INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA DE ÍONS IODATO E
IODETO EM ÁGUA DO MAR, IODATO EM SAL DE COZINHA
E ÍONS BROMATO EM FARINHA

DIMAS AUGUSTO MOROZIN ZAIA
MESTRADO

PROF. DR. JAIM LICHTIG
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1985

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Jaim Lichtig pela amizade e orientação.

Ao Pedro pela amizade e ajuda neste trabalho.

Ao Luiz pela amizade e minuciosa correção dos manuscritos desta dissertação.

Aos colegas do laboratório pelos bons anos de convivência.

A Dalva, Tadeu e Ramón pela amizade e carinho.

Ao Professor Theobaldo Rauber pela amizade e incentivo que sempre recebi quando da minha graduação na Universidade Estadual de Maringá.

Aos amigos de Maringá pelos bons anos de convivência.

Ao Professor Dr. Ivo Giolito pela utilização do espaço físico do laboratório.

À Maria Amelia Rocha Costa pela minuciosa correção da bibliografia desta dissertação.

À Alice Momoyo Ata Sakuma pelo acesso a algumas referências bibliográficas de suma importância para este trabalho.

Aos senhores Alcides, Antônio, Benedito, Carmem, Gregório, Raimundo, Severino e Sinésio que em seu trabalho diário indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

Ao CAPES pelo fornecimento de bolsa ao nível de Mestrado durante o período de março de 1981 a julho de 1982 e de agosto de 1984 a fevereiro de 1985.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo fornecimento de bolsa ao nível de Mestrado durante o período de agosto de 1982 a julho de 1984.

ÍNDICE

	Pág
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	
Determinação de íons iodeto e iodato em água do mar	2
Determinação de íons iodato em sal de cozinha	34
<u>CAPÍTULO II</u>	
BIAMPEROMETRIA	48
<u>CAPÍTULO III</u>	
OXIDAÇÃO DE ÍONS IODETO A ÍONS IODATO	72
<u>CAPÍTULO IV</u>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
Determinação de íons iodeto e iodato em água do mar	80
Determinação de íons iodato em sal de cozinha	85
<u>CAPÍTULO V</u>	
MATERIAL E MÉTODOS	
Determinação de íons iodeto e iodato em água do mar	90
Determinação de íons iodato em sal de cozinha	92
Reagentes e Soluções	93
Aparelhos e Materiais	95
Vidraria	95

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Determinação de íons iodeto e iodato em água do mar	97
Determinação de íons iodato em sal de cozinha	99

CAPÍTULO VII

INTRODUÇÃO

Determinação de íons bromato em farinha	101
---	-----

CAPÍTULO VIII

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação de íons bromato em farinha	115
---	-----

CAPÍTULO IX

MATERIAL E MÉTODOS

Determinação de íons bromato em farinha	131
Reagentes e Soluções	136
Aparelhos e Materiais	138
Vidraria	138

CAPÍTULO X

CONCLUSÃO

Determinação de íons bromato em farinha	140
---	-----

<u>SUMÁRIO</u>	143
----------------------	-----

<u>SUMMARY</u>	144
----------------------	-----

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	146
---------------------------	-----

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

E

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A água do mar possui uma composição muito complexa pois contém quase todos os elementos conhecidos. Com relação às espécies presentes na água do mar, os métodos padrões apresentados em livros textos geralmente não podem ser aplicados para as respectivas determinações sem uma adequada avaliação dos mesmos. Isto é particularmente verdadeiro em se tratando dos elementos que estão em baixas concentrações na água do mar, os quais podem estar, também, ao nível de impurezas nos reagentes utilizados nas respectivas determinações e, desta forma, os resultados obtidos podem ser falseados (1).

Os elementos que estão na água do mar são catalogados em duas grandes classificações de concentrações: são os chamados elementos "maiores" e os "menores". Os elementos "maiores" são aqueles que estão em concentrações acima ou igual a 1,0 ppm (O, H, Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, Si e F) e os elementos "menores" na concentração de ppb (todos os outros elementos), (2, 3).

Dittamar, em 1884 (4), fez determinações de setenta e sete amostras coletadas em sua viagem ao redor do mundo. Os resultados obtidos pelo autor mostraram que não há significativa variação na composição relativa da água do mar para os elementos "maiores". Seus resultados foram confirmados por outros autores (1, 2, 3).

A presença de uma composição relativa constante dos elementos "maiores" parece ser devida à mistura e circulação das águas do mar (1). Entretanto, em alguns lugares

(Mar Negro, Mar Báltico, foz de grandes rios, lugares de atividades vulcânicas e regiões polares) a composição dos elementos "maiores" não é igual à obtida normalmente (1).

O iodo encontra-se classificado como elemento "menor" e sua concentração na água do mar é muito variável, sendo de 13 a 118 ppb (5, 6, 7) em I total.

FORMAS DE IODO NA ÁGUA DO MAR

Plaff, em 1825 (8), foi o primeiro a detectar iodo na água do mar. Em 1916 (9), Winkler sugeriu que as formas de iodo seriam o iodeto e o iodato.

Sugawara e Terada, em 1957 (10), estudando a distribuição do iodo no Oceano Pacífico, concluíram que a razão iodeto para iodo total variava enormemente e sugeriram que a forma de iodo oxidada era o iodato. No entanto, Shaw e Cooper, em 1957 (11), contestando esta suposição, baseados em considerações termodinâmicas e cinéticas, postularam que seria o ácido hipoiódoso a forma oxidada do iodo na água do mar, porém, Sugawara e Terada (12) demonstraram experimentalmente que o iodato é a forma oxidada do iodo, sendo muito estável na água do mar, fato este também confirmado por Johannesson (13, 14).

Existem muitas especulações quanto à ocorrência de iodo molecular na água do mar (Shaw e Cooper, 11, 15 e Wood, 16). Miyake e Tsunogai, em 1963 (17), sugeriram que o iodo molecular estaria presente devido à oxidação fotoquímica do iodeto, porém, Truesdale (18, 19) concluiu que o iodo molecular é uma forma instável, sofrendo desproporcionamento, como mostram as reações I, II e III:

Estes dados confirmam os trabalhos de Sugawara e Terada (12).

Wong (20, 21) chegou à mesma conclusão de Truesdale (18, 19) e Terada e Sugawara (12), isto é, que o iodo molecular é uma forma instável na água do mar e concluiu que o HIO ou reage com a matéria orgânica ou se autodecompõe para as formas IO_3^- e I^- .

Lovelock, Maggs e Wade, em 1973 (22) determinaram iodo metano no Oceano Atlântico e Truesdale, em 1975 (23), determinou uma forma de iodo não reativa, a qual pode estar associada a uma fração de iodo organicamente ligada (2 a 5 $\mu\text{g/l}$). Assim, as formas de iodo na água do mar são iodeto, iodato e iodo combinado com substâncias orgânicas.

CONCENTRAÇÃO DE IODETO E IODATO NO AMBIENTE MARINHO

Iodo na água do mar

Análises de vários oceanos têm sido feitas a fim de se determinar as concentrações de iodo total, iodeto e iodato na água do mar.

Winkler, em 1916 (9), analisando amostras do Mar Adriático, determinou 8 $\mu\text{g/l}$ de iodo como iodeto e 30 $\mu\text{g/l}$ de iodo como iodato, obtendo uma concentração de iodo total de 38 $\mu\text{g/l}$, no entanto, Dubravčić, em 1955 (24) realizou análise de uma amostra deste mar e encontrou uma concentração de 61 $\mu\text{g/l}$ em iodo total (em I).

Cameron, em 1922 (25), determinou concentrações de 2,5 $\mu\text{g/l}$ para o iodeto e de 22,5 $\mu\text{g/l}$ para o iodato.

Von Fellenberg, em 1923 (5), encontrou, nas águas dos oceanos, 13 $\mu\text{g/l}$ como iodo total (em I) e Evans, em 1932 (26), analisando amostras de água costeira, encontrou 92 $\mu\text{g/l}$ de iodo total (em I).

Reith, em 1930 (27), analisando amostras do Mar Vermelho retiradas a 900 metros de profundidade, determinou 70 $\mu\text{g/l}$ de iodo total (em I). Por outro lado, Sugawara e Terada, em 1957 (10), retirando amostras da superfície do Oceano Pacífico, determinaram 50 $\mu\text{g/l}$ de iodo total (em I).

Barkley e Thompson, em 1960 (28), analisando amostras dos Oceanos Pacífico e Ártico, obtiveram os seguintes resultados: no Oceano Pacífico, considerando que foram analisadas amostras de nove estações com profundidade de zero a 3.900 metros, a menor concentração de iodato obtida foi de 20 $\mu\text{g/l}$ e a maior de 42 $\mu\text{g/l}$; a concentração total de iodo variou de 41 $\mu\text{g/l}$ a 76 $\mu\text{g/l}$. Entretanto, as análises do Oceano Ártico mostraram grande variação em relação à concentração de iodato dependendo da profundidade, sendo de 0,0 $\mu\text{g/l}$ na superfície (zero metros) e 64 $\mu\text{g/l}$ a 2.000 metros de profundidade e a concentração de iodo total ficou entre 57 e 63 $\mu\text{g/l}$.

A grande variação da concentração de iodato com a profundidade no Oceano Ártico não é bem conhecida. Esta variação, provavelmente, é devida à diferença de atividade biológica entre este oceano e o Oceano Pacífico.

Análises da água do mar mostram que praticamente não existe iodeto nas amostras retiradas de águas profundas (27, 28). Entretanto, a concentração de iodeto é mais alta na superfície (9, 24, 25, 28). Aliás, Tsunogai e Sase, em 1969 (29), procuraram explicar este fato como sendo devido à existência da enzima nitrato-redutase presente em várias espécies de organismos que vivem na água de mar contendo oxigênio. Es-

sa enzima seria então a responsável pela redução do iodato a iodeto e também pela redução do nitrato a nitrito.

Tsunogai e Henmi, em 1971 (30), determinaram que em águas tropicais e subtropicais, onde a atividade biológica é grande, a concentração de iodeto é maior na superfície do mar, chegando, em alguns casos, à metade da concentração total do iodo, entretanto, os autores não conseguiram encontrar uma explicação para as altas concentrações de iodeto na água do Mar Ártico (28).

Tsunogai, em 1971 (31), estudando amostras retiradas ao norte do Oceano Pacífico, de uma profundidade maior que 4.500 metros, encontrou uma concentração de iodeto relativamente alta (variação de 12 ± 11 ng/l a 42 ± 22 ng/l). O autor chegou à conclusão de que as fontes de iodeto no fundo do mar são três: 1º) decomposição de matéria orgânica (a menor de todas as contribuições); 2º) iodato é reduzido a iodeto por diversas fontes desigualmente localizadas no fundo do mar, fontes estas compostas de microorganismos vivos (entretanto este mecanismo não foi provado ainda e não se sabe ao certo como é feito), sendo esta a maior fonte de iodeto em águas profundas; 3º) o iodeto é formado perto da superfície do fundo do mar pela redução do iodato por um mecanismo desconhecido que não a decomposição de matéria orgânica.

O ciclo do elemento iodo na superfície da água do mar (31) pode ser visto de forma simplificada na figura I.

Truesdale, em 1978 (32), comparou análises de iodo na água do mar de amostras retiradas perto do litoral (Mar da Irlanda, Menai Bridge) com amostras retiradas distantes do litoral (Oceano Atlântico). Os resultados obtidos pelo autor são mostrados na tabela I. Pode-se verificar pela análise desta tabela que as amostras retiradas da zona tropical

Figura I - Apresentação esquemática do ciclo do elemento iodo em águas da superfície do oceano. O lado esquerdo da figura é de domínio do iodeto e o lado direito do iodato.

Tabela I

Resultados de estudos hidrográficos de iodo.

Local	nº de estações	Data	Descrição de amostras	nº de amostras	Média e desvio padrão da conc. de IO_3^- ($\mu\text{g/l}$)	Média e desvio padrão da conc. total de iodo ($\mu\text{g/l}$)
Menai Bridge	1	abril 1967 junho 1968	superfície	129	31	2,7 48 3,0
Baía de Caernarvon	7	abril 1967	superfície	7	38	1,2 52 1,9
Baía de Caernarvon	11	setembro 1967	superfície	11	37	2,8 51 2,0
			fundo (< 42 m)	6	38	4,1 50 -
Baía de Caernarvon e Norte Anglesey	15	março 1968	superfície	15	37	1,3 54 1,8
Mar da Irlanda do norte (canal norte)	3	junho 1968	superfície	3	39	- 51 -
			10 - 122	7	38	0,8 51 1,0
Oceano Atlântico leste (Galway Rockall - Malin Head Line)	10	junho 1968	superfície	10	54	1,1 57 1,0
			0 - 200	26	54	1,2 57 1,0
			200 - 1.500	7	56	1,2 57 1,0
Oceano Atlântico subtropical (30 N, 24 O)	1	março 1972	0 - 200	4	56	- 58 -
			200 - 2.500	12	59	1,2 58 1,0
Oceano Atlântico tropical (18 N, 25 O), (11 N, 20 O)	2	março 1972	0 - 200	10	39	- 59 0,9
			200 - 1.800	21	58	1,6 58 1,6
Oceano Índico tropical oeste (5 S, 41 E), (2 S, 43 E)	2	maio 1970	0 - 200	17	mínimo 36	- -
			200 - 1.180	23	59	2,8 - -

dos oceanos Atlântico e Índico (superfície) apresentam baixas concentrações de iodato. Isto comprova os dados de Tsunogai (29) e Tsunogai e Henmi (30) de que a atividade biológica é maior em zonas tropicais. Nas zonas subtropicais do Oceano Atlântico a concentração de iodato é maior, indicando pouca atividade biológica. Os resultados obtidos de iodo total para os oceanos Atlântico e Índico são semelhantes àqueles obtidos por Barkley e Thompson, em 1960 (28) para o Oceano Pacífico. Entretanto, Tsunogai, em 1971 (31) e Tsunogai e Henmi, em 1971 (30) encontraram uma razoável variação para o iodo total com relação à profundidade, sendo na superfície de 45 $\mu\text{g/l}$ e aumentando gradualmente atingindo o valor de 54 $\mu\text{g/l}$ em profundidades entre 500 e 1.000 metros.

As concentrações de iodato (tabela I) das amostras retiradas na zona costeira (Menai Bridge, baía de Caernarvon, norte de Anglesey e mar da Irlanda do Norte) foram mais baixas que aquelas obtidas nos oceanos. Isto é devido às substâncias redutoras (provenientes de despejos terrestres) que formam iodeto e que estão presentes na zona costeira.

Chapman, em 1981 (33), encontrou pouca ou quase nenhuma variação na concentração de iodo, iodeto e iodato entre a microcamada (película da superfície da água) e abaixo da superfície (15 cm de profundidade), o que, de certa forma, contrariava suas previsões iniciais de que talvez ocorresse maior variação das formas de iodo devido à direta incidência de luz solar (raios ultravioleta), a qual provoca a oxidação fotoquímica do iodeto a iodo (Miyake e Tsunogai, 17), sendo a concentração de matéria orgânica maior na microcamada que abaixo da superfície. Também não foram encontradas diferenças nas concentrações entre a microcamada e abaixo da superfície para os seguintes nutrientes: nitrito, nitrato, amo-

nia e fosfato.

Iodo total nos sedimentos

O iodo total encontra-se, em média, na concentração de 50 $\mu\text{g/l}$ na água do mar (10, 28, 34).

O iodo, assim como os outros halogênios, penetram nos oceanos através de gases vulcânicos, lavas, soluções hidrotérmicas, emissões de gases, etc. (34). O iodo pode ser assimilado por organismos vivos ou escapar para a atmosfera (17, 34). Após a morte dos organismos vivos, o iodo, contido nestes, é transferido para os sedimentos ocorrendo acumulações nas suas várias formas, por adsorção da água do mar, em partículas orgânicas ou de origem mineral que são depositadas no fundo do mar.

Price, Calvert e Jones, em 1970 (35), analisando amostras de sedimentos do mar à sudoeste de Barents (parte do Oceano Ártico), observaram que na superfície dos sedimentos (zero a 15 cm de profundidade) ocorria uma variação de 60 a 828 ppm de iodo total, entretanto, este valor diminuía com a profundidade para valores entre 545 ppm e 10 ppm (20 a 60 cm de profundidade). Na superfície dos sedimentos, o iodo total está relacionado à concentração de matéria orgânica, todavia, não existe correlação entre o conteúdo de iodo total e o tamanho dos grãos dos sedimentos. Com a profundidade, há um decréscimo do conteúdo de iodo total e a relação iodo/carbônio diminui atingindo um valor constante, fato este devido à perda de iodo durante o aterro dos sedimentos. A velocidade de diminuição nas razões iodo/carbônio com a profundidade, em termos gerais, pode relacionar-se ao tempo, entretanto, baixas razões iodo/carbônio por unidade de profundidade podem implicar em altas velocidades de acumulação e vice-versa (35).

Pavlova e Shishkina, em 1973 (34), analisando a distribuição de iodo total nos sedimentos do Oceano Pacífico, chegaram às seguintes conclusões: na superfície dos sedimentos há uma alta concentração de iodo especialmente em regiões onde existe alta atividade biológica (acima de 400 ppm de iodo); há uma complexa relação entre o conteúdo de iodo e a concentração da matéria orgânica nos sedimentos, a qual está relacionada com a profundidade do oceano, com as propriedades dos sedimentos e com a presença de organismos que concentram iodo. Os experimentos realizados pelos autores mostram que o ambiente marinho (organismos vivos) e os sedimentos têm uma alta capacidade de captar iodo. Há uma redistribuição do iodo entre as fases sólidas e líquidas. Nos sedimentos, como um todo, a concentração de iodo diminui porque o iodo entra na coluna de água e migra para a superfície.

Pedersen e Price, em 1980 (36), analisando amostras da Bacia do Panamá, encontraram que nos sedimentos a concentração de iodo varia de 0,72 a 9,2 μM e também determinaram que a forma de iodo existente é o iodeto; a relação iodo/carbono é similar à obtida anteriormente (34, 35).

Iodo nos organismos vivos

Os oceanos contêm 18.980 ppm de cloreto, 65 ppm de brometo, 1,4 ppm de fluoreto e 0,05 ppm de iodo total (na forma de iodeto e iodato) (1); destes sais, somente o fluoreto não é cumulativo, numa concentração apreciável, em algas marinhas (37). Desta forma, torna-se evidente a importância destas algas, que contêm altas concentrações de iodo, para a dieta humana.

Sugawara e Terada, em 1967 (38), estudaram o comportamento da Navicula sp quando colocada em presença de

iodeto e iodato e chegaram às seguintes conclusões: este tipo de alga teria preferência pelo iodeto e praticamente não assimilaria iodato. A adição de iodeto favoreceria o seu crescimento enquanto que um excesso de iodato ($25 \mu\text{g I} / 50 \text{ ml}$ como IO_3^-) seria prejudicial. Este fato já foi observado anteriormente em outros tipos de organismos vivos tais como E.coli (14). Os autores também observaram que, com o crescimento da alga, ocorria a conversão de I^- a IO_3^- ou vice-versa e sugeriram algumas explicações para tal comportamento. Uma destas consideram que o $^{131}\text{I}^-$ seria assimilado pela célula e o $^{131}\text{IO}_3^-$ liberado como produto metabólico e a outra que o crescimento das algas provocaria alguma mudança no meio circunvizinho favorecendo a oxidação de I^- a IO_3^- .

Andre, em 1971 (39), estudou a fixação de iodo pelas seguintes algas: Fucus Serratus, Laminaria saccharina, L. flexicaulis, espécie Ulva, Enteromorpha compressa e Rhodymenia palmata (representando alga marrom, verde e vermelha). Estas algas foram colocadas para crescer em água do mar contendo NaI^{125} (75 a $250 \mu\text{Ci/l}$) num período de 3 a 7 dias; posteriormente a radioatividade foi medida com um contador de cintilação. O iodo foi fixado na forma de iodeto, pelas algas, em diferentes proporções: 80 a 90% pela Fucus e Laminaria, 41% pela Rhodymenia e pelas espécies Ulva e Enteromorpha somente 10 a 20%. Portanto, a quantidade de iodo (iodeto) fixada depende da espécie.

Whyte e Englar, em 1976 (40), determinaram a concentração de iodeto em diversas espécies de algas marinhas encontrando um valor máximo de iodeto de 1.397 ppm para a espécie Macrocystis integrifolia e uma concentração mínima de iodeto (abaixo de 20 ppm) para Porphyra abbottee, sendo utilizado pelos autores o método de análise com eletrodo de íon sele

Gvardjančič, Kosta e Dermelj, em 1980 (41), de terminaram iodo em plantas do mar (e outros tipos de material biológico). Para as plantas marinhas encontraram uma concentração de iodo de $3,3 \times 10^5$ ng/g (IAEA planta do mar, sp-M-1).

Iodo na atmosfera

A presença de iodo na atmosfera é de grande importância no ciclo geoquímico do iodo (I). Tem sido demonstrado que a razão iodo/cloro é muito maior no ar, nas águas das chuvas e nas águas dos rios do que nos oceanos. A concentração de iodo é maior nas massas de ar de origem marinha que de origem continental (42, 43).

A tabela II fornece uma comparação da razão I/Cl para diversas fontes (17).

Miyake e Tsunogai, em 1963 (17), provaram experimentalmente que o iodeto existente na superfície do mar é oxidado a I_2 pela radiação solar (ultravioleta) e baseado neste fato, calcularam que a velocidade de escape de iodo da superfície de todos os oceanos para a atmosfera é da ordem de 4×10^{11} g/ano.

Moyers e Duce, em 1972 (44), através de amostras de ar coletadas sobre o Hawai, demonstraram que a concentração de iodo gasoso está numa faixa de 5 a 20 ng/m³. Amostras de ar com partículas (particulados), coletadas simultaneamente com amostras gasosas, mostraram que as amostras gasosas têm uma concentração de iodo no ar marinho de 2 a 4 vezes maior do que a concentração de iodo nas amostras particuladas.

O mecanismo de escape de iodo gasoso do mar para a atmosfera ainda não está bem estabelecido. Provavelmente ocorre desprendimento durante a decomposição do material orgânico, que é rico neste elemento (39, 40, 41) e também na for

Tabela II

Concentração média de iodo total e a razão I/Cl no ar, água e rochas.

Fontes	Concentração de iodo total (ppm)	I/Cl (por massa)
ar (Tóquio)	0,0002	1×10^{-2}
água de chuva (Japão)	0,002	1×10^{-3}
água de rio (Japão)	0,003	5×10^{-4}
água do mar	0,04	2×10^{-6}
rochas graníticas	0,15	5×10^{-4}

ma de partículas de sal que escapam do mar (44, 45).

Liss e Slater, em 1974 (46), calculando o fluxo de gases através da interface ar-mar, concluíram que o CH_3I (22) é a forma mais comum de iodo que é transferida do oceano para a atmosfera ($2,7 \times 10^{11}$ g/ano).

Luten, Woittiez, Das e Ligny, em 1978 (47), analisando amostras de água das chuvas, coletadas perto da costa marítima, determinaram as concentrações de Na, Cl, Br, I total e IO_3^- e compararam com os resultados obtidos na água do mar (tabela III). Como podemos verificar por esta tabela, a razão I total/Cl é muito maior na água das chuvas do que na água do mar, confirmando trabalhos já anteriormente citados (17, 42, 43).

Garland e Curtis, em 1981 (48), utilizando iodo- 132 , demonstraram que o ozônio causa desprendimento de iodo da superfície do mar. A velocidade de escape deste foi verificada ser proporcional à concentração de ozônio (zero a 100 ppb) e dependente do grau de mistura da fase aquosa (água do mar). A velocidade de escape de iodo da água do mar para a atmosfera contribui com 6 a 12×10^{10} g/ano de iodo.

Korzh, em 1982 (49), estudou o fornecimento de iodo do mar para a atmosfera. Através da utilização de um simulador (microoceano) e de radioisótopos Na^{22} (Na^+) e I^{131} (I^- , IO_3^- e compostos orgânicos de iodo) foi possível demonstrar que a passagem de iodo da água do mar para a atmosfera era de 40 a 110 vezes mais eficiente do que a do sódio. Este fato é um forte suporte para a hipótese de que a atmosfera marinha seja enriquecida de iodo devido ao fornecimento do mesmo pela superfície do mar e, como as chuvas fornecem iodo para os rios e estes deságuam nos oceanos, a maior parte deste elemento retorna ao mar. O ciclo do iodo total, oceano-atmosfera-conti-

Tabela III

Análise de Na, Cl, Br, I total e IO_3^- em águas de chuvas e água do mar.

Amostras	Na (mg/l)	Cl (mg/l)	Br ($\mu\text{g/l}$)	I total ($\mu\text{g/l}$)	IO_3^- ($\mu\text{g/l}$)
água de chuva	16,2	22,4	95	3,55	1,58
água de chuva	9,9	15,0	58	1,63	1,02
água de chuva	8,8	12,4	52	1,02	0,40
água do mar	$11,12 \times 10^3$	$20,03 \times 10^3$	$68,3 \times 10^3$	62,10	--

nente - oceano, segundo cálculos do autor, é da ordem de $0,7 \times 10^5$ t/ano (49).

Lebedev, Nesmeyanov e Sapozhnikov, em 1982 (50), estudaram a transferência de iodo através da interface oceano-atmosfera. O fator de fracionamento (F) de I total durante sua migração da água do mar para a atmosfera foi calculado a partir da equação:

$$F = \frac{(a/b) \text{ na atmosfera}}{(a/b) \text{ no oceano}}$$

onde a e b são as concentrações de I total e IO_3^- respectivamente. Amostra do mar (30 a 40 ml), acrescida de uma camada da atmosfera (6 a 10 cm), foi irradiada com radiação ultravioleta correspondendo, em intensidade, à radiação solar subtropical e usando ^{131}I como traçador. O valor de F para I total e IO_3^- foi, respectivamente, 1,2 e 1,0. Transferência isotópica entre I total e IO_3^- ocorre na dependência do valor de F com irradiação ultravioleta. Uma diminuição no pH vai resultar na reação:

Podemos concluir que o fornecimento de iodo à atmosfera é devido às mais diversas fontes. A tabela IV fornece dados quantitativos a respeito das possíveis fontes de iodo atmosférico (48).

A figura II fornece uma síntese do ciclo do iodo no ambiente marinho, ou seja, na atmosfera, na água do mar e nos sedimentos (31).

Tabela IV

Possíveis fontes de iodo na atmosfera.

Processos	Magnitude g/ano	Referências Bibliográficas
spray do mar (sem enriquecimento)	$5,0 \times 10^9$	17
enriquecimento do spray através de um filme orgânico	$1,0 \times 10^{11}$	44 e 45
iodeto de metila	$2,4 \times 10^{11}$	46
fornecimento de I_2 através de radiação ultravioleta	$4,0 \times 10^{11}$	17
fornecimento de I_2 por O_3	$6,0 \text{ e } 12,0 \times 10^{10}$	48

Figura II - Ciclo do iodo no oceano. Os valores indicam as velocidades anuais na unidade de $1,27 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ ao ano ou $4,57 \times 10^{12} \text{ g/ano}$ em todos os oceanos.

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

Métodos para análise de iodeto e iodato na água do mar têm sido desenvolvidos desde o início do século.

Winkler, em 1916 (9), desenvolveu o seguinte método para determinação de I total na água do mar: liberação de iodo através da reação entre nitrito e iodeto, extração do iodo com tetracloreto de carbono e determinação da sua concentração colorimetricamente. Com este método foi possível determinar 38 µg/l de I total. O método foi baseado na seguinte reação:

O método de Winkler (9) também foi utilizado por Cameron (25) para analisar amostras do Mar Adriático.

Reith, em 1930 (27), propôs um método fotométrico no qual o iodato é reduzido com $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$, o iodo liberado é extraído com CCl_4 e medido fotometricamente. Com este método Reith (27) determinou 70 µg/l de I total no Mar Vermelho e a reação em que se baseou foi a seguinte:

Skopintsev e Michailovskaya, em 1933 (51), propuseram um método que consistia em oxidar I^- a IO_3^- com MnO_4^- :

O excesso de MnO_4^- é reduzido com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

O iodato formado pela oxidação de iodeto com permanganato é tratado com excesso de iodeto, em meio ácido. O iodo gerado é titulado com tiosulfato:

Com este método, os autores (51), determinaram iodo total numa faixa de 26 a 56 µg/l.

Em 1934, Sandell e Kolthoff (52), estudaram a reação entre Ce^{4+} e As^{3+} catalisada pelo iodeto e em 1937 (53), propuseram um método fotométrico de determinação de iodeto em cloreto de sódio sendo possível determinar um limite de 50 µg/l de iodeto. A ação catalítica do iodeto sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} é a seguinte:

Dubravčić, em 1955 (24), baseado nos trabalhos de Sandell e Kolthoff (52, 53), propôs que o iodeto poderia ser determinado, na água do mar, pela sua ação catalítica sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} . Neste método Ce^{4+} era adicionado em excesso. Tendo este composto coloração amarela, com seu consumo ocorria uma diminuição da coloração amarelada e esta diminuição era medida por fotometria. Dubravčić (24), desta forma, determinou 61 µg/l de iodo total na água do Mar Adriático.

Rogina e Dubravčić, em 1953 (54), baseados nos trabalhos de Sandell e Kolthoff (52, 53), propuseram uma modificação na determinação de iodeto quando da utilização de sua ação catalítica sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} . Ao invés de se medir a diminuição da cor amarela do Ce^{4+} , os autores (54) pro

puseram que, após determinado tempo de reação, se adicionas-se um excesso de Fe^{2+} que reagiria com Ce^{4+} como mostra a reação:

O Fe^{3+} gerado em meio de SCN^- produz uma solução de coloração vermelha, que é medida fotometricamente.

Sugawara, em 1955 (55), e Sugawara e Terada, em 1957 (10), propuseram um método fotométrico no qual o iodeto é co-precipitado com AgCl . Em seguida o iodeto é convertido a iodato, com água de bromo e o iodato assim obtido é colocado em meio ácido com excesso de iodeto.

Ao iodo gerado, uma solução de amido é adicionada e a coloração azul obtida, devido ao complexo iodo-amido, é medida fotometricamente. Este complexo iodo-amido foi amplamente estudado por Lambert, em 1951 (56). O iodo total é determinado pela redução do iodato a iodeto com SO_3^{2-} :

O iodeto obtido é determinado como já foi descrito acima. Com este método Sugawara (55) e Sugawara e Terada (10) determinaram I total numa faixa de concentração de 7 a 57 $\mu\text{g/l}$ e o iodeto numa faixa de concentração de zero a 5 $\mu\text{g/l}$.

Matthews e Riley, em 1970 (57), fizeram um estudo crítico do método de Sugawara (55) e chegaram à conclusão de que a co-precipitação do iodeto conjuntamente com AgCl

atingia um valor máximo de apenas 90%. Os autores (57) conseguiram contornar este problema adicionando à solução citrato de prata (solubilidade 0,28 g/l à 18°C) o qual libera, lentamente, íons prata que precipitam na forma de AgCl. Desta forma o corre a co-precipitação de iodeto. Este iodeto presente no precipitado é oxidado a iodato com água de bromo sob agitação ultrassônica. Após a eliminação do bromo, o iodo é determinado por titulação fotométrica ou espectrofotométrica. Iodato não é co-precipitado pelo AgCl mas é determinado após sua redução com sulfato de hidrazina. Os métodos titulométricos e espectrofotométricos dão recuperação de iodeto e iodato-iodo de $99,0 \pm 0,4$ e $98,5 \pm 0,6$ respectivamente e têm coeficientes de variação de $\pm 0,4$ e $0,8\%$ respectivamente.

Tsunogai, em 1971 (58), propôs uma outra modificação do método de Sugawara (55). O autor (58) verificou que quando se filtrava o precipitado, após uma hora de co-precipitação com AgCl, apenas uma parte do iodeto era recuperado (53 a 80%), entretanto, se o precipitado era guardado por um dia em frasco escuro, 99% de iodeto era recuperado. Uma outra maneira introduzida pelo autor para co-precipitar o iodeto era a utilização do brometo de prata (2,0 ml de NaBr 0,1 N) o qual precipitava totalmente o iodeto enquanto o cloreto permanecia em solução pela adição de hidróxido de amônio. Neste caso o tempo de análise era pequeno (0,5 a 1 hora), mas o precipitado precisava ser separado por centrifugação, pois este não coagulava facilmente. Com este procedimento Tsunogai (58) conseguiu que o erro do método não excedesse $\pm 3\%$.

Barkley e Thompson, em 1960 (28, 59), propuseram métodos amperométricos e catalíticos para determinação de I^- e IO_3^- na água do mar. O método amperométrico consistia em reagir o iodato, existente na água do mar, com um excesso de

iodeto e ácido. Ao iodo liberado era adicionado um excesso de tiosulfato, este excesso era titulado com iodato (titulação de retorno) e o aparecimento de corrente, devido ao par reversível I_2/I^- , indicava o ponto final da titulação. O iodo total era então determinado pela oxidação de iodeto a iodato com água de bromo, o qual, posteriormente, era eliminado através de aquecimento. A partir do iodato formado, a determinação de iodo total era feita pelo método amperométrico já descrito. Desta forma, o método amperométrico possibilitou a determinação de concentrações tão baixas quanto $5 \mu\text{g/l}$ de iodo total com um desvio padrão de $2,1 \mu\text{g/l}$. O método catalítico proposto pelos autores (28, 59) era baseado na ação catalítica do iodeto sobre a reação entre Ce^{4+} e As^{3+} . Ao Ce^{4+} remanescente, era adicionado brucina que reagia com o mesmo dando uma coloração característica que era medida espectrofotometricamente. Este método determinava um mínimo de iodo de $5 \mu\text{g/l}$ com um desvio padrão de $1,3 \mu\text{g/l}$, segundo os autores.

Kulev e Isonkova (60) determinaram 60 ppb de I^- na presença de elevadas concentrações de Cl^- e Br^- por biamperometria.

Truesdale e Spencer, em 1974 (61), reanalizando o método amperométrico proposto por Barkley e Thompson (59) e o método espectrofotométrico proposto por Jonhannesson (14), verificaram que o método amperométrico apresentava alguns inconvenientes, tais como: o circuito utilizado era muito suscetível a interferência eletromagnética do próprio agitador; o circuito frequentemente dava pouca ou nenhuma resposta, caso o ponto final passasse e o potencial aplicado no eletrodo de trabalho fosse muito pequeno para a redução do I_2 no catodo, devido à queda ohmica. A fim de contornar estes problemas, Truesdale e Spencer (61) propuseram um circuito modificado on

de era possível ajustar o potencial entre os eletrodos, como podemos verificar pela figura III, e compararmos (figura IV) com o circuito proposto por Barkley e Thompson (59).

Truesdale e Spencer (61) também recomendavam que ao invés de se usar alguns cristais de iodeto, como havia sido utilizado por Barkley e Thompson (59), se utilizasse uma solução de iodeto previamente preparada. Com essas modificações os autores (61) conseguiram um desvio padrão de 0,5 µg/l em 20 determinações de amostras em duplicatas de água do mar contendo 30 µg/l de iodato-iodo.

O método espectrofotométrico utilizado por Jonhannesson (14) consiste em se medir o iodato na água do mar através da liberação de iodo molecular com iodeto, em meio ácido. O iodo é medido espectrofotometricamente a 356 nm.

Truesdale e Spencer (61), analisando o espectro de uma solução de I_3^- proveniente de uma amostra de água do mar contendo 100 µg/l de iodato, demonstraram que ocorria dois máximos de absorção, sendo eles: 285 e 347 nm. A absorbância de ambos os comprimentos de onda variava lentamente com o tempo. A 347 nm ocorria um decréscimo de 4% em um período de 20 minutos enquanto a 285 nm ocorria um aumento da absorbância. Devido a estes fatores, os autores (61) padronizaram o tempo de leitura das amostras. Embora, a sensibilidade do baixo comprimento de onda (285 nm) fosse maior, era preferível usar o alto comprimento de onda (347 nm) por causa da menor absorção deste comprimento pelos outros materiais presentes na água do mar. Análises realizadas a 350 nm mostraram um desvio padrão de 0,6 µg/l de 7 amostras em duplicatas contendo 30 µg/l de iodato.

Voipio, em 1961 (6) e Kappanna, Gadre, Bhavnagary e Joshi, em 1962 (7), utilizando-se do efeito catalítico do iodeto so-

Figura III - Circuito indicador modificado para determinação de iodo-iodato em água do mar. A: bateria 90 V; B: milivoltímetro; C: eletrodos indicadores; D: resistor de 50 MΩ; E: resistor variável de 0,1 MΩ; F: resistor de 125 Ω.

Figura IV - Circuito do diagrama utilizado na titulação amperométrica.

bre a reação do Ce^{4+} com As^{3+} , mediram, fotometricamente, o Ce^{4+} residual. Com este método os autores determinaram concentrações entre 60 e 118 $\mu\text{g/l}$ de iodo total.

Schnepfe, em 1972 (62), propôs um método espectrofotométrico de determinação de iodato e iodo total na água do mar. O iodato era tratado com um excesso de iodeto, em meio ácido. O iodo gerado era tratado com amido produzindo uma coloração azul que era medida espectrofotometricamente. O iodo total era determinado por oxidação do iodeto a iodato com permanganato:

O excesso de permanganato era reduzido com Fe^{2+} :

O iodato era determinado como descrito acima. Segundo o autor (62), o Fe^{2+} não reage com o iodato. Com este método não se faz necessário a pré-concentração nem a separação do iodo. Desta forma, Schnepfe (62) determinou iodo total e iodato na água do Oceano Atlântico. A concentração de iodo total variava de 50 ± 3 a $84 \pm 6 \mu\text{g/l}$, obtendo uma porcentagem de iodato de 50 a 100%. Segundo o autor, com este método foi possível determinar iodato ou iodo total em concentrações de até 0,1 μg .

Herring e Liss, em 1974 (63) propuseram um método polarográfico (polarografia de pulso diferencial) de determinação de iodeto e iodato na água do mar. O iodato era determinado diretamente e pelo método proposto obteve-se 40 $\mu\text{g/l}$ de iodato com uma precisão de 1,0 $\mu\text{g/l}$. O iodato apresenta uma onda polarográfica a cerca de -1,09 V versus eletrodo de Calo

melano saturado e é reduzido a iodeto como mostra a reação:

Os autores (63) determinaram, em diversas profundidades da Bacia de Santa Bárbara, iodo total com oxidação de iodeto a iodato por irradiação de amostras da água do mar com intensa luz ultravioleta através de um aparelho descrito por Armstrong, Williams e Strickland (64). Os autores (63) conseguiram uma recuperação de 99% por irradiação da amostra por 3 horas. A concentração de iodo total ficou em torno de 50 µg/l havendo pouca variação com a profundidade do mar. O desvio padrão, na determinação de iodeto, foi de 1,4 µg/l, isto porque, sua concentração foi calculada a partir da diferença entre o iodo total e o iodato.

Truesdale e Spencer, em 1974 (61), propuseram um método automático para análise de iodo total (inorgânico) baseado na ação catalítica do iodeto sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} , com detecção espectrofotométrica. Neste método automático, os autores (61) utilizaram Technicon Auto-Analyser I, com um desvio padrão de 0,8 µg/l com aproximadamente 50 µg/l de iodo total. Truesdale e Smith (65) utilizaram esse método automático para análise de iodeto ou iodato na água de rio e encontraram que, em 11 amostras, a concentração de iodo estava entre 20 e 100 µg/l e o erro não ultrapassava $\pm 0,36\%$.

Truesdale e Chapman, em 1976 (66), através da utilização da ação catalítica do iodeto sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} e de um sistema Technicon Auto-Analyser II, determinaram 50 µg/l de iodo com um desvio padrão de 0,12 µg/l. O sistema Technicon Auto-Analyser I mede a transmitância e o II a absorvância; usando-se o Technicon Auto-Analyser II e a técnica es

pectrofotométrica diferencial foi possível, aos autores (66), conseguir a precisão de 0,12 µg/l.

Truesdale, em 1978 (67), propôs um método espectrofotométrico utilizando o Technicon Auto-Analyser para a determinação de iodato e iodo total. Na determinação de iodato, o mesmo reagia com excesso de iodeto, em meio ácido, o I_3^- gerado era determinado espectrofotometricamente a 350 nm. Na determinação de iodo total o iodeto era oxidado a iodato com água de bromo. O excesso de bromo era eliminado com fenol, em pH = 5,0. Posteriormente o iodato formado reagia com excesso de iodeto, em meio ácido, e o I_3^- gerado era determinado espectrofotometricamente a 350 nm. Análises de iodato de 16 amostras do Oceano Pacífico (500 metros de profundidade) apresentaram uma média de 58,3 µg/l com um desvio padrão de 0,23 µg/l. O autor (67) analisou várias amostras do Oceano Pacífico concluindo parecer insignificante a quantidade de redutores.

Wong e Brewer, em 1976 (68), utilizaram análise por ativação de nêutrons para determinação de iodeto e iodato na água do mar. Esta técnica consiste no bombardeamento da amostra com nêutrons térmicos resultando no ^{128}I , o qual tem meia-vida de 25 minutos e sofre decaimento β^- , emitindo raios γ com energias de 442,7 keV, 526,3 keV e 743,5 keV com intensidades relativas de 100:9:1 e partículas β^- com energias de 1,13 MeV, 1,67 MeV e 2,12 MeV e intensidade relativa de 2:16:76. O método proposto por esses autores (68) consistia em separar o iodeto dos outros ânions pela passagem da água do mar através de uma coluna fortemente básica de extração aniônica (resina AG 1-x8), usando como eluente 2 M de nitrato de sódio. O iodeto era então concentrado do eluente com Pd(II) (específico para iodeto), a amostra era filtrada, o filtro de papel contendo o precipitado era prensado e desta forma a amostra

tra estava preparada para ser analisada por ativação de nêutrons. Em concentrações de $0,123 \mu\text{M}$, o desvio padrão observado era de $0,006 \mu\text{M}$.

Nomura, em 1982 (69), descreveu um método de determinação de iodeto que pode ser aplicado nas águas do mar e de rios, baseado na oxidação catalítica do ácido 1 amino - 2 naftol-4 sulfônico (ANS) que ocorre rapidamente utilizando microquantidades de iodeto na presença de clorato, num pH entre 1,3 e 2,0. As reações abaixo mostram a ação catalítica do iodeto sobre a oxidação do ANS.

O produto da oxidação mostra uma sensível onda tensamétrica com potenciais de 0,03 V versus eletrodo de Calomelano saturado ($\text{pH} = 1,75$). Com este método Nomura (69) determinou quantidades de iodeto na faixa de 0,4 a 6,5 ng/ml com um erro relativo de 3%. Análises de iodo total na água do mar apresentaram valores de iodo total em torno de 0,055 $\mu\text{g/ml}$. A oxidação catalítica do ANS com iodato poderia ser realizada da mesma maneira que para a oxidação catalítica dos íons iodeto. No entanto, é satisfatório considerar que ANS usado reage com os íons iodato diretamente.

COMENTÁRIOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO NA ÁGUA DO MAR

Para determinação de iodeto e iodato, muitos métodos têm sido propostos, porém, para a análise de iodo na água do mar, muitos dos métodos propostos não têm sensibilidade necessitando algum tipo de pré-concentração.

No método proposto por Winkler (9), a pré-concentração é realizada através da extração, do iodo gerado, com tetracloreto de carbono, assim como no método proposto por Reith (27). Devemos, no entanto, levar em consideração o coeficiente de partição (70) entre o tetracloreto de carbono e a fase aquosa (água do mar) e também a baixa concentração de I existente na água do mar. Assim sendo, provavelmente, torna-se necessário várias extrações.

No método de Sugawara (55), a pré-concentração do iodo é feita por sua co-precipitação com o AgCl (iodo na forma de iodeto). Matthews e Riley (57), estudando este método, demonstraram que a co-precipitação do iodeto conjuntamente com AgCl atinge um valor máximo de apenas 90%. Alguns autores (57,

58) propuseram algumas modificações onde foi possível contornar este problema.

Dubravčić (24), baseado nos trabalhos de Sandell e Kolthoff (52, 53), propôs que o iodeto poderia ser determinado na água do mar pela sua ação catalítica sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} . Este método foi estudado por muitos autores (6, 7, 54, 59, 61, 66) que propuseram os mais variados tipos de modificações. Entretanto, devemos lembrar que o Br^- também possui efeito catalítico sobre a reação Ce^{4+} e As^{3+} e que se encontra na concentração de 80 ppm na água do mar.

Barkley e Thompson (28, 59) propuseram um método biamperométrico onde não se faz necessária a pré-concentração, entretanto, este método tem um sério inconveniente, pois consiste em reagir o iodato existente na água do mar com um excesso de iodeto e ácido. Ao iodo liberado é adicionado um excesso de tiosulfato, este excesso é titulado com iodato. Como já foi citado anteriormente, o I encontra-se numa concentração muita variável (5, 6, 7) e, portanto, dependendo da concentração de tiosulfato que for adicionada, o método apresentará um erro. Além disso, os autores (28, 59) utilizaram tiosulfato em baixas concentrações, o qual pode ser facilmente oxidado pelo oxigênio do ar podendo causar erros relativos elevados.

Schnepfe (62) propôs um método espectrofotométrico de determinação de iodato e iodo total na água do mar. O iodato é determinado pela adição, na solução, de um excesso de íons iodeto, em meio ácido, e pela adição de amido que desenvolve uma coloração azul com o iodo, a qual é medida espectrofotometricamente. Iodo total é determinado através da oxidação dos íons iodeto (existentes na água do mar) a iodato pelo permanganato, em meio alcalino. O excesso de permanganato

é eliminado com Fe^{2+} . Segundo o autor (62), o Fe^{2+} não reage em quantidades apreciáveis com os íons iodato.

Métodos polarográficos (63, 69) foram propostos. Estes métodos, além de utilizarem um equipamento relativamente caro, apresentam elevada sensibilidade, o que foi confirmado em nosso laboratório

Wong e Brewer (68) utilizaram análise por ativação de nêutrons para determinação de iodeto e iodato na água do mar, porém, esta técnica exige um equipamento muito oneroso que não é disponível em muitos laboratórios limitando, em muito, a sua utilização.

O método proposto neste trabalho é o biamperométrico (ver capítulo II). No método biamperométrico não é necessária a pré-concentração da amostra, como exigem os outros métodos (9, 27, 55). Por este método foi possível determinar concentrações de íons iodato na água do mar de até 35 ppb, porém, não foi possível determinar concentrações menores, pois, as correntes resultantes são muito pequenas e o nosso laboratório não dispõe de um galvanômetro suficientemente sensível para tanto.

Nas análises de iodo total, o iodeto existente na água do mar é oxidado a iodato com água de bromo o qual é, posteriormente, eliminado por aquecimento a 50°C . A oxidação de iodeto a iodato com água de bromo é quantitativa numa faixa de pH entre 2,5 e 3,5. Com este método também é possível efetuar análises de iodato na presença de iodeto que, da mesma forma são reprodutíveis. O equipamento utilizado na biamperometria é muito simples podendo ser acessível a muitos laboratórios.

DETERMINAÇÃO DE IODATO EM SAL DE COZINHA

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O iodo foi descoberto em 1811 por Courtois (71) na França, sendo este elemento apreciado pelos médicos franceses devido ao seu valor terapêutico. Por volta de 1820 havia uma crença geral do valor terapêutico do iodo para diversas doenças que causavam o bôcio (72), sendo este o nome dado ao aumento da glândula tireóide. O primeiro a dar crédito a esta idéia foi o botânico francês Gaspard Adolphe Chatin (72) que passou 25 anos (de 1850 a 1875) testando a quantidade do iodo no ar, água, solo e alimentos de diversas localidades e relacionando estas quantidades com a presença do bôcio. O autor encontrou que em regiões onde havia baixos valores de iodo havia alta incidência dessa anomalia tireoidiana.

Em 1895, Baumann (72) observou que a glândula tireóide não somente continha iodo mas que 25% do iodo total do corpo estava localizado no colóide tireoidiano. Com isto, ficava provado que Chatin (72) estava certo em sua busca da relação entre a deficiência de iodo e a incidência do bôcio.

Kendal (72), por volta de 1925, na América, isolou, a partir da glândula tireóide, um composto de forma cristalina contendo iodo que denominou tireoxina e, em 1927, Harington e Barger (73), na Inglaterra, determinaram sua composição química.

O iodo entra na composição química da tireoxina e da triiodotironina, hormônios produzidos pela glândula tireóide, que têm importantes funções metabólicas (74).

O iodo ingerido através dos alimentos é convertido em iodeto pelas células do trato gastrointestinal e reab-

tireoxina (3,5,3',5' - tetraiodo L - tironina)

triiodotironina (3,5,3' - triiodo L - tironina)

Fórmulas estruturais da tireoxina e da triiodo-tironina (75).

sorvido, posteriormente, pela tireóide. Uma vez nesta glândula, o iodeto sofre conversão oxidativa para iodo elementar de modo que se torne possível sua combinação com o aminoácido tirosina constituinte de uma glicoproteína, a tireoglobulina, sintetizada e liberada para o colóide desta glândula (76). Para a formação dos hormônios tireoidianos ocorrem as seguintes reações (77):

Muitos fatores determinam a concentração de iodo em alimentos. Caso o solo seja rico em iodo, este se apresentará em altas concentrações nos alimentos. Se o solo ao contrário, é pobre em iodo, os alimentos também serão pobres (72).

Entre os alimentos naturais, os mais abundantes em iodo são os produtos marinhos e as hortaliças cultivadas em solos ricos em iodo. Os produtos lácteos e o ovo podem ser considerados como uma boa fonte de iodo, isto posto, quando os animais recebem alimentos enriquecidos com o mesmo; a maior parte dos cereais, legumes e raízes são pobres em iodo (74). A tabela V mostra diferentes concentrações de iodo para diferentes tipos de alimentos. Apesar das discrepâncias dos resultados de um mesmo alimento em duas regiões diferentes, os dados desta tabela são estatisticamente confiáveis (72).

No homem é necessário ingestão anual de 50 mg de iodo para que não haja prejuízo na biossíntese dos hormônios tireoidianos (78).

O iodo é ingerido sob a forma orgânica ou inorgânica. Nos seres humanos 75 µg/dia de iodeto é reabsorvido pela glândula tireóide e o excesso é eliminado pela urina (78). Um adulto que ingere diariamente 0,075 mg de iodo não apresenta o bôcio. No entanto, é recomendável para um homem adulto o consumo de 0,14 mg de iodo por dia e para uma mulher adulta 0,10 mg (74). As crianças, as gestantes e as lactantes necessitam maiores quantidades. A presença do iodo é fundamental para o feto determinando a boa formação do sistema nervoso central e para o recém-nascido durante os primeiros meses de vida. Na gestante, obviamente, o iodo é essencial, pois o feto adquire este elemento através da mãe. Na lactante, da mesma forma, o iodo deve ser ingerido em maior quantidade, pois

TABELA V - TEOR DE IODO DOS ALIMENTOS

parte dele é consumido pelo recém-nascido através do leite. A concentração mínima necessária, nesta circunstância, é quase uma vez e meia da normal.

Quando a concentração de iodo disponível é insuficiente, as concentrações circulantes dos hormônios tireoidianos diminuem. Esta diminuição promove um estímulo ao nível do sistema nervoso central e este estimula a glândula tireóide a sintetizar maiores quantidades de tireoglobulina que vão se acumular ocasionando o aumento da glândula, que é denominado de bócio (77, 79, 80).

Diversas maneiras têm sido propostas para assegurar uma ingestão adequada de iodo, especialmente para as populações das regiões pobres neste elemento. Até o momento, a utilização do sal iodado foi a forma mais satisfatória e mais amplamente adotada (74). Por outro lado, em 1973, Kuhajek e Fiedelman, (81) sugeriram a utilização de alimentos contendo sal iodado, no entanto, há muita controvérsia sobre o assunto, pois o iodo, sendo adicionado em alimentos, pode não ser estável formando outros compostos.

Segundo o decreto-lei Federal nº 12.486 de 20 de outubro de 1978 deverá, obrigatoriamente, ser adicionado iodo ao sal de cozinha (iodeto de potássio, iodato de potássio ou outro sal de iodo não tóxico) numa concentração mínima de 10 mg e máxima de 15 mg de iodo por 1 kg de sal (82).

O sal de cozinha deve apresentar as seguintes características: passar por um processo de beneficiamento para a eliminação de sais higroscópicos (magnésio e cálcio), impurezas orgânicas, areia e fragmentos de conchas; todos os cristais devem passar por peneira nº 20 (0,841 mm de largura) e no mínimo 25% desses cristais devem passar por peneira nº 50 (0,25mm de abertura); e por último deve também ser adicio

nado anti-umectante (82). A tabela VI mostra os anti-umectantes utilizados em sal de cozinha (83).

MÉTODOS EXISTENTES PARA DETERMINAÇÃO DE IODO EM SAL DE COZINHA

Vários métodos são descritos na literatura para a determinação de iodo em sal de cozinha.

Iwasaki, Utsumi e Ozawa, em 1953 (84), propuseram um método espectrofotométrico baseado na ação do iodeto sobre o $\text{Fe}(\text{SCN})_3$; este possui uma cor vermelha que desaparece gradualmente com o tempo. O desaparecimento da coloração vermelha do $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ depende da concentração do iodeto, do $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, do HNO_3 e também da temperatura. Por este método foi possível determinar concentrações de 0,001 até 10 ppm de I^- na presença de Cl^- e Br^- .

Dubravčić, em 1955 (85), percebeu que é desprezível a influência de íons cloreto sobre a redução catalítica de íons cérico com As^{3+} catalisados por íons iodeto e que o método poderia ser usado para determinação de iodo total em sal comum, sendo possível detectar concentrações de zero a 500 μg de iodo por kg de sal comum, com um erro máximo de $\pm 10 \mu\text{g}$ de iodo por kg de sal. Grandes quantidades de iodo total em sal iodado podem também ser determinadas por este método tendo-se um erro máximo de $\pm 0,34 \text{ mg}$ de iodo por kg de sal. Determinações realizadas com 0,05 e 0,10 μg de iodo nas formas de íons iodato e iodeto mostraram que, em presença de 0,2 g de cloreto de sódio, o iodato tem o mesmo e-

Tabela VI

Anti-umectantes.

Aditivos	Código	Limite Máximo (%)
carbonato de cálcio	AU I	2,50
carbonato de magnésio	AU II	2,50
fosfato tricálcio	AU III	2,50
citrato de ferro e amônio	AU IV	0,002
silicato de cálcio	AU V	1,00
ferrocianeto de cálcio	AU VI	5,0 (ppm)
silicato de sódio e alumínio	AU VII	1,00
dióxido de silício	AU VIII	1,00

feito catalítico que o iodeto. O autor (85) também estudou o efeito catalítico do brometo sobre a reação do Ce^{4+} , onde 0,2% de bromo em cloreto de sódio corresponde ao efeito catalítico de um sal contendo 30 $\mu g/kg$ de iodo e o efeito catalítico de 0,4% de bromo em cloreto de sódio corresponde ao efeito catalítico contendo 60 μg por kg de iodo. O bromo proveniente do sal da água do mar possui um efeito catalítico de 3 μg de iodo por kg de sal, sendo este efeito muito pequeno e podendo ser negligenciável (85, 86).

Malvano, Buzzigoli, Scarlattini, Cenderelli, Gandolfi e Grosso, em 1972 (87), realizaram um estudo comparativo entre o método de ativação por nêutrons e o método colorimétrico (baseado na ação catalítica do iodeto sobre a reação $As^{3+} - Ce^{4+}$). Estes estudos foram realizados em diversos materiais de interesse biológico (plasma, urina, tecidos, alimentos, glândula tireóide) e inclusive no sal iodado. Os autores (87) concluíram que ambos os métodos (colorimétrico e de ativação por nêutrons) apresentam sensibilidade e exatidão e, desta forma, são adequados para as análises propostas. O método colorimétrico é mais recomendado devido à sua precisão e simplicidade de operação, enquanto a análise por ativação é válida como um método de referência. Com o método colorimétrico foi possível determinar iodo em sal comum nas seguintes concentrações com os seus respectivos coeficientes de variação: 0,068 ppm (14,5%), 0,13 ppm (6,7%) e 1,01 ppm (1,7%) sendo a média de dez resultados. Nas análises por ativação, amostras de sal com massas entre 0,5 e 1,0 g, foram irradiadas por 5 minutos, dissolvidas em 3 ml de água contendo ^{125}I como iodeto, passadas através de uma coluna e lavadas com 30 a 40 ml de uma solução de nitrato de sódio 4,0 M. As análises foram realizadas como se fossem soluções de iode

to obtendo-se os seguintes resultados: 0,63 ppb (14,8%), 1,5 ppb (7,9%) e 5,3 ppb (7,9%) de iodeto, sendo estes valores a média de 10 resultados.

Laskin e Musatenko, em 1971 (88), propuseram um método de determinação de iodo em sal de cozinha no qual 40 g de sal é adicionado a uma solução contendo 20 ml de água, 5 ml de solução de amido, 0,5 ml de H_2SO_4 (1:3) e 0,5 ml de $NaNO_2$ a 0,01%. A solução é então aquecida e no momento do desaparecimento de sua coloração azul a temperatura é determinada, pois esta é uma função da concentração de I. Este procedimento determina concentrações entre 0,5 e 2,0 mg de KI em 40 g de sal.

Diaz, González e Montelongo, em 1981 (89), descreveram um procedimento para determinação espectrofotométrica indireta de iodeto baseado na reação do paládio com a substância 3-(2'-tiazolazo)-2,6 diamino tolueno (2,6-TADAT). A determinação envolve a formação de um complexo entre íons paládio e iodeto e um complexo de uma coloração azul entre o paládio não reagido e 2,6 - TADAT. A cor desenvolve-se em 1 hora e é estável pelo menos por 24 horas. A diminuição na absorbância é observada com aumento da concentração de iodeto. Os autores (89) encontraram que a absorbância é inversamente proporcional à concentração de iodeto numa faixa de 0,51 a 2,30 ppm. O método foi aplicado para uma série de dez amostras contendo 1,27 ppm de iodeto e os resultados mostraram um valor médio de 1,27 ppm e um desvio padrão de $7,4 \times 10^{-3}$ ppm. Os interferentes para este método são SCN^- , IO_3^- , BrO_3^- e $Fe(CN)_6^{4-}$.

Sriraman, Sarma, Prasad e Kalidas, em 1983 (90), propuseram um método que é baseado na ação catalítica do iodeto sobre a hidrólise de hexacloroantimoniato (V) em solu-

ções diluídas de ácido clorídrico como mostram as reações:

Com este método os autores (90) determinaram iodeto numa faixa de concentração de 40 a 400 µg/l. O iodato não apresenta ação catalítica sendo, o mesmo, reduzido a iodeto com zinco, em pó, em ácido clorídrico. Segundo os autores, o mercúrio (II) é um interferente mesmo em concentrações de traços. A cinética da reação é medida através de um espectrofotômetro a 270 nm.

Como já foi citado anteriormente, a legislação brasileira determina que deve ser adicionado de 10 a 15 mg de iodo por kg de sal a ser consumido (82). O Instituto Adolfo Lutz (91) é o órgão que fiscaliza se os produtores de sal estão cumprindo essa legislação. O método utilizado por este instituto é um método volumétrico (91). Os produtores de sal, para tornar o sal de cozinha iodado, utilizaram o IO_3^- como forma de iodo a ser adicionado ao sal de cozinha. As análises de sal de cozinha realizadas pelo Instituto Adolfo Lutz são processadas pesando-se uma quantidade de sal, diluindo-se em água e adicionando-se iodeto em excesso e ácido. Desta maneira o iodo gerado é titulado com uma solução de tiosulfato previamente padronizada.

No presente trabalho, para análise do iodato no sal de cozinha (sal este das marcas Cisne e Ita) adquiridos em supermercados), foi proposto o método biamperométrico e os resultados encontrados comparados com os obtidos pela via volumétrica (ver capítulo IV). Sendo o método biamperométrico muito mais sensível que o volumétrico, torna-se possível o uso de quantidades muito pequenas de sal de cozinha.

COMENTÁRIOS SOBRE OS MÉTODOS EXISTENTES PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO NO SAL DE COZINHA

Vários métodos são descritos na literatura para a determinação de iodo em sal de cozinha. Métodos catalíticos (84, 85, 87, 90) são propostos, todavia, são muito trabalhosos e sendo a concentração de iodo no sal de cozinha geralmente muito grande, métodos mais simples são suficientes para sua determinação.

Laskin e Musatenko (88) propuseram um método baseado no desaparecimento da coloração de complexo iodo-amido com a temperatura, entretanto, este método é pouco sensível, pois, determina de 12,5 a 50 mg/kg de I em sal sendo que a legislação brasileira obriga que seja adicionado 10 a 15 mg/kg de I em sal (82).

Díaz, González e Montelongo (89) propuseram um método espectrofotométrico que possui sensibilidade suficiente para determinar a quantidade de iodo que é adicionada ao sal, porém, este método utiliza reagentes que não são muito comuns em laboratórios e também são onerosos.

Malvano, Buzzigoli, Scarlattini, Cenderelli , Gandolfi e Grosso (87) realizaram um estudo comparativo entre o método de ativação por nêutrons e o método colorimétrico baseado na ação catalítica do iodeto sobre a reação $\text{As}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$. Os próprios autores (87) concluíram que o método colorimétrico é mais simples e operacional que o método por ativação de nêutrons.

O método biamperométrico proposto neste trabalho foi comparado com o método volumétrico utilizado pelo Instituto Adolfo Lutz (91). Efetuou-se análises de sal Cisne e Ita, ambas feitas por biamperometria e volumetria.

C A P Í T U L O I I

B I A M P E R O M E T R I A

BIAMPEROMETRIA

INTRODUÇÃO

O primeiro a descrever a técnica de biamperometria foi Salomon (92), em 1897, para uma titulação de cloreto de potássio com nitrato de prata. Algum tempo depois, Nernst e Merriam (93), utilizando eletrodos de hidrogênio com uma f.e.m. de 0,07 volts, realizaram titulações ácido-base.

Em 1926, Foulk e Bawden (94) utilizaram a biamperometria na titulação iodo-tiossulfato e demonstraram que a biamperometria é mais sensível na detecção do ponto final do que quando da utilização de amido. Nessa titulação a corrente cai até o valor zero ou próximo de zero; daí a expressão "dead-stop".

A utilização da biamperometria de forma mais abrangente foi iniciada por Wernimont e Hopkinson (95) que utilizaram esta técnica para determinação de água pelo método de Karl Fischer (96).

Apesar desta técnica ter sido muitas vezes confundida com titulação potenciométrica, ela é de natureza amperométrica. Diversos autores sugeriram outros nomes para a técnica descrita, mas o que prevaleceu foi o nome biamperometria, sugerido por Kolthoff (97).

PRINCÍPIOS GERAIS

A biamperometria é uma técnica que utiliza dois eletrodos de mesma área entre os quais se aplica uma pequena diferença de potencial, mantida constante, que pode ser desde 10 mV até 550 mV (98, 99).

A principal diferença entre a amperometria e a biamperometria é que na biamperometria o potencial aplicado entre os eletrodos nem sempre corresponde à corrente limite polarográfica, enquanto na amperometria o potencial do eletrodo indicador corresponde à corrente limite; por esse motivo a amperometria apresenta maior reprodutibilidade nas correntes medidas e é menos sensível a pequenas variações de potencial que a biamperometria (98). O voltamograma apresentado na figura V esclarece melhor essas diferenças. Como podemos verificar por esta figura, o potencial que é aplicado na amperometria é o potencial E' , sendo que qualquer pequena variação neste potencial não acarretará grandes variações na corrente. Por outro lado, a diferença de potencial (ΔE) aplicada na biamperometria corresponde justamente ao ponto de ascendência da curva voltamétrica, e assim, uma pequena variação de potencial implicará numa grande variação de corrente.

Um fator que limitou o uso da biamperometria desde o princípio foi a falta de uma teoria geral para explicar o ponto final de uma titulação biamperométrica. A primeira explicação do ponto final foi dada por Foulk e Bawden (94, 100). Segundo estes autores, o fenômeno da polarização é devido à formação de finas camadas de hidrogênio sobre o catodo e de oxigênio sobre o anodo, e para ocorrer passagem de corrente é necessário que os eletrodos (catodo e anodo) estejam despolarizados. Entretanto, este mecanismo foi logo questionado por Böttger e Forche (101) que consideravam o potencial aplicado entre os eletrodos muito pequeno para a formação de hidrogênio e oxigênio sobre os eletrodos.

O termo polarização é um termo que traz muita confusão devendo ser sempre correlacionado ao conceito de irreversibilidade do sistema químico em estudo. Uma boa defini-

Figura V - Voltamograma de uma espécie reversível.

ção de polarização e despolarização é citada por Kolthoff (102), como sendo uma combinação do que é proposto por Kortüm e Bockris (103) e por Kolthoff e Lingane (104), onde um eletrodo é polarizado quando uma variação de potencial, aplicado sobre ele, ocasiona pouca ou nenhuma modificação da corrente (104) e é idealmente despolarizado quando da pequena modificação do potencial a corrente varia consideravelmente (103).

Em 1950, Delahay (105) propôs que, devido à pequena f.e.m. aplicada entre os eletrodos, haveria um fluxo de corrente somente quando: a) tivesse um sistema reversível ou b) se uma oxidação ocorresse no anodo enquanto uma redução ocorresse no catodo. Por exemplo, em uma titulação de iodo com tiosulfato, o par reversível seria o I_2/I^- enquanto $S_2O_3^{--}/S_4O_6^{--}$ seria irreversível no potencial geralmente utilizado pela biamperometria. A partir disso, Delahay (105) concluiu que as titulações biamperométricas são possíveis somente quando os sistemas forem reversíveis. Kies (106), Stone e Scholten (107) ampliaram os estudos de Delahay (105).

Um exemplo de uma análise qualitativa do que ocorre em uma curva de titulação biamperométrica (100) pode ser o seguinte: se tivermos uma solução contendo apenas Fe^{2+} , aplicando-se uma diferença de potencial (0,2 V) entre dois eletrodos de platina, mergulhados nesta solução, não haverá passagem de corrente. À medida que adicionamos MnO_4^- , parte do Fe^{2+} oxida-se a Fe^{3+} , como mostra a equação I:

Portanto, haverá passagem de corrente, pois, existe um par reversível Fe^{2+}/Fe^{3+} e teremos as seguintes reações:

Desta maneira, colocando a corrente medida ver sus o volume de MnO_4^- adicionado, teremos um gráfico como o da figura VI.

À medida que adicionamos MnO_4^- , a corrente au menta; quando a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ for igual a 1, atinge-se o pico da curva (figura VI). A seguir, a corrente cai, pois, es ta é comandada sempre pelo componente em menor concentração (no caso agora é o Fe^{2+}). A titulação termina quando todo o Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} e a corrente cai a zero, ou prôxi- mo de zero, como mostra a curva. Após o ponto final, o primei- ro excesso de MnO_4^- forma um par com Mn^{2+} que não é reversível e que apresenta uma pequena corrente.

Kolthoff (100, 102) propôs um tratamento mate- mático para sistemas idealmente reversíveis.

TRATAMENTO MATEMÁTICO DE KOLTHOFF

Aplicando-se uma pequena f.e.m. entre dois ele- trodos de platina imersos em uma solução, sob agitação, conten- do um par reversível, como por exemplo iodo-iodeto, suponha- mos que um componente deste par reversível seja removido (I_2) pela adição de volumes de solução de tiossulfato. Fazendo-se uma curva de I versus volume de tiossulfato adicionado, ~~obte-~~

Figura VI - Curva de uma titulação biamperométrica de Fe^{2+} com MnO_4^- .

remos a figura VII. Analisemos, então, cada região desta figura:

- região I

Nesta região, como o sistema está completamente despolarizado, a corrente é governada pela relação:

$$E = I \cdot R \quad (\text{VI})$$

onde: E = potencial aplicado, I = corrente e R = resistência da solução.

As reações que ocorrem nas 3 regiões são as seguintes:

A reação de consumo de iodo pelo tiossulfato é:

- região II:

À medida que o tiossulfato vai sendo adicionado, o iodo é consumido e, conseqüentemente, seu efeito sobre os potenciais E_a (anodo) e E_c (catodo) torna-se maior. A corrente na região II é governada pelas seguintes relações, diminuindo não linearmente:

$$E - I \cdot R = E_a - E_c \quad (\text{X})$$

O potencial dos eletrodos é:

$$E_a = B + \frac{RT}{2F} \ln [I_2]_a / [I^-]^2 \quad (\text{XI})$$

Figura VII - Titulação biamperométrica de uma solução de I_2 com tiosulfato.

$$E_c = B + \frac{RT}{2F} \ln [I_2]_c / [I^-]^2 \quad (XII)$$

onde: B = constante; $[I_2]_c$ e $[I_2]_a$ são, respectivamente, as concentrações sobre o catodo e o anodo; $[I^-]$ = concentração de I^- nos eletrodos, sendo esta concentração aproximadamente igual à concentração de I^- no seio da solução. Caso E seja elevado, o mesmo não ocorre.

A corrente é dada pela seguinte equação:

$$i = K_{ox} \{ [I_2]_a - [I_2] \} = K'_{ox} \{ [I_2] - [I_2]_c \} \quad (XIII)$$

onde $[I_2]$ = concentração de I_2 no seio da solução; K_{ox} e K'_{ox} = constante de difusão.

Se os eletrodos têm a mesma área e o sistema é completamente reversível, K_{ox} e K'_{ox} são iguais a K; então temos:

$$[I_2]_a + [I_2]_c = 2 [I_2] \quad (XIV)$$

- região III:

Na região III, perto do ponto final da titulação, o termo I.R da equação VI torna-se negligenciável quando comparado com $E_a - E_c$. Substituindo as equações XI, XII e XIV na equação VI temos:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{2 [I_2] - [I_2]_c}{[I_2]_c} \quad (XV)$$

então:

$$[I_2]_c = K' \cdot [I_2] \quad (XVI)$$

onde: $K' = 2 / \{ \exp (2 FE / RT) + 1 \}$ e é constante durante a

titulação.

Substituindo na equação XIII temos:

$$i = K [I_2] (1 - K') \quad (\text{XVII})$$

Na equação XVII, se $K [I_2]$ for igual a I_d , corrente de difusão do iodo, supondo-se na presença de uma grande concentração de iodeto, teremos:

$$i = I_d (1 - K') \quad (\text{XVIII})$$

Após o ponto final de equilíbrio, não haverá passagem de corrente, pois, o par $S_2O_3^{--} / S_4O_6^{--}$ tem um comportamento irreversível no eletrodo de platina, não sofrendo eletrólise.

É importante ressaltar que o tratamento acima proposto por Kolthoff, leva em consideração que o sistema é idealmente reversível. Caso não o seja, devemos levar em consideração o potencial de ativação. Negligenciando-se a queda de I.R temos:

$$E = \eta_{\text{ativação}} = E_a - E_c \quad (\text{XIX})$$

onde: $\eta_{\text{ativação}}$ = soma dos potenciais de ativação do anodo e catodo. Se $\eta_{\text{ativação}}$ permanece constante, com correntes pequenas, podemos usar a equação XIX no lugar da equação X.

MÉTODO BIAMPEROMÉTRICO PROPOSTO NESTE TRABALHO

Como pudemos ver pela figura VI, a titulação biamperométrica fornece curvas. Com a finalidade de simplificar o método, procurou-se transformar essas curvas em retas. Na figura VI obtemos uma curva porque o que comanda a corrente é

ora um processo catódico e ora um processo anódico. Supondo-se o par reversível I_2/I^- , a corrente observada é resultante das reações no eletrodo.

Se aumentarmos significativamente a relação I^-/I_2 , em moles, a corrente obtida será função apenas de I_2 , com a componente do I^- praticamente constante.

A primeira experiência foi determinar a relação de I^-/I_2 para obter-se retas (108). As experiências realizadas foram feitas adicionando-se quantidades variadas de iodeto na célula de titulação. O iodo foi gerado a partir da reação de iodato, em meio ácido, com iodeto. O par I_2/I^- gera uma corrente e a diferença de potencial entre os eletrodos é mantida constante, em 100 mV. Pela figura VIII percebe-se que a relação I^-/I_2 tem que ser no mínimo de 50 moles. Contudo, quando se trabalha com amostras naturais recomenda-se $I^-/I_2 = 100$ moles.

EXPLICAÇÃO DO MÉTODO BIAMPEROMÉTRICO PROPOSTO

Na biamperometria clássica não há muito sentido em se falar de eletrodo indicador e eletrodo de referência, pois estes podem ser trocados entre os eletrodos no transcorrer de uma titulação biamperométrica, estando na dependência do anodo ou do catodo que controlam o processo da eletrólise durante a titulação. Este fato pode ser melhor observado analisando-se a figura VI, onde temos a titulação de Fe^{2+} com MnO_4^- , em meio ácido. Inicialmente, só temos Fe^{2+} . Como

Figura VIII - Gráficos de i versus volume de IO_3^- adicionado. A = número de moles de I^- inicial na célula de titulação; B = relação de moles de I^-/I_2 na célula de titulação; S = sensibilidade do aparelho.

não há Fe^{3+} , a corrente lida é zero, pois não há reação em ambos os eletrodos. À medida que Fe^{2+} é oxidado por MnO_4^- , verifica-se uma corrente. Assim, Fe^{3+} está em menor concentração em relação a Fe^{2+} e o processo em ambos os eletrodos, que resulta em corrente, é controlado pelo Fe^{3+} . No momento em que a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é igual a 1, a corrente torna-se máxima. Em seguida, o Fe^{2+} estará em menor concentração e, portanto, este comandará a corrente final.

Uma vez esclarecido o porquê da não existência de eletrodo indicador e de referência numa titulação biamperométrica, voltemos ao gráfico da figura VII. Segundo Kolthoff (102), na região I desse gráfico, devido ao grande excesso de I_2 e I^- e também à pequena f.e.m. aplicada entre os eletrodos, a corrente registrada se deve exclusivamente ao transporte de eletricidade sem ocorrer uma reação no eletrodo. Na região II desta figura, como o iodo é consumido pelo tiossulfato, o sobrepotencial de concentração dos dois eletrodos não pode ser negligenciado, ou seja, parte do I_2 reage ao nível do eletrodo. Na região III, ou seja no ponto final da titulação, a corrente registrada se deve à difusão do I_2 e a concentração de I_2 no catodo é zero, isto é, todo o I_2 que chega ao catodo é consumido e obtemos uma linha reta. O mesmo acontece na curva da figura VI, onde no início e próximo ao ponto final temos retas. Dessa forma, em uma titulação biamperométrica podemos dizer que há dois fatores em jogo, o potencial aplicado e a concentração relativa do par reversível.

Os gráficos de titulações biamperométricas com o par I_2/I^- , onde se variou o potencial e a concentração de iodeto, podem ser analisado nas figuras IX, X, XI, XII, XIII (108). Podemos verificar, por essas figuras, que para obtermos retas é essencial uma alta concentração de iodeto se o po

Figura IX - Potencial aplicado entre os eletrodos (dois eletrodos de platina) com área de 1 cm^2 cada, sendo de 10 mV e a relação de I^-/I_2 de 100, 1.000 e 2.000 em moles respectivamente para A, B e C.

Figura X - Potencial aplicado, entre os eletros, de 30 mV e a relação I^-/I_2 de 100, 1.000 e 2.000, em moles, respectivamente para A, b e C.

Figura XI - Potencial aplicado entre os eletrodos de 40 mV e a relação I^-/I_2 , respectivamente, 100, 1.000 e 2.000, em moles, para A, B e C.

Figura XII - Potencial aplicado, entre os eletrodos, de 50 mV e a relação I^-/I_2 de 100, 1.000 e 2.000, em moles, respectivamente para A, B e C.

Figura XIII - Potencial aplicado entre os eletrodos, em mV, e a relação I^-/I_2 de 100, em moles. A = 60 mV e B = 100 mV.

tencial é pequeno e, mesmo assim, a partir do 5º ponto a reta começa a se encurvar (figura IX ou, ao contrário, concentrações relativamente baixas com potencial aplicado relativamente alto entre 60 e 100 mV (figura XIII)).

No presente trabalho, para determinação de iodato e iodo total na água do mar, iodato em sal de cozinha e bromato em farinha, foi utilizado um potencial de 100 mV e a relação I^-/I_2 , em moles, foi sempre maior que 100 vezes.

Observando-se as figuras IX, X, XI, XII verificamos que, logo no início da titulação ou nos últimos pontos, dependendo da figura a ser considerada, todas apresentaram uma curvatura. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: como já foi comentado anteriormente, em uma titulação biamperométrica clássica a corrente registrada é devida ora a um processo anódico ora a um processo catódico. Entretanto, se observarmos a figura VI, na região III, ou seja no ponto final, obtemos uma reta. Observando a figura X, onde o potencial aplicado é de 10 mV e as relações I^-/I_2 são 100, 1.000 e 2.000, mesmo com concentração de iodeto alta em relação ao iodo, não foi possível obter-se uma reta, sendo este fato também observado nas figuras X, XI e XII. Em todas as figuras já apresentadas (de IX a XIII) a corrente lida é devida a um processo catódico, ou seja, iodo sendo reduzido a iodeto no catodo, pois, o iodo está em menor concentração. A partir deste fato podemos concluir que o potencial do anodo é mantido constante pela alta concentração de iodeto e dessa forma o que teremos na verdade é uma amperometria. Nas equações XX e XXI podemos observar este fato:

$$E_a = B + \frac{RT}{2F} \ln \{ [I_2]_a / [I^-]^2 \} \quad (XX)$$

$$E_c = B + \frac{RT}{2F} \ln \{ [I_2]_c / [I^-]^2 \} \quad (XXI)$$

Como sabemos, toda vez que em um eletrodo ocorre oxidação, em outro deverá ocorrer redução, sendo igual o número de elétrons em ambos os eletrodos. Observando as equações XX e XXI vemos que se o iodeto é oxidado a iodo no anodo, iodo deve ser reduzido a iodeto no catodo. Como o iodeto está em alta concentração, em relação ao iodo, qualquer alteração na concentração de iodeto será muito pequena para variar o potencial E_a (equação XX).

Devido à alta concentração de iodeto em relação ao iodo, estamos trabalhando com um tipo de amperometria, entretanto, não obtemos retas até que o potencial aplicado atinja um mínimo de 60 mV. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: quando o potencial entre os eletrodos está abaixo de 60 mV a corrente registrada não é devida unicamente à corrente de difusão do iodo, ou de uma maneira mais simples, quando aplicamos baixo potencial entre os eletrodos a corrente não é totalmente de difusão; abaixo de 60 mV, a parte não de difusão predomina e, então, sofre maior variação, isto devido a vários fatores.

Kolthoff (102) construiu uma tabela mostrando que quando o potencial aplicado entre os eletrodos é maior ou igual a 50 mV e em altas concentrações de íons iodeto, o potencial do anodo mantém-se praticamente constante e se torna insignificante quando comparado com o potencial do catodo (tabela VII). Pela análise desta tabela, vemos que, além do potencial do anodo manter-se praticamente constante e torna-se insignificante em relação ao potencial do catodo, quando a voltagem aplicada entre os eletrodos é maior que 50 mV; observamos

Tabela VII

E_c , E_a e I/I_d na titulação de iodo (grande excesso de iodo) com tiossulfato na região III da figura VII (perto do ponto final).

$E_c - E$ representa a diferença entre o potencial do catodo e o potencial de oxidação E ($I = 0$)

E (V)	$E_c (-E)$ (V)	$E_a (-E)$ (V)	I / I_d
0,020	- 0,012	0,008	0,37
0,050	- 0,036	0,014	0,74
0,100	- 0,083	0,017	0,96
0,200	- 0,182	0,018	1,00
0,500	- 0,480	0,020	1,00

que a corrente é $0,2 I_d$ numa f.e.m. de 10 mV e $0,4 I_d$ a 20 mV e que aumenta praticamente para uma I_d de 100 mV ou mais. A vantagem da aplicação de uma f.e.m. maior que 100 mV é que o valor de $I.R$ permanece negligenciavelmente pequeno numa grande região, o mesmo não ocorrendo quando a f.e.m. aplicada é pequena. Com isto, obtemos mais facilmente retas. Portanto, podemos concluir que quando temos uma alta concentração de iodo e um potencial maior que 60 mV é possível transformar a técnica de biamperometria em uma técnica amperométrica, pois, o potencial do anodo permanecerá constante e negligenciável em relação ao potencial do catodo.

Dessa forma, pelos dados apresentados, podemos concluir que, para a análise de iodeto em sal de cozinha, iodo e iodo total na água do mar ou bromato em farinha, pelo método biamperométrico, obtemos retas como mostra a figura XIV.

Figura XIV - Titulação típica obtida no presente trabalho.

CAPÍTULO III

OXIDAÇÃO DE ÍONS

IODETO A ÍONS IODATO

OXIDAÇÃO DE IODETO A IODATO

A oxidação de íons iodeto a íons iodato tem como objetivo a determinação de íons iodeto na forma de íons iodato pelo método biamperométrico, o qual é proposto neste trabalho. Após a oxidação de íons iodeto a íons iodato, estes reagem com excesso de íons iodeto, em meio ácido, sendo que o iodo gerado, juntamente com os íons iodeto, formam um par reversível (I_3^-/I^-). A concentração de iodo, assim gerado, pode ser medida, pois sua concentração é proporcional à corrente lida (ver capítulo II). Uma outra vantagem que a oxidação de iodeto a iodato proporciona é que o número de moles final na determinação é três vezes o número de moles inicial de iodeto, de acordo com as reações (109):

A uma sucessão de reações que culmina com a determinação da espécie objetivada, em maior concentração que a inicial, é denominado método de amplificação.

A reação de oxidação de iodeto a iodato já foi estudada por inúmeros autores em diferentes condições, tais como: a oxidação por Br_2 , em meio neutro ou fracamente ácido (110, 111, 112); por permanganato, em meio alcalino (51, 62); por cloro, em meio ácido (110, 113); bromo, em meio ácido (pH=3,0) (10, 57, 58, 59) e a utilização da radiação ultravioleta para oxidar iodeto a iodato (63).

Como se percebe, há muitos métodos propostos

para a oxidação de íons iodeto a íons iodato, porém, a utilização de alguns destes métodos não foi possível, neste trabalho. A oxidação de íons iodeto a íons iodato pelo cloro, em meio ácido (113, 116), foi abandonada logo de início, pois, a água do mar contém Br^- que pode também ser oxidado concomitantemente a BrO_3^- , sendo que o cloro é um agente oxidante utilizado para íons brometo a íons bromato em análises de íons brometo em águas do mar (114, 115). O íon permanganato, em meio alcalino (51, 62), não foi utilizado, pois, este método necessita de um excesso de íons ferro (II) para a eliminação dos íons permanganato, sendo que o íon ferro (III) formado, a partir desta reação, pode ser um sério interferente no método proposto neste trabalho, já que o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é também um par reversível. O método que utiliza a radiação ultravioleta (63) para oxidar iodeto a iodato também não foi utilizado porque não era disponível, no laboratório, uma lâmpada adequada.

Efetua-se um estudo sistemático da oxidação de I^- a IO_3^- por água de bromo no intervalo de pH entre 1,6 e 4,5. Os nossos estudos abrangeram também a temperatura de aquecimento da solução final, que visa a eliminação do excesso de Br_2 adicionado, indo de 25°C (temperatura ambiente) até 70°C . Verificou-se que o aquecimento é necessário para que a oxidação de I^- a IO_3^- se complete. Assim, concluiu-se que o melhor intervalo para a oxidação ocorre em pH entre 2,5 e 3,5 e com aquecimento de 50°C . Os experimentos iniciais foram efetuados em $\text{pH} \approx 3,0$, pois, este foi o valor médio de pH no intervalo considerado nos trabalhos da literatura (10, 57, 58, 59). Para esta oxidação, inicialmente, tentou-se a reação a frio; assim, a 50,0 ml de solução aquosa contendo 70 ppb de íons iodato (padrão primário), adicionou-se 2,0 ml de ácido ascórbico $1,0 \times 10^{-4}$ M e, com isso, obteve-se solução aquosa

de íons iodato com concentração de 50,8 ppb. O pH da solução foi acertado em 3,0 com ácido acético 25%, de acordo com Bar_kley e Thompson (59), com controle final de pH através de potenciômetro. A seguir, adicionou-se água de bromo saturada, aos poucos, até a coloração da solução se tornar laranja, após isso, adicionou-se mais 1,0 ml. A solução final foi mantida sob agitação (agitador magnético) por 1 hora e, em seguida, aquecida em banho-maria, a 50°C, até descoloração. A seguir, a solução foi resfriada, o volume transferido a uma célula de titulação, adicionou-se 1,0 ml de H_2SO_4 1 M, 100 mg de KI e determinou-se o íon iodato por biamperometria. Após análise de 5 amostras, verificou-se que a concentração de IO_3^- determinada se situou entre 40 a 90% da concentração verdadeira. Aventou-se a hipótese de que, talvez, a reação, para ser quantitativa, tivesse que depender de um excesso de Br_2 e de aquecimento. Assim, nas amostras seguintes, após a eliminação de Br_2 , adicionou-se mais 1,0 ml de água de bromo, aqueceu-se até a solução tornar-se incolor e esta adição foi repetida mais duas vezes. Após a terceira adição, a solução foi aquecida por 4 horas (a solução fica incolor após 1 hora de aquecimento, porém, traços de bromo ficam presentes). Este tempo de 4 horas foi verificado ser o mínimo necessário, após vários experimentos, variando-se esse tempo de aquecimento; verificou-se ainda, ser necessária a adição de duas vezes 1,0 ml de água de bromo, pelo menos. Mais tarde, verificou-se que não há necessidade de se manter a solução, contendo água de bromo, sob agitação por uma hora, antes do aquecimento e da adição das duas vezes de 1,0 ml em excesso. Assim, após adição do excesso de bromo, em pH conveniente, a solução é colocada a 50°C até tornar-se incolor e, então se efetua adição de duas vezes 1,0 ml de Br_2 (1,0 ml de cada

vez). Uma vez conseguido rendimento de praticamente 100% efetuou-se um estudo sistemático de pH, de 1,6 a 4,5, utilizando-se o procedimento acima descrito. Como podemos verificar, através da análise da tabela VIII, a oxidação de íons iodeto a íons iodato pela água de bromo ocorre de forma quantitativa no intervalo de pH entre 2,5 e 3,5. Em pH = 4,0 e 4,5 a oxidação de iodeto a iodato não é quantitativa pela água de bromo. Tal fato não nos animou a tentar a oxidação de íons iodato em pH maior que 4,5 por motivos que serão explicados no transcorrer deste capítulo. Também podemos verificar, por essa tabela, que no pH = 1,6 a oxidação não é quantitativa, o que confirma trabalhos já realizados (59).

Para explicarmos o possível processo de oxidação, de acordo com Latimer (109), temos os seguintes valores de E° :

Podemos observar que a oxidação de I^- a IO_3^- deve ocorrer pela ação de HBrO que se forma pela hidrólise de Br_2 .

A oxidação de iodeto a iodato, em meio ácido, deve provavelmente ocorrer em duas etapas com a formação de io-

Tabela VIII

Análise de iodo total em diversos pH, na forma de íons io
dato a 70 ppb, via biamperometria.

pH	Concentração de iodo total (ppb)	
1,6	60,0	+
2,5	73,5	++
3,0	70,6	'
3,5	68,3	''
4,0	38,5	!
4,5	40,6	!!
+ média de 8 resultados		
++ média de 7 resultados		
' média de 10 resultados		
'' média de 4 resultados		
! média de 5 resultados		
!! média de 6 resultados		

do na primeira etapa.

Através da equação de hidrólise do bromo, podemos perceber que quanto maior o pH mais BrO^- se formará em solução e daí mais eficiente será a oxidação final. Contudo, a elevação do pH favorece o desproporcionamento (109):

Além disso, o E° de BrO^- , em pH elevado, é insuficiente para a oxidação.

Vemos que o pH não pode se situar acima de certo valor, pois, o desproporcionamento do BrO^- seria intensificado impossibilitando a oxidação de iodeto a iodato.

Estudos sistemáticos, com soluções contendo I^- e oxidadas por Br_2 em diversos pH, mostraram ser coerentes com a hipótese acima, como mostra a tabela VIII. Percebe-se que o pH, para a oxidação de I^- a IO_3^- com Br_2 se efetua quantitativamente no intervalo de pH entre 2,5 e 3,5.

Com relação ao aquecimento, este não pode ser efetuado com temperatura acima de 50°C , pois, neste caso, os resultados são sempre abaixo do valor verdadeiro. Foi então escolhido como sendo a temperatura de 50°C necessária para a eliminação do excesso de Br_2 na solução e também para a reação. Acima de 50°C , os baixos valores obtidos parecem ser devidos à eliminação de I_2 , formado intermediariamente, por volatilização. Assim, a oxidação de I^- a IO_3^- se faz por duas etapas, sendo a primeira com formação de I_2 e a segunda com a oxidação de I_2 a IO_3^- . O pH escolhido deve ser entre 2,5 e 3,5 pois na eliminação do excesso de Br_2 , se o pH for menor que

2,0 , como já comprovado em outros trabalhos da literatura, o iodo será eliminado (59). Aliás, este fato também é comprovado no presente trabalho (tabela VIII).

Assim, em resumo, temos que:

- a) oxidação de I^- a IO_3^- deve ocorrer em duas etapas, sendo a primeira de I^- a I_2 e a segunda de I_2 a IO_3^- ;
- b) a oxidação de I_2 a IO_3^- deve se efetuar via ação do $HBrO$, devido aos valores de potencial;
- c) devido ao ΔG favorável, o desproporcionamento de $HBrO$ a BrO_3^- deve ocorrer concomitantemente à oxidação de I_2 a IO_3^- ;
- d) devido ao desproporcionamento de $HBrO$ e também para se evitar a reação entre IO_3^- formado e Br^- contido na água do mar, o pH ótimo da solução deve situar-se entre 2,5 e 3,5.

As reações seriam, então:

Os estudos efetuados com água do mar sintética confirmaram o intervalo de pH acima mencionado, assim como, o procedimento estabelecido. A tabela XI contém alguns resultados obtidos quando 50,8 e 508 ppb foram analisados com desvio padrão de 5,8% e 4,5%, respectivamente.

C A P Í T U L O I V

R E S U L T A D O S

E

D I S C U S S Ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

E

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

DETERMINAÇÃO DE IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

A água do mar, para a realização destas análises, foi preparada segundo Lyman e Fleming (116).

Na tabela IX encontram-se os resultados obtidos ao se adicionar, respectivamente, 35,0 e 350 ppb de íons iodato na água do mar. As análises, contidas nesta tabela, foram realizadas via biamperometria e o princípio do método proposto neste trabalho baseia-se, fundamentalmente na reação:

O iodeto encontra-se em grande excesso e devido a geração de iodo, através da reação acima, temos o par reversível I_2/I^- . Assim, é possível obter o gráfico de uma reta ao invés de um gráfico do tipo das figuras VI ou VII (ver capítulo II).

Concentrações abaixo de 35,0 ppb de iodato em água do mar poderiam ser obtidas se fosse disponível um galvanômetro mais sensível em nosso laboratório. Entretanto, temos que levar em consideração que, apesar do iodo total na água do mar estar variando de 13 a 118 ppb (5, 6, 7), a concentração média de iodato na água do mar geralmente fica acima de 35,0 ppb (5, 6, 7).

As principais formas de iodo na água do mar são iodeto e iodato (9, 10, 18, 19, 20, 21), sendo que o iodato se encontra em maior concentração (9, 10, 25, 32, 33).

A tabela X mostra análises de íons iodato em presença de íons iodeto. O procedimento utilizado foi o mesmo que aquele para análise de íons iodato sozinho.

A tabela XI mostra análises de iodo total via

Tabela IX

Determinação de íons iodato em água do mar via biamperometria.

35,0 ppb de íons iodato	350 ppb de íons iodato
35,0	350
36,5	341
33,2	355
33,6	341
36,7	341
36,7	350
36,7	341
35,0	355
33,6	350
35,7	341
36,7	
36,7	
$\bar{M} = 35,5$	$\bar{M} = 347$
$S = 1,4$	$S = 6,1$
$\%S = 3,9$	$\%S = 1,8$

Tabela X

Análise de íons iodato na água do mar, a partir de misturas de íons iodato e iodeto, via biamperometria.

Concentração de íons iodato (ppb)	
mistura de 52,5 ppb de IO_3^- e 20,0 ppb de I^-	mistura de 525 ppb de IO_3^- e 200 ppb de I^-
54,3	515
56,0	525
50,8	543
54,3	508
50,8	525
57,8	508
50,8	508
56,0	578
54,3	515
49,7	508
49,7	525
$\bar{M} = 53,1$	$\bar{M} = 524$
$S = 2,9$	$S = 21,1$
$\%S = 5,5$	$\%S = 4,0$

Tabela XI

Análise de iodeto na água do mar a partir de solução padrão de iodato que foi reduzida a iodeto com ácido ascórbico (a oxidação de iodeto a iodato foi realizada com água de bromo em pH igual a 3,0; sendo que após a oxidação o iodeto foi analisado como iodato).

Concentração de íons iodeto (ppb)	
adição de 50,8 ppb de íons iodeto	adição de 508 ppb de íons iodeto
54,6	534
53,4	508
47,0	483
53,4	534
47,6	470
48,3	496
49,6	529
53,4	534
50,8	483
54,6	488
	496
$\bar{M}$ = 51,3	$\bar{M}$ = 506
S = 3,0	S = 23
%S = 5,8	%S = 4,5

biamperometria.

Pela avaliação dos resultados obtidos, podemos observar que o método demonstrou ter boa reprodutibilidade e sensibilidade. Analisando-se a tabela IX, constatamos que quando da adição de 35,0 e 350 ppb de íons iodato obtivemos valores médios de 35,5 e 347 ppb com desvio padrão de 1,4 e 6,1 , respectivamente. Estes valores foram praticamente semelhantes àqueles adicionados e denotam a boa aplicabilidade do método por nós proposto.

A tabela X mostra resultados obtidos ao se adicionar 52,5 e 525 ppb de íons iodato, respectivamente. Nas mesmas amostras também foram adicionados 20,0 e 200 ppb de íons iodeto, respectivamente. Podemos constatar que é possível determinar íons iodato com boa reprodutibilidade na presença de íons iodeto, pois, os valores médios obtidos foram 53,1 e 524 ppb com desvio padrão de 2,9 e 21,1 , respectivamente, sendo muito próximos daqueles por nós adicionados.

Na tabela XI encontra-se os resultados obtidos ao se determinar íons iodeto após oxidação dos mesmos a íons iodato com água de bromo, sendo que suas concentrações médias foram de 51,3 e 506 ppb de íons iodeto. O procedimento utilizado pode ser considerado bom obtendo-se resultados satisfatórios.

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

A determinação de íons iodato em sal de cozinha foi realizada por duas técnicas diferentes, sendo elas a biamperometria e a volumetria clássica.

O método biamperométrico proposto neste trabalho para análise de íons iodato em sal de cozinha é baseado na reação de íons iodato com excesso de íons iodeto, em meio ácido. O princípio do método é o mesmo já descrito para a determinação de íons iodato em água do mar.

A determinação de iodato via volumetria foi utilizado como método de comparação, sendo este utilizado pelo Instituto Adolfo Lutz para verificar se a quantidade de íons iodato, recomendada pela legislação, encontra-se presente (91). O método volumétrico baseia-se na reação abaixo, onde o iodo gerado é posteriormente titulado com íons tiosulfato.

O ponto final é detectado adicionando-se amido, como indicador.

Na tabela XII encontramos os resultados obtidos utilizando-se da técnica biamperométrica e comparados com a volumetria, para a análise de íons iodato em sal de cozinha. Podemos verificar, por esta tabela, que nas análises de sal Cisne e Ita os resultados obtidos via biamperometria ficam quase sempre abaixo daqueles obtidos via volumetria. Com o objetivo de verificar se este fato era um erro próprio do método biamperométrico, preparou-se amostras de NaCl (p.a.,

Tabela XII

Análise de íons iodato em sal de cozinha via biamperometria e volumetria.

Massa de I em mg/kg de sal			
Biamperometria		Volumetria	
Cisne	Ita	Cisne	Ita
12,1	9,5	12,6	9,9
12,1	9,7	12,6	9,9
12,1	9,7	12,6	9,9
12,6	9,7	12,4	9,7
12,1	9,9		9,9
12,3	10,0		
12,4	9,5		
12,5	9,7		
12,1	9,7		
12,3	9,9		
	9,7		
	9,7		
$\bar{M}$ = 12,3	$\bar{M}$ = 9,7	$\bar{M}$ = 12,6	$\bar{M}$ = 9,9
S = 0,19	S = 0,2	S = 0,10	S = 0,089
%S = 1,5	%S = 2,1	%S = 0,79	%S = 0,89

Merck) as quais se adicionou iodato.

Na tabela XIII encontram-se os resultados obtidos ao se analisar uma amostra de NaCl (p.a., Merck), à qual adicionou-se 330 ppb ou 3,30 ppm de iodato (239 ppb e 2,39 ppm de I, respectivamente).

É importante ressaltar que o método biamperométrico, para determinação de íons iodato em sal de cozinha pode detectar íons iodato muito abaixo de 330 ppb; entretanto, isto não foi feito porque a legislação brasileira prescreve que a concentração de I em sal de cozinha deve ser da ordem de 10 a 15 mg/kg de sal (82).

Como podemos verificar pelos resultados das análises, via biamperometria, de amostras sintéticas de sal (NaCl p.a., Merck), tabela XIII, os resultados oscilam, tanto com valores abaixo como acima do que foi adicionado. Assim, os baixos valores obtidos nas análises de sal Cisne e Ita, via biamperometria, quando comparados com a volumetria, não são devidos a um erro do método biamperométrico. Uma hipótese que foi aventada é a de que possivelmente o iodo adicionado ao sal de cozinha poderia estar reagindo com o recipiente de plástico. Efetuou-se determinações volumétricas de IO_3^- com sal Cisne e Ita, coletando-se material da superfície em contato com o saco plástico e do seu interior, sem contato com o saco. As amostras coletadas em contato com a superfície apresentaram resultados inferiores aos das coletadas no interior do saco plástico, sendo que oscilavam entre 0,6 e 6% que foram valores abaixo dos encontrados nas coletas do interior do saco plástico. Curiosamente, as oscilações são raras e ocorrem com sal Cisne. O Instituto Adolfo Lutz determina amostras de sal a partir de uma homogeneização total do conteúdo do saco plástico, retirando-se o sal antes da análise.

Tabela XIII

Análise de íons iodato em amostras de sal preparada contendo 2,39 ppm ou 239 ppb de I em NaCl (p. a., Merck), via biamperometria.

Concentração de I (ppm)	Concentração de I (ppb)
2,39	239
2,37	235
2,35	235
2,45	232
2,45	247
2,47	247
2,45	232
2,39	242
2,35	237
2,37	245
2,37	232
2,39	235
2,47	237
2,39	
2,37	
$\bar{M}$ = 2,40	$\bar{M}$ = 238
S = 0,05	S = 5,8
%S = 2,1	%S = 2,4

C A P Í T U L O V

M A T E R I A I S

E

M É T O D O S

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

E

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

Nas determinações de íons iodeto e iodato, os procedimentos utilizados foram os seguintes:

a) determinação de íons iodato em água do mar

Com uma alíquota de amostra, determinou-se iodato adicionando-se íons iodeto em excesso, em meio ácido, e mediu-se a corrente que se originou da formação de I_2 (par I_3^-/I^-). Adições de volumes conhecidos de solução padrão de iodato resultaram em medidas sucessivas para obtenção da reta no gráfico i versus volume de iodato, por via biamperométrica.

b) determinação de íons iodeto em água do mar

Em outra alíquota, íons iodeto foram oxidados, com água de bromo em excesso, a íons iodato. O excesso de bromo foi eliminado por aquecimento e o iodato total determinado como mencionado acima.

Procedimento recomendado para análise de iodato na presença de iodeto em água do mar via biamperometria

Pipetar 25,00 ml de água do mar, borbulhar N_2 por 20 minutos, conectar os eletrodos e, sob agitação, adicionar 100 mg de iodeto de potássio, zerar o galvanômetro, adicionar 0,5 ml de uma solução de H_2SO_4 1,0 M e efetuar as leituras a intervalos de 1 minuto adicionando 1,0 ml de solução

padrão de iodato 10^{-5} M de cada vez. Construir um gráfico como mostra a figura XIV.

Procedimento recomendado na determinação de iodo total na água do mar via biamperometria

Adicionar 50,00 ml de solução de água do mar em um erlenmeyer de 125 ml. Levar o pH da amostra para 3,0 com uma solução de ácido acético 25% acompanhando-se por potenciômetro, adicionar água de bromo saturada, gota a gota, até a solução adquirir cor laranja. Após isso, acrescentar mais 1,0 ml de solução saturada de bromo, agitar a amostra por 1 hora, colocar a amostra em banho-maria a 50°C para eliminar o excesso de bromo. Quando a solução estiver quase incolor, adicionar, gota a gota, água de bromo até a mesma adquirir a cor característica laranja; repetir esta preparação por mais duas vezes e após a terceira adição, deixar a amostra em banho-maria por 4 horas, o que completa a eliminação do bromo; transferir o conteúdo para uma célula de titulação, adicionar 1,0 ml de H_2SO_4 1,0 M e completar o volume final para 50,00 ml, borbulhar N_2 por 20 minutos, conectar os eletrodos, zerar o galvanômetro, adicionar 100 mg de iodeto de potássio, sob agitação, e efetuar a leitura; adicionar volumes de 1,0 ml de solução padrão de iodato 10^{-5} M efetuando as leituras de minuto em minuto. Construir um gráfico como o da figura XIV.

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

O procedimento utilizado foi análogo ao da determinação de íons iodato em água do mar.

Procedimento recomendado para a determinação biamperométrica de iodato em sal de cozinha

Pesar 2,0000 g de sal, colocar a amostra em uma célula e adicionar 20,0 ml de água, borbulhar nitrogênio na amostra por 15 minutos, utilizar dois eletrodos de platina com área de $1,0 \text{ cm}^2$ e aplicar, aos eletrodos, uma diferença de potencial de 100 mV, adicionar 1,0 ml de H_2SO_4 1,0 M, zerar o galvanômetro, adicionar 0,3 g de iodeto de potássio, efetuar as leituras de corrente de minuto a minuto adicionando volumes de 1,0 ml de solução padrão $\text{IO}_3^- 10^{-4} \text{ M}$. Construir um gráfico como mostra a figura XIV.

Procedimento usado na determinação volumétrica de iodato em sal de cozinha

Pesar 25,00 g de sal, colocar a amostra em um erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml de água destilada; a seguir adicionar 10,0 ml de ácido sulfúrico 1,0 M, 2,0 g de iodeto de potássio e titular com tiossulfato de sódio previamente padronizado após adição de 1,0 ml de solução de amido.

REAGENTES E SOLUÇÕES

REAGENTES

- iodeto de potássio p.a.
- cloreto de potássio p.a.
- cloreto de magnésio p.a.
- sulfato de sódio p.a.
- cloreto de cálcio p.a.
- bicarbonato de sódio p.a.
- brometo de potássio p.a.
- ácido bórico p.a.
- sulfato de estrôncio p.a.
- fluoreto de sódio p.a.
- cloreto de sódio p.a.

SOLUÇÕES

Para a preparação de todas as soluções utilizou-se água bidestilada.

- iodato de potássio (padrão primário)

Preparou-se uma solução $1,000 \times 10^{-2}$ M por pesagem, a partir da qual foram obtidas as outras soluções.

- iodeto de potássio

Para a obtenção da solução de iodeto padrão, partiu-se de uma solução contendo iodato que foi tratada com ácido ascórbico instantes antes dos experimentos. Para 50,00 ml de água do mar, adicionou-se 1,5 ml de ácido ascórbico 10^{-4} M recentemente preparado.

- sal de cozinha

Foi adquirido em supermercado, sendo de duas marcas (Cisne e Ita).

- amostra de sal preparada

A partir de NaCl, Merck, p.a., adicionou-se a quantidade de iodato desejada.

- solução de tiosulfato de sódio

A partir de uma solução de tiosulfato de sódio 0,1000 N foram feitos os padrões. O padrão 0,1000 N foi padronizado pela reação com iodo obtido pela reação de iodato e iodeto, em meio ácido.

- água do mar

Preparada segundo Lyman e Fleming (116).

- ácido sulfúrico

A partir de ácido sulfúrico concentrado p.a., preparou-se, por diluição, ácido sulfúrico na concentração de 1,0 e 4,0 M.

- solução de ácido acético

A partir da medida de volume de ácido acético concentrado, p.a., preparou-se solução de ácido acético 25% por diluição.

- solução de amido

Solução de amido 1% foi recém-preparada a partir da pesagem de amido p.a.

- solução de água de bromo

Solução de água de bromo saturada foi preparada a partir de medidas de volumes de bromo, p.a.

APARELHOS E MATERIAIS

- polarógrafo Sargent Welch Model III
- eletrodos de platina polidos com área de $1,0 \text{ cm}^2$ cada
- célula de titulação Metrohm EA 875-20
- agitador magnético Thomas Magnetic Stirrer
- nitrogênio tipo R
- balança analítica Mettler
- potenciômetro Metrohm E 516
- banho-maria

VIDRARIA

- balão volumétrico de 1 litro
- balão volumétrico de 100 ml
- pipeta volumétrica de $1,0 \text{ ml}$
- pipeta graduada de $5,0 \text{ ml}$
- pipeta graduada de $20,0 \text{ ml}$
- pipeta graduada de $2,0 \text{ ml}$
- bureta de 10 ml
- erlenmeyer de 250 ml
- erlenmeyer de 125 ml
- bureta de 20 ml

C A P Í T U L O V I

C O N C L U S ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

E

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODETO E IODATO EM ÁGUA DO MAR

No capítulo IV fez-se uma discussão sobre os resultados obtidos na determinação de íons iodeto e iodato em água do mar e, portanto, a seguir, faremos uma breve discussão a respeito dos possíveis interferentes e maneiras de eliminá-los tendo-se, então, uma conclusão final.

Biederman e Chow, em 1966 (117), determinaram que o Fe^{3+} se encontra, na água do mar, numa concentração de 1 a 4 $\mu\text{g/l}$. Entretanto, devido ao pH ser 8,1, na água do mar, o ferro (III) encontra-se na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pode ser um interferente, pois, quando a água do mar é acidificada o colóide é dissolvido e o Fe^{3+} oxida o iodeto como mostra a reação:

Um outro metal que pode interferir no método aqui proposto, neste trabalho, é o Cu^{++} , que se encontra na forma de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ e numa concentração da ordem de 3 $\mu\text{g/l}$ (3). O Cu^{++} oxida o iodeto a iodo como mostra a reação:

Uma maneira de se eliminar estes interferentes seria a complexação dos dois metais pelo EDTA, o que é perfeitamente viável num pH = 1,6 (108).

Um outro possível interferente é o ácido sulfídrico, encontrado em águas anaeróbicas, estando nas formas de íons HS^- e H_2S , porém, em pH abaixo de 12,0, a concentração de S^{--} é negligenciável. Nas águas profundas do mar e nos estuários po

luídos, Johnson, Mc Clelland e Boster, em 1964 (118), determinaram S^{2-} em concentrações entre 0,2 e 53 mg/l. O sulfeto reduz o iodo a iodeto como mostra a reação:

Para a eliminação de sulfeto da amostra utiliza-se da oxidação, onde o oxigênio vai promover a oxidação de sulfeto a sulfato.

O nitrito é, também, um interferente, pois, oxida iodeto a iodo como mostra a reação:

A concentração de nitrito na água do mar é da ordem de 50 $\mu\text{g/l}$ (62, 119). Entretanto, é fácil de se eliminar este interferente com ácido sulfâmico, pois, este ácido é um reagente específico para nitrito (108). Além disso, o pH da amostra da água do mar é menor que 2,0 no momento da análise, condição esta, que é requerida para a reação entre o ácido sulfâmico e o nitrito. Desta forma, a reação que ocorre é a seguinte:

Portanto, podemos chegar as seguintes conclusões:

- é possível determinar iodato na presença de iodeto;
- com aparelhagem disponível no laboratório foi possível determinar 35 ppb de IO_3^- na água do mar;
- a oxidação de íons iodeto a íons iodato com água de bromo é quantitativa numa faixa de pH de 2,5 a 3,5;
- os interferentes para este método são o NO_2^- , S^{2-} , Cu^{2+} e Fe^{3+} .

DETERMINAÇÃO DE ÍONS IODATO EM SAL DE COZINHA

Observando a tabela XII verificamos que quase sempre os resultados obtidos via biamperometria, apesar de serem reprodutíveis, davam valores abaixo daqueles obtidos via volumetria. Uma hipótese foi levantada, para explicar este fato, foi a de que o método biamperométrico apresentava algum tipo de desvio. Assim, em amostras de sal (NaCl, p.a., Merck) adicionou-se 239 ppb ou 2,39 ppm de I (tabela XIII). Entretanto, pelas análises dos resultados obtidos, vemos que os valores oscilam acima ou abaixo da concentração de iodo adicionada. Dessa forma, descarta-se a hipótese da existência de um erro do método biamperométrico para explicar o que foi observado na tabela XII. Uma outra hipótese aventada foi a de que o iodato estaria sendo perdido por sua reação com a embalagem plástica que contém o sal. Fez-se alguns experimentos para se verificar se tal hipótese era real ou não, entretanto, os experimentos não foram conclusivos ficando em aberto a questão.

Na literatura são descritos estabilizantes de iodeto em sal de cozinha, que podem ser o carbono e o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (120, 121), denotando que realmente existem problemas entre as formas de iodo no sal de cozinha. Assim sendo, podemos concluir que:

- o método biamperométrico fornece resultados reprodutíveis;
- o método biamperométrico possui muito mais sensibilidade que o método volumétrico podendo ser determinado até 35 ppb de iodato (tabela IX);
- pode estar ocorrendo uma reação entre o iodato e o material plástico que contém o sal.

C A P Í T U L O V I I

I N T R O D U Ç Ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os panificadores adicionam bromato à farinha para confeccionar o pão a fim de aumentar o seu volume após cozimento e com isso ter menos massa por unidade de pão produzido. Outra razão é a possível clarificação da farinha.

Pela legislação brasileira não é permitida a adição de nenhuma quantidade de bromato em farinhas (146). Às farinhas podem ser adicionados os mais diversos produtos, tais como: anti-oxidantes, corantes, conservadores, estabilizantes (83), como mostra a tabela XIV.

Quanto à adição de íons bromato em farinhas ou massa de pão é um assunto muito controvertido; daí a FAO recomenda que no máximo seja adicionado 50 ppm à farinha (122). O motivo de tanta precaução em relação ao uso deste aditivo é devido à sua toxicidade. Na Inglaterra, o bromato de potássio é um aditivo alimentar classificado como B, podendo ser usado, mas que necessita de novos testes de toxicidade (123).

Shapovalov, em 1974 (124), estudou, em 140 trabalhadores que estavam em contínuo contato com o bromo e seus compostos, as possibilidades de alterações funcionais da glândula tireóide e do metabolismo humano. O autor verificou que no metabolismo de carboidratos ocorria alterações levando à hipoglicemia moderada e curvas glicêmicas patológicas do tipo irritativo; no metabolismo de lipídeos, hipercolesterolemia; no metabolismo pigmentário, redução da bi-

Tabela XIV

Substâncias adicionadas à farinha.

Aditivos	Ação	Código	Limite máximo permitido
ácido ascórbico (D-glicocascórbico e D- galactocascórbico) e seus sais	anti-oxidante	A I	0,20%
ácido nordi-hidroguairético	anti-oxidante	A IV	0,01%
butil-hidroxil-anisol (BHA)	anti-oxidante	A V	0,01%
butil-hidroxitolueno (BHT)	anti-oxidante	A VI	0,01%
galato de propila ou de duodecila ou de octila	anti-oxidante	A IX	0,01%
tocoferóis	anti-oxidante	A XI	0,03%
dióxido de titânio	corante	----	1,00%
propanoato de cálcio ou de sódio	conservador	P IX	0,20%
esteroil 2 lactil lactato de cálcio	estabilizante (farinha panificáveis submetidas à fermen- tação biológica)	E.T. VIII	0,50%

lirrubina total e na glândula tireóide, alterações promovendo o bloqueio da inclusão de ^{131}I nesta glândula. Além disso, compostos de organobrometos induzem ao sono (125). Pelos motivos acima citados, há muita razão na legislação brasileira em proibir a adição de bromato em farinhas e pães.

REAÇÕES DE ÍONS BROMATO EM MASSA DE PÃO

Kohman, Hoffman, Godfrev, Ashe e Blake, em 1916 (126), descreveram a influência, sobre o pão, dos constituintes minerais da água utilizada para a confecção dos mesmos.

Hlynka, em 1957 (127), encontrou que o fitato, oxalato e o EDTA aceleravam a reação do bromato com a massa de pão. Entretanto, nenhum desses reagentes mostrou um efeito apreciável quando presentes sozinhos. A única propriedade que é comum a esses reagentes é sua pronunciada afinidade complexante para magnésio, cálcio e também para outros íons bidentados. Além dos íons cálcio e magnésio, existe a possibilidade de que outros íons, tais como, o ferro e o cobre, combinem com grupos sulfidríla ($-\text{SH}$). Se a reação dos íons bromato ocorre com grupos sulfidríla, então a complexação dos metais com os reagentes citados poderia acelerar a reação. No entanto, Sokol, Mecham e Pence, em 1960 (128), encontraram pouco ou nenhum efeito do bromato de potássio sobre os grupos sulfidríla da massa de pão quando da mistura do bromato à farinha pura (farinha de trigo). Por outro lado, com uma mistura de 20% de farinha não pura, os autores observaram uma pequena diminuição no conteúdo dos grupos sulfidríla, a partir da adição de bromato em massa de pão fermentada e não fermentada.

Bushuk e Hlynka, em 1960 (129), estudaram a reação de íons bromato em massa de pão não fermentada em várias condições determinando o bromato residual pelo método de titulação amperométrica. A extração do bromato da massa de pão foi realizada com zinco em meio alcalino, havendo necessidade de se utilizar um fator de correção, pois, o bromato não é completamente extraído da massa de pão. Os autores concluíram que a reação do bromato com a massa de pão ocorre em duas fases distintas: a primeira é uma reação inicial rápida que ocorre quase totalmente durante a mistura da massa de pão e a segunda é uma reação lenta que ocorre com velocidade constante. A ordem da reação com relação à concentração de bromato é 1,0 e 0,7 para a reação inicial. A velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração de farinha e diminuição do pH. As energias de ativação obtidas para a faixa de 10 a 50°C são 1,48 e 10,16 kcal/mol para a reação inicial. Dessa forma, os autores (129) provaram que o desaparecimento do bromato durante a reação inicial é real e não um erro experimental, como foi sugerido por Lee, Tkachuk e Finlayson (130).

Bushuk e Hlynka (131) continuaram seus estudos sobre a reação de íons bromato em massa de pão e chegaram às seguintes conclusões: a) iodato, dióxido de cloro e oxigênio (farinha estocada por uma noite em ar com 20% de oxigênio ou massa de pão misturada em atmosfera de oxigênio puro) reagem com os mesmos componentes reativos (grupos sulfidrila) do bromato, mas com velocidade muito maior e inibem sua fase inicial de reação; b) N-etilmaleimida e íons Cu(II), mercúrio(II), prata e selenitos inibem a reação do bromato provavelmente por causa de sua habilidade para reagir com os grupos sulfidrila; c) vanadato e EDTA atuam como catalizadores para a reação de íons bromato com grupos sulfidrila.

Bushuk e Hlynka, em 1960 (132), aplicaram o método de titulação amperométrica para estudar o desaparecimento do bromato durante o cozimento do pão, à temperatura de 220°C, a partir de farinha na qual havia sido adicionado bromato. Para concentrações de bromato de potássio de 5 a 40 ppm não foi encontrado bromato no miolo do pão, após um período de 10 minutos de cozimento. Para 80 ppm, uma pequena quantidade de bromato foi encontrada, após um tempo de 15 minutos e nada foi encontrado após 20 a 25 minutos de cozimento. Resultados similares foram encontrados por Lee e Tkachuk (133).

Lee, Tkachuk e Finlayson (134), utilizando bromato de potássio marcado com Br^{82} , estudaram a conversão de bromato a brometo, sendo que as concentrações iniciais deste eram 5, 10, 15, 20 e 30 ppm em massa de pão fermentada e não fermentada e em pão assado a partir de uma farinha experimental. Em todos os casos ocorreu conversão de bromato a brometo. A velocidade desta conversão ficou na faixa de 0,08 a 0,36 ppm por hora em massas de pão não fermentadas e de 0,25 a 1,05 ppm por hora para massas de pão fermentadas. A quantidade de bromato convertida a brometo foi maior no pão do que na massa de pão.

Thewlis, em 1974 (123), chegou a conclusão que quando bromato de potássio era adicionado à farinha numa concentração menor que 50 ppm, a quantidade de bromato que permanecia no pão era muito baixa para se detectar. O autor construiu o gráfico como mostra a figura XV.

Thewlis, em 1977 (135), confeccionou pães com farinhas contendo de zero a 200 ppm de bromato de potássio. O brometo residual foi determinado através da conversão a 2-bromo etanol, o qual foi separado e estimado por cromatografia gás-líquido. O autor não encontrou evidências da passagem do

Figura XV - Bromato residual no pão. Farinha A (●—●) contendo dióxido de cloro e farinha B (○—○)

bromo para um estado orgânico combinado no pão.

Oikawa, Saito, Sakazume e Fujii, em 1982 (136), utilizando cromatografia, mostraram que BrO_3^- residual do pão era de 30% ao nível de 100 ppm adicionados e que diminuía com a diminuição de bromato adicionado. Em 40 ppm adicionados nenhum resíduo de bromato foi detectado.

Bushuk e Hlynka, em 1961 (137), estudaram os efeitos de agentes redutores sobre a massa de pão com íons bromato e verificaram que a velocidade de reação desses íons é aumentada pelo ácido tioglicólico, L(+)-cisteína, glutatión (reduzido), gelatina, bissulfito de sódio, hidreto de sódio e boro, caso estes reagentes sejam incorporados à massa do pão antes da adição de bromato de potássio. Para cada reagente, o aumento na velocidade da reação é proporcional à quantidade adicionada. A velocidade de reação entre íons bromato e bissulfito é baixa e muito mais baixa ainda para hidreto de sódio e boro, sendo que para os outros reagentes a velocidade é similar.

Bushuk e Hlynka (138) estudaram as reações que competem com o bromato pelos grupos -SH e chegaram as seguintes reações, como mostra o esquema abaixo:

O hidroperóxido é proveniente da oxidação dos lipídeos catalizados pela enzima lipoxidase.

Os autores (138) também propuseram um esquema para as substâncias que competem com o oxigênio, sendo:

Jelaca e Dodds, em 1969 (139), estudaram o melhoramento da massa de pão em altas temperaturas e concluíram que o efeito do bromato de potássio, sobre as características da massa de pão, durante o processo rápido simulado de fabricação do mesmo, é suficientemente rápido à temperatura de 40 a 50°C para afetar a massa de pão durante seu descanso após moldagem da sua forma final. Por outro lado, o efeito do ácido ascórbico, sobre as características da massa de pão, é muito mais rápido a 30°C que o bromato e não aumenta significativamente após a massa ter sido moldada a altas temperaturas. Altas temperaturas (40 a 50°C), para massa de pão, podem ser mais aceitáveis do que à temperatura convencional de 30°C.

O efeito de amaciamento sobre a massa de pão, obtido por compostos graxos à temperatura de 50°C, é similar àquele obtido à 25°C. A uréia apresenta efeito similar aos compostos graxos, em temperaturas de 25 ou 50°C, isto é, amaciamento igual.

Hoseney, Finney e Shogren, em 1972 (140), tentaram dar uma explicação mais ampla para as reações do bromato em farinhas, entretanto, seus estudos não foram conclusivos.

Shashkina, em 1972 (141), estudou a ação do bromato de potássio sobre as propriedades físicas da massa de farinha. Segundo o autor, a adição de 0,003% de KBrO₃ por massa de farinha causa um maior aumento no volume e na porosidade do pão do que quando se adiciona 0,004%.

Shkvarkina e Soshina, em 1972 (142), realizaram estudos adicionando 0,001, 0,0015 e 0,002% de solução de KBrO_3 , 0,0075 e 0,01% de solução de ácido ascórbico e 0,01% de solução de BaO_2 . As propriedades de cozimento da farinha de trigo não apresentaram deterioração e a quantidade de carotenóides não foi alterada.

O serviço de desenvolvimento de pesquisa de panificação (USA), em 1977 (143), em suas análises de agentes oxidantes na confecção de pães, utilizou-se do ácido ascórbico. Durante a confecção do pão, uma solução contendo 50 ppm de KBrO_3 e 12,5 ppm de ascorbato, foi adicionada (encapsulada em óleo vegetal hidrogenado de P.F. 288 a 298°C). Como resultado obteve-se um pão com bom volume, textura granular e uma boa cor no seu miolo.

Vidal e Gerrity, em 1980 (144), estudando as propriedades de flamabilidade e explosividade do KBrO_3 que é utilizado como oxidante para farinha e massa de pão, verificaram que estas propriedades são diminuídas pela adição de comestíveis inertes, tais como, sais de fosfato (retardante de chama) e sal hidratado (NaCl).

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHAS E PÃES

Alguns métodos para determinação de íons bromato em farinhas têm sido propostos.

Thewllis, em 1974 (123), baseado no trabalho de Knowles e Lowden (145), propôs um método amperométrico de determinação de íons bromato. Os íons bromato são extraídos do pão com solução aquosa de Zn^{2+} , em meio alcalino; a solução é centrifugada e o sobrenadante separado. Adiciona-se ácido sulfúrico, 1,0 g de iodeto de potássio e 5,0 ml de tiossulfato de sódio 0,001 N. O excesso de tiossulfato de sódio é de

terminado por titulação com 0,001 N de iodato de potássio usando um eletrodo de calomelano e um eletrodo de platina para detecção do ponto final.

Thewlis, em 1977 (135), realizou determinação de brometo em pães via cromatografia gás-líquido. A extração do brometo da massa do pão foi efetuada com uma solução aquosa de Zn^{++} , em meio alcalino. As gorduras foram extraídas por n-heptano. O brometo foi convertido em 2-bromo etanol pelo óxido de etileno. O 2-bromo etanol, assim obtido, foi injetado em um cromatógrafo gás-líquido. A conversão de brometo em 2-bromo etanol foi realizada com uma eficiência de 97%. Segundo o autor, o bromato não interferiu. Este método foi utilizado para determinação de brometo devido à decomposição do bromato, numa faixa de zero a 200 ppm.

Watanabe, Tanaka e Kashimoto, em 1981 (147), propuseram um método cromatográfico de íons com Cromatógrafo de íons. Os íons Cl^- , PO_4^- e SO_4^{--} , os quais interferem na determinação de bromato, foram removidos pela primeira das 4 colunas com 0,024 M de Na_2CO_3 e 0,003 M de NaHCO_3 como eluente. Os íons bromato foram determinados na coluna concentradora com eluentes 0,005 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e 0,003 de NaHCO_3 . A recuperação de 10,25 e 50 ppm de íons bromato em pão foi de 95 a 102, 92,8 a 95,2 e 94,6 a 99,6%, respectivamente. O limite de detecção de bromato em pão foi de 1 ppm.

Momokawa, Yamada, Sato e Sakai, em 1981 (148), propuseram um método espectrofotométrico no qual o brometo é determinado em pão. Através da adição de MgO obteve-se cinzas de 10 g de amostra. Essas cinzas foram dissolvidas em 10 ml de H_2O . Após centrifugação, a solução foi oxidada com uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 . O bromo liberado foi adicionado a uma solução alcalina de fluoresceína para formar o tetrabro-

mo fluoresceína e a absorbância da solução foi medida a 515 nm. Os íons Cl^- não interferiram na determinação de íons Br^- , e o iodeto pôde ser eliminado pelo borbulhamento da solução com N_2 sob condições oxidantes. A recuperação de 30 μg de Br^- , em pão, foi de 98 a 104% e o limite de detecção 2,5 ppm.

Watanabe, Tanaka e Kashimoto, em 1982 (149), determinaram íons bromato via cromatografia. As amostras foram homogeneizadas com água, centrifugadas e o sobrenadante filtrado através da utilização de um filtro com porosidade de 0,45 μm . Os autores utilizaram o método cromatográfico já descrito anteriormente (147) e obtiveram uma recuperação de 96,4% de bromato adicionado, sendo o limite de detecção do método de 1 ppm. Os autores (149) utilizaram o método para determinação de íons BrO_3^- em diversos alimentos, sendo que somente num tipo de pasta de peixe encontraram 10,1 ppm de íons bromato, nos outros alimentos as quantidades desse íon eram muito pequenas para serem detectadas.

Oikawa, Saito, Sakazume e Fujii, em 1982 (150), propuseram um método no qual os íons BrO_3^- residuais do pão foram separados por extração ultra-sônica e determinados cromatograficamente com um detector condutométrico. O desvio padrão relativo foi de 0,9% e o limite de detecção foi de 0,5 ppm. A interferência do cloreto foi eliminada com agitação ultra-sônica.

Nagayama, Nishijima, Kamimura, Yasuda, Saito, Ibe, Ushiyama e Naoi, em 1982 (151), propuseram um método no qual os íons bromato eram previamente separados por cromatografia de camada delgada, detectados com toluidina e HCl e medidos por um densitômetro. Recuperações de 100 ou 1.000 μg de íons bromato de farinha, de massa de pão e de pão foram de 72 a 92% e o limite de detecção de 0,1 ppm. Os autores (151)

não detectaram bromato em 40 amostras de farinha e 72 amostras de pão.

A legislação brasileira (146) não permite a adição de nenhuma quantidade de bromato de potássio em farinhas ou pães, pois, íons bromato e brometo são danosos ao organismo humano. Dessa forma, o Instituto Adolfo Lutz (152), que faz um controle de qualidade de farinhas e pães, utiliza-se de testes qualitativos que são descritos no capítulo IX, para a identificação de oxidantes.

O método proposto no presente trabalho, para a determinação de íons bromato em farinha é o biamperométrico, onde basicamente duas metodologias foram empregadas. A primeira consiste em extrair os íons bromato da farinha com uma solução de zinco, em meio alcalino, centrifugar ou filtrar esta solução e colocar o sobrenadante, ou filtrado, em uma célula de titulação, deaerar a amostra, colocar os eletrodos de platina na célula, adicionar iodeto e o catalizador, zerar o galvanômetro e adicionar ácido. O iodo, assim gerado, é devido ao excesso de íons I^- que reagem com BrO_3^- . Assim sendo, teremos o par reversível I^-/I_2 , que produz uma corrente que, lida num galvanômetro, fornece um gráfico do tipo da figura XIV.

Com este método é possível determinar 5,12 ppm de íons bromato em farinhas. Este método foi comparado com o método volumétrico proposto pela A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists) (153). Entretanto, estes métodos (volumétrico e biamperométrico) necessitam da utilização de um fator de correção. Este fator é descrito com maiores detalhes no capítulo VIII.

O método volumétrico da A.O.A.C. consiste em extrair os íons bromato da farinha com uma solução de Zn^{2+} , em meio alcalino, centrifugar ou filtrar a amostra e ao sobrena-

dante adicionar ácido sulfúrico, iodeto em excesso, adicionar amido e titular com uma solução de tiosulfato até o desaparecimento da coloração azul.

A segunda metodologia aqui proposta, para determinação de íons bromato em farinhas, consiste em não se fazer qualquer tipo de extração dos íons bromato. Entretanto, no método biamperométrico o par reversível é o I_2/I^- , porém, o iodo é complexado pelo amido existente na farinha. Como já foi observado por Stocks (154), é necessário o uso de água para a formação do complexo iodo-amido e soluções contendo acima de 50% de etanol inibem a formação deste complexo (155). Foram realizadas análises de bromato diretamente em farinhas com solução contendo 50, 60 e 75% de etanol e os resultados mostraram haver recuperação de praticamente 100% de íons bromato da farinha. Entretanto, este método apresentou baixa sensibilidade, sendo possível determinar apenas 15,2 ppm de íons bromato em farinhas.

C A P Í T U L O V I I I

R E S U L T A D O S

E

D I S C U S S Ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

Os panificadores adicionam bromato no pão para que o mesmo aumente de volume e, conseqüentemente, se consiga maior volume com menos massa de pão. Na farinha, o bromato é adicionado como um branqueador, entretanto, a legislação brasileira não permite a adição de qualquer quantidade de íons bromato na farinha (146). Por este motivo, O Instituto Adolfo Lutz (152), que é o órgão responsável pelo cumprimento da legislação, realiza apenas testes qualitativos que identificam a presença de oxidantes. O método proposto neste trabalho é recomendado para a determinação de íons bromato em farinha, no entanto, estudos posteriores poderão ser ainda realizados para tornar viável sua utilização na determinação de íons bromato em pães.

A A.O.A.C. (Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists) (153) propõe um método volumétrico de determinação de íons bromato em farinhas. O método baseia-se na extração dos íons bromato com a agitação de uma solução alcalina de íons zinco (II) em mistura a uma massa previamente pesada de farinha. A separação da fase aquosa é efetuada por centrifugação ou filtração. Os íons bromato extraídos, em solução aquosa, são reagidos com excesso de íons iodeto, em meio ácido, como mostra a reação:

O iodo gerado é posteriormente titulado com uma solução de tiossulfato previamente padronizada como mostra a reação:

As farinhas, para realização dos experimentos, foram adquiridas em supermercados, sendo as mesmas de diversas marcas e, antes da sua utilização, foram submetidas a testes qualitativos para se verificar a possível existência de branqueadores e oxidantes (152). Após os testes, adicionou-se íons bromato, através de uma alíquota de solução numa concentração conveniente, à massa de farinha previamente medida.

Para determinação biamprométrica de íons bromato em farinhas, foi utilizado o mesmo agente extrator proposto pela A.O.A.C. (153). Após a extração do bromato, este foi reagido com um excesso de íons iodeto, em meio ácido, recaído-se no par reversível iodo-iodeto e, com uma solução de íons bromato (padrão primário) de concentração adequada, adicionou-se volumes iguais obtendo-se uma reta conforme a figura XIV.

Na tabela XV estão os resultados das análises de 51,2 ppm e 5,12 ppm de íons bromato em farinha, via biamprometria e volumetria, utilizando-se o procedimento proposto pela A.O.A.C. (153) para extração de íons bromato. Como podemos verificar pela tabela XV, os resultados obtidos tanto via volumetria como biamprometria foram muito abaixo daquilo que foi adicionado, apesar de serem reprodutíveis. Para minimizar o erro nas análises, a A.O.A.C. (153) recomenda o uso de um fator de correção. Este fator é determinado experimentalmente. Assim, numa farinha, na qual testes prévios mostraram que não existem oxidantes, adiciona-se uma quantidade conhecida de íons bromato e faz-se a determinação como recomenda essa associação (153). A partir da concentração de íons bromato obtida experimentalmente e da quantidade de bromato adicionada, calcula-se o fator de correção da seguinte maneira:

Tabela XV

Análise de íons bromato em farinhas via biamperometria ou volumetria, sendo adicionado 51,2 ppm ou 5,12 ppm de íons bromato à farinha.

51,2 ppm		5,12 ppm	
biamperometria	volumetria	biamperometria	volumetria
35,8	32,2	3,84	3,22
33,4	34,5	3,58	3,68
33,2	35,2	3,84	3,64
35,8	33,8	3,84	3,75
33,2	36,0	3,71	3,52
34,6	31,9	3,68	3,56
33,2	35,2	3,32	3,56
35,8	32,6	3,58	3,45
38,6	34,9	3,84	3,22
37,1	33,8	3,58	3,26
37,1	33,0	3,97	
34,6			
$\bar{M} = 35,2$	$\bar{M} = 33,9$	$\bar{M} = 3,71$	$\bar{M} = 3,49$
$S = 1,80$	$S = 1,36$	$S = 0,18$	$S = 0,19$
$\% = \frac{35,2 \times 100}{51,2}$	$\% = \frac{33,9 \times 100}{51,2}$	$\% = \frac{3,71 \times 100}{5,12}$	$\% = \frac{3,49 \times 100}{5,12}$
$\% = 68,8^*$	$\% = 66,2^*$	$\% = 72,5^*$	$\% = 68,2^*$
$\%S = 5,11$	$\%S = 4,01$	$\%S = 4,85$	$\%S = 5,44$

* recuperação

$$F = \frac{\text{quantidade de íons bromato adicionada na farinha (isenta de oxidantes)}}{\text{quantidade de íons bromato determinada na farinha (isenta de oxidantes)}}$$

Para explicar os baixos valores obtidos nas análises de íons bromato na farinha, via biamperometria e volumetria (tabela XV) executou-se alguns testes. Tentando verificar a ocorrência de adsorção dos íons bromato pela solução alcalina de hidróxido de zinco, que tem aspecto gelatinoso e que poderia adsorver, além da farinha, que é uma de suas funções, também íons bromato, procedeu-se da seguinte forma: numa solução contendo íons bromato, adicionou-se Zn^{++} e OH^- nas mesmas concentrações que as usadas no tratamento da farinha. Filtrou-se a solução e no filtrado adicionou-se íons iodo e ácido sulfúrico, sendo o bromato titulado com uma solução de íons tiossulfato. O precipitado foi dissolvido com ácido sulfúrico e analisado da mesma forma. Verificou-se que a somatoria das quantidades de íons bromato na solução filtrada e no precipitado era quase igual à que foi adicionada. Estes resultados encontram-se na tabela XVI. Podemos observar uma recuperação de íons bromato praticamente total (83,4% na solução filtrada e 16,4% no precipitado de Zn(OH)_2 com total de 99,8%). Assim, comprovamos que cerca de 16,4% de íons bromato ficam adsorvidos no Zn(OH)_2 , mas os baixos valores obtidos nas soluções centrifugadas, quando do tratamento da farinha com Zn(OH)_2 , conforme a tabela XV, não são devidos unicamente a uma adsorção pelo hidróxido de zinco, pois, pode ocorrer adsorção dos íons bromato pela farinha. A ocorrência de reação entre íons bromato e a farinha é pouco provável já que esta ocorre somente quando se faz a massa de pão (fermen

Tabela XVI

Análise volumétrica de íons bromato na concentração de 5,21 ppm tratados com $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$.

Volumetria		Total
análise de solução filtrada e acidificada após o tratamento com $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$	análise de íons bromato retirados pelo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ após a dissolução deste com ácido sulfúrico	solução + precipitado
4,33	0,81	5,14
4,50	0,75	5,25
4,50	0,46	4,96
4,39	0,68	5,07
4,20	0,90	5,10
4,20	0,90	5,10
4,17	0,90	5,07
4,17	0,94	5,11
4,13	1,05	5,18
4,13	0,97	5,10
$\bar{M} = 4,27$	$\bar{M} = 0,84$	$\bar{M} = 5,11$
$S = 0,15$	$S = 0,17$	$S = 0,08$
$\% = \frac{4,27 \times 100}{5,12}$	$\% = \frac{0,84 \times 100}{5,12}$	$\% = \frac{5,11 \times 100}{5,12}$
$\% = 83,4^*$	$\% = 16,4^*$	$\% = 99,8^*$
$\%S = 3,51$	$\%S = 20,24$	$\%S = 1,57$

* recuperação

tada e não fermentada, Knowles e Lowden, 145) e durante o seu cozimento (127, 129, 132, 139). Aliás, Thewlis (135) não encontrou evidências de que o bromo tenha passado em combinação a um estado orgânico no pão, portanto, seria difícil de se acreditar que no curto tempo de análise os íons bromato tenham reagido com a farinha. Para se estimar a quantidade de bromato que poderia ser extraída, alguns procedimentos foram executados. Uma dada massa de farinha, onde se adicionou íons bromato, foi submetida separadamente a várias extrações: a) com água apenas; b) com ácido sulfúrico apenas; c) a primeira extração com Zn^{++} , em meio alcalino, e as duas posteriores com ácido sulfúrico. Assim, a massa de farinha foi submetida a extração com água e, após centrifugação, o sobrenadante foi analisado; essa massa foi submetida à extração com mais duas porções de água, que após separação, foram analisadas seguidamente: o procedimento foi o mesmo que aquele utilizado para o ácido sulfúrico como extrator. No terceiro experimento, utilizou-se na primeira extração o Zn^{++} , em meio alcalino, e nas duas posteriores, o ácido sulfúrico. A tabela XVII mostra os resultados obtidos. Pela análise desta tabela podemos verificar que nas três extrações com ácido sulfúrico houve uma recuperação de 80,0% sendo que com água foi possível uma recuperação total de 85,7% e quando a primeira extração foi realizada com $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e as duas posteriores com ácido sulfúrico obteve-se uma recuperação de 85,6%. Portanto, comprovamos a existência de uma adsorção de íons bromato pela farinha, independentemente do método utilizado para a extração dos mesmos.

Em amostras de farinha, foram realizados testes qualitativos para oxidantes e branqueadores (152); antes da utilização de qualquer farinha, eram realizados estes tes-

Tabela XVII

Análise de íons bromato em farinha via biâperimetria, utilizando-se três extrações,

Foram adicionados 51,2 ppm de íons bromato em farinha (os dados serão fornecidos em termos de porcentagem dos valores obtidos em relação ao valor adicionado)

	1ª extração (%)	2ª extração (%)	3ª extração (%)	total (%)
extração com 25,0 ml de H ₂ O	73,5	10,50	1,66	85,7
extração com H ₂ SO ₄ (1,0 ml H ₂ SO ₄ 4,0 M + 25 ml de H ₂ O)	73,2	6,38	0,45	80,0
1ª extração com Zn(OH) ₂ e as duas posteriores com 1,0 ml de ácido sulfúrico 4,0 M + 25,0 ml de H ₂ O	67,5	17,50	0,60	85,6

Obs.: cada resultado representa uma média de quatro resultados obtidos.

tes. Aquelas amostras que apresentaram resultados negativos foram utilizadas para análise "branco", isto é, sem a adição prévia de íons bromato. Para tanto, utilizou-se a biamperometria, método capaz de determinar 10 ppb de I_2 (108). Uma massa de farinha foi tratada com $Zn(OH)_2$ e, após centrifugação, a solução sobrenadante foi colocada em uma célula e adicionou-se excesso de íons iodeto e ácido medindo-se as possíveis correntes; depois da imersão de dois eletrodos de platina, volumes de íons bromato foram adicionados. O resultado esperado seria uma reta passando pelo ponto zero, contudo, as retas obtidas não passaram pela origem indicando possível "consumo". Resultados deste "consumo" estão na tabela XVIII. Por esta tabela verifica-se que os resultados são disparatados indicando situações que ora ocorrem e ora não. Nas ocasiões em que se observa "consumo" de iodo, a solução possui coloração levemente azulada ou marrom, onde se aventa a hipótese de que o amido passa para a solução e complexa o iodo, falseando os resultados, pois, o iodo se comporta como se tivesse reagido; esse fenômeno explica os resultados totalmente diferentes entre si, estando na dependência da quantidade de amido que passa à solução. Assim, a fim de se evitar os problemas devidos a essa passagem, imaginou-se a possibilidade de se determinar íons bromato diretamente em uma suspensão de farinha em ácido sulfúrico. Porém, houve o problema do interferente (o amido) que forma um complexo com o iodo. Uma maneira encontrada de contornar o problema foi a adição de etanol à solução, pois, o amido necessita de água para a formação desse complexo (154, 155).

Na tabela XIX estão os resultados das análises de 51,2 ppm de íons bromato em farinha em uma suspensão contendo 50, 60 e 75% de etanol, efetuadas diretamente. A par-

Tabela XVIII

Análise de farinha sem adição prévia de bromato (branco), via biamperometria, utilizando-se $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ como agente extrator.

Amostra em branco

(os resultados são expressos em termos de consumo de íons bromato em solução a p $\tilde{o}$ s extração da farinha com $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

76,7

0

0

51,2

25,6

25,6

0

0

$\bar{M} = 22,4$ ppb

Tabela XIX

Análise de íons bromato via biamperometria, em suspensão de farinha, em meio ácido. Foram adicionados 51,2 ppm de íons bromato à farinha.

Concentração de íons bromato (ppm)		
50 % de etanol	60 % de etanol	75 % de etanol
52,5	53,7	53,7
49,9	51,2	51,2
51,2	48,6	52,5
52,5	53,7	52,5
49,4	53,7	55,0
51,2	48,6	53,7
48,6	49,1	56,3
48,6	47,3	56,3
51,7	48,6	52,5
51,2	52,5	47,3
52,5	53,7	51,2
<hr/>		
$\bar{M} = 50,9$	$\bar{M} = 51,0$	$\bar{M} = 52,9$
$S = 1,50$	$S = 2,57$	$S = 2,58$
$\%S = 2,95$	$\%S = 5,04$	$\%S = 4,88$
$\% = \frac{50,9 \times 100}{51,2}$	$\% = \frac{51,0 \times 100}{51,2}$	$\% = \frac{52,9 \times 100}{51,2}$
$\% = 99,4^*$	$\% = 99,6^*$	$\% = 103,3^*$

* recuperação

tir dos resultados apresentados nessa tabela, podemos concluir que ocorre uma adsorção do bromato pela farinha e não uma reação entre íons bromato e a farinha, pois, foi possível, em todos os casos (tabela XIX) uma recuperação de praticamente 100% de íons bromato adicionados à farinha. Assim, este método é definitivamente muito simples, reduz diversos passos no processo analítico e não necessita da utilização de um fator de correção como no caso do método da A.O.A.C. (153). No entanto, como é óbvio, o método por nós proposto, não pode ser aplicado para análise volumétrica, já que o seu sucesso é devido à inibição da formação do complexo iodo-amido, enquanto no método volumétrico há necessidade da formação deste complexo.

O método aqui proposto, consegue determinar concentrações de até 15,2 ppm de íons bromato, em farinhas; abaixo deste valor não é possível determinação, pois, fazendo-se análises de bromato, juntamente com a farinha, devido à grande quantidade de material retido em suspensão, diminui-se muito a atividade do iodo junto aos eletrodos.

Na tabela XX podemos encontrar os resultados das análises de 15,2 ppm de íons bromato em solução com 50, 60 e 75% de etanol.

Na reação do bromato com iodeto é necessária a utilização de um catalizador. Nos experimentos anteriores o catalizador foi o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (molibdato de amônio), sendo importante, pois, na sua ausência torna-se impossível determinar bromato, via biamperometria ou volumetria, já que a reação do bromato com iodeto é muito lenta obtendo-se a seguinte situação: na figura XVI observamos que os primeiros dois pontos, ou seja, as duas primeiras adições de bromato, apresentam correntes pequenas e, após a terceira adição, a cor-

Tabela XX

Análise de íons bromato via biamperometria, em suspensão de farinha. Foram adicionados 15,2 ppm de íons bromato à farinha.

Concentração de íons bromato (ppm)		
50% de etanol	60% de etanol	75% de etanol
15,2	16,0	15,2
14,3	16,7	13,3
13,3	16,0	14,5
15,5	13,7	14,1
16,4	15,6	14,6
18,3	15,0	14,5
15,2	15,4	15,4
17,2	16,8	16,0
14,9	14,1	14,5
16,8	15,4	16,8
16,4		
$\bar{M} = 15,8$	$\bar{M} = 15,4$	$\bar{M} = 14,9$
$S = 1,42$	$S = 1,01$	$S = 1,00$
$\%S = 8,99$	$\%S = 6,56$	$\%S = 6,71$
$\% = \frac{15,8 \times 100}{15,2}$	$\% = \frac{15,4 \times 100}{15,2}$	$\% = \frac{14,9 \times 100}{15,2}$
$\% = 103,9^*$	$\% = 101,3^*$	$\% = 98,0^*$

* recuperação

Figura XVI - Curvas obtidas ao se fazer reagir íons bromato com íons iodeto na farinha (em solução), sem adição de catalizador.

rente começa a aumentar muito em relação aos primeiros pontos o que torna impossível construir uma reta.

Quando se faz análise de bromato em farinhas via volumetria é recomendado adicionar-se molibdato de amônio, entretanto, poder-se-ia optar pelo seguinte: após a adição de todos os reagentes (sem o molibdato de amônio), deixar o erlenmeyer tampado, num local escuro, por 10 minutos e efetuar a titulação do iodo gerado com tiossulfato, como já descrito.

Além do molibdato de amônio, pode ser utilizado como catalizador o VOSO_4 , que apresenta os mesmos resultados, em termos de sensibilidade. Na tabela XXI encontram-se os resultados da determinação de 15,2 ppm de íons bromato com 50, 60 e 75% de etanol utilizando-se como catalizador o VOSO_4 .

Tabela XXI

Análise de íons bromato via biamperometria diretamente na suspensão de farinha utilizando como catalizador o VO_2^+ . Adicionou-se 15,2 ppm de íons bromato à farinha. Determinação direta sem extração.

etanol	Concentração de íons bromato (ppm)
50 %	15,5
60 %	15,1
75%	14,0 [*]

* O tempo de análise em 75% de etanol foi muito longo devido a um aumento constante da corrente. Mesmo esperando um tempo maior, havia um pequeno aumento da corrente. Portanto, utilizando V^{4+} como catalizador não é aconselhável se fazer análise de íons bromato em farinha a 75% de etanol.

C A P Í T U L O I X

M A T E R I A I S

E

M Ê T O D O S

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Procedimento usado na determinação de branqueadores em farinhas (152)

Pesar 20,00 g de farinha em um erlenmeyer de 250 ml com rolha esmerilhada. Adicionar 100 ml de ciclohexano. Agitar vigorosamente por 5 minutos. Deixar em repouso por 16 horas. Agitar levemente até a farinha depositada se desprender do fundo do frasco. A obtenção de um filtrado incolor indicará um tratamento prévio com branqueadores. Farinhas não tratadas com branqueadores fornecerão um filtrado de coloração amarelada.

Procedimento usado na determinação de agentes oxidantes em farinhas (152)

Com o auxílio de uma peneira de malha 40, distribuir 5 g de farinha sobre uma folha de papel de filtro circular de 11 cm de diâmetro e colocar, em seguida, sobre um suporte circular de plástico ou vidro. Com o auxílio de um atomizador comum, pulverizar com solução (1:1 V/V de solução de iodeto 1% mais solução de ácido clorídrico 1 + 3) a parte inferior do papel de filtro até o líquido atingir a amostra. O aparecimento de pontos violáceos indica a presença de agentes oxidantes.

Procedimento usado na determinação volumétrica de bromato em farinhas (153)

Este método é recomendado pela A.O.A.C. (153).

- amostra com farinha:

Transferir 100 ml de sulfato de zinco (20,0 g/l) em um erlenmeyer de 600 ml, adicionar 25,00 g de farinha preparada (à qual foi adicionado bromato de potássio) agitando (utilizar um agitador magnético), adicionar lentamente 25,0 ml de hidróxido de sódio 0,4 N, agitar por 5 minutos, filtrar ou centrifugar, tomar o sobrenadante, adicionar 4 gotas de molibdato de amônio, adicionar 5,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N, adicionar 3,0 g de iodeto de potássio; o iodo formado é titulado com uma solução apropriada de tiosulfato de sódio.

- amostra sem farinha:

Transferir 100 ml de sulfato de zinco (20,0 g/l) para um erlenmeyer de 600 ml, adicionar uma solução de bromato, de modo que seja igual à mesma quantidade de bromato na farinha, agitando (utilizando um agitador magnético), adicionar 25,0 ml de hidróxido de sódio 0,4 N, filtrar ou centrifugar, tomar o sobrenadante e adicionar 4 gotas de molibdato de amônio, 5,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N, 3,0 g de iodeto de potássio, titular o iodo formado com uma solução de concentração apropriada de tiosulfato de sódio. É importante ressaltar que o precipitado de hidróxido de zinco foi dissolvido com 5,0 ml de ácido sulfúrico e o volume foi completado para 100 ml. Adicionou-se 3,0 g de iodeto de potássio, 4 gotas de molibdato de amônio e o iodo formado foi titulado com uma solução apropriada de tiosulfato de sódio. Isto foi feito para se verificar quanto de bromato havia sido adsorvido

em hidróxido de zinco (tabela XVI).

Procedimento recomendado para determinação de bromato em farinhas

- extração com hidróxido de zinco:

Adicionar 20,0 ml de sulfato de zinco (20,0 g/l) em um erlenmeyer de 125 ml, adicionar, sob agitação, 2,500 g de farinha contendo bromato de potássio, agitar por 10 minutos e adicionar, sob agitação, 5,0 ml de hidróxido de sódio 0,4 N, agitar durante 5 minutos, transferir para tubos de centrífuga de 15 ml, centrifugar por 10 minutos, tomar o sobrenadante e transferir para uma célula de titulação. Borbulhar nitrogênio por 10 minutos, inserir os eletrodos de platina, de área $1,0 \text{ cm}^2$ cada, na célula e conectar os mesmos no galvanômetro, adicionar 0,4 g de iodeto de potássio, adicionar 4 gotas de molibdato de amônio 3%, zerar o galvanômetro, adicionar 1,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N e, de minuto em minuto, adicionar 1,0 ml do padrão de bromato de potássio $1,000 \times 10^{-3} \text{ M}$. Deve ser salientado que quando foram realizadas as duas extrações posteriores (ver Tabela XVII), em cada uma destas extrações adicionou-se solução de ácido sulfúrico (1,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N e 25,0 ml de água) à farinha remanescente no tubo de extração. Efetuou-se agitação e após centrifugação, a solução foi extraída e analisada.

- extração com água:

Pipetar 25,00 ml de água destilada em um erlenmeyer de 125 ml, adicionar, sob agitação, 2,500 g de farinha preparada (na qual foi adicionado bromato de potássio), agitar por 10 minutos, centrifugar por 10 minutos, retirar o sobrenadante e transferir para uma célula de titulação, bor-

bulhar nitrogênio por 10 minutos, conectar os eletrodos de platina, adicionar 0,4 g de iodeto de potássio, adicionar 4 gotas de molibdato de amônio, zerar o galvanômetro, adicionar 1,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N, efetuar a leitura de minuto a minuto adicionando um padrão de bromato de potássio $1,000 \times 10^{-3}$ M. É importante de se fazer nota, que para as duas extrações posteriores (tabela XVII) a farinha foi dissolvida em solução e a seguir utilizou-se o mesmo procedimento descrito.

- extração com ácido sulfúrico:

Pipetar 25,0 ml de água destilada em um erlenmeyer de 125 ml, adicionar 1,0 ml de ácido sulfúrico 8,0 N, adicionar, sob agitação, 2,500 g de farinha preparada, agitar por 10 minutos, centrifugar por 10 minutos, transferir o sobrenadante para uma célula de titulação, borbulhar nitrogênio por 10 minutos, adicionar 4 gotas de molibdato de amônio, zerar o galvanômetro, adicionar 0,4 g de iodeto de potássio, efetuar as leituras de minuto em minuto adicionando-se 1,0 ml de solução padrão de bromato de potássio de cada vez. Devemos salientar que, para as duas extrações posteriores, a farinha nos tubos de centrífuga foi toda dissolvida com solução de ácido sulfúrico (25 ml de água e 1,0 ml ácido sulfúrico 8,0 N) e após, o mesmo procedimento anterior foi utilizado. As extrações com água e ácido sulfúrico foram realizadas para a construção da tabela XVII.

Procedimento recomendado para determinação biamperométrica de bromato em farinha (sem extração do bromato da farinha)

Adicionar 25,00 ml de uma solução de etanol, em uma célula de titulação (podendo ser esta solução de concentração de 50, 60 ou 75%) e, sob agitação, adicionar 2,500 g de

farinha preparada (a qual foi adicionado bromato de potássio), agitar por 5 minutos, borbulhar nitrogênio por 10 minutos, conectar os eletrodos de platina, adicionar 0,4 g de iodeto de potássio e 4 gotas de molibdato de amônio, zerar o aparelho, adicionar 0,4 ml de ácido clorídrico 2,0 N (ou ácido sulfúrico 1,0 M) e, de minuto em minuto, adicionar volumes de 1,0 ml de bromato de potássio $1,000 \times 10^{-3}$ M.

REAGENTES E SOLUÇÕES

REAGENTES

- iodeto de potássio p.a.
- etanol p.a.
- ciclo hexano p.a.

SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água bidestilada.

- bromato de potássio (padrão primário)

Preparou-se uma solução $1,000 \times 10^{-2}$ M por pesagem a partir da qual foram obtidas as outras soluções.

- farinha para as análises

A farinha foi adquirida em supermercados. À quantidade pesada adicionou-se 1,00 ml de solução de bromato de potássio (adequada para a concentração desejada) em 25,0 ml de solução, sob agitação. A farinha foi previamente testada a fim de se determinar a existência ou não de oxidantes.

- solução de tiossulfato de sódio

Uma solução de tiossulfato de sódio 0,1000 N , a partir da qual foram feitos os outros padrões. A solução 0,1000 N foi padronizada pela reação com iodo obtido pela reação de iodato e iodeto, em meio ácido. O iodato de potássio (ou de sódio) é padrão primário.

- ácido sulfúrico

Ácido sulfúrico 1,0 e 4,0 M foram preparados a partir de ácido sulfúrico concentrado p.a., por diluição.

- solução de iodeto de potássio

Foi preparada uma solução de iodeto de potássio 1% a partir da pesagem direta do iodeto de potássio p.a. com conseqüente diluição.

- solução de sulfato de zinco

A solução de sulfato de zinco 20,0 g/l foi obtida a partir de pesagem direta de sulfato de zinco p.a. e diluída em água bidestilada.

- solução de hidróxido de sódio

Solução de hidróxido de sódio 0,4 N foi preparada a partir de pesagem direta de hidróxido de sódio p.a.

- solução de amido

Uma solução de amido 1% recém-preparada a partir da pesagem direta de amido p.a., foi utilizada.

- solução de molibdato de amônio

Uma solução de molibdato de amônio 3% foi obtida por pesagem direta.

- solução de ácido clorídrico

Solução de ácido clorídrico 25% foi preparada a partir de ácido clorídrico concentrado p.a.

APARELHOS E MATERIAIS

- polarógrafo Sargent Welch Model III
- eletrodos de platina polidos com área de $1,0 \text{ cm}^2$ cada
- célula de titulação Metrohn EA 875-20
- agitador magnético Thomas Magnetic Stirrer
- nitrogênio tipo R
- balança analítica Mettler

VIDRARIA

- balões volumétricos 100 ml
- pipetas volumétricas de 1,0 ml
- pipetas graduadas 5,0 ml
- pipetas graduadas 20 ml
- tubos de centrífuga
- erlenmeyer de 250 ml
- erlenmeyer de 50 ml
- buretas de 20 ml
- buretas de 10 ml

C A P Í T U L O X

C O N C L U S ã O

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

DETERMINAÇÃO DE ÍONS BROMATO EM FARINHA

A legislação brasileira não permite a adição de nenhuma quantidade de bromato de potássio (146). Por isso, o Instituto Adolfo Lutz (152) realiza testes qualitativos para a determinação de qualquer oxidante. Este Instituto (152) também faz um teste qualitativo (cromatografia de papel) para determinação de brometo e testes qualitativos para oxidantes. Entretanto, devemos considerar que o brometo de metila e o brometo de etileno podem ser utilizados como fumigantes em grãos de trigo (156, 157). Contudo, o fumigante, sendo adicionado sobre os grãos, em cilos, não apresenta capacidade de penetrar na casca de celulose que existe externamente no grão de trigo. Esta é removida quando se requer o cerne do grão para a elaboração da farinha.

Neste trabalho são propostas duas metodologias para determinar íons bromato via biamperometria, na farinha. A primeira metodologia consiste em extrair os íons bromato com íon Zn^{++} , em meio alcalino, como no método da A.O.A.C. (153), sendo possível determinar-se 5,12 ppm de íons bromato. Devemos levar em consideração que a análise do branco mostrou valores de até 76,7 ppb de "existência" de íons bromato, o que foi devido à complexação de I_2 formado com traços de amido da farinha. Assim, torna-se possível a utilização desse método para a determinação de concentrações de bromato acima de 80,0 ppb, pela introdução de um fator de correção. Percebe-se que esse método oferece sensibilidade 10 vezes maior que o método proposto pela A.O.A.C. (153). O fator de correção praticamente se mantém, como se percebe pela tabela XV ("recuperação"), determinando-se o intervalo de 5,0% de 5,12 a 51,2 ppm.

Outra metodologia desenvolvida foi a de se analisar o bromato sem se efetuar a extração do mesmo da farinha. Porém, houve o inconveniente da reação do amido com o iodo, mas este problema foi contornado pela adição de etanol numa concentração de 50, 60 e 75%. Com isso, possibilitou uma recuperação de 100% dos íons bromato (tabela XIX). No entanto, com este procedimento, o método possui outro inconveniente que é a baixa sensibilidade, ou seja, é possível determinar, como limite, 15,2 ppm de íons bromato em farinhas (tabela XX).

A cinética de reação entre os íons bromato e iodeto é lenta, sendo necessário utilizar um catalizador, que no presente método foi o molibdato de amônio. Tentou-se utilizar um outro catalizador (VOSO_4), que embora tenha apresentado resultados razoáveis com etanol a 50 e 60%, o mesmo não ocorreu quando a concentração de etanol era de 75%, tornando a cinética muito lenta (tabela XXI).

Dessa forma, baseando-se nos trabalhos existentes na literatura, podemos concluir que o bromato de potássio, que é adicionado à farinha para confecção de pães, reage com grupos -SH e com isto provoca o aumento de volume do pão (127, 129, 131, 137, 138). Além disso, não será possível detectar a presença de íons bromato na massa de pão que contiver 50 ppm ou menos deste íon, após seu cozimento (123, 132, 133, 136). Assim, a análise de íons bromato indicará, invariavelmente, a sua origem no bromato.

Portanto podemos chegar as seguintes conclusões:

- neste trabalho são propostas duas metodologias para determinação de íons bromato em farinhas, sendo:
 - a) com extração dos íons bromato através da utilização de u

ma solução de íons Zn^{++} , em solução alcalina, com limite de determinação de 5,12 ppm.

b) análise de íons bromato em farinhas, sem extração em meio de etanol (50, 60 e 75%), com limite de determinação sendo de 15,2 ppm.

- para determinação de íons bromato em farinha é necessária a utilização de um catalizador;
- na extração de íons bromato em solução de Zn^{++} , em meio alcalino, é necessário utilizar-se de um fator de correção devido à adsorção de bromato à farinha. Pela biamperometria, consegue-se 10 vezes mais sensibilidade que pelo método da A.O.A.C.;
- na execução da análise de íons bromato em farinha, sem a extração (em meio de etanol a 50, 60 ou 75%), não há necessi-dade de se utilizar um fator de correção;
- o interferente para este método é o amido;
- os métodos desenvolvidos neste trabalho, como observado, podem ser perfeitamente utilizados em pães;
- a análise quantitativa de brometo deverá ser testada atra-vés de oxidação do mesmo a BrO_3^- e a aplicação dos métodos acima descritos.

SUMÁRIO

Pelo uso da técnica biamperométrica modificada, pode-se determinar 35 ppb de íons iodato e 70 ppb de íons iodeto em água do mar; iodeto é determinado após sua oxidação a iodato com água de bromo no intervalo de pH entre 2,5 e 3,5 (o excesso de bromo é eliminado pelo aquecimento).

Um estudo sistemático de pH foi efetuado para a elaboração do estudo de oxidação de íons iodeto a iodato com água de bromo, assim como a oxidação de íons iodeto com água de bromo em várias temperaturas. Pode ser determinado 35 ppb de iodato em água do mar com %S de 3,9 e 70 ppb de íons iodeto em água do mar com %S de 5,8.

O método proposto pode ser utilizado na determinação de íons iodato em sal de cozinha obtendo-se %S de 1,5.

Por esta técnica também pode-se determinar íons bromato em farinha com melhores resultados em relação a volumetria.

A análise de íons bromato, via biameprometria, pode ser efetuada por duas maneiras: diretamente na suspensão de farinha e por extração com $\text{Zn}^{++}/\text{OH}^-$, sendo que no primeiro caso pode-se determinar 15,2 ppm de íons bromato com %S de 7,00 e no segundo caso há necessidade de se utilizar um fator de correção, podendo-se chegar a concentrações de ppb.

SUMMARY

Using the modified biamperometria technique, one can determine 35 ppb IO_3^- and 70 ppb I^- in sea water; I^- is determined after its oxidation to IO_3^- with bromine in a range of pH between 2,5 - 3,5 (the excess of bromine is eliminated at 50°C).

A sistematic study of pH for the oxidation of I^- to IO_3^- was done as well for the oxidation of I^- with bromine in a range of temperature.

35 ppb IO_3^- in sea water can be determined with accuracy of 3,9%; 70 ppb I^- in sea water can be determined with accuracy of 5,8%.

This method can be used for the determination of IO_3^- in kitchen salt in with accuracy of 1,5%.

BrO_3^- in flours can be determined by the some technique with better results in comparison with the volumetric classical methods.

The analysis of BrO_3^- in flours by the modified biamperometry can be made through two ways: directly in the suspension of the flours in water and by extraction with $\text{Zn}^{++}/\text{OH}^-$. By the first one can determine 15,2 ppm BrO_3^- with 7,00% of accuracy; by the second way one need to use a factor for correction, for determination of ppb level.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA *

- (1) - H.U. Sverdrup, M.W. Johnson and R.H. Fleming, The Oceans, p. 165-168, Prentice - Hall, New York (1970).
- (2) - J.P. Rilley and G. Skirrow, eds., Chemical Oceanography, vol. 2, p. 295-424, Academic Press, New York (1965).
- (3) - K.F. Bowden, P.A. Brauner and P.G. Brewer, Introduction to Marine Chemistry, p. 457-459, Academic Press, London (1971).
- (4) - W. Dittamar, Physics Chem., 1, 1 (1884).
- (5) - Th. Von Fellenberg, Biochem. Z., 139, 371 (1923).
- (6) - A. Voipio, Rapp. Cons. Explor. Mer., 149, 38 (1961).
- (7) - A.N. Kappanna, G.T. Gadre, H.M. Bhavnagary and J.M. Joshi, Cur. Sci., 31, 273 (1962).
- (8) - C. Plaff, J. Chem. Phys., 15, 378 (1825).
- (9) - W.L. Winkler, Z. Angew. Chem., 29 (1), 205 (1916): Apud, J. Chem. Soc., Abstr., 110, 389 (1916).
- (10) - K. Sugawara and K. Terada, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 5, 81 (1957).
- (11) - T.I. Shaw and L.H.N. Cooper, Nature, 180, 250 (1957).
- (12) - K. Sugawara and T. Terada, Nature, 182, 250 (1958).
- (13) - J.K. Johannesson, Nature, 182, 251 (1958).
- (14) - J.K. Johannesson, Nature, 180, 285 (1957).

* Organizadas de acordo com os critérios adotados pela INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC).

Abreviatura de títulos de periódicos de acordo com o CHEMICAL ABSTRATS SERVICE INDEX, Columbus, 1975.

- (15) - T.I. Shaw and L.H.N. Cooper, Nature, 182, 251 (1958).
- (16) - J.M. Wood, Naturwissenschaften, 62, 357 (1975).
- (17) - Y. Miyake and S. Tsunogai, J. Geophys. Res., 68, 3989 (1963).
- (18) - V.W. Truesdale, Deep-Sea Res., 21, 761 (1974).
- (19) - V.W. Truesdale, Mar. Chem., 11, 87 (1982).
- (20) - G.T.F. Wong, Mar. Chem., 9, 13 (1980).
- (21) - G.T.F. Wong, Mar. Chem., 11, 91 (1982).
- (22) - E.J. Lovelock, R.J. Maggs and R.J. Wade, Nature, 241,
194 (1973).
- (23) - V.W. Truesdale, Mar. Chem., 3, 111 (1975).
- (24) - M. Dubravčić, Analyst, 80, 295 (1955).
- (25) - A.T. Cameron, Contrib. Can. Biol. Fish., 1, 75 (1922).
- (26) - L.H. Evans, The distribution of nitrite and nitrate
nitrogen and iodine in the straits of Juan de Fuca and
improvements in the method for the determination of io
dine, p. 38-86, Dept. of Univ. Wash., Seattle (1932).
[Doctoral Thesis].
- (27) - J.F. Reith, Rec. Trav. Chim. Pays. - Bas., 49 (1),
142 (1930).
- (28) - R.A. Barkley and T.G. Thompson, Deep-Sea Res., 7, 24
(1960).
- (29) - S. Tsunogai and T. Sase, Deep-Sea Res., 16, 489 (1969).
- (30) - S. Tsunogai and T. Henmi, J. Oceanogr. Soc. Japan, 27
67, (1971).
- (31) - S. Tsunogai, Deep-Sea Res., 18, 913 (1971).
- (32) - V.W. Truesdale, Mar. Chem., 6, 1 (1978).

- (33) - P. Chapman, Limnol. Oceanogr., 26, 387 (1981).
- (34) - G.A. Pavlova and O.V. Shashkina, Geochem. Int., 10, 804 (1973).
- (35) - N.B. Price, S.E. Calvert and P.G.W. Jones, J. Mar. Res., 28, 22 (1970).
- (36) - T.F. Pedersen and N.B. Price, J. Mar. Res., 38, 397 (1980).
- (37) - E.G. Young and W.M. Langille, Can. J. Bot., 36, 301 (1958).
- (38) - K. Sugawara and K. Terada, Inf. Bull. Planktol. Japan, 42 (12), 213 (1967).
- (39) - S. Andre, C. R. Seances Soc. Biol. Ses Fil., 165, 2293 (1971): Apud. Chem. Abstr., 77, 123866j (1972).
- (40) - N.C. Whyte and J.R. Englar, Analyst, 101, 815 (1976).
- (41) - L. Gvardjančič, L. Kosta and M. Dermelj, J. Radioanal. Chem., 58, 359 (1980).
- (42) - A. Muir, ed., Geochemistry, p. 602-620, Clarendon Press, Oxford (1954).
- (43) - R.A. Duce, J.T. Wasson, J.W. Wichester and F. Burns, J. Geophys. Res., 68, 3943 (1963).
- (44) - J.L. Moyers and R.A. Duce, J. Geophys. Res., 77, 5229 (1972).
- (45) - F.Y.B. Seto and R.A. Duce, J. Geophys. Res., 77, 5339 (1972).
- (46) - P.S. Liss and P.G. Slater, Nature, 247, 181 (1974).
- (47) - B. Luten, J.R.W. Woittiez and H.A. Das and C.L. De Ligny, J. Radioanal. Chem., 43, 175 (1978).

- (48) - J.A. Garland and H. Curtis, J. Geophys. Res., 86, 3183 (1981).
- (49) - V.D. Korzh, Okeanologiya, 22, 776 (1982).
- (50) - V.A. Lebedev, A.N. Nesmeyanov and Y.A. Sapozhnikov, Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim., 23, 41 (1982): Apud. Chem. Abstr., 96, 146602b (1982).
- (51) - B.A. Skopintsev and L.A. Michailovskaya, Tr. Inst. Okeanol. im. P. P. Shirshova; Akad. Nauk SSSR, 3, 79 (1933).
- (52) - E.B. Sandell and I.M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1426 (1934).
- (53) - E.B. Sandell and I.M. Kolthoff, Mikrochim. Acta, 1, 9 (1937).
- (54) - B. Rogina and M. Dubravčić, Analyst, 78, 294 (1953).
- (55) - K. Sugawara, Preprint Regional Symp. on Phys. Oceanogr. Tokyo (1955).
- (56) - J.L. Lambert, Anal. Chem., 23, 1251 (1951).
- (57) - A.D. Matthews and J.P. Riley, Anal. Chim. Acta, 51, 295 (1970).
- (58) - S. Tsunogai, Anal. Chim. Acta, 55, 444 (1971).
- (59) - R.A. Barkley and T.G. Thompson, Anal. Chem., 32, 154 (1960).
- (60) - I. Kulev and Isonkova, God. Vissh. Khim. Tekhnol. Inst. Burgas, Bulg., 15, 37 (1980): Apud. Chem. Abstr., 96, 168357c (1982).
- (61) - V.W. Truesdale and C.P.S. Spencer, Mar. Chem., 2, 33 (1974).

- (62) - M.M. Schnepfe, Anal. Chim. Acta, 58, 83 (1972).
- (63) - J.R. Herring and P.S. Liss, Deep-Sea Res., 21, 777 (1974).
- (64) - F.A.J. Armstrong, P.M. Williams and J.D.H. Strickland, Nature, 211, 481 (1966).
- (65) - V.W. Truesdale and P.J. Smith, Analyst, 100, 111 (1975).
- (66) - V.W. Truesdale and P. Chapman, Mar. Chem., 4, 29 (1976).
- (67) - V.W. Truesdale, Mar. Chem., 6, 253 (1978).
- (68) - G.T.F. Wong and P.G. Brewer, Anal. Chim. Acta, 81, 81 (1976).
- (69) - T. Nomura, J. Electroanal. Chem., 139 (1), 97 (1982).
- (70) - A.I. Vogel, Química analítica qualitativa, 5.ed., p. 148-150, Mestre Jou, São Paulo (1979).
- (71) - J.M. Teixeira, Noções de química inorgânica, 7. ed., p. 83, Aillaud, Rio de Janeiro (1913).
- (72) - Chilean Iodine Educational Bureau, ed., Iodine content of foods, p. 3-11, London (1952).
- (73) - C.R. Harington and G. Barger, Biochem. J., 21, 169, (1927).
- (74) - R. Passmore, B.M. Nicol, M.N. Rao, G.H. Beaton and E.M. Demaeyer, Manual sobre necessidades nutricionales del hombre, p. 65-66, FAO y la OMS, Ginebra (1975).
- (75) - H.M. Goodman e L. Van Middlesworth, in Fisiologia médica, 13. ed., vol. 2, p. 1642-1665 (V.B. Mountcastle, ed.) Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1978).

- (76) - J. Tepperman, Metabolic and endocrine physiology, 4.ed., p. 147-166, Year Book Medical Publishers, London (1980).
- (77) - C.D. Turner and J.T. Bagnara, General endocrinology, 6.ed., p. 187, W.B. Saunders, Philadelphia (1976).
- (78) - A.C. Guyton, Medical physiology, 6.ed., p. 931-943, W.B. Saunders, Philadelphia (1981).
- (79) - M.K. Asperheim, The pharmacologic basis of patient care, p. 66, W.B. Saunders, Philadelphia (1968).
- (80) - J. Sós and I. Szelényi, Diets for animal experiments, p. 154, Akadémiai Kiadó, Budapest (1974).
- (81) - E.J. Kuhajek and H.W. Fiedelman, Food Technol. Chicago, 27 (1), 52 (1973).
- (82) - Brasil. Leis, decretos, etc. - Portaria n. 03 de fevereiro de 1984. Diário Oficial da União, Brasília, 24 de fevereiro de 1984. Sec. I, n. 40, p. 2854.
- (83) - Brasil. Leis, decretos, etc. - Decreto Federal n. 55871 de 26 de março de 1965. Diário Oficial da União, Brasília, 9 de abril de 1965. Sec. I, n.68, p. 3612.
- (84) - I. Iwasaki, S. Utsumi and T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 108 (1953): Apud. Chem. Abstr., 47, 12123h (1953).
- (85) - M. Dubravčić, Analyst, 80, 146 (1955).
- (86) - A. Casini, Boll. Chim. farm., 87, 207 (1948): Apud. Chem Abstr., 43, 1286h (1949).
- (87) - R. Malvano, G. Buzzigoli, M. Scarlattini, G. Cenderelli, G. Gandolfi and P. Grosso, Anal. Chim. Acta, 61, 201 (1972).

- (88) - I.E. Laskin and T.G. Musatenko, Tr. Omsk. S-Kh. Inst., 82, 82 (1971): Apud. Chem. Abstr., 81, 2438v, (1974).
- (89) - V. Gonzles Diaz, C.R. Tallo Gonzles and F. Montelongo, Analyst, 106, 1224 (1981).
- (90) - K. Sriramam, B.S.R. Sarma, A.R.K.V. Prasad and K. Kalidas, Analyst, 108, 543 (1983).
- (91) - J.M.T. Adad, Controle qumico de qualidade, p. 142-143, Vega, Belo Horizonte (1969).
- (92) - E. Salomon, Z. Phys. Chem., 24, 55 (1897).
- (93) - W. Nernst and E.S. Merriam, Z. Phys. Chem., 53, 235 (1905).
- (94) - C.M. Foulk and A.T. Bawden, J. Am. Chem. Soc., 48, 2045 (1926).
- (95) - G. Wernimont and F.J. Hopkinson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 272 (1943).
- (96) - G. Charlot and D. Bzier, eds., Quantitative inorganic analysis, p. 520-521, Butler & Tanner, London (1957).
- (97) - P. Delahay, G. Charlot and H.A. Laitinen, in A nomenclature and classification of electrochemical methods, tentative report to commission on electrochemical data, IUPAC Conference, Munich (1959): Apud. J.T. Stock, in Chemical analysis, A series of monographs on analytical chemistry and its applications, vol. 20, p. 61, chap. 4 (P.J. Elving and I.M. Kolthoff, eds.) Interscience, New York (1965).
- (98) - J.J. Lingane, Electroanalytical chemistry, 2.ed., p. 280-295, Interscience, New York (1958).

- (99) - L. Meites, Polarographic techniques, 2.ed., p. 502- 507, Interscience, New York (1964).
- (100) - J.T. Stock, Chemical analysis, vol. 20, p. 47-49, Interscience, New York (1965).
- (101) - C. Böttger and H.E. Forche, Mikrochim. Acta, 30, 138 (1942).
- (102) - I.M. Kolthoff, Anal. Chem., 2, 1685 (1954).
- (103) - G. Kortüm and O.M. Bockris, Text book of electrochemistry, p. 395, Elsevier, New York (1951).
- (104) - I.M. Kolthoff and J.J. Lingane, Polarography, 2.ed., Interscience, New York (1952).
- (105) - P. Delahay, Anal. Chim. Acta, 4, 635 (1950).
- (106) - H.L. Kies, Anal. Chim. Acta, 6, 190 (1952).
- (107) - K.G. Stone and H.G. Scholten, Anal. Chem., 24, 671 (1952).
- (108) - J.P.S. Valente, Determinação de traços de dióxido de enxofre e sulfeto inorgânico no meio ambiente por titulação biamperométrica, cap. X, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1983)
|Dissertação de Mestrado|.
- (109) - W.M. Latimer, Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2.ed., p. 51-69, Prentice-Hall, New York (1952).
- (110) - P. Kainrath, Z. Anal. Chem., 125, 1 (1942).
- (111) - M. Jean, Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 666 (1945).
- (112) - L. Spitzer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 465 (1936).

- (113) - O. Tomicek and A. Jansky, Collect. Czech. Chem. Commun., 1, 585 (1929).
- (114) - E. Korpi and T.G. Thompson, J.Mar. Res., 9, 211 (1942).
- (115) - I.M. Kolthoff and H. Yutzy, Ind. Eng. Chem., Anal.Ed., 9, 75 (1939).
- (116) - J. Lyman and R.H. Fleming, Mar. Res., 3, 134 (1940).
- (117) - G. Biederman and T.J. Chow, Acta Chem Scand., 20, 1376 (1966).
- (118) - C.R. Johnson, P.H. Mc Clelland and R.L. Boster, Anal. Chem., 36, 301 (1964).
- (119) - P. Chapman and P.S. Liss, Mar. Chem., 5, 243 (1977).
- (120) - W.H. Engels, (Merck & co., Inc.), U.S. Patent 2.452.641: Apud. Chem Abstr., 43, 1926e (1949).
- (121) - P.V. Imes and C.W. Jobes, (Carey Salt Co.), U.S. Patent 2.506.568: Apud. Chem Abstr., 44, 6548e (1950).
- (122) - C.E. Johansson, Var Foeda, 29 (1), 14 (1977): Apud. Chem Abstr., 87, 20726r (1977).
- (123) - B.H. Thewlis, J. Sci. Food Agric., 25, 1471 (1974).
- (124) - Y.D. Shapovalov, Vrach. Delo, 12, 110 (1974): Apud. Chem. Abstr., 82, 144459x (1975).
- (125) - S. Torri, Shizen, 37 (4), 32 (1982): Apud. Chem. Abstr., 96, 193457t (1982).
- (126) - H.A. Kohman, C. Hoffman, T.M. Godfrev, L.H. Ashe and A.E. Blake, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 781 (1916).
- (127) - I.Hlynka, Cereal Chem., 34, 1 (1957).

- (128) - H.A. Sokol, D.K. Mecham and W. Pence, Cereal Chem.,
37, 151 (1960).
- (129) - W. Bushuk and I. Hlynka, Cereal Chem., 37, 141 (1960).
- (130) - C.C. Lee, R. Tkachuk and A.J. Finlayson, Cereal Chem.,
35, 337 (1958).
- (131) - W. Bushuk and I. Hlynka, Cereal Chem., 37, 343 (1960).
- (132) - W. Bushuk and I. Hlynka, Cereal Chem., 37, 573 (1960).
- (133) - C.C. Lee and R. Tkachuk, Cereal Chem., 36, 294 (1959).
- (134) - C.C. Lee, R. Tkachuk and A.J. Finlayson, Cereal Chem.,
35, 337 (1958).
- (135) - B.H. Thewlis, J. Sci. Food Agric., 28, 85 (1977).
- (136) - K.O. Oikawa, H. Saito, S. Sakazume and M. Fujii,
Chemosphere, 11 (9), 953 (1982): Apud. Chem Abstr.,
97, 214531a (1982).
- (137) - W. Bushuk and I. Hlynka, Cereal Chem., 38, 309 (1961).
- (138) - W. Bushuk and I. Hlynka, Cereal Chem., 38, 316 (1961).
- (139) - S. Jelaca and N.J.H. Dodds, J. Sci. Food Agric., 20,
540 (1960).
- (140) - R.C. Hosney, K.F. Finney and M.D. Shogren, Cereal
Chem., 49, 373 (1972).
- (141) - Z.N. Shashkina, Khlebopek. Konditer. Prom-st., 4, 25
(1972): apud. Chem. Abstr., 77, 32866t (1972).
- (142) - T.I. Shkavarkina and V.K. Soshina, Khlebopek. Konditer.
Prom-st., 11, 4 (1972): Apud., Chem. Abstr., 78,
56645s (1973).
- (143) - Baker Research Development Service, Inc., Brit. Patent
1.447.745: Apud. Chem. Abstr., 86, 28626h (1977)..

- (144) - D.F. Vidal and A.B. Gerrity, (Pennwalt Corp.) Ger.Offen.
2.913.773: Apud. Chem. Abstr., 92, 4959s (1980).
- (145) - G. Knowles and G.F. Lowden, Analyst, 78, 159 (1953).
- (146) - São Paulo. Leis, decretos, etc. - Decreto n. 12342 de
27 de setembro de 1978, São Paulo, IMESP, 1979, p. 222. (NTA 35).
- (147) - I. Watanabe, R. Tanaka and T. Kashimoto, Shokuhin
Eiseigaku Zasshi, 22 (3), 246 (1981): Apud. Chem.
Abstr., 95, 95606a (1981).
- (148) - H. Momokawa, W. Yamada, F. Sato and K. Sakai, Shokuhin
Eiseigaku Zasshi, 22 (6), 531 (1981): Apud. Chem.
Abstr., 96, 120985d (1982).
- (149) - I. Watanabe, R. Tanaka and T. Kashimoto, Shokuhin
Eiseigaku Zasshi, 23 (2), 135 (1982): Apud. Chem.
Abstr., 97, 180268c (1982).
- (150) - K. Oikawa. H. Saito, S. Sakazume and M. Fujii, Bunseki
Kagaku, 31 (8), E251 (1982): Apud. Chem. Abstr., 97,
125774g (1982).
- (151) - T. Nagayama, M. Nishijima, H. Kamimura, K. Yasuda, K.
Saito, A. Ibe, H. Ushiyama and Y. Naoi, Shokuhin
Eiseigaku Zasshi, 23 (3), 253 (1982): Apud. Chem.
Abstr., 97, 90539n (1982).
- (152) - A.B.W.A. Lara, G. Nazário, M.E.W. Almeida e W. Pregnotatto,
Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 2.ed.,
vol. I, p. 95-106, Melhoramentos, São Paulo (1976).
- (153) - W. Horwitz, Methods of analysis of the Association
of Official Analytical Chemists, 30.ed., p. 217-218,
Association of Official Analytical Chemists,
Washington (1980).

- (154) - H.B. Stocks, Chem. News, 57, 183 (1888).
- (155) - A. Vogel, Análise inorgânica quantitativa, 2.ed.,
p. 277-278, Guanabara Dios, Rio de Janeiro (1981).
- (156) - G.K. Girish and A. Kumar, Bull. Grain Technol., 13
(3), 131 (1975): Apud. Chem. Abstr., 86, 15323g
(1977).
- (157) - R.A. Martin, G.G. Seaman and A. Ward, Cereal Chem.,
52, 138 (1975).