

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E DE CLORETO DE SÓDIO EM CHARQUE

LIDIA MARIA BASSO*
CLÁUDIA MARIA DE LIMA COELHO*

Pela importância do charque na alimentação do brasileiro e pela ausência de definição de métodos analíticos rápidos e de confiabilidade para determinação de umidade e cloreto de sódio, realizou-se estudo dos métodos convencionais existentes. Conclui-se que para a determinação da umidade é adequado o sistema de secagem por infra-vermelho e para o teor de cloreto de sódio o método de Mohr.

1 INTRODUÇÃO

A importância que o charque representa no contexto do parque industrial brasileiro motivou o presente trabalho, mormente por ser produto genuinamente brasileiro que pouco tem sido estudado.

De acordo com o artigo 431 do Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA) do Ministério da Agricultura, "entende-se por charque, sem outra especificação a carne bovina salgada e dessecada"(1). Sua elaboração, no entanto, é bastante complexa e não existem padrões para sua fabricação. Por este motivo, as indústrias com intenção de auferirem lucros maiores, vêm modificando sua tecnologia tradicional de elaboração, provocando, desta forma, alterações constantes no produto, em detrimento muitas vezes da qualidade.

RIISPOA em seu artigo 432 limita o conteúdo máximo de umidade na porção muscular em 45% e de resíduo mineral fixo em 15%, tolerando-se até 5% de variação, sendo este último limite exigido com o único propósito de, indiretamente, limitar o teor de sal empregado na salga e dessecação, o qual reflete o grau de cura do produto (1). No sentido de verificar o atendimento à estas exigências

*Professora do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense.

da legislação, faz-se necessário controle laboratorial destas frações por parte da própria indústria.

Embora apresentando maior precisão e exatidão, os métodos clássicos de análise nem sempre são suficientemente rápidos, simples e pouco dispendiosos para o emprego no controle de qualidade diário da indústria, onde os resultados devem estar disponíveis sem demora para as modificações que se façam necessárias no processo de fabricação e a baixos custos, para não onerar excessivamente o produto.

Considerando estes fatores, desenvolveu-se o presente trabalho, objetivando indicar, para o controle do teor de umidade no charque, método mais rápido e simples do que o clássico de secagem em estufa a 105°C. Para isso, comparou-se com este, os métodos de KROL e MEESTER (4) e secagem pelo infra-vermelho. Em relação ao controle do teor de sal estudou-se a viabilidade de indicar a substituição de sua determinação indireta através do teor de cinzas, classicamente obtida por incineração em forno muffle a 550°C, que é morosa e exige equipamento caro, por um método rápido e preciso que fornecesse diretamente o teor de cloreto de sódio no produto.

Antes porém, foi necessário efetuar ensaios que verificassem se, no produto em estudo, ocorria o fenômeno citado por KRAMER. Segundo este autor, nos produtos cárneos, o NaCl se acha fortemente ligado a certas proteínas sem que, todavia, isto ocorra com a mesma intensidade em todos os produtos, pois depende do estado da proteína e do tipo de produto cárneo. O autor menciona também que, para a determinação do teor de NaCl nos produtos em que a ligação é muito forte (entre os quais cita a carne desidratada) o sal não pode ser extraído simplesmente por dissolução com água destilada quente, como normalmente se consegue com produtos frescos, devendo a amostra sofrer prévia digestão para liberação do sal (2).

Nestes ensaios compararam-se os resultados obtidos para o teor de NaCl, quando este foi separado da amostra após sua digestão por via seca e posterior retomada das cinzas formadas; ou por meio de dissolução em água destilada quente, sem qualquer outro tratamento, ou por este mesmo processo porém com desproteinização do extrato aquoso.

Para a determinação do teor de cloreto de sódio extraído, a literatura indica métodos titulométricos rápidos e de execução relativamente simples. Entre eles mencionam-se o de VOLHARD, o de MOHR e o mercurimétrico que foram comparados nesta pesquisa, a fim de indicar aquele que melhor se adaptasse às condições de trabalho em laboratórios de controle de indústrias de alimento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se amostra obtida no comércio varejista, sem conhecimento da procedência. A porção muscular foi cominutada no laboratório, em moedor de carne, por duas passagens e mantida no refrigerador em frasco hermeticamente fechado.

Para a escolha do método de determinação do teor de umidade foram efetuadas sete determinações paralelas de cada um dos três métodos em estudo, a fim de permitir avaliação estatística dos resul-

tados obtidos. Os métodos comparados foram: o de secagem em estufa a 105°C (3), aqui designado método I, o de KROL e MEESTER (4), método II e o de secagem pelo infra-vermelho (5), método III. No primeiro método, porções de amostra contidas em cápsula de porcelana foram aquecidas em estufa convencional de laboratório graduada a 105°C; no segundo utilizou-se cápsulas de alumínio e o aquecimento foi feito em placa elétrica previamente graduada a 170°C ± 10°C e no terceiro, empregou-se recipientes de alumínio que acompanham o acessório de secagem por meio de radiação infravermelha, que se acopla à balança de precisão Sartorius.

Para os ensaios que visavam verificar se no produto analisado o NaCl se achava fortemente ligado à proteína ou não, a extração do sal foi feita em sete determinações paralelas de cada uma das três técnicas seguintes: 1 digestão por via seca, na qual a amostra contida em cadinho de porcelana é incinerada em forno mufla a 550°C e as cinzas obtidas são retomadas com solução diluída de ácido nítrico, conforme descrito nos métodos analíticos oficiais do LANARA (3); 2 extração com água destilada quente por cinco vezes, como descrito por KRAMER (2) e 3 extração com água destilada quente e desproteinização do extrato com soluções de ferrocianeto de potássio a 15% e acetato de zinco a 30% (3). A determinação do teor de cloreto nos diferentes tratamentos foi efetuada pelo método de MOHR (6), para o qual já se dispunha dos reagentes necessários - solução de nitrato de prata 0,1N e solução de cromato de potássio a 5%.

A comparação dos três métodos titulométricos para determinação do teor de cloreto de sódio foi também efetuada em sete determinações paralelas de cada método, em duplicata. Pelo método de VOLHARD (6) a retitulação da solução de nitrato de prata 0,1N previamente adicionada foi efetuada pela solução de tiocianato de amônio 0,1N em presença de solução de alumínio férlico e, pelo método mercurimétrico (2,6,7) a titulação da amostra foi feita pela solução de nitrato mercuríco 0,1N em presença do indicador misto de difenilcarbazona e azul de bromofenol.

Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza "pró-análise".

3 RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os teores de cloreto de sódio obtidos no ensaio prévio a que se submeteu a amostra, no qual se extraiu o sal por três técnicas distintas estão indicados pelos seguintes valores médios, expressos em percentagem: extrato desproteinizado 16,57 ± 0,87, extrato não desproteinizado 16,83 ± 0,31 e cinzas 16,06 ± 0,14.

Os valores obtidos para os teores de umidade e de cloreto de sódio estão expressos em percentagens nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Antes de se proceder ao cálculo do valor médio dos sete resultados de cada método, foram verificados os possíveis valores aberrantes ($P = 0,05$), mediante o teste "Q" proposto por DEAN e DIXON (8).

tados obtidos. Os métodos comparados foram: o de secagem em estufa a 105°C (3), aqui designado método I, o de KROL e MEESTER (4), método II e o de secagem pelo infra-vermelho (5), método III. No primeiro método, porções de amostra contidas em cápsula de porcelana foram aquecidas em estufa convencional de laboratório graduada a 105°C; no segundo utilizou-se cápsulas de alumínio e o aquecimento foi feito em placa elétrica previamente graduada a 170°C ± 10°C e no terceiro, empregou-se recipientes de alumínio que acompanham o acessório de secagem por meio de radiação infravermelha, que se acopla à balança de precisão Sartorius.

Para os ensaios que visavam verificar se no produto analisado o NaCl se achava fortemente ligado à proteína ou não, a extração do sal foi feita em sete determinações paralelas de cada uma das três técnicas seguintes: 1 digestão por via seca, na qual a amostra contida em cadinho de porcelana é incinerada em forno mufla a 550°C e as cinzas obtidas são retomadas com solução diluída de ácido nítrico, conforme descrito nos métodos analíticos oficiais do LANARA (3); 2 extração com água destilada quente por cinco vezes, como descrito por KRAMER (2) e 3 extração com água destilada quente e desproteinização do extrato com soluções de ferrocianeto de potássio a 15% e acetato de zinco a 30% (3). A determinação do teor de cloreto nos diferentes tratamentos foi efetuada pelo método de MOHR (6), para o qual já se dispunha dos reagentes necessários - solução de nitrato de prata 0,1N e solução de cromato de potássio a 5%.

A comparação dos três métodos titulométricos para determinação do teor de cloreto de sódio foi também efetuada em sete determinações paralelas de cada método, em duplicata. Pelo método de VOLHARD (6) a retitulação da solução de nitrato de prata 0,1N previamente adicionada foi efetuada pela solução de tiocianato de amônio 0,1N em presença de solução de alumínio férlico e, pelo método mercurimétrico (2,6,7) a titulação da amostra foi feita pela solução de nitrato mercuríco 0,1N em presença do indicador misto de difenilcarbazona e azul de bromofenol.

Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza "pró-análise".

3 RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os teores de cloreto de sódio obtidos no ensaio prévio a que se submeteu a amostra, no qual se extraiu o sal por três técnicas distintas estão indicados pelos seguintes valores médios, expressos em percentagem: extrato desproteinizado 16,57 ± 0,87, extrato não desproteinizado 16,83 ± 0,31 e cinzas 16,06 ± 0,14.

Os valores obtidos para os teores de umidade e de cloreto de sódio estão expressos em percentagens nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Antes de se proceder ao cálculo do valor médio dos sete resultados de cada método, foram verificados os possíveis valores aberrantes ($P = 0,05$), mediante o teste "Q" proposto por DEAN e DIXON (8).

TABELA 1 - TEORES DE UMIDADE (%)

AMOSTRAS	MÉTODOS	ESTUFA 105°C	KROL E MEESTER	SECAGEM C/I.V.
		I	II	III
1		47,20	52,00	48,00
2		47,16	50,00	48,33
3		46,95	46,00	48,66
4		47,08	48,00	48,00
5		47,13	52,00	48,33
6		47,10	48,00	48,33
7		47,08	54,00	48,00
$\bar{x} \pm \bar{s}$		47,10 ± 0,10	50,00 ± 3,74	48,24 ± 0,32

TABELA 2 - TEORES DE CLORETO DE SÓDIO (%)

AMOSTRAS	MÉTODOS	MOHR	VOLHARD	MERCURIMÉIRICO
1		17,63	16,16	17,05
2		17,46	16,10	17,13
3		17,40	16,02	17,02
4		17,37	16,16	16,92
5		17,17	16,21	16,67
6		17,20	16,24	16,64
7		17,14	16,21	16,72
$\bar{x} \pm \bar{s}$		17,34 ± 0,24	16,16 ± 0,10	16,88 ± 0,28

Com a finalidade de averiguar a exatidão dos métodos estudados foi realizada análise de variância, empregando-se delineamento experimental inteiramente casualizado, para aplicação do teste "F" (9). Como seu valor foi significativo ao nível de 5% de probabilidade para o teor de umidade e ao nível de 1% para o teor de NaCl, aplicou-se o teste de TUKEY (9), para determinação dos contrastes significativos.

Verificou-se, por este último teste, não existir diferença significativa, ao nível de 1% de probabilidade, entre as médias dos três métodos comparados para determinação do teor de umidade, porém ao nível de 5% a diferença entre as médias obtidas pelos métodos I e II foi significativa, embora, com valor muito próximo

ao da diferença mínima significativa (DMS).

Já na determinação do teor de NaCl as diferenças entre as médias dos três métodos são significativas ao nível de 1%, porém a diferença entre o método de MOHR e o mercurimétrico é a que mais se aproxima da DMS.

O esquema de análise de variância obedeceu ao seguinte modelo:

FATOR DE VARIAÇÃO	GRAU DE LIBERDADE
Métodos	2
Resíduos	18
TOTAL	20

A média aritmética (\bar{x}), o desvio padrão (s), o desvio da média (\bar{s}), o limite de confiança absoluto (\bar{T}) e o valor de "Q" para verificar os dados aberrantes foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{T} = \bar{s}t \quad Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

Onde:

x_i = cada um dos resultados obtidos experimentalmente

n = número de análise em paralelo

t = coeficiente lido na tabela "t" de Student

R = $x_n - x_1$

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na escolha de um método para controle de qualidade na indústria os fatores rapidez, facilidade de execução e baixo custo assumem importância comparável à sua precisão e exatidão.

Analisando os resultados obtidos pelos três métodos estudados para a determinação do teor de umidade a escolha do mais indicado deve recair sobre o método de secagem pelo infra-vermelho, uma vez que além de apresentar resultados bastante concordantes com o método clássico da estufa como revela o cálculo estatístico, reune os demais requisitos acima citados. Entretanto, embora a diferença entre o método da estufa e o de KROL e MEESTER tenha sido significativa estatisticamente, indicando que este último deixa a desejar em relação à exatidão, sua eleição não deve ser descartada sempre que se deseje apenas um valor aproximado no controle tecnológico, por tratar-se de método muito simples, rápido e que não emprega equipamento caro.

Em relação a determinação do teor de cloreto de sódio, ficou constatado que no produto em estudo não se confirmou a hipótese de que o sal se achar fortemente ligado à proteína, pois os valores médios obtidos após digestão ou não da amostra foram bastante concordantes. Desta maneira, recomenda-se a extração simples do sal, isto é, sem adição de clarificante, por dispensar o uso de qualquer reagente.

Quanto aos métodos titulométricos comparados, observou-se que, o de MOHR foi o que se revelou mais adequado para fins de análise do produto em laboratórios de controle de indústrias, por reunir as seguintes vantagens:

- . É uma titulação direta e não uma retitulação, como o de VOLHARD;
- . Nas condições de análise, possui ponto de viragem mais nítido do que os dois outros. Em relação a este aspecto, KRAMER comenta que, um analista experiente pode conseguir viragem nítida no método mercurimétrico. Entretanto, sendo o charque um produto salgado e o método mercurimétrico ser indicado para dosagem de cloretos em baixas concentrações, seriam necessárias diluições da amostra e do titulante;
- . Utiliza menor quantidade de reagentes do que o método de VOLHARD e substâncias mais fáceis de serem adquiridas do que as do mercurimétrico, já que o nitrato mercúrico usado neste último é reagente controlado.

Pelo que foi exposto, indica-se aos órgãos oficiais de controle de qualidade de alimentos a adoção da determinação do teor de NaCl diretamente, em lugar da determinação indireta do teor de resíduo mineral fixo, por fornecer resultados concordantes com esta última e ser de execução mais simples e rápida.

Também pelo que foi constatado, conclui-se que, entre os métodos estudados, os mais indicados para determinar o teor de umidade e o de NaCl no charque são, respectivamente, o de secagem pelo infravermelho e o de MOHR.

Abstract

"Charque", a dried salted meat, is a very important food for the brasilian population. There is no definition of a rapid and reliable analytical determination for humidity and sodium chloride. The conventional existing methods were evaluated. As conclusion were recommended the infra-red drying method for humidity and the MOHR method for sodium chloride.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 BRASIL. Ministério da Agricultura. Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal RIISPOA. Aprovado pelo Decreto 30.691 de 23.03.52 e alterado pelo Decreto 1.255 de 25.06.62. D.O.U., Brasília, de 04.07.63.
- 02 KRAMER, A. , TWIGG, B.A. Quality control for the food industry. 3th ed. Connecticut : Avi, 1973. v. 2.
- 03 BRASIL. Ministério da Agricultura. LANARA. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: métodos físicos e químicos. Brasília, 1981. v. 2.

- 04 RAUSCHER, K. et al. Untersuchung von lebensmitteln. Leipzig : VEB Fachbuchverlag, 1972. 340 p.
- 05 POMERANZ, Y., MELOAN, C.E. Food analysis: theory and practice. Connecticut : Avi, 1971. 490 p.
- 06 WELCHER, F.J. (ed.). Standard methods of chemical analysis: industrial and natural products and noninstrumental methods. 6.ed. New York : Krieger, 1976. v. 2.
- 07 CLARKE, F.E. Determination of chloride in water. Anal.Chem. v. 22, p. 553-555, 1950.
- 08 ECKSCHLAGER, K. Errors, measurements and results in chemical analysis. London : Von Nostrand, 1969.
- 09 RODRIGUES, P.C. Bioestatística. Niterói : Universidade Federal Fluminense, 1981. 137 p.