Química", São Paulo (1986/87), v. 11/12 (Parte I aceito para publicação).
- 9 Gomes, F.P.; "Curso de estatística experimental"; 10ª ed., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba (1982).

ARTIGO

EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE, II, SIMULAÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDOS FRACOS POR UMA BASE FORTE*

Daniel Rodrigues de Moura

Departamento de Química – ICEx – UFMG;
C. Postal 702 – 31.270 – Belo Horizonte (MG).

Recebido em 17/02/88
Cópia revisada em 12/05/88

ABSTRACT

Acid-base equilibria. II. Simulation of the titration curve of a mixture of weak acids with a strong base.

A process has been developed to simulate the titration curve, with a strong base, of an aqueous solution containing a mixture of weak acids. No approximation becomes necessary and even with complex mixtures (several constituents, different number of dissociated protons and dissociation constants) only linear equations are utilized in the calculations.

RESUMO

Desenvolveu-se um processo para a simulação da curva de titulação, por base forte e em meio aquoso, de uma solução que contém uma mistura de ácidos fracos. Não se propõe nenhuma aproximação e, por mais complexa que seja a mistura (quantidade de constituintes, número de prótons dissociáveis e valores relativos das constantes de dissociação), utilizam-se unicamente, nos cálculos, equações do 1º grau.

* Apresentado, em parte, no IV ENQA, IQ/USP, São Paulo, SP, 08-11/09/87.