

DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO EM MÉIS APÓS PRECIPITAÇÃO COM TETRAFENILBORATO DE SÓDIO E SEPARAÇÃO EM COLUNA DE TROCA-IÔNICA

Maria Aparecida Alves Azeredo, Laerte da Cunha Azeredo e Jucelane de Castro Alcântara Soares
Departamento de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - 23851-970 - Seropédica - RJ

Recebido em 19/3/97; aceito em 4/3/98

DETERMINATION OF POTASSIUM IN HONEYS AFTER PRECIPITATION WITH SODIUM TETRAPHENILBORATE AND SEPARATION ON ION EXCHANGER COLUMN. A new method for determination of potassium in honey samples of different colors was developed as an alternative method for determination of this metal. Analysis of genuine honeys attested by the qualities and quantities tests officially adopted in Brazil, showed that the concentration of potassium ranged from 181 to 315 mg/kg for light honeys, from 393 to 570 mg/kg for medium honeys and from 791 to 915 mg/kg for dark honeys. Recoveries making use of spikes of potassium added to the honey samples and to the deionized distilled water showed results close by hundred percent at $\text{pH} \leq 2,0$ under temperature below 20°C .

Keywords: honey; potassium; ion exchanger.

INTRODUÇÃO

A determinação da concentração de minerais em amostras de mel sempre despertou o interesse de pesquisadores em todo o mundo. Em 1908, Van Dine e Thomson¹ determinaram Ca e Mg em méis havaianos. Fósforo e Ca foram encontrados em méis suíços por Fehlmann². Na década de 30, Jewell³ investigou minerais em méis nativos, na Austrália, e Schuette e colaboradores⁴⁻⁷ publicaram artigos sobre os componentes minerais utilizando-se de métodos clássicos de análise. Em 1932, Schuette e Remy⁴ procuraram relacionar o conteúdo de Fe, Cu e Mn com a cor do mel, após obtenção de cinzas. Fósforo, Ca e Mg foram determinados, mais tarde, por meio de métodos gravimétricos⁵. Em 1938 e 1939, sulfeto e cloreto⁶ e Na e K⁷, foram determinados em méis americanos, utilizando métodos volumétricos e gravimétricos, respectivamente.

Com o desenvolvimento dos métodos espectrofotométricos, novos trabalhos surgiram envolvendo a determinação de minerais em méis. Em 1970, Petrov⁸ determinou constituintes inorgânicos em amostras de mel claro e escuro por medidas de absorção atômica. O método usado era semelhante ao desenvolvido por Boar e Ingram⁹ na análise de cinzas de carvão e rochas silicatadas. A análise de mais de 90 amostras de mel, de diferentes origens florais, coletadas em três anos no leste da Escócia e áreas adjacentes, foi realizada por McLellan¹⁰ e mostrou uma maior concentração de K em relação a Ca, Mg e Na. Destes elementos, Mg foi determinado por absorção atômica e os demais por fotometria de chama. Mais recentemente, Rodriguez-Otero e colaboradores¹¹ determinaram Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Sílica, Fosfato e Sulfato em soluções obtidas por dissolução de cinzas de mel em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Cloreto foi também determinado diretamente, na solução aquosa de mel. Chumbo, Cd e Cu foram determinados diretamente em amostras de méis dissolvidos, usando voltametria de pulso diferencial e redissolução anódica por Li e colaboradores¹².

Embora a quantidade de minerais presentes no mel não seja tão grande, quando ele é adicionado à dieta alimentar, no lugar do açúcar refinado, aumenta o suprimento de minerais no organismo. Independente da coloração e da origem floral, o mel contém muito mais potássio que qualquer outro elemento inorgânico¹³, provavelmente devido à rapidez de secreção do elemento pelas plantas. A análise espectrofotométrica direta em méis torna-se inviável, devido ao alto teor de açúcares existente nas amostras, ocasionando elevado sinal de absorção de fundo.

O potássio constitui 5% do conteúdo mineral total do

organismo e é o principal cátion do líquido intracelular, com pequena quantidade presente no líquido extracelular. É classificado como elemento macronutriente por ser um dos minerais essenciais à nutrição. Ele atua no organismo humano quase sempre em conjunto com o sódio e o cloreto, estando os três presentes em todos os líquidos e tecidos corporais¹⁴ (sódio e cloreto estão em concentrações relativamente consideráveis em méis claros; 76 e 113 ppm respectivamente¹³).

O organismo humano pode apresentar deficiência de potássio devido a uma má alimentação. Embora não tenham sido estabelecidas as necessidades de potássio, recomenda-se a ingestão de 2500 mg diárias, para o homem adulto¹⁴, e sua deficiência é notada por sinais de fraqueza muscular e apatia mental.

Tetrafenilborato de sódio, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ é, provavelmente, o melhor precipitante para potássio, principalmente quando esta reação é feita em $\text{pH} \leq 2,0$ e em temperaturas abaixo de 20°C , onde pode-se considerar desprezível a interferência da maioria dos íons estranhos¹⁵.

Neste trabalho, foi desenvolvido um método para determinação de K^+ em méis, partindo-se do precipitado de tetrafenilborato de potássio e utilizando-se volumetria ácido-base, após passagem da solução em coluna de troca-iônica.

PARTE EXPERIMENTAL**Amostras**

Foram analisadas 15 amostras de méis de diferentes origens florais dispostas em 3 grupos de 5 amostras de acordo com a coloração, após análise e comparação na escala de Pfund¹⁶.

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções, preparadas com água destilada / desionizada.

Uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do precipitante (tetrafenilborato de sódio) foi preparada por dissolução de 3,42 g do reagente (Merck) em 100,0 mL de água desionizada. Esta solução deve ser guardada no máximo por 2 semanas em local fresco. A solução estoque de $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de K^+ foi preparada a partir de ampola de Titrisol (Merck). Soluções mais diluídas, utilizadas como soluções enriquecidas para os testes de recuperação, foram preparadas por diluição de alíquotas convenientes com água desionizada.

Coluna

A coluna contendo resina catiônica forte, AMBERLITE IR-120 foi construída em um tubo de vidro com diâmetro interno de 13 mm e 10 cm de comprimento, acomodando 1,40 g de resina seca, sendo a vedação das extremidades feita com lã de vidro (Figura 1).

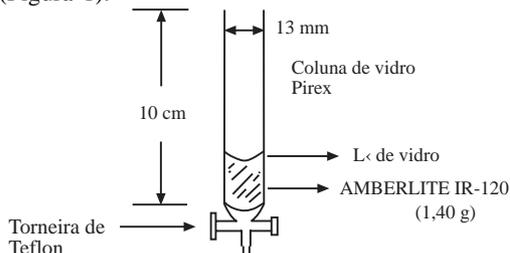


Figura 1. Coluna de troca iônica utilizada.

Regeneração da Coluna

Inicialmente a resina foi tratada com um volume de HCl 2 mol.L⁻¹ equivalente ao volume do leito da coluna (1,8 mL), num tempo de 10-15 minutos. O volume de ácido deve ser o necessário para que o eluente dê uma reação fortemente ácida frente ao indicador alaranjado de metila. Caso isto não ocorra, pode-se utilizar um volume de HCl igual a aproximadamente 3 vezes o volume do leito da coluna¹⁵. Em seguida, o ácido restante na coluna foi lavado com água destilada / desionizada até que o eluente indicasse pH neutro. Isto, em geral, requer um volume de água superior a 10 vezes o volume do leito da coluna.

Preparação da solução-amostra

100,0 mL de solução de mel a 10%(p/v) foram transferidos

para um becher de 150 mL acertando-se o pH = 2,0 com auxílio de solução de HCl 6 mol.L⁻¹. Em seguida, a esta solução, adicionou-se um volume de solução de tetrafenilborato de sódio de acordo com a tonalidade do mel (1,5; 5,0 e 10,0 mL para méis claros, médios e escuros respectivamente), sob agitação constante, durante 30 minutos mantendo-se o becher em banho de gelo e controlando-se a temperatura abaixo de 20°C.

Esta solução foi mantida em repouso por 1 hora e, em seguida, filtrada em papel Whatman n° 40, usando-se vácuo quando necessário. Posteriormente, o precipitado foi lavado com 5 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de tetrafenilborato de sódio, também à temperatura abaixo de 20°C, desprezando-se o filtrado. O precipitado obtido foi então dissolvido com 25 mL de acetona, sendo a solução recolhida em balão volumétrico de 250,0 mL, completando-se o volume com água desionizada.

Passagem da solução-amostra pela coluna.

Uma alíquota de 50,00 mL da solução-amostra retirada do balão volumétrico de 250,0 mL, foi passada através da coluna contendo a resina catiônica, recolhendo-se o eluído diretamente em erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, esta solução foi titulada com solução aproximadamente 0,01 mol.L⁻¹ de NaOH previamente padronizada. Este procedimento foi repetido 5 vezes para verificação da precisão do método proposto, procedendo-se, antes de cada determinação, à regeneração da coluna com HCl 2 mol.L⁻¹, conforme descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diferentes amostras de méis foram inicialmente analisadas segundo os métodos adotados pelo Instituto Adolfo Lutz¹⁶ e Laboratório Nacional de Referência Animal - LANARA¹⁷, e os resultados dos testes qualitativos são mostrados, de acordo com a coloração do mel, nas tabelas 1 a 3.

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3,

Tabela 1. Resultados dos testes qualitativos aplicados às amostras de méis claros.

Teste	Amostras				
	M001	M002	M003	M004	M005
Fermentos Diastásicos	verde oliva				
Proteínas Lund (cm)	1,54	1,92	1,15	1,40	1,50
Hidroximetilfurfural	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
Dextrina (Lugol)	cor do mel				

Tabela 2. Resultados dos testes qualitativos aplicados às amostras de méis médios.

Teste	Amostras				
	M006	M007	M008	M009	M010
Fermentos Diastásicos	verde oliva				
Proteínas Lund (cm)	1,92	1,15	1,54	1,46	1,60
Hidroximetilfurfural	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
Dextrina (Lugol)	cor do mel				

Tabela 3. Resultados dos testes qualitativos aplicados às amostras de méis escuros.

Teste	Amostras				
	M011	M012	M013	M014	M015
Fermentos Diastásicos	verde oliva	azul escuro*	verde oliva	azul escuro*	azul escuro*
Proteínas Lund (cm)	2,31	1,15	1,58	1,43	1,20
Hidroximetilfurfural	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
Dextrina (Lugol)	cor do mel	cor do mel	cor do mel	cor do mel	cor do mel

* após, aproximadamente 5 minutos, as amostras tornaram-se verde oliva.

todos os méis analisados mostraram ser de excelente qualidade, não apresentando qualquer indício de adulteração. Segundo a interpretação adotada pelo Instituto Adolfo Lutz¹⁶, na presença de fermentos diastásicos (mel natural não aquecido acima de 45°C), aparecerá uma coloração verde oliva ou castanha. Para hidroximetilfurfural, a solução deve permanecer incolor (méis adulterados apresentam coloração vermelho-cereja) e no teste de Lugol (qualitativo de dextrina), méis fraudados pela adição de açúcar comercial apresentam coloração vermelha ou violeta. O teste de Lund deve apresentar depósitos de proteínas, após 24 horas em repouso, variando entre 0,6 a 3 mL.

Alguns testes quantitativos também foram aplicados aos méis visando atestar sua qualidade, sendo os resultados mostrados nas tabelas 4, 5 e 6, de acordo com sua coloração.

Os mesmos méis utilizados (M001 a M015) foram, então, submetidos à nova metodologia proposta para determinação de K⁺ e os resultados são os mostrados na tabela 7.

A tabela 8 mostra a recuperação de potássio quando à uma amostra de mel de coloração média, e à água destilada / desionizada foi adicionada uma solução enriquecida contendo 500 ppm de K⁺.

Recuperação quantitativa é evidente em ambos os casos, mostrando que a matriz não influencia o desempenho analítico da coluna.

As amostras de mel M001, M006 e M011 (claro, médio e escuro, respectivamente), escolhidas aleatoriamente, foram usadas para se comprovar a eficiência do método quando feito em pH ≤ 2,0 e T < 20 °C. Foi observado que independente da coloração do mel, havia uma perda na recuperação do K com o aumento do pH

Tabela 7. Concentração* de K (em ppm) encontrada em méis de diferentes tonalidades.

Méis Claros	Méis Médios	Méis Escuros
M001 : 181 ± 10	M006 : 434 ± 17	M011 : 791 ± 29
M002 : 273 ± 15	M007 : 518 ± 18	M012 : 843 ± 30
M003 : 248 ± 12	M008 : 473 ± 20	M013 : 915 ± 26
M004 : 315 ± 16	M009 : 393 ± 17	M014 : 823 ± 27
M005 : 222 ± 12	M010 : 570 ± 18	M015 : 880 ± 25

* média e desvio padrão para 5 replicatas.

Tabela 8. Recuperações de K, em %, obtidas em água destilada / desionizada e amostra de mel médio.

Recuperação ^a (%)	
Água 99 ± 7 (6)	Mel médio 99 ± 8 (8)

^amédia e desvio padrão.

O número entre parênteses representa o número de replicatas das mediadas.

da amostra. A figura 2 mostra os resultados médios obtidos após 5 determinações em diferentes valores de pH.

Por outro lado, a medida da recuperação de K em amostras analisadas em pH ≤ 2,0 e temperatura ambiente • 25°C, mostrou uma perda de cerca de 50 % em relação ao método alternativo proposto.

Tabela 4. Resultados dos testes quantitativos aplicados às amostras de méis claros.

Amostras					
Teste	M001	M002	M003	M004	M005
Umidade (%)	20,10	19,40	17,80	18,20	19,00
Hidroximetilfurfural (mg %)	3,29	2,54	2,69	3,16	2,83
Índice de Diastase	15,00	21,43	10,34	14,20	15,79
pH	3,52	3,56	3,72	3,84	3,67
Acidez (meq / Kg)	40,36	31,87	21,88	29,28	30,14
Açúcares Redutores (%)	68,1	67,6	68,6	66,7	67,6
Açúcares não Redutores (%)	8,8	9,3	7,3	10,2	7,7

Tabela 5. Resultados dos testes quantitativos aplicados às amostras de méis médios.

Amostras					
Teste	M006	M007	M008	M009	M010
Umidade (%)	19,90	20,10	19,20	19,60	20,10
Hidroximetilfurfural (mg %)	4,34	3,89	5,13	4,83	4,04
Índice de Diastase	17,65	20,00	33,33	18,40	19,32
pH	3,68	3,79	3,86	3,91	3,71
Acidez (meq / Kg)	26,03	27,76	24,55	26,85	24,93
Açúcares Redutores (%)	65,8	67,6	68,4	65,4	65,3
Açúcares não Redutores (%)	11,4	7,2	9,8	10,3	9,2

Tabela 6. Resultados dos testes quantitativos aplicados às amostras de méis escuros.

Amostras					
Teste	M011	M012	M013	M014	M015
Umidade (%)	19,20	20,30	19,60	20,00	19,00
Hidroximetilfurfural (mg %)	6,14	4,04	4,34	5,99	4,34
Índice de Diastase	12,17	15,89	17,65	11,42	13,20
pH	3,61	3,62	3,74	3,54	3,81
Acidez (meq / Kg)	30,40	31,75	30,30	29,82	30,78
Açúcares Redutores (%)	67,1	67,4	66,7	68,1	68,6
Açúcares não Redutores (%)	9,3	7,7	8,6	8,8	7,3

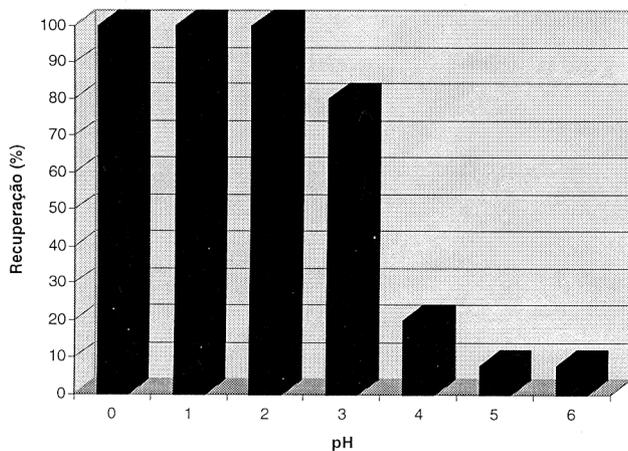


Figura 2. Recuperação de potássio em méis de diferentes cores, em função do pH da amostra.

CONCLUSÕES

A partir dos dados e discussões apresentados, concluiu-se que:

1. O novo método desenvolvido, tem a grande vantagem de eliminar os inconvenientes quando se analisa méis por qualquer outro método de obtenção de cinzas, onde estão, em geral, envolvidos longo tempo de determinação e uma grande quantidade de mel.
2. O método alternativo para determinação de potássio em méis mostrou ser bastante rápido, eficiente e de fácil execução, contribuindo para a obtenção de resultados altamente reprodutíveis.
3. Por utilizar a volumetria como técnica de análise quantitativa, o método proposto neste trabalho pode ser empregado em análises de rotina, onde se deseja conhecer a concentração de potássio, elemento de maior quantidade presente no mel, e mesmo em práticas de laboratório para cursos de graduação, já que o método não necessita do uso de equipamentos sofisticados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - pela bolsa de Iniciação Científica concedida a Jucelane de Castro A. Soares, aluna do curso de Engenharia Química da UFRRJ.

REFERÊNCIAS

1. Van Dine, D. L.; Thompson, A. R.; *Bull. Hawaii agric. exp. Stn* No. 17. 1987.
2. Fehlmann, C.; *Schweiz. Bienenztg* **1912**, 48, 129.
3. Jewell, W. R.; *J. Dep. Agric. Vict.* **1931**, 29, 435.
4. Schuette, H. A.; Remy, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2909.
5. Schuette, H. A.; Huenink, D. J.; *Food Research* **1937**, 2, 529.
6. Schuette, H. A.; Triller, R. E.; *Food Research* **1938**, 3, 543.
7. Schuette, H. A.; Woessner, W. W.; *Food Research* **1939**, 4, 349.
8. Petrov, V.; *Journal of Apicultural Research* **1970**, 9, 95.
9. Boar, P. L.; Ingram, L. K.; *Analyst* **1970**, 95, 124.
10. McLellan, A. R.; *Journal of Apicultural Research* **1975**, 14, 57.
11. Rodríguez-Otero, J. L.; Paseiro, P.; Simal, J.; Cepeda, A.; *Food Chemistry* **1994**, 49, 169.
12. Li, Y.; Wahdat, F.; Neeb, R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, 351, 678.
13. Crane, E.; "O Livro do Mel", Livraria Nobel S. A., Rio de Janeiro 1983.
14. Chaney, M. S.; Ross, M. L.; Witschi, J. C.; "Nutrition", 9th Edn., Houghton Mifflin, Boston, MA, U.S.A. 1979.
15. Vogel A.; "Análise Inorgânica Quantitativa". Ed. Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro 1981.
16. Instituto Adolfo Lutz. "Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz", V.1, São Paulo 1976.
17. Lanara. "Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de Origem Animal e seus Ingredientes. II - Métodos Físicos e Químicos. Mel". Ministério da Agricultura. Laboratório Nacional de Referência Animal, XXV, Brasília 1981.