

Determinação direta de sódio em alimentos por titulação termométrica

Resumo

O objetivo deste trabalho consistiu na determinação de sódio em alimentos industrializados pela técnica de titulação termométrica. O método é realizado através da precipitação do sódio na forma de um mineral conhecido como elpasolita (NaK_2AlF_6), através da adição do titulante de concentração conhecida, contendo alumínio até o ponto de equivalência, obtido com o monitoramento contínuo da temperatura a fim de avaliar a mudança no comportamento de aumento ou diminuição desta variável. A determinação direta de sódio apresentou-se como uma técnica altamente repetitiva, de baixo custo para a sua realização e altamente compatível com técnicas equivalentes, indicando um novo caminho no monitoramento importante deste parâmetro em diversos segmentos da indústria de alimentos.

Introdução

Titulação termométrica - novas perspectivas

Com o advento de novas tecnologias, flexibilidade com a automatização de procedimentos cada vez mais complexos e ideia de melhorias propiciando um fácil manuseio de sistemas, o custo e o tempo de análise têm se tornando cada vez mais importantes em diferentes ramos da indústria. Este cenário indica uma nova perspectiva em relação a técnicas já amplamente difundidas em laboratórios, como por exemplo, a titulação. Esta técnica já atende hoje diferentes parâmetros em vários laboratórios, contudo encontramos algumas dificuldades, dependendo do tipo de detecção utilizada. Entre as técnicas existentes, podemos utilizar desde a titulação manual que é dependente de alguns fatores: tempo e experiência dos analistas, assim como amostras extremamente límpidas para a visualização correta do ponto de viragem; até a titulação potenciométrica que é baseada na relação da mudança de potencial com a adição do titulante, evidenciada por um eletrodo indicador para a identificação do ponto de equivalência. Este método, porém, é dependente da existência de um sensor específico para o analito desejado. Apesar de já possuímos um desenvolvimento amplo nos sensores potenciométricos, existem determinações que podem ser facilmente resolvidas por meio de uma técnica complementar de titulação, apresentada aqui como titulação termométrica.

A titulação termométrica baseia-se no princípio da titulação (adição de um titulante de concentração já conhecida sobre o analito, até a mudança de propriedade que indica o ponto de equivalência), neste caso, com o auxílio de um sensor de temperatura com resolução extremamente alta. A técnica é baseada na propriedade intrínseca presente em todas as reações existentes: a entalpia, relação esta que diferencia as reações entre exotérmicas (liberação de calor) ou endotérmicas (absorção de calor), conforme descrito pelas figuras abaixo (figura 1 e figura 2, respectivamente). Através destas modificações é possível monitorar uma variação contundente de mudança de temperatura, com auxílio de um sensor de temperatura (termistor) com resolução e tempo de resposta extremamente altos para acompanhar a mudança do perfil da temperatura, com o consumo total do analito. A principal facilidade além do tempo reduzido de análise, variando entre 30 segundos a 5 minutos, é que o termistor pode ser utilizado para qualquer determinação possível.

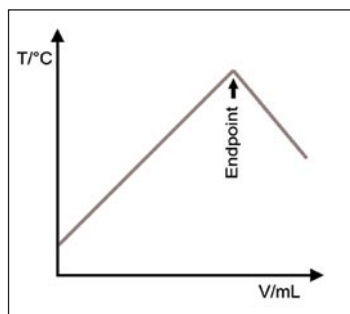


Figura 1: Curva de titulação exotérmica

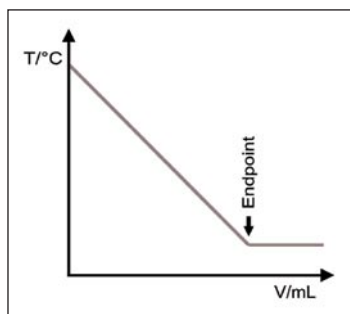
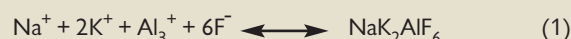


Figura 2: Curva de titulação endotérmica.

Teor de sódio

A determinação direta de sódio em alimentos tem se tornado hoje imprescindível em função do teor de sódio apresentado em tabelas nutricionais, acompanhado em todos os alimentos industrializados. Pesquisas indicam que altos teores de sódio na dieta diária estão associados a doenças cardiovasculares, gerando uma tendência de redução da ingestão de sódio nesses produtos. Isto revela uma necessidade cada vez maior de um método rápido, simples e com boa reprodutibilidade em relação aos métodos oficiais utilizados. A titulação termométrica é um método promissor para a determinação direta de sódio em alimentos. A determinação descrita baseia-se na precipitação exotérmica do mineral elpasolita (NaK_2AlF_6), conforme a reação abaixo:



O método é resistente, pode ser completamente automatizado, além da possibilidade de trabalhar com matrizes de alimentos desafiadoras como ketchup, sopas instantâneas, molhos e salgadinhos, utilizando um procedimento reduzido para a determinação do analito em questão.

Experimental

A amostra inicialmente macerada é pesada, adicionou-se 40 mL de água e 5 mL de bifluoreto de amônio (NH_4HF_2 ; 300 g/L), que além de fornecer um excesso de íons fluoreto a solução, serve também como responsável para a manutenção do pH, necessário para a precipitação do analito. A amostra é posteriormente homogeneizada por um mixer específico (Polytron PT 1300 D – Marca: Kinematics), na tentativa de facilitar a liberação de íons sódio a solução que é então titulada com nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 0,5 mol/L) misturada a nitrato de potássio (KNO_3 ; 1,1 mol/L), através da seguinte reação (1). A determinação é realizada automaticamente pelo titulador termométrico (859 Titrotherm – Marca: Metrohm) até a obtenção do ponto de equivalência da titulação. O sistema controlado por software automaticamente realiza estas determinações, encontrando o valor correto do sódio no produto.

Resultados e Discussão

A determinação de sódio foi realizada em algumas matrizes para verificar a potencialidade inicial do método em relação a técnicas equivalentes utilizadas atualmente para a verificação do parâmetro desejado. Desta maneira, ficou claro a obtenção de curvas altamente definidas, expressa pela variação do perfil da temperatura, indicando assim a reação exotérmica ocorrida durante a adição do titulante, visualizada por meio do gráfico abaixo (Figura 3).

As amostras foram ajustadas para tempo de homogeneização e velocidade de dosagem semelhante para a obtenção de um ajuste padrão para a determinação de sódio. Otimizando condições como tempo de homogeneização com o mixer (aproximadamente 90 segundos) e dosagem do titulante (4 mL/min), mantida constante durante todo o curso da titulação para manter o perfil de mudança da temperatura constante.

Os valores obtidos mostraram variações entre produtos líquidos com no máximo 0,95% de desvio padrão relativo entre as análises para a mesma amostra testada. Os valores para produtos sólidos mostraram um desvio padrão relativo máximo um pouco maior (3,75%), onde possivelmente, este

Tabela 1: Resultados obtidos para a determinação de sódio por titulação direta.

Amostra	Teor de sódio [%] n = 6	Desvio padrão relativo [%]	Dados do fabricante [%]
Ketchup	1,26	0,19	1,22
Sopa instantânea	16,04	0,08	16,13
Molho	6,34	0,95	6,67
Bolacha Cracker	1,17	0,50	0,98
Batata Chip	0,51	3,75	0,50

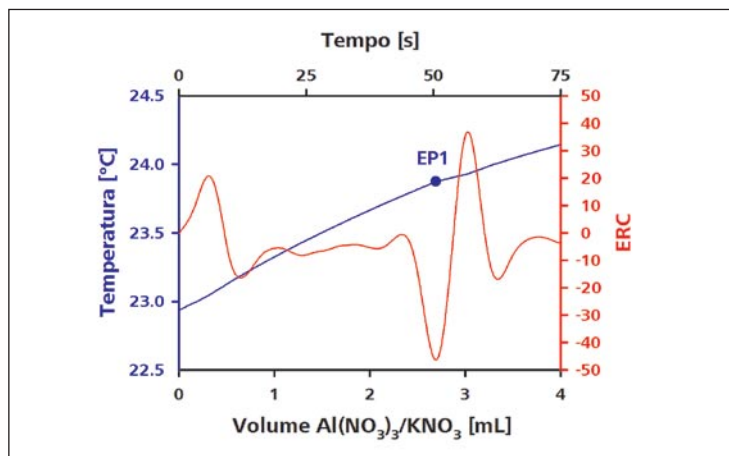


Figura 3: Gráfico obtido para a determinação de sódio em amostra de sopa industrializada, titulado com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{KNO}_3$ misto 0,5 mol/L e 1,1 mol/L.

desvio máximo aparece em função da maior complexidade da amostra, durante o processo de extração do sódio para o meio aquoso,

Conclusão

Todas as amostras analisadas apresentaram valores próximos aos indicados pelos fabricantes, mostrando a eficiência de utilização do equipamento sob as condições mínimas de processamento de amostra e tempo total utilizado reduzido para a determinação do produto (aproximadamente 6 minutos). O desvio padrão relativo (DPR) indicou valores relativamente baixos quando comparados com a diminuição do procedimento de análise. A eficiência da determinação de sódio nestes produtos se mostra promissora, pois métodos comuns de



Titulador termométrico 859 Titrotherm com computador

testes diretos de sódio envolvem técnicas com investimentos significativos em equipamento, além de infra-estrutura, reagentes de alta pureza, preparação de amostra extensa e renovação frequente de calibrações com padrões.

Referências

- (1) Metrohm Application Bulletin AB-298, Automated sodium determination in various foods with 859 Titrotherm.
- (2) T. Smith, Metrohm Monograph: Practical Thermometric Titrimetry, Metrohm International Headquarters, Herisau, Suíça, 34 páginas (2006)

E. Ferreira¹, C. Thielen², I. Kalkman², B. Dehédin², A. Steinbach² e C. Haider²

Metrohm, Suíça

¹ Metrohm Pensalab, São Paulo – Brasil

² Metrohm International Headquarters, Herisau – Suíça