

# Nota sôbre a dosagem iodométrica da vitamina C nos frutos cítricos (\*)

por

Gilberto G. Villela (Instituto Oswaldo Cruz)  
e José Danilo Pecci (\*)

(Instituto de Higiene Experimental de Assunção, Paraguái)

(Com um gráfico no texto)

Para a determinação da vitamina C nos frutos cítricos têm sido mais empregadas a dosagem iodométrica e a titulação pelo indicador de óxido-redução 2,6-diclorofenolindofenol.

A determinação pela solução titulada de iodo só pode fornecer resultados satisfatórios quando o ácido ascórbico se encontra puro e em solução aquosa. STEVENS e depois TAUBER e KLEINER, usando um meio muito ácido e livre de substâncias interferentes, conseguiram aplicar o método de titulação com o iôdo ao estudo das frutas cítricas. Entretanto, mesmo com soluções puras de ácido ascórbico, as dosagens fornecem resultados inferiores aos teóricos.

A titulação pelo indicador diclorofenol conforme a técnica de TILLMANS e HIRSCH oferece resultados melhores mórmente quando se faz a titulação em meio fortemente ácido (pH 2.5) e em tempo curto, como o recomendam HARRIS e RAY (1).

No caso de soluções puras de ácido ascórbico é preferível empregar a titulação pelo iodato de potássio em lugar da solução de iôdo. A determinação deve ser executada em meio ácido, empregando-se a goma de amido como indicador no final da titulação, para que a viragem fique bem perceptível.

BANDARUK acidifica a solução da vitamina com o ácido clorídrico e depois de agitar com clorofórmio procede à titulação pelo iodato na camada clorofórmica. Êste autor obteve assim resultados mais constantes do que com a solução de iôdo adotada pela Farmacopéia Americana (2). Esta técnica não é contudo aplicável à dosagem da vitamina nos sucos de frutas.

O iôdo e o iodato são oxidantes fracos que fazem passar o ácido ascórbico para a sua forma oxidada que é o ácido dehidroascórbico. A reação é reversível:

---

(\*) Estagiário do Ministério da Saúde Pública do Paraguai.

\* Recebido para publicação a 3 de novembro e dado à publicidade em dezembro de 1943.

Empregando um oxidante mais enérgico como o permanganato de potássio ou o bicromato de potássio, obtem-se ácido oxálico e ácido treônico, sendo a reação irreversível. A oxidação pelo iodato se faz com libertação de ácido iodídrico como na equação abaixo :

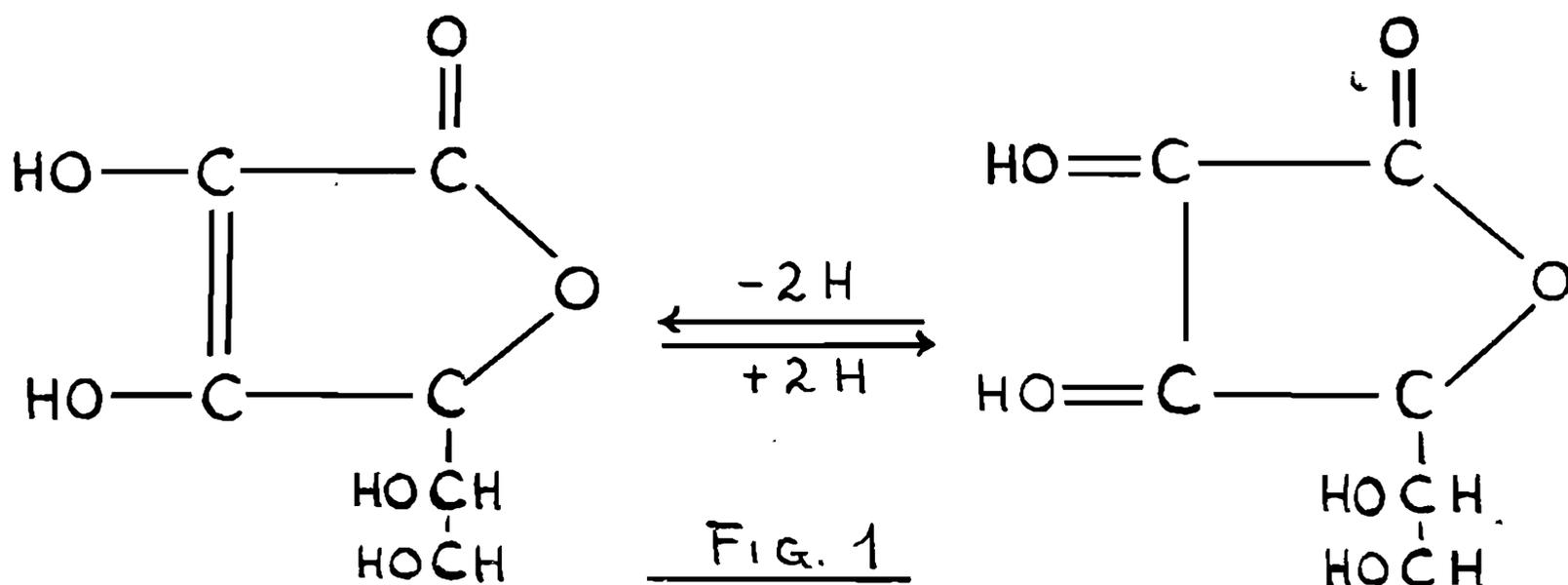
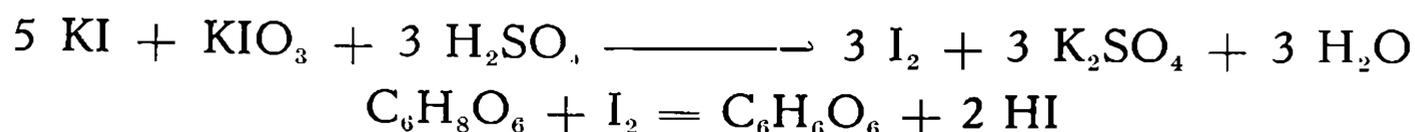


Fig. 1 — Ácido ascórbico (forma reduzida) ácido dehidroascórbico (forma oxidada).



O ácido iodídrico formado na reação pode, segundo HIRST e ZILVA, reduzir em parte o ácido dehidroascórbico, regenerando o ácido ascórbico. Como a concentração de HI depende da quantidade de iodeto de potássio adicionada esta deve ser bem controlada.

A solução de iodato de potássio é muito estável e os resultados das dosagens são mais exatos do que os obtidos com a solução de iodo. Estes fatos falam a favor do seu uso nas dosagens de ácido ascórbico em soluções puras. Devemos lembrar que um de nós (\*) propusera ser adotada na Farmacopéia Brasileira a titulação pelo iodato para a verificação da pureza do ácido ascórbico (3). Mais recentemente, GOETT, HEDGER E CRAGWALL também pleitearam a substituição na Farmacopéia Americana da solução de iodo pela de iodato para a padronização do ácido ascórbico (4).

Tendo ensêjo de dosar numerosas amostras de diferentes frutos cítricos pelos métodos iodométrico e de TILLMANS, fomos levados a empregar com vantagem o iodato de potássio em meio fortemente ácido, de acôrdo com a técnica de BALLENTINE (5).

Os resultados foram muito satisfatórios e permitem a dosagem em série da vitamina C. No quadro I reünimos as determinações feitas em soluções puras de ácido ascórbico pelas titulações com o iodo, o iodato e o dicloro-fenol.

(\*) G. G. Villela, membro da Comissão de Revisão da Farmacopéia Brasileira.

QUADRO I

ÁCIDO ASCORBICO ADICIONADO EM MG.	ÁCIDO ASCORBICO DOSADO EM MG.		
	Iodo	Iodato	Indofenol
1,00	0,99	1,06	1,02
1,00	0,98	1,00	1,02
1,00	0,97	1,02	1,04
1,00	0,97	1,04	1,05

A titulação pelo iodato em comparação com a do indofenol foi bastante satisfatória quando aplicada à análise do suco de frutos cítricos como se depreende do quadro II.

QUADRO II

SUCO DE FRUTA	ÁCIDO ASCORBICO ACHADO EM MG. PARA 100 CM <sup>3</sup>		
	Indofenol	Iodato	Diferença
Laranja.....	60,1	60,2	0,1
	52,3	51,3	1,0
	47,5	46,4	1,1
Limão.....	66,5	66,3	0,2
	58,1	58,0	0,1
	60,1	59,3	0,7
	59,2	59,3	0,1
Lima.....	37,8	37,9	0,1
	29,0	29,9	0,9
	29,9	29,7	0,2
	32,0	32,2	0,2

A recuperação do ácido ascórbico adicionado ao suco de fruta (laranja, limão) também é muito boa (Quadro III).

QUADRO III

	IODATO 0,01 N GASTO EM CM <sup>3</sup>	ÁCIDO ASCORBICO EM MG.	
		Adicionado	Encontrado
5 cm <sup>3</sup> de suco de laranja.....	3,48	—	3,06
5 cm <sup>3</sup> de suco de laranja + 5 cm <sup>3</sup> da sol. de ac. ascórbico.....	9,15	4,98	8,05
5 cm <sup>3</sup> da sol. de ascórbico.....	5,67	—	—
5 cm <sup>3</sup> de suco de laranja.....	2,62	—	2,30
5 cm <sup>3</sup> de suco de laranja + 5 cm <sup>3</sup> da solução de ác. ascórbico.....	8,29	4,98	7,27

Em lugar do ácido sulfúrico 2 N como acidificante empregamos também o ácido metafosfórico a 2% (1,5 cm<sup>3</sup> para 5 cm<sup>3</sup> do suco de limão ou de laranja). As variações não ultrapassaram 3,4 mg para 100 cm<sup>3</sup> a favor do ácido metafosfórico. Determinações feitas com o suco de laranja até três horas depois da extinção não mostraram decréscimo apreciável do ácido ascórbico. O tipo de laranjas foi da laranja pêra com o suco ácido de pH 5.8.

#### *Técnica de titulação pelo iodato*

##### *Soluções :*

- 1) Solução de iodato de potássio 0,01 N partindo de uma solução padrão 0,1N.
- 2) Solução de iodeto de potássio a 5 % recentemente preparada.
- 3) Solução de ácido sulfúrico 2 N.
- 4) Solução de goma de amido a 1% centrifugada e recente. Pode ser conservada na geladeira durante sete dias. E' preferível adicionar 1 % de ácido sulfosalicílico a 4 %. O amido empregado foi o amido solúvel Merck,

##### *Técnica :*

Tomam-se 5 cm<sup>3</sup> do suco da fruta límpido ou levemente opalescente. O suco se obtem límpido filtrando-o através papel de filtro apertado S. Sch. N.º 589 ou Whatman N.º 41. Ao suco adicionam-se 1 cm<sup>3</sup> da solução de iodeto de potássio e 2 cm<sup>3</sup> da solução de ácido sulfúrico. Titula-se imediatamente pela solução de iodato de potássio empregando uma microbureta bem calibrada. No final da titulação junta-se 0,5 cm<sup>3</sup> da goma de amido. Convém fazer duas titulações para acertar bem o final da titulação.

O valor obtido é multiplicado por 0,88 e por 20 para se ter o resultado em 100 cm<sup>3</sup> do suco. 1 cm<sup>3</sup> da solução de iodato de potássio 0,01 N equivale a 0,88 mg. de ácido ascórbico.

No quadro IV reünimos alguns dados referentes às dosagens empreendidas pela técnica com o iodato em alguns frutos cítricos.

QUADRO IV

FRUTA	NUMERO	ÁCIDO ASCORBICO EM MG PARA 100 CM <sup>3</sup> VARIAÇÕES MÉDIAS
Limão galego.....	20	45,4 a 67,3
Lima.....	15	25,2 a 38,2
Laranja pera.....	22	28,0 a 60,8
Tangerina.....	6	32,0 a 59,3

A ação da ascorbinase sobre o suco da laranja e da lima mostra que praticamente toda substância dosada pelo iodato é o ácido ascórbico. Para a lima obtivemos em alguns casos uma diferença de 8 mg para 100 cm<sup>3</sup> expressos em ácido ascórbico.

### CONCLUSÕES

O ácido ascórbico do suco dos frutos cítricos pode ser dosado com suficiente exatidão pela técnica de titulação com o iodato de potássio como o recomenda BALLENTINE. A facilidade da técnica permite dosagens em série sem padronizar a solução de iodato que é muito estável ao passo que o indicador de TILLMANS necessita verificação diária.

### SUMMARY

#### *Iodometric Determination of Vitamin C in Citrus Fruit Juices*

Ascorbic acid was determined in pure aqueous solutions and in citrus fruit juices by iodometric, dichlorophenolindophenol and iodate methods. More constant values were obtained with iodate and Tillmans methods. Iodate is preferable owing to the stability of solution and the simplicity of the method. In the analysis of citrus juices the iodate method proposed by Ballentine is very accurate and suitable for routine work (Table I and II). Recovery experiments recorded in Table III show that the results are reproducible.

The averages obtained for some fruits are shown in Table IV. Lemon : 45,4 to 67,3; orange : 28,0 to 60,8; lima : 25,2 to 38,2 and mandarine : 32,0 to 59,3. Values expressed in mg per 100 cc. of juice.

### BIBLIOGRAFIA

1. HARRIS (L. J.) e RAY (S.)  
1933. Bioch. Jour 27, 590.
2. BANDARIK (W.)  
1941. Am. Jour. Pharm. 113, 18, apud Jour, Am. Pharm. Ass. 32, 25, 1943
3. Primeiro suplemento de Farmacopéia Brasileira.  
1943. Gazeta Farm.
4. GOETT (E. J.), HEDGER (F. H.) e CRAGWALL (G. O.)  
1943. Jour. Am. Pharm. Assoc. 32, 7.
5. BALLENTINE (R.)  
1941. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 13, 89.