ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: https://www.researchgate.net/publication/285194072

"Evaluation of two methods for the determination of chloride in fluid dairy products" (In Portuguese)

Article · August 1982

CITATIONS
0

READS
118

3 authors, including:

Alan Bradfischem
Invesdelta
45 PUBLICATIONS · **208** CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:

Project Cheese View project

Project Prato cheese View project

All content following this page was uploaded by Alan Bradfischem on 05 December 2015.

The user has requested enhancement of the downloaded file.

AVALIAÇÃO DE DOIS MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETOS EM PRODUTOS LÁCTEOS FLUÍDOS

A. F. Wolfschoon-Pombo(1)
G.G.M. Granzinolli(2)
R.M. Fernandes(2)

1. INTRODUÇÃO

A determinação do teor de cloreto no leite serve há muito tempo à medicina veterinária como meio de auxiliar para reconhecer alterações na secreção de leite. O conhecimento da concentração em íons cloreto tem importância também na elaboração de alimentos, especialmente alimentos dietéticos.

O íon cloreto pode ser determinado por titulação direta (método volumétrico), como os métodos de Mohr, Volhard, Hostettler, Drost (1), ou mediante o uso de eletrodos seletivos (método potenciométrico), como a utilização de eletrodo de nitrato de prata, segundo descrito por Herrington e Kleyn (2).

No Instituto de Laticínios Cândido Tostes DTA/EPAMIG, que vem-se ocupando há vários anos do estudo de técnicas rápidas, precisas e acuradas para a análise do leite e derivados, a determinação do teor em cloretos (como NaCl) em queijos foi objeto de pesquisa recente (3). Este trabalho apresenta os resultados de uma avaliação comparativa de métodos para dosagem de cloretos em produtos lácteos fluídos, com o objetivo de simplificar a análise do leite e, ao mesmo tempo, oferecer alternativas analíticas à indústria de laticínios. Comparou-se o método de Drost (pouco conhecido no Brasil) com uma das técnicas descritas por J. Furtado Pereira (4).

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. *Material:* foram analisadas amostras de leite cru, leitelho, leite de tanque para fabricação de queijo, soro de queijo, leite mamítico, leite achocolatado e iogurte, sendo todas as amostras obtidas na Seção Industrial do ILCT/DTA-EPAMIG, nos meses de maio-junho de 1982.

2.2. *Exatidão e Precisão:* para determinar a exatidão e precisão dos métodos, foram preparadas soluções padrões de cloreto de sódio (139,9 mg/100 ml e 179,8 mg/100 ml), e realizadas determinações em quintuplicatas com cada método.

A análise estatística dos resultados, segundo o teste t, e a determinação do coeficiente de correlação, r, foi realizada conforme indica a literatura (7).

2.3. *Método de Drost* (1): por este método, os íons cloreto presentes no leite são precipitados com nitrato de prata após adição de ácido nítrico, sendo o excesso em nitrato de prata titulado com tiocianato de potássio (ou de amônio) na presença de sulfato férrico amoniacal como indicador.

2.3.1. *Reagentes e Material de Laboratório:* $AgNO_3$ 0,10 N; KSCN 0,10 N; HNO_3 a 25%; $Fe_2NH_4(SO_4)_3$ solução saturada. Erlenmeyer de 100 ml, cilindro graduado de 5 ml; pipetas de 1,5 e 10 ml, bureta de 10 ml com divisão de 0,02 ml.

2.3.2. *Procedimento:* pipetar 10 ml da amostra no Erlenmeyer, adicionar 5 ml do ácido nítrico, 1 ml do indicador e misturar bem; adicionar 5 ml de nitrato de prata, misturar e titular imediatamente com o tiocianato, sob luz indireta e forte agitação, até o aparecimento e permanência de uma cor tijolo nítida.

2.3.3. *Cálculo:* 1 ml de $AgNO_3$ 0,10 N equivale a 0,00355 gramas de cloreto; mg Cl^-/100 ml = $(V_1 - V_2)$. 35,5 (ou 58,5 como mg NaCl/100 ml) onde V_1 = ml de $AgNO_3$ 0,10 adicionados e V_2 = ml KSCN 0,1 N gastos na titulação.

Obs.: um branco pode ser realizado substituindo-se os ml da amostra por água destilada e corrigindo-se para V_1.

2.4. *Método descrito por Furtado Pereira* (4): por este método, amostra de leite é previamente desproteinizada mediante adição de tungstato de sódio e ácido sulfúrico, e a determinação do íon cloreto segue-se como no método de Drost.

2.4.1. *Reagentes e Material de Laboratório:* $AgNO_3$ 0,034; KSCN 0,034 N; HNO_3 a 25%; $Fe_2NH_4(SO_4)_2$ a 15%; $NaWO_4$ a 10%; H_2SO_4 a 2%. Erlenmeyer e balão volumétrico de 100 ml; cilindro graduado 5 ml; pipetas de 1,5 e 10 ml; bureta de 10 ml com divisão de 0,02 ml. Banho-maria.

2.4.2. *Procedimento:* pipetar 10 ml da amostra no balão volumétrico de 100 ml, adicionar com a mesma pipeta 40 ml de água destilada, adicionar 10 ml de tungstato de sódio, agitar e acrescentar lentamente 10 ml do ácido sulfúrico, homogeneizar e deixar em banho-maria por 4-5 minutos; resfriar e completar o volume com água destilada; filtrar e pipetar 10 ml do filtrado no Erlenmeyer, adicionar 5 ml do nitrato de prata, 2 ml do ácido nítrico e

(1) Pesquisador e Professor da EPAMIG-DTA/ILCT
(2) Estagiários do ILCT

1-2 ml do indicador (sulfato férrico amoniacal). Dosar o excesso de nitrato de prata com o tiocianato de potássio até aparecimento e permanência da cor tijolo. Fazer uma prova em branco.

2.4.3. *Cálculo:*

$g\ NaCl/l = (V_1 - V_2) . 2$

$g\ Cl^-/l = (V_1 - V_2) . 0{,}1214$*

onde: V_1 = ml de KSCN gastos na prova em branco e V_2 = ml gastos na prova real (amostra).

* O uso desta fórmula fornece gramas de cloreto por 100 ml e não por 1 l (nesse último caso, o fator de multiplicação deveria ser 1,214).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados da determinação (duplicata) do íon cloreto em vários produtos lácteos fluídos.

Tipo de produto	mg Cl^-/100 ml			n
	Drost	Furtado Pereira	Variação	
Leite cru	123 ± 7	122 ± 11	103 – 136	7
Leite padronizado	111 ± 6	120 ± 12	107 – 127	3
Leite mamítico	159	158	158 – 159	1
Leite achocolatado	103	130	103 – 130	1
Leitelho	85 ± 23	87 ± 15	65 – 110	5
Soro (queijo Prato)	125 ± 4	129 ± 15	115 – 145	3
Soro (Q. Prato Cilind.)	212	218	212 – 218	1
Soro (Q. Minas Padron.)	146 ± 30	142 ± 30	121 – 167	2
Soro (Queijo Cheddar)	120 ± 5	127 ± 0	117 – 127	2
Soro (Queijo Emmental)	99	115	99 – 115	1
Soro (Queijo Grana)	127	133	127 – 133	1
Soro (Q. Grana + NaCl)	322	330	322 – 330	1
Soro (Queijo Cobocó)	302	285	285 – 302	1
Iogurte	131	133	131 – 133	1

Na Tabela 1 observa-se que os dois métodos forneceram resultados muito semelhantes para as amostras estudadas. O teor de cloreto no leite cru estaria em torno de 123 mg/100 ml, sendo constatada uma variação de 103 a 136 mg Cl^-/100 ml. A literatura fornece dados similares, por exemplo 115 mg Cl^-/100 ml na Holanda (5), 119 mg Cl^-/100 ml nos USA (6). É de se esperar que o teor em cloretos do leite varie quando ocorram modificações na permeabilidade das membranas das células secretoras do leite, como acontece por exemplo, no início e final do período de lactação, ou em caso de mamite (Tabela 1).

O teor de cloreto no soro reflete indiretamente a diferença na tecnologia de fabricação dos diferentes tipos de queijos. Aparentemente, no processo da elaboração da manteiga, a bateção tem influência no teor de cloretos que fica no grão e, correspondentemente, no leitelho. O valor médio determinado para o leitelho estaria em torno de 85-87 mg Cl^-/100 ml, que é sensivelmente inferior ao do leite. Na bebida achocolatada determinou-se a maior diferença entre os métodos; o fato de se encontrar com o método de Drost um teor em cloretos menor nesse leite que no método de Furtado Pereira explica-se provavelmente através da desproteinização que a amostra sofre no segundo método, que elimina a possibilidade de o nitrato de prata se ligar à proteína e apresentar falsos resultados. Por outra parte, a obtenção de um filtrado claro nesse (II) método permitiu um melhor reconhecimento do ponto final da titulação.

A Tabela 2 mostra a média geral, desvio padrão e coeficiente de variação do teor em cloretos para todas as amostras estudadas.

	Métodos	
	Drost	Furtado Pereira
$\bar{x}$ (mg Cl^- /100 ml)	132,7	136,1
Sd	56,1	54,2
CV (%)	42,3	39,8
Diferença entre médias	3,4 mg Cl^- /100 ml	

O coeficiente de correlação determinado, $r \leq 0{,}086$, indica que existe uma correlação altamente significativa entre ambos os métodos ($P \leq 0{,}001$).

A análise estatística dos resultados da Tabela 2, utilizando-se um teste-t, demonstrou a inexistência de diferenças estatisticamente significativas ao nível de $\alpha = 0{,}05$ entre os métodos comparados. Assim, desde que também a hipótese nula seja verdadeira a nível de $\alpha = 0{,}01$, pode-se dizer que ambos os métodos têm a possibilidade estatística de apresentarem resultados similares de 95% a 99% das determinações. Assim sendo, a escolha de um método sobre o outro limita-se à simplicidade de execução, ao tempo disponível e dos recursos materiais (reagentes e vidraria) existentes no laboratório.

A Tabela 3 fornece informação relativa à exatidão e precisão dos métodos.

	Padrão 139,9 mg Na Cl/100 ml		Padrão 179,8 mg Na Cl/100 ml	
	Drost	Furtado Pereira	Drost	Furtado Pereira
	137,5	125,0	172,6	170,0
	137,5	125,0	172,6	170,0
	137,5	125,0	175,5	170,0
	134,6	125,0	172,6	170,0
	137,5	125,0	175,5	170,0
$\bar{x}$	136,9	125,0	173,8	170,0
Sd	± 1,3	± 0,0	± 1,6	± 0,0
CV (%)	0,9	–	0,9	–

Na Tabela 3 observa-se que, para uma concentração real de 139,9 mg NaCl/100 ml (equivalente a 84,8 mg Cl^-/100 ml), o método de Drost apontou uma melhor exatidão (136,9 mg NaCl/100 ml ou 83,0

mg Cl^-/100 ml) em relação ao método de Furtado Pereira (125,0 mg NaCl/100 ml ou 75,8 mg Cl^-/100 ml), o que se deve provavelmente à diluição que a amostra sofre no segundo método. O mesmo se verificou com o padrão de 179,8 mg NaCl/100 ml. O coeficiente de variação (CV) determinado foi baixo, o que, junto com o desvio padrão (Sd), denota uma excelente precisão para os métodos.

4. OS MÉTODOS QUANTITATIVOS E A COMPROVAÇÃO DOS MÉTODOS QUALITATIVOS

Nas plataformas de recepção nas indústrias de laticínios, aplicam-se geralmente testes qualitativos onde uma mudança de cor indica a presença ou não de cloretos nas amostras. Assim, uma amostra fica como "suspeita" se por exemplo, o teste de "Marcos Miglievich" ou no de "Hayden", foi observada uma cor amarela no tubo de ensaio. A amostra é "suspeita" de cloretos, isto é, de um excesso em íons cloreto, que são indicativos de problemas na secreção do leite. Qual é o limite em íons Cl^- para se classificar uma amostra como "suspeita"?

Para responder à pergunta, adicionamos a uma amostra de leite contendo 106 mg Cl^-/100 ml suficiente quantidade de NaCl de maneira a elevar o teor em íons Cl^- para 120, 130, 140, 150 mg/100 ml, e realizamos os testes qualitativos acima mencionados. Somente a amostra contendo 150 mg Cl^-/100 ml mudou para amarelo imediatamente, e a de 140 mg Cl^-/100 ml o fez em aproximadamente 5 minutos; com o decorrer das horas, todas as amostras foram positivas, com ambos os testes. Aparentemente, o valor de 140 mg Cl^-/100 ml poderia ser considerado como limite para os testes qualitativos, se a "leitura" é realizada em 5 minutos ou menos. O teste qualitativo ideal fornece a "resposta" em 1 minuto para amostras contendo mais de 140 mg Cl^-/100 ml. Entretanto, isto parece ser insuficiente para catalogar um leite como mamítico ou problemático. Uma confirmação do teste qualitativo como o quantitativo junto com a determinação simultânea de lactose, células somáticas, da atividade de catalase, da condutibilidade elétrica, etc., forneceria um quadro mais representativo. Convém notar que as observações aqui realizadas são válidas somente para leite bovino, e não de outras espécies (cabra por exemplo), onde o teor "normal" em cloretos é diferente ao de vaca.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) KERN, R., Johannsmann, H., Kiermeier, F., Seuss, A. H. Milchuntersuchung (I-IV) "In", *Handbuch der Lebensmittelchemie*, vol. III, parte 1, págs. 198-292 (1968).

(2) HERRINGTON, B.L., Kleyn, D.H. A potentiometric method for the determination of chloride in milk. *J. Dairy Sci.*, 43(8): 1050-1057 (1960).

(3) SANTOS, E.C. dos, Souza, H.M. de, Avaliação comparativa de métodos para dosagem de NaCl em queijos. *Rev. ILCT* 34(205):21-23 (1979).

(4) PEREIRA, J.F. *Análises Bromatológicas*, págs. 32-33, UFJF (1975).

(5) HAVE, A.J. van der, J. Rinske Deen, H. Mulder. The composition of cow's milk. 3 The calculation of the total solids content studied with separate milkings of individual cows. *Neth. Milk Dairy J.* 33 (4): 159-163 (1979).

(6) WEBB, B.H., Johnson, A.H., Alford, J.A. *Fundamentals of Dairy Chemistry*, AVI Pub. Co., Westport, Conn., 2ª Impressão, (1978).

(7) SPIRIDONOV, V.P., Lopatkin, A.A. *Tratamiento Matemático de Dados Físico-Químicos*, Ed. MIR, Moscou (1973).