

## DETERMINAÇÃO DE CLORO EM RAÇÃO PARA PEQUENOS ANIMAIS, APÓS DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

**CRIZEL, Marcelo Guerreiro; COSTA, Vanize Caldeira; BALAGUEZ, Renata Azevedo; FERREIRA, Lizângela Rosa; MESKO, Márcia Foster**

Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas  
Departamento de Química Analítica e Inorgânica.  
e-mail: necocrizel2008@hotmail.com

### 1 INTRODUÇÃO

A avaliação de rações que integram a alimentação de cães e gatos envolve vários aspectos importantes, como a averiguação visual e análises físico-químicas das mesmas a fim de determinar os índices de proteínas, aminoácidos, umidade, fibras, macro e microelementos, baseando-se em uma dieta saudável para pequenos animais. Estes componentes podem, a longo prazo, acarretar em alterações na saúde desses animais, interferindo no seu metabolismo. Mesmo assim, no Brasil, atualmente, esse problema não tem recebido muita atenção (BELLAYER, 2002).

A presença de ânions, como cloretos, em excesso nos alimentos para cães e gatos pode ocasionar a acidose metabólica. Essa alteração consiste em um desequilíbrio cátion-ânion para um estado mais negativo, o que tende a aumentar a concentração de hidrogênio no sangue (CARCIOFI, 2007).

Para que o pH do sangue permaneça levemente alcalino ( $\approx 7,4$ ), o organismo, a longo prazo, é mantido pela reabsorção renal de bicarbonato e pela eliminação renal de íons hidrogênio, resultando na redução do pH urinário. Esta, por sua vez, pode ocasionar a urolitíase, que consiste na mais comum doença obstrutiva do trato urinário em cães e gatos (CARCIOFI, 2007).

O ânion cloreto pode ser determinado por métodos gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e colorimétricos. Os métodos volumétricos de Mohr e de Volhard são amplamente utilizados na determinação de cloreto e foram desenvolvidos no século XVII, e diferem na forma de determinação do ânion, que pode ser direta (Mohr), ou indireta (Volhard) (GAINES et al., 1984; JEFFERY et al., 1992). O método de Mohr envolve a titulação do ânion cloreto em meio básico com solução padrão de nitrato de prata, ocorrendo precipitação do ânion na forma de um sal de prata. Esta titulação se dá na presença de cromato de potássio, como indicador, o qual sinaliza o ponto final pela formação de precipitado de cromato de prata, na cor vermelho tijolo (LUTZ, 2008).

Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de cloreto, pode-se destacar a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Esta técnica apresenta vantagens como, maior sensibilidade e rapidez, quando comparada por exemplo a titulometria.

A decomposição de amostras utilizando forno mufla é, provavelmente, o método mais simples para degradação de amostras biológicas e orgânicas, e baseia-se na queima da fração orgânica da amostra com o oxigênio do ar, obtendo-se um resíduo inorgânico, na forma de cinza solúvel. Apesar de simples, esta

técnica possui várias limitações, uma vez que podem ocorrer perdas parciais ou totais por volatilização. Essas perdas por volatilização tornam-se mais severas quanto mais altas forem às temperaturas utilizadas na decomposição. Entretanto, se não for usada uma temperatura suficientemente alta, a amostra não será decomposta por completo, dando origem a resultados não tão confiáveis (MAGALHÃES et al., 2010).

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) envolve a decomposição de amostras orgânicas em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da radiação micro-ondas, e os analitos, após a combustão, são absorvidos em uma solução apropriada. Uma etapa de refluxo pode ser aplicada, quando necessário, para garantir a recuperação quantitativa dos analitos (FLORES et al., 2007).

Assim, devido à importância de controlar as concentrações de ânions presentes na alimentação destinada aos pequenos animais, e da dificuldade de se obter um método confiável para a determinação de cloro, neste trabalho são avaliados diferentes procedimentos de preparo de amostras para a subsequente determinação deste elemento por ICP OES e por titulação pelo método Mohr em amostras de ração.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A amostra adquirida no comércio local foi homogeneizada, moída em moinho convencional (MDR 301<sup>®</sup>, Cadence) e, posteriormente, seca em estufa por 12 h a 50 °C. Foram avaliados três procedimentos de preparo de amostras para a subsequente determinação de cloro.

Um dos procedimentos de preparo de amostras utilizado foi a decomposição por MIC. Neste procedimento, a amostra foi preparada na forma de comprimidos com massa de exatamente cerca de 300 mg, em um forno de micro-ondas Multiwave 3000<sup>®</sup> (Anton Paar, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo (80 ml, 80 bar e 280 °C) (MAGALHÃES et al., 2010). Utilizou-se solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (50 µl, 6 mol l<sup>-1</sup>) como iniciador de combustão e 6 ml de NH<sub>4</sub>OH (50 mmol l<sup>-1</sup>) como solução absorvedora. A pressão de O<sub>2</sub> foi de 20 bar, e a programação foi de 5 min de irradiação a 1400 W, seguido de 20 min de resfriamento. Após a decomposição, o cloro foi determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

O cloro também foi determinado segundo o método recomendado pelo Instituto Adolfo Lutz para determinação deste elemento em alimentos (028/IV). Para tanto, foi pesado exatamente cerca de 1 g de amostra em cápsula de porcelana, a qual foi levada à incineração em forno mufla Quimis (Q-318D24, série 082, 4200 W) por 3 h a 550 °C. Após o resfriamento, foram adicionados 30 ml de água quente, sob agitação com um bastão de vidro, e a mistura foi filtrada para um balão volumétrico de 100 ml, lavando a cápsula com mais duas porções de 30 ml de água quente. Esta solução foi então avolumada no balão volumétrico e, posteriormente, uma alíquota de 10 ml da mesma foi transferida para um erlenmeyer, onde teve o pH ajustado entre 8,0 e 9,0. Após a adição de 2 gotas do indicador cromato de potássio 5%, a amostra foi titulada com nitrato de prata (0,1 mol l<sup>-1</sup>), até o aparecimento de coloração vermelho-tijolo (LUTZ, 2008).

Ensaio de recuperação foram realizados nos dois procedimentos de preparo de amostra, a fim de avaliar a exatidão das análises.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de cloro na ração, determinada por ICP OES após decomposição por MIC (n=3) foi de  $5531 \pm 50 \mu\text{g g}^{-1}$  e com o método 028/IV  $1292 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$ . Como pode ser observado, ocorreram diferenças significativas entre os procedimentos por MIC e Adolf Lutz avaliados para o analito em estudo. Todavia, uma recuperação de 90% foi obtida nos ensaios de recuperação para o analito utilizando MIC, além de, o valor determinado para Cl, ter sido concordante em, aproximadamente, 90% com o informado pelo fabricante ( $6200 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

No procedimento baseado na metodologia pelo Instituto Adolfo Lutz, pode-se observar que, neste procedimento, no qual se aplica a calcinação (028/IV), provavelmente ocorreram perdas do analito por volatilização, o que não é de interesse na análise. Estas perdas foram confirmadas através do ensaio de recuperação, onde os valores obtidos foram em torno de 70% do valor adicionado.

A diferença entre o valor obtido pelo procedimento de preparo de amostra (028/IV), em relação ao fornecido pelo fabricante, pode estar relacionada a uma extração ineficiente ocorrida neste método o que não ocorre no procedimento por MIC. Cabe destacar também que usando MIC obteve-se o menor RSD entre os procedimentos de preparo de amostra avaliados.

### 4 CONCLUSÃO

Desta forma, a combustão iniciada por micro-ondas mostrou-se adequada para a decomposição de ração, utilizada na alimentação de pequenos animais, para subsequente determinação de cloro por ICP OES.

Este procedimento apresenta as vantagens de, minimizar perdas e contaminações por ser um sistema fechado, possibilitar decomposições simultâneas, e empregar elevada pressão, o que acelera o processo de degradação da matriz reduzindo significativamente o tempo de decomposição da amostra. Pode-se ainda concluir que a metodologia adotada por Adolf Lutz não se mostrou satisfatória.

### 5 REFERÊNCIAS

BELLAVER, C. A qualidade dos ingredientes e dos itens importantes na produção de rações. **Revista A Lavoura**, Rio de Janeiro, v.105, n.642, p. 13-15, 2002.

CARCIOFI, A.C. Métodos para estudo das respostas metabólicas de cães e gatos a diferentes alimentos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 36, suplemento especial, p. 235-249, 2007.

FLORES, M.M.E; BARIN, S.J.; MESKO, F.M.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v.62, n.9, p.1051-1064, 2007.

GAINES, T.P.; PARKER, M.B.; GASCHO, G.J. Automated determination of chlorides in soil and plant tissue by sodium nitrate extraction. **Agronomy Journal**, Madison, v.76, n.3, p.371-374, 1984.

Instituto Adolfo Lutz, Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, p.112, 2008.

JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. Vogel: **Análise Química Quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

MAGALHÃES, C.E.C.; FLORES, M.M.E.; KRUG, J. F.; BARIN, S.J.; MESKO, F.M. Decomposição de Materiais Orgânicos por combustão. In: KRUG, J. F. **Métodos de Preparo de Amostras**. Piracicaba: CENA/USP, 2010. C. 6, p. 184-251.