

alínea b), 1.ª «Encargos gerais — Diversas despesas — Despesas eventuais — Não especificadas — Na metrópole», da tabela de despesa ordinária do orçamento geral em vigor.

4) Em Macau

Nos termos do § 2.º do artigo 9.º do Decreto n.º 35 770, de 29 de Julho de 1946, com contrapartida nos saldos das contas de exercícios findos:

a) Abrir um crédito especial de 5.000\$, destinado a reforçar a verba do capítulo 10.º, artigo 211.º, n.º 3), alínea a) «Encargos gerais — Despesas de comunicações fora da província — Transporte de material, fretes e seguros, despachos e outras despesas conexas — A pagar na metrópole», da tabela de despesa ordinária do orçamento geral em vigor.

Ministério do Ultramar, 17 de Outubro de 1952. — O Subsecretário de Estado do Ultramar, *António Trigo de Moraes*.

Para ser publicada no *Boletim Oficial* de S. Tomé e Príncipe, Angola, Estado da Índia e Macau. — *Trigo de Moraes*.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA

Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais

1.ª Repartição

1.ª Secção

Portaria n.º 14 130

Tendo a Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos proposto a aprovação dos métodos de análise dos corantes orgânicos sintéticos permitidos para géneros alimentícios, ao abrigo do disposto no artigo 2.º do Decreto-Lei n.º 37 630, de 24 de Novembro de 1949: manda o Governo da República Portuguesa, pelo Ministro da Economia, que sejam adoptados, nos termos do n.º 7.º da Portaria n.º 13 201, de 19 de Junho de 1950, os métodos de análise dos corantes orgânicos sintéticos permitidos para géneros alimentícios, que baixam assinados pelo mesmo Ministro.

Ministério da Economia, 17 de Outubro de 1952. — Pelo Ministro da Economia, *Domingos Rosado Victoria Pires*, Subsecretário de Estado da Agricultura.

Métodos de análise dos corantes orgânicos sintéticos permitidos para géneros alimentícios

Índice

| | Pará- grafos |
|---|-----------------|
| <i>Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios:</i> | |
| Introdução | 1 |
| <i>Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios antes de aplicados:</i> | |
| Exame prévio | 2 |
| Identificação individual | 3 |
| Reagentes | 4 |
| Identificação: | |
| Vermelho n.º 1 | 5 |
| Vermelho n.º 2 | 6 |
| Amarelo n.º 1 | 7 |
| Amarelo n.º 2 | 8 |
| Amarelo n.º 5 | 9 |
| Verde n.º 1 | 10 |
| Azul n.º 2 | 11 |

Separação qualitativa dos corantes orgânicos sintéticos permitidos para géneros alimentícios:

| | |
|---|----|
| Reagentes | 12 |
| Marcha analítica | 13 |
| Separação do vermelho n.º 1 e amarelos n.º 1 e 2 | 14 |
| Separação e identificação do azul n.º 2, vermelho n.º 2 e amarelo n.º 5 | 15 |

Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios quando já adicionados a estes 16

| | |
|--|----|
| Extracção da substância corante | 17 |
| Reagentes | 18 |
| Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nas bebidas não alcoólicas e nos xaropes | 19 |
| Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nos produtos de confeitaria, doçaria e pastelaria | 20 |
| Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nos licores | 21 |

Análise dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios:

| | |
|--|----|
| Preparação das amostras | 22 |
| Corante puro | 23 |
| Reagentes | 24 |
| Método: | |
| a) Método aplicável ao vermelho n.º 1 e ao vermelho n.º 2 | 25 |
| b) Método aplicável ao azul n.º 2, verde n.º 1 e amarelos n.º 1, 2 e 5 | 26 |

| | |
|--|----|
| Perda de peso (água) | 27 |
| Substâncias insolúveis na água | 28 |
| Cloretos | 29 |

| | |
|---------------------|----|
| Reagentes | 30 |
| Método | 31 |

| | |
|---------------------|----|
| Sulfatos | 32 |
| Reagentes | 33 |
| Método | 34 |

| | |
|--|----|
| Corantes menos sulfonados | 35 |
| Reagentes | 36 |
| Método aplicável ao vermelho n.º 1 | 37 |
| Método aplicável ao azul n.º 2 | 38 |

| | |
|--|----|
| Amarelo-marte nos amarelos n.º 1 e 2 | 39 |
| Reagentes | 40 |
| Método | 41 |

| | |
|---------------------|----|
| Cinza | 42 |
| Reagentes | 43 |
| Método | 44 |

| | |
|----------------------------|----|
| Óxidos metálicos | 45 |
| Reagentes | 46 |
| Método | 47 |

| | |
|---------------------|----|
| Chumbo | 48 |
| Reagentes | 49 |
| Método | 50 |

| | |
|---------------------|----|
| Arsénio | 51 |
| Reagentes | 52 |
| Aparelhos | 53 |
| Método | 54 |

Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios

1. A identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos pelo Decreto n.º 35 818, de 20 de Agosto de 1946, como «substâncias corantes para géneros alimentícios» reveste a sua maior simplicidade quando haja de efectuar-se na própria substância.

Nos alimentos corados, pelo contrário, essa identificação torna-se mais contingente e morosa, exigindo o emprego de elevadas quantidades do género alimentício em análise.

No primeiro caso há apenas que verificar se a substância em análise é um único corante ou uma mistura de corantes permitidos legalmente para serem aplicados em determinados géneros alimentícios. Se for um corante simples, basta identificá-lo de entre os permitidos, sendo necessária uma separação prévia quando se trate de misturas.

A comparação com o comportamento de corantes padrões-testemunhas é sempre aconselhável.

No caso de um alimento corado ter-se-á que proceder à prévia extracção da substância corante nele contida, quase sempre em percentagens muito diminutas.

Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios antes de aplicados

1.º Exame prévio (1)

2. Sopra-se suavemente sobre a substância, de forma a deslocar algumas partículas para um papel de filtrar humedecido e para uma pequena cápsula com ácido sulfúrico concentrado, examinando-se as pontuações coloridas e isoladas que se obtêm.

As misturas de corantes são assinaladas por pontuações de diversas cores.

2.º Identificação individual dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios

3. A identificação dos corantes para géneros alimentícios efectua-se em soluções aquosas cuja concentração, quando não taxativamente indicada, não deverá ser inferior a 0,005 g por 100 ml, sendo mais precisas as superiores a 0,01 g por 100 ml.

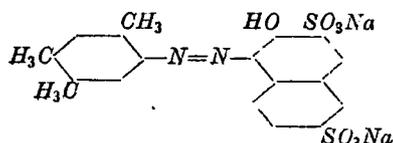
Quando se indica simplesmente solução subentende-se solução aquosa.

4. Reagentes

- Acetato de bário.
- Ácido acético glacial.
- Ácido clorídrico concentrado ($D = 1,19$).
- Ácido clorídrico 4 N.
- Ácido clorídrico N/4.
- Ácido clorídrico N/16.
- Ácido sulfúrico concentrado ($D = 1,84$).
- Água destilada.
- Alcool amílico.
- Alcool etílico a 95°.
- Amónia concentrada ($D = 0,925$).
- Éter do petróleo.
- Hidrossulfito de sódio ($S_2O_4Na_2$).
- Solução de cianeto de potássio a 20 g por 100 ml.
- Solução de cloreto de amónio a 20 g por 100 ml.
- Solução de cloreto estanho a 40 g por 100 ml.
- Solução de cloreto de sódio a 5 g por 100 ml.
- Solução de hidróxido de potássio a 20 g por 100 ml.
- Solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml.
- Zinco em pó.

Identificação

5. Vermelho n.º 1 (Ponceau 3R):



(1) Este exame é auxiliado pela obrigatoriedade legal (artigo 4.º do Decreto n.º 35 818, de 20 de Agosto de 1946) da indicação do corante ou corantes contidos nas respectivas embalagens.

Pó vermelho-escuro, facilmente solúvel na água e de pouca solubilidade no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado fica mais escura.

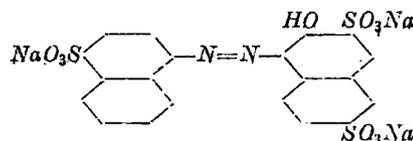
A solução aquosa neutra do corante é facilmente descorada pelo hidrossulfito de sódio, enquanto que uma solução aquosa alcalina só mais dificilmente se torna incolor.

A solução aquosa neutra do corante turva quando nela se dissolve acetato de bário, verificando-se, passado algum tempo, um precipitado vermelho-azulado. Esta reacção é específica do vermelho n.º 1.

O álcool amílico extrai o vermelho n.º 1 de uma solução clorídrica N/16. Da camada amílica o corante é removido por uma solução de cloreto de sódio a 5 g por 100 ml.

As reacções de coloração do resíduo seco de uma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no resíduo seco de uma solução aquosa de um corante padrão (vermelho n.º 1).

6. Vermelho n.º 2 (Amarante):



Pó vermelho-acastanhado, facilmente solúvel na água e dificilmente solúvel no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado fica com coloração vermelha mais intensa.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de amónia concentrada dá coloração vermelho-acastanhado.

A solução aquosa neutra, ou ligeiramente ácida, do corante é facilmente descorada pelo hidrossulfito de sódio, sendo conveniente evitar um excesso de reagente.

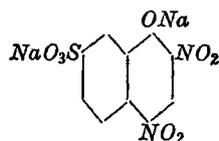
Aquecendo em banho-maria, durante cinco minutos, 10 ml da solução aquosa do corante, aos quais se tenham adicionado 1 ml de solução de cloreto de amónio a 20 g por 100 ml e 1 ml de solução de cianeto de potássio a 20 g por 100 ml, o líquido torna-se mais escuro (1).

O vermelho n.º 2, após dissolvido em ácido clorídrico aproximadamente 4N, é quase totalmente removido pelo álcool amílico, donde, por sua vez, pode ser tirado por agitação com ácido clorídrico aproximadamente N/4. Quando esta última remoção se faz por lavagens sucessivas até o ácido clorídrico não extrair mais cor, pode-se avaliar a quantidade do corante menos sulfonado existente no vermelho n.º 2, que fica em solução no álcool amílico, diluindo este com igual volume de éter do petróleo e titulando com solução padrão de tricloreto de titânio, após remover o corante pela água. Veja-se parágrafo 25.

As reacções de coloração do resíduo seco de uma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no resíduo seco de uma solução aquosa de um corante padrão (vermelho n.º 2).

(1) Esta reacção distingue o vermelho n.º 2 da nova cocina, pois não sofre a solução desta qualquer modificação de cor.

7. Amarelo n.º 1 (Amarelo naftol-S — sal de sódio):



Pó amarelo ou alaranjado, facilmente solúvel na água e dificilmente solúvel no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado descora muito sensivelmente.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de amónia concentrada não varia de coloração.

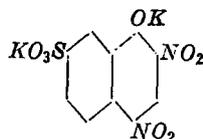
A solução aquosa do corante é facilmente descorada pelo hidrossulfito de sódio, passando fugazmente pela coloração vermelha.

A solução aquosa do corante adicionada de solução de cloreto estanoso a 40 g por 100 ml e solução de hidróxido de potássio a 20 g por 100 ml dá lugar a um precipitado rosado.

O amarelo n.º 1 pode encontrar-se misturado com o amarelo-marte, cuja determinação se efectua pela forma indicada no parágrafo 39.

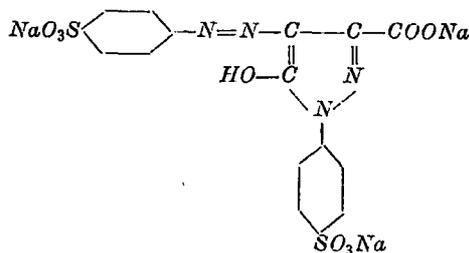
As reacções de coloração do residuo seco de uma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no residuo seco de uma solução aquosa de um corante padrão (amarelo n.º 1).

8. Amarelo n.º 2 (Amarelo naftol-S — sal de potássio):



O amarelo n.º 2 possui propriedades idênticas às do amarelo n.º 1, comportando-se da mesma forma nas reacções comprovativas.

9. Amarelo n.º 5 (Tartarazina):



Pó amarelo-alaranjado, facilmente solúvel na água e dificilmente solúvel no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado não varia sensivelmente de coloração.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de amónia concentrada escurece.

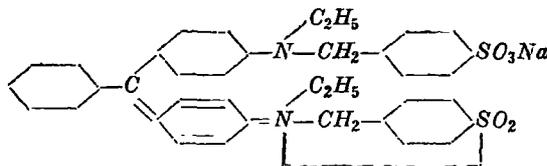
A solução aquosa alcalina do corante não descora facilmente pela adição de hidrossulfito de sódio.

A solução aquosa do corante acidificada pelo ácido acético, e depois reduzida pelo zinco em pó, ligeiramente alcalinizada e filtrada, apresenta, passado por vezes muito tempo, coloração purpúrea.

As reacções de coloração do residuo seco de uma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de

ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no residuo seco de um corante padrão (amarelo n.º 5).

10. Verde n.º 1 (Verde-da-guiné B):



Pó escuro, facilmente solúvel na água, dando coloração verde, e também consideravelmente solúvel no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado dá coloração amarela.

A solução aquosa do corante adicionada de um décimo do seu volume de amónia concentrada descora.

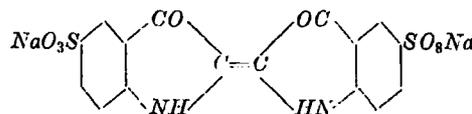
A solução aquosa neutra do corante é descorada, ou quase, pelo hidrossulfito de sódio, sendo a cor reavivada pela insuflação de ar.

O verde n.º 1, dissolvido numa solução aquosa de cloreto de sódio a 5 g por 100 ml, é quase completamente extraído pelo álcool amílico, do qual pode ser removido pela água, após adição dum igual volume de éter do petróleo.

A presença do verde de malaquite reconhece-se agitando com éter etílico a solução aquosa alcalina do corante. A camada etérea colorida lava-se repetidas vezes com água até as águas de lavagem saírem incolores. Na presença de verde de malaquite a coloração deste é retomada pelo tratamento da camada etérea com ácido acético.

As reacções de coloração do residuo seco duma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no residuo seco duma solução aquosa dum corante padrão (verde n.º 1).

11. Azul n.º 2 (Índigo-carmim):



Pó azul-escuro, facilmente solúvel na água e ligeiramente solúvel no álcool a 95°.

A solução aquosa do corante adicionada com um décimo do seu volume de ácido clorídrico concentrado não varia sensivelmente de cor.

A solução aquosa do corante adicionada com um décimo do seu volume de amónia concentrada dá coloração verde.

A solução aquosa neutra, ou ligeiramente ácida, do corante descora pela adição de hidrossulfito de sódio. A coloração azul reaparece por simples agitação na presença do ar.

A solução aquosa do corante adicionada com uma solução aquosa de um alcali fixo apresenta uma coloração castanha, após ebulição.

As reacções de coloração do residuo seco de uma solução aquosa do corante, humedecido com uma gota respectivamente de ácido clorídrico concentrado, de ácido sulfúrico concentrado, de solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml e de amónia concentrada, deverão corresponder às obtidas no residuo seco de uma solução aquosa de um corante padrão (azul n.º 2).

Reacções de coloração

| Corantes | Número C. I. (1) | Número S. und J. (2) | Ácido clorídrico | Ácido sulfúrico | Solução a 10 g de hidróxido de sódio por 100 ml | Amónia |
|---|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---|------------------|
| Amarante (vermelho n.º 2) | 184 | 107 | Levemente mais escuro | Violeta até acastanhado. | Castanho-escuro até carmim já encarniçado. | Pequena mudança. |
| Ponceau 3R (vermelho n.º 1). | 80 | 56 | Pequena mudança . . | Pequena mudança . . | Laranja-escuro . . . | Pequena mudança. |
| Tartarazina (amarelo n.º 5). | 640 | 94 | Levemente mais escuro. | Levemente mais escuro | Pequena mudança . . | Pequena mudança. |
| Naftol amarelo S (amarelos n.ºs 1 e 2). | 10 | 4 | Quase descorado . . . | Castanho-escuro muito pálido. | Não há mudança . . . | Não há mudança. |
| Verde-da-guiné B (verde n.º 1). | 666 | 433 | Laranja-amarelo-pálido. | Castanho-amarelado | Descorado | Descorado. |
| Indigotina (azul n.º 2) . . | 1 180 | 692 | Levemente mais escuro | Mais escuro | Amarelo-esverdeado | Azul-esverdeado. |

(1) Society of Dyers and Colourists: *Color Index*, 1.ª edição, 1924.

(2) Shultz, G. und P. Jullus. *Farbstofftabellen*, 1914. In *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, 1950.

Separação qualitativa dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios

Quando se indica simplesmente solução subentende-se solução aquosa.

12. Reagentes

Acetato de etilo.
 Ácido acético glacial.
 Ácido clorídrico concentrado ($D=1,19$).
 Ácido clorídrico N .
 Ácido clorídrico $N/4$.
 Água destilada.
 Alcool amílico.
 Amónia concentrada ($D=0,925$).
 Amónia diluída (1 + 9).
 Éter do petróleo.
 Hidrossulfito de sódio ($S_2O_4Na_2$).
 Solução de cianeto de potássio a 25 g por 100 ml.
 Solução de cloreto de amónio a 20 g por 100 ml.
 Solução de cloreto de sódio a 25 g por 100 ml.
 Solução de cloreto de sódio a 5 g por 100 ml.
 Solução de nitrito de sódio a 10 g por 100 ml.
 Ureia.

13. Marcha analítica

Prepara-se uma solução aquosa da substância com uma concentração entre 0,01 e 0,05 g por 100 ml. Se estiverem presentes apenas os corantes orgânicos sintéticos, ou suas misturas, permitidos para géneros alimentícios a marcha analítica a seguir indicada decorrerá sem qualquer anormalidade.

I

Adicionam-se a 30 ml da solução da substância a analisar 20 ml de cloreto de sódio a 25 g por 100 ml e depois 7 ml de ácido acético glacial, agita-se num funil de decantação por três vezes com 50 ml de álcool amílico de cada vez e separa-se a camada inferior, que se reserva (a).

Lava-se a camada amílica tantas vezes com 25 ml de uma solução de cloreto de sódio a 5 g por 100 ml, de cada vez, quantas as necessárias para que os líquidos de lavagem saiam incolores, ou quase. Os primeiros líquidos de lavagem, quando bastante coloridos (b), reúnem-se à camada inferior (a) que se reservara e desprezam-se os pouco coloridos. Dilui-se a camada amílica com igual volume de éter do petróleo e lava-se tantas vezes com 25 ml de água de cada vez quantas as necessárias para completa extracção do corante (4). A solução obtida é levada à secura, sem que esta se prolongue. O resíduo deverá corresponder às reacções de identificação do verde n.º 1 (parágrafo 10).

II

A solução constituída pela camada (a) reservada e os primeiros líquidos de lavagem ainda bastante coloridos (b) acidifica-se com ácido clorídrico concentrado, na proporção de 1 volume de ácido para 40 volumes da solução. Introduzem-se 50 ml num funil de decantação, onde são agitados com 50 ml de álcool amílico. Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas e procede-se sempre, pelo menos, a mais duas extracções com 50 ml de álcool amílico, de cada vez, mesmo que o álcool amílico saia incolor, passando para isso a camada inferior; sucessivamente, para outros funis de decantação. Estes tratamentos suspendem-se logo que o álcool amílico já não extraia mais corante. A camada inferior (c) reserva-se para tratamento futuro. Reúnem-se as camadas amílicas num só funil de decantação e lavam-se tantas vezes com 25 ml de ácido clorídrico $N/4$ quantas as necessárias para que os líquidos de lavagem saiam incolores, ou quase. Os primeiros líquidos de lavagem, quando bastante coloridos (d), reúnem-se à camada inferior (c) que se reservara. As camadas amíli-

(4) Na ausência de verde n.º 1 as águas de lavagem podem não ser absolutamente incolores devido à possível presença de vermelho n.º 1 contendo corantes menos sulfonados.

cas⁽⁴⁾ reunidas são depois lavadas várias vezes com 25 ml de água, até extracção completa da sua coloração. Os corantes obtidos devem corresponder ao vermelho n.º 1 e amarelos n.ºs 1 e 2, cuja separação se indica adiante⁽²⁾.

III

A solução constituída pela camada que se reservara (c) e os primeiros líquidos de lavagem ainda bastante coloridos (d) acidificam-se mais com ácido clorídrico concentrado, na proporção de 1 volume de ácido para 40 volumes de solução. Introduzem-se 50 ml num funil de decantação, onde são agitados com 50 ml de álcool amílico. Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas e procede-se a mais lavagens com 50 ml de álcool amílico de cada vez, passando para isso a camada inferior, sucessivamente, para vários funis de decantação.

Se a cor da camada inferior for demasiado carregada ou difficilmente removida pelo álcool amílico, adiciona-se mais ácido clorídrico concentrado, para facilitar a extracção. Há anormalidade quando a solução clorídrica apresentar uma coloração intensa que não seja possível remover pelo álcool amílico.

Reúnem-se as camadas amílicas num só funil de decantação e lavam-se várias vezes com 25 ml de água de cada vez, até extracção completa da sua coloração. Os corantes obtidos devem corresponder ao azul n.º 2, vermelho n.º 2 e amarelo n.º 5, cuja separação se indica adiante.

14. Separação do vermelho n.º 1 e amarelos n.ºs 1 e 2:

A solução constituída pelo vermelho n.º 1 e pelos amarelos n.ºs 1 e 2 é levada à secura, sem que esta se prolongue, e o resíduo dissolvido num pequeno volume de água.

Acidifica-se a solução com ácido clorídrico concentrado, na proporção de 1 volume de ácido para 10 volumes da solução. Introduce-se num funil de decantação e extraem-se os corantes amarelos n.ºs 1 e 2, agitando por duas vezes com 20 ml de acetato de etilo de cada vez.

O vermelho n.º 1 não é extraído de uma forma apreciável e permanece na camada aquosa. No entanto, deve lavar-se o solvente várias vezes com 5 ml de ácido clorídrico N de cada vez, para eliminação dos vestígios de vermelho n.º 1 deslocados. Leva-se à secura a camada aquosa. O resíduo deverá corresponder às reacções de identificação do vermelho n.º 1 (parágrafo 5).

Os amarelos n.ºs 1 e 2 extraem-se do acetato de etilo por lavagens com 5 ml de amónia diluída (1 + 9) de cada vez. A solução obtida é levada à secura, sem que esta se prolongue, e o resíduo deverá corresponder às reacções de identificação dos amarelos n.ºs 1 e 2 (parágrafo 7).

15. Separação e identificação do azul n.º 2, vermelho n.º 2 e amarelo n.º 5:

A solução constituída pelos corantes azul n.º 2, vermelho n.º 2 e amarelo n.º 5 é levada à secura, sem que esta se prolongue, e o resíduo dissolvido num pequeno volume de água.

Para identificar o azul n.º 2 aquece-se um pequeno volume de solução aquosa (neutra ou fracamente ácida) à ebulição e adicionam-se alguns cristais de hidrossulfito de sódio até redução dos corantes. O azul n.º 2

(1) Deve ter-se em atenção que nestas camadas amílicas os amarelos n.ºs 1 e 2 se podem encontrar descolorados pelo ácido clorídrico. A cor amarela é restituída pelas lavagens com água indicadas.

(2) A presença de corantes subsidiários pode igualmente provocar uma coloração, não se identificando nela o vermelho n.º 1 e os amarelos n.ºs 1 e 2.

reaparece após adição de algumas gotas de ácido acético-glacial e insuflando ar. Os restantes corantes ficam destruídos.

No caso de existir azul n.º 2 ter-se-á de o destruir, transformando-o em amarelo-pálido sulfonado de isantina, para separar o vermelho n.º 2 e o amarelo n.º 5. Adicionam-se para isso à quantidade restante da solução alguns decigramas de ureia, aquece-se até à ebulição e juntam-se uma a duas gotas de solução de nitrito de sódio a 10 g por 100 ml. Acidifica-se a mistura com ácido clorídrico concentrado na proporção de 1 volume de ácido para 20 volumes da solução e extrai-se, por duas vezes, em funis de separação com 30 ml de álcool amílico de cada vez. O vermelho n.º 2 e o amarelo n.º 5 removem-se do álcool amílico por várias lavagens com 10 ml de água de cada vez.

Para identificar o vermelho n.º 2 tratam-se 10 ml desta solução aquosa neutra⁽⁴⁾ com 2 ml de solução de cloreto de amónio a 20 g por 100 ml e 1 ml de solução de cianeto de potássio a 25 g por 100 ml. Aquece-se a banho-maria em ebulição durante cinco minutos, arrefece-se rapidamente, acidifica-se com 2 ml de ácido clorídrico concentrado e agita-se num funil de separação com 10 ml de álcool amílico. Despreza-se a camada inferior e desloca-se o amarelo n.º 5 da camada amílica, por lavagens com 5 ml de ácido clorídrico N/4, de cada vez. A solução obtida é levada à secura, sem que esta se prolongue, e o resíduo deverá corresponder às reacções de identificação do amarelo n.º 5 (parágrafo 9). Se a camada amílica fica vermelha, dilui-se com igual volume de éter do petróleo e dela pode extrair-se o vermelho n.º 2 com pequenos volumes de água. Evaporando a solução aquosa o vermelho n.º 2 encontra-se modificado para vermelho-acastanhado. O comportamento deste resíduo deverá corresponder ao obtido a partir duma mistura de padrões de amarelo n.º 5 e vermelho n.º 2 sujeita aos mesmos tratamentos de separação.

Identificação dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como corantes para géneros alimentícios quando já adicionados a estes

16. Os alimentos cuja coloração com corantes orgânicos sintéticos é permitida e que vulgarmente os contêm são:

As bebidas não alcoólicas e os xaropes⁽³⁾;
Os produtos de confeitaria, doçaria e pastelaria⁽³⁾;
Os licores.

Para verificar se a coloração foi efectuada com corantes legalmente permitidos ter-se-á de proceder em primeiro lugar à extracção da substância corante e *identificá-la depois pelos métodos indicados para os corantes orgânicos sintéticos antes de aplicados.*

Extracção da substância corante

17. A extracção do corante obtém-se por intermédio de fios de lã branca previamente tratada.

(1) Podem também adicionar-se a um pequeno volume da solução aquosa cinco gotas de amónia concentrada e alguns cristais de hidrossulfito de sódio, obtendo-se a destruição do vermelho n.º 2, com persistência do amarelo n.º 5. Adiciona-se um excesso de ácido clorídrico e procede-se a agitação com álcool amílico, donde se poderá extrair o amarelo n.º 5 por lavagens com ácido clorídrico N/4.

(2) Desde que nos respectivos rótulos, anúncios, reclames e letreiros a eles referentes conste a indicação de «colorados artificialmente», nos termos do Decreto 35 813, de 20 de Agosto de 1946.

(3) Em toda a variedade de pastéis e bolos não é permitida porém a coloração amarela.

18. Reagentes

Ácido clorídrico concentrado ($D=1,19$).
Água destilada.
Água amoniacal.
Alcool etílico a 70°.
Areia siliciosa.
Lã tratada.

O tratamento da lã consiste em cortar uma meada de lã branca em fragmentos com 10 cm de comprimento, lavá-los numa cápsula com água em ebulição e alcalinizada com algumas gotas de solução aquosa de hidróxido de sódio a 50 g por 100 ml. Coloca-se depois a cápsula em banho-maria, durante dez minutos, agitando completamente a lã que se encontra mergulhada na água alcalinizada e quente. Retira-se a cápsula do banho-maria e lava-se a lã por duas vezes com água quente e depois outras duas vezes com água fria. Coloca-se a lã num funil de vidro e comprime-se sobre as paredes deste, de forma a libertá-la o mais possível da água. Transfere-se a lã para uma cápsula e lava-se duas vezes com álcool a 95°. Liberta-se do álcool pela mesma forma empregada para a água e aguarda-se que seque. Lava-se depois duas vezes com éter etílico, libertando-se este pela forma utilizada para a água e para o álcool.

19. **Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nas bebidas não alcoólicas e nos xaropes**

Num frasco de Erlenmeyer introduz-se um volume do produto em análise, variável com a sua intensidade de coloração, dilui-se com água, especialmente no caso dos xaropes, acidifica-se com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e leva-se à ebulição ou de preferência aquece-se a banho-maria, na presença de 5 g de fios de lã branca, previamente tratada.

Prolonga-se o aquecimento o tempo necessário para os fios de lã tomarem uma coloração intensa, sendo conveniente, no entanto, não deixar concentrar demasiado o líquido.

Lavam-se os fios de lã em água em ebulição, transferem-se para um copo, onde se desmonta a substância corante, tratando a quente os fios de lã em água ligeiramente amoniacal, até não ser cedida mais cor.

Retiram-se os fios de lã e continua-se a concentração do líquido até eliminação da amónia e obtenção de um volume suficiente para separação qualitativa dos corantes orgânicos sintéticos presentes e identificação individual.

Quando se preveja a presença de corantes orgânicos naturais que inquinem esta solução de corantes orgânicos sintéticos, ou quando se trate de produtos muito açucarados, convém proceder a uma nova montagem em lã e subsequente desmontagem.

20. **Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nos produtos de confeitaria, doçaria e pastelaria**

Num frasco de Erlenmeyer introduz-se uma quantidade do produto em análise, variável com a sua intensidade de coloração, e dissolve-se o corante, a quente, em água destilada ligeiramente amoniacal.

Filtra-se, elimina-se a amónia, acidifica-se o líquido com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e leva-se à ebulição ou, de preferência, aquece-se em banho-maria, na presença de 5 g de lã branca previamente tratada.

Prolonga-se o aquecimento o tempo suficiente para os fios de lã tomarem uma coloração intensa, sendo conveniente não deixar concentrar demasiado o líquido, e procede-se como no parágrafo 19.

Nos produtos nos quais a matéria corante se encontra à superfície a extracção desta decorre de maneira idêntica, sem todavia ser necessário desfazê-los.

Quando exista gordura impedindo a perfeita absorção do corante pela lã, procede-se da seguinte forma:

Introduz-se a substância triturada, juntamente com areia siliciosa, num frasco de Erlenmeyer e leva-se à ebulição sob refrigerante de refluxo com cerca de 1 l de álcool a 70°, até dissolução da matéria corante.

Arrefece-se em frigorífico, onde, passadas doze horas, se filtra para outro frasco. Evapora-se o filtrado até completa eliminação do álcool, dilui-se com água destilada até cerca de 500 ml, arrefece-se novamente em frigorífico e dentro dele filtra-se para outro frasco passadas doze horas.

Acidifica-se o filtrado com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e leva-se à ebulição ou, de preferência, aquece-se em banho-maria na presença de 5 g de lã branca previamente tratada.

Prolonga-se o aquecimento o tempo suficiente para os fios de lã tomarem uma coloração intensa, sendo conveniente não deixar concentrar demasiado o líquido, e procede-se como no parágrafo 19.

21. **Extracção dos corantes orgânicos sintéticos permitidos nos licores**

Num frasco de Erlenmeyer introduz-se um volume do licor em análise, variável com a intensidade da sua coloração, que se dilui em água. Procede-se à eliminação total do álcool por ebulição, adicionando água várias vezes, para que o líquido não fique demasiado concentrado. Acidifica-se este com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e leva-se à ebulição ou, de preferência, aquece-se a banho-maria na presença de 5 g de fios de lã branca previamente tratada.

Prolonga-se o aquecimento o tempo suficiente para os fios de lã tomarem uma coloração muito intensa, sendo no entanto conveniente não deixar concentrar demasiado o líquido, e procede-se como no parágrafo 19.

Análise dos corantes orgânicos sintéticos permitidos como «corantes para géneros alimentícios»

Preparação das amostras

22. Homogeneiza-se a amostra misturando a substância perfeitamente.

Análise

23. **Corante puro**

24. **Reagentes**

Água destilada recentemente fervida.

Ácido clorídrico concentrado ($D=1,19$), próprio para análise.

Ácido sulfúrico, próprio para análise a 40 % (em peso).

Anidrido carbónico.

Citrato de sódio, próprio para análise.

Sulfato duplo de ferro e amónio. Sal de Mohr, $SO_4FeSO_4(NH_4)_2$, $6H_2O$, próprio para análise.

Sulfocianato de amónio, próprio para análise.

Tartarato ácido de sódio, próprio para análise.

Solução N/10 de dicromato de potássio:

Num balão aferido de 1 l dissolvem-se em água destilada 4,9035 g de dicromato de potássio próprio para

análise, pulverizado e seco a 100 °C, e perfaz-se o volume.

Solução aproximadamente N/10 de tricloreto de titânio:

Adicionam-se 150 ml de ácido clorídrico concentrado a 200 ml duma solução de tricloreto de titânio do comércio a 15 g por 100 ml e dilui-se até 2 l. Coloca-se num recipiente contendo hidrogénio e deixa-se nele durante dois dias para absorção do oxigénio residual. O recipiente encontra-se ligado directamente a uma galheta e recebe o hidrogénio obtido num aparelho de Kipp, consoante o dispositivo indicado na figura n.º 1. Determina-se depois o factor de normalidade da seguinte forma:

Deitam-se num balão de 500 ml 3 g de sulfato duplo de ferro e amónio e faz-se passar nele uma corrente de anidrido carbónico. Adicionam-se 50 ml de água destilada recentemente fervida, 25 ml de ácido sulfúrico a 40 % e logo em seguida, sem interromper a corrente de anidrido carbónico, 40 ml de solução N/10 de dicromato

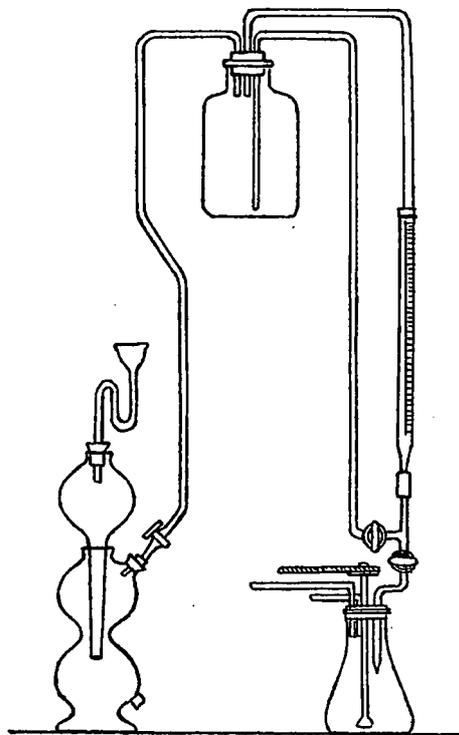


Figura n.º 1

de potássio. Deixa-se então correr, gota a gota, da galheta a solução de tricloreto de titânio, até que esteja gasto um volume próximo do suficiente para a viragem. Introduzem-se rapidamente 5 g de sulfocianato de amónio e, mantendo sempre a corrente de anidrido carbónico, completa-se a titulação. Executa-se de igual modo um ensaio-testemunha, sem a solução N/10 de dicromato de potássio.

Sendo:

- v o volume de solução de tricloreto de titânio gasto no ensaio com 40 ml de solução N/10 de dicromato de potássio e
- v' o volume de solução de tricloreto de titânio gasto no ensaio-testemunha,

o factor de normalidade da solução de tricloreto de titânio é:

$$f = \frac{4}{v - v'}$$

Indicador:

Na maioria dos casos a viragem, na titulação dos corantes, pela solução aproximadamente N/10 de tricloreto de titânio é suficientemente rápida e indicada por nítida descoloração. A mudança de cor pode, por vezes, em casos menos frequentes, ser um pouco mais gradual, provocando erros não superiores a 0,3 ml no volume gasto da solução. Esse excesso poderá ser retrotitulado por uma solução titulada de azul de metileno, ou então utilizando um volume conhecido de uma solução a 1 g por 100 ml, também já titulada, de verde n.º 2⁽¹⁾, que é reduzida só depois de todo o corante da solução-problema ter reagido com tricloreto de titânio.

Método

25. a) Método aplicável ao vermelho n.º 1 e ao vermelho n.º 2:

Mede-se para um frasco de Erlenmeyer de 500 ml, de boca larga, um volume de solução do corante em análise, a 1 g por 100 ml, que corresponda a cerca de 20 ml da solução aproximadamente N/10 de tricloreto de titânio⁽²⁾. Adicionam-se 15 g de citrato de sódio e água destilada até perfazer um volume entre 150 ml e 200 ml. Aquece-se à ebulição, liga-se o frasco ao aparelho de titulação (figura n.º 1), faz-se passar uma corrente de anidrido carbónico e, sem interromper esta, titula-se com solução aproximadamente N/10 de cloreto de titânio.

Sendo:

- f o factor de normalidade da solução aproximadamente N/10 de cloreto de titânio,
- v o volume, expresso em mililitros, da solução aproximadamente N/10 de cloreto de titânio gasto no ensaio,
- p o peso do corante, expresso em gramas, correspondente ao volume da solução desse corante aplicado na análise,

o corante puro, expresso em percentagem, será:

$$\text{corante puro} = \frac{100 fv \times 0,1236}{p} \text{ para o vermelho n.º 1}$$

e

$$\text{corante puro} = \frac{100 fv \times 0,1511}{p} \text{ para o vermelho n.º 2.}$$

26. b) Método aplicável ao azul n.º 2, verde n.º 1 e amarelos n.ºs 1, 2 e 5:

Procede-se como anteriormente para os vermelhos n.ºs 1 e 2⁽³⁾, substituindo os 15 g de citrato de sódio por 15 g de tartarato ácido de sódio.

O corante puro, expresso em percentagem, será:

$$\text{Corante puro} = \frac{100 fv \times 0,2332}{p} \text{ para o azul n.º 2;}$$

$$\text{Corante puro} = \frac{100 fv \times 0,3454}{p} \text{ para o verde n.º 1;}$$

$$\text{Corante puro} = \frac{100 fv \times 0,02985}{p} \text{ para o amarelo n.º 1;}$$

⁽¹⁾ Verde n.º 2 ou verde-luz-amarelado S. E. n.º 670 do *Color Index*, edição de 1924, e n.º 435 da *Farbstoffentabellen*, de Schultz, edição de 1914.

⁽²⁾ Mililitros de solução N/10 correspondentes a 1 g de cor pura: Vermelho n.º 1—80,9; vermelho n.º 2—66,2.

⁽³⁾ Mililitros de solução N/10 correspondentes a 1 g de cor pura: Azul n.º 2—42,9; verde n.º 1—29; amarelo n.º 1—335; amarelo n.º 2—307,4; amarelo n.º 5—74,9.

Corante puro = $\frac{100 fv \times 0,03253}{p}$ para o amarelo n.º 2;

Corante puro = $\frac{100 fv \times 0,1336}{p}$ para o amarelo n.º 5.

Perda de peso (água)

27. Num frasco de taras com 4 a 5 cm de diâmetro, seco e tarado, pesam-se cerca de 2 g do corante em análise. Secam-se durante seis horas numa estufa mantida à temperatura de 135 °C, deixam-se arrefecer num exsiccador e pesam-se.

Sendo:

p o peso do frasco de taras seco,
 P o peso do frasco de taras mais corante,
 P' o peso do frasco de taras mais corante, após secagem,

a perda de peso em 100 g de corante é:

$$\text{Perda de peso } \% = \frac{100 (P - P')}{P - p}$$

Substâncias insolúveis na água

28. Dissolvem-se 2 g do corante em análise em 200 ml de água quente. Deixa-se arrefecer à temperatura do ambiente, filtra-se com auxílio de vácuo por cadinho com fundo filtrante de estreita porosidade (5 a 15 μ de diâmetro dos poros) e lava-se com água fria até as águas de lavagem saírem incolores. Seca-se a 135 °C, durante três horas, deixa-se arrefecer em exsiccador e pesa-se.

Sendo:

p o peso do cadinho seco,
 P o peso do cadinho mais corante, após secagem,

as substâncias insolúveis na água em 100 g do corante seco são:

$$\text{Substâncias insolúveis } \% = 50 (P - p).$$

29. Cloretos

30. Reagentes

Ácido nítrico aproximadamente 6N.
 Água destilada.
 Carvão activado livre de cloretos e sulfatos.
 Nitrobenzol.

Solução N/10 de nitrato de prata. — Num balão aferido de 1 l dissolvem-se em água destilada 16,988 g de nitrato de prata próprio para análise e seco, preenchendo-se depois o volume.

Solução N/10 de sulfocianato de amónio. — Aferida pela de nitrato de prata.

Solução saturada de alumínio férrico. — Prepara-se uma solução saturada de sulfato duplo de ferro e amónio — $(SO_4)_2Fe(NH_4)$ e adiciona-se ácido nítrico na quantidade necessária para a cor se manter vermelha.

Método

31. Dissolvem-se 2 g de corante em análise em cerca de 100 ml de água destilada, adicionam-se 10 g de carvão activado e levam-se à ebulição moderada. Mantém-se a ebulição durante três minutos; deixa-se arrefecer, adiciona-se 1 ml de ácido nítrico aproximadamente 6N e procede-se a uma agitação vigorosa. Se o líquido fica descorado, filtra-se para um balão aferido de 200 ml, lavando com água destilada, e preenche-se o volume.

No caso contrário, agita-se tantas vezes o líquido com 2 g de carvão activado, de cada vez, quantas as necessárias para ficar incolor e só depois se procede à filtração. As verificações de coloração no líquido efectuam-se mergulhando nele uma pequena tira de papel-filtro, observando-se se esta fica ou não colorida.

Medem-se 50 ml do líquido filtrado⁽¹⁾ para um copo de precipitação, adicionam-se 2 ml de ácido nítrico aproximadamente 6N, 10 ml de nitrato de prata N/10, ou maior volume se for elevada a percentagem de cloretos, e 5 ml de nitrobenzol. Agita-se até aglomeração do cloreto de prata formado, adiciona-se 1 ml de solução saturada de alumínio férrico e titula-se o excesso de nitrato de prata com solução N/10 de sulfocianato de amónio. A titulação só se deve considerar terminada quando a coloração rosada persiste no líquido após um minuto de agitação.

Sendo:

v o volume, expresso em mililitros, de solução N/10 de nitrato de prata adicionado,
 v' o volume, expresso em mililitros, de solução N/10 de sulfocianato de amónio gasto na titulação,

a percentagem de cloretos, expressos em cloreto de sódio, é:

$$\text{Cloretos (expressos em } ClNa) \% = 1,1692 (v - v')$$

32. Sulfatos

33. Reagentes

Água destilada.
 Ácido clorídrico (1 + 9).
 Solução de cloreto de bário a 2 g por 100 ml.

34. Método

A 100 ml do líquido filtrado que se reservou na determinação dos cloretos adicionam-se num copo de precipitação 50 ml de água destilada e 0,5 ml de ácido clorídrico (1 + 9). Aquece-se até à ebulição e adiciona-se, gota a gota, até ligeiro excesso, solução aquosa quente de cloreto de bário a 2 g por 100 ml.

Deixa-se em repouso durante uma noite, filtra-se por filtro de papel de estreita porosidade e com peso de cinza conhecido, lava-se com água quente, seca-se, calcina-se em cadinho seco e tarado, arrefece-se em exsiccador e pesa-se.

Sendo:

p o peso do cadinho,
 p' o peso do cadinho mais sulfato de bário,

a percentagem de sulfatos, expressa em sulfato de sódio anidro, é:

$$\text{Sulfatos (expressos em } SO_4Na_2) \% = 100(p' - p) \times 0,6085$$

35. Corantes menos sulfonados

36. Reagentes

Água destilada.
 Alcool amílico.
 Ácido clorídrico concentrado ($D = 1,19$).
 Ácido clorídrico N/4.
 Ácido clorídrico N/16.
 Éter do petróleo (p. e. 90° a 120 °C).

(1) O restante líquido filtrado reserva-se, no balão aferido de 200 ml que o contém, para a determinação dos sulfatos.

Método

37. Método aplicável ao vermelho n.º 1:

Num funil de separação adicionam-se 1 ml de ácido clorídrico concentrado e 0,2 g do corante dissolvido em 50 ml de água.

Agita-se com 50 ml duma mistura de volumes iguais de éter do petróleo e de álcool amílico, aguarda-se a separação das duas camadas líquidas e transfere-se a camada aquosa para outro funil de separação, onde se agita mais uma vez com 50 ml da mistura de éter do petróleo e álcool amílico.

Reúnem-se as camadas de éter do petróleo e álcool amílico no primeiro funil de separação, lavando os outros dois funis com um pequeno volume da referida mistura. Lavam-se as camadas de éter do petróleo e álcool amílico tantas vezes com 150 ml de ácido clorídrico *N/4* quantas as necessárias para que o líquido de lavagem saia incolor.

Diluem-se as camadas com 300 ml de éter do petróleo e removem-se depois as cores sulfonadas inferiores, lavando várias vezes com 30 ml de água de cada vez.

Determina-se o corante existente no extracto aquoso, por titulação com a solução de tricloreto de titânio, como se indica para as determinações do corante puro, utilizando 10 g de citrato de sódio e perfazendo um volume de 100 ml. Deve executar-se um ensaio comparativo com todos os reagentes e 1 mg do corante em análise.

O resultado refere-se à percentagem de trimetil-benzeno-azo- β -naftol sulfonato de sódio.

1 ml da solução *N/10* de Cl_3Ti corresponde a 0,009 807 g de trimetil-benzeno-azo- β -naftol sulfonato de sódio.

Se a quantidade do corante for muito diminuta, poder-se-á empregar um processo colorimétrico por comparação com soluções de 0,001 g de vermelho n.º 1, referindo o resultado à percentagem de trimetil-benzeno-azo- β -naftol sulfonato de sódio.

38. Método aplicável ao azul n.º 2:

Procede-se como em 37, utilizando 0,25 ml de ácido clorídrico concentrado em vez de 1 ml e substituindo os 10 g de citrato de sódio por igual peso de tartarato ácido de sódio, bem como a mistura de éter do petróleo e álcool amílico apenas por álcool amílico.

A lavagem é efectuada com solução *N/16* de ácido clorídrico e o ensaio comparativo com 1 mg de azul n.º 2.

O resultado refere-se à percentagem de índigo-monossulfonato de sódio.

1 ml da solução *N/10* de Cl_3Ti corresponde a 0,018 21 g de índigo-monossulfonato de sódio.

39. Amarelo-marte nos amarelos n.ºs 1 e 2

40. Reagentes

Água destilada.

Ácido clorídrico concentrado ($D=1,19$).

Ácido clorídrico *N/4*.

Ácido tartárico.

Éter do petróleo (p. e. 90° a 120 °C).

Solução de hidróxido de sódio a 5 g por 100 ml.

Tartarato de sódio.

41. Método

Dissolvem-se 5 g do corante em 150 ml de água. Adicionam-se 5 ml de ácido clorídrico e agitam-se vigorosamente, num funil de separação, durante um minuto, com 50 ml de éter do petróleo. Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, esgota-se a camada aquosa para outro funil de separação e deixa-se ficar a camada etérea.

Agita-se a camada aquosa no segundo funil de separação com 25 a 30 ml de éter do petróleo. Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, esgota-se a camada aquosa e reúne-se a camada etérea à que se encontra no primeiro funil de separação utilizado. Lava-se o segundo funil de separação e agitam-se as camadas etéreas várias vezes com ácido clorídrico *N/4*, utilizando 25 ml de cada vez, até as camadas aquosas saírem incolores.

Remove-se o amarelo-marte agitando as camadas etéreas várias vezes com pequenas quantidades de solução do hidróxido de sódio a 5 g por 100 ml.

Reúnem-se as quantidades de solução alcalina aplicada, neutralizam-se com ácido tartárico e titulam-se com solução de tricloreto de titânio, adicionando 5 g de tartarato de sódio.

1 ml da solução *N/10* de Cl_3Ti corresponde a 0,002 134 g de amarelo-marte. Como indicador utiliza-se 0,01 g de verde n.º 2.

Quantidades inferiores a 0,01 % de amarelo-marte nos amarelos n.ºs 1 e 2 podem determinar-se colorimetricamente, em solução neutra ou fracamente alcalina, utilizando para comparação uma solução de amarelo n.º 1 padrão, cujo poder corante é considerado $\frac{8}{10}$ do poder corante do amarelo-marte.

42. Cinza

43. Reagentes

Ácido nítrico concentrado, próprio para análise.

Ácido sulfúrico concentrado, próprio para análise.

Água destilada.

44. Método

Num balão de Kjeldahl introduzem-se 5 g do corante, lavando o recipiente da pesagem com o menor volume de água possível. Adicionam-se 15 ml de ácido sulfúrico concentrado e procede-se à digestão a quente, com subseqüentes junções de pequenas quantidades (1 a 2 ml) de ácido nítrico concentrado, até destruição da matéria orgânica. Logo que não haja expulsão de vapores nitrosos, pode aumentar-se a intensidade da chama.

Transfere-se a mistura para uma cápsula de platina tarada, lavando com a menor quantidade de água possível. Aquece-se até extinção dos fumos e calcina-se até obtenção de cinza branca ou ligeiramente avermelhada. Se ainda se verificar existência de carvão, deixa-se arrefecer e adicionam-se algumas gotas de ácido sulfúrico, calcinando de novo.

Funde-se a cinza a maçarico até obtenção de um líquido claro isento de bolhas de ar, arrefece-se em exsiccador e pesa-se.

Sendo *p* o peso da cinza, expresso em gramas, a sua percentagem será 20 *p*.

45. Óxidos metálicos

46. Reagentes

Ácido clorídrico concentrado ($D=1,19$).

Ácido clorídrico (1 + 19).

Ácido sulfúrico concentrado ($D=1,40$).

Água destilada.

Amónia a 1 + 1.

Amónia a 1 + 9.

Amónia a 1 + 49.

Cloreto de amónio.

Oxalato de amónio.

Solução *N/10* de permanganato de potássio.

Solução *N* de fosfato ácido de sódio e amónio (PO_4HNaNH_4).

47. Método

Adicionam-se 2 a 3 ml de ácido clorídrico à cinza obtida pelo método descrito no parágrafo 42 e evaporam-se à secura, em banho-maria. O resíduo dissolve-se a quente em 20 ml de ácido clorídrico (1 + 19) e transfere-se, lavando com água destilada, para um balão aferido de 100 ml, que se preenche após arrefecimento. Finalmente, filtra-se o líquido (a).

A 40 ml do líquido filtrado (a) adicionam-se 5 g de cloreto de amônio. Neutraliza-se com amônia (1 + 1) e expulsa-se algum excesso desta por ebulição. Se o precipitado formado for insignificante, haverá apenas vestígios de ferro e alumínio; mas, no caso contrário, filtra-se por filtro de papel com teor de cinza conhecido, lava-se com água muito fracamente amoniacal, reserva-se o filtrado e as águas de lavagem (b), calcina-se em cadinho tarado após secagem, deixa-se arrefecer em exsiccador e pesa-se.

Se p o peso do resíduo, será $50 p$ a percentagem dos óxidos de ferro e alumínio misturados.

O zinco pode ser investigado fazendo passar uma corrente de ácido sulfídrico lavado através do filtrado alcalino e águas de lavagem que se reservaram (b). Um precipitado branco indica a presença de zinco.

A outros 40 ml do líquido primitivo filtrado (a) adicionam-se 250 ml de água. Leva-se tudo à ebulição e precipita-se o ferro e o alumínio com 3,5 g de cloreto de amônio e um volume de amônia suficiente para alcalinizar o meio. Filtra-se, lava-se com água muito fracamente amoniacal e aquece-se o filtrado reunido às águas de lavagem até ebulição. Adiciona-se 1 g de oxalato de amônio e deixa-se arrefecer. Após uma hora de repouso, filtra-se e lava-se com água. Reservam-se o filtrado e as águas de lavagem (c).

O filtro contendo o precipitado transfere-se para um copo, adicionam-se 100 ml de água destilada e 2 ml de ácido sulfúrico, aquece-se brandamente até dissolução do oxalato de cálcio e titula-se à temperatura de 90 °C com solução $N/10$ de permanganato de potássio. Calcula-se o cálcio no estado de óxido de cálcio.

Se v o volume expresso em mililitros de solução $N/10$ de permanganato de potássio gasto, a percentagem de cálcio, expresso em óxido de cálcio, será $50 \times v \times 0,0028040$.

O filtrado e as águas de lavagem, anteriormente reservadas, (c) aquecem-se até ebulição. Agitando constantemente, adiciona-se solução N de fosfato ácido de sódio e amônio, até não se formar mais precipitado. Durante a agitação adiciona-se também um terço do volume de amônia (1 + 9). Deixa-se em repouso durante três horas, filtra-se por filtro de peso de cinza conhecido, lava-se com amônia (1 + 49), calcina-se em cadinho tarado após secagem, arrefece-se em exsiccador e pesa-se o magnésio sob a forma de $P_2O_7Mg_2$. Calcula-se o magnésio no estado metálico (Mg), sabendo-se que corresponde a 2 g do corante.

48. Chumbo

49. Reagentes

Ácido nítrico concentrado ($D = 1,40$).
Ácido sulfúrico concentrado ($D = 1,84$).
Água destilada.
Água sulfídrica.
Alcool etílico a 95°.
Solução de acetato de amônio a 40 g por 100 ml.
Solução de acetato de amônio a 4 g por 100 ml.

50. Método

Num copo de 500 ml coberto com um vidro de relógio tratam-se 5 g do corante com 15 ml de ácido nítrico.

Leva-se à ebulição, aquecendo moderadamente, até desaparecimento dos vapores rutilantes, adicionam-se 15 ml de ácido sulfúrico e continua-se o aquecimento com subseqüentes junções de pequenas quantidades de ácido nítrico (1 a 2 ml) até destruição da matéria orgânica. O líquido deverá ficar incolor ou amarelo-pálido. Reduz-se o volume pelo aquecimento até 3 a 5 ml. Deixa-se arrefecer, adicionam-se 15 a 20 ml de água, aquece-se novamente até obtenção de fumos brancos, arrefece-se, dilui-se com 100 ml de água e 100 ml de álcool a 95° e deixa-se em repouso durante uma noite.

Filtra-se por filtro de papel de estreita porosidade e com 9 cm de diâmetro, a fim de reter o precipitado de sulfato de chumbo, que muitas vezes não é perceptível à vista desarmada. Lava-se com cerca de 100 ml de álcool a 95°, lança-se o filtro num copo, adicionam-se 20 ml duma solução de acetato de amônio a 40 g por 100 ml, leva-se à ebulição, destruindo o filtro com uma vareta, e filtra-se novamente por um filtro igual ao primeiramente utilizado. Recebe-se o filtrado num balão aferido de 50 ml e lava-se com uma solução de acetato de amônio a 4 g por 100 ml até perfazer o volume.

Quando o chumbo pareça exceder 10 partes por milhão, devem empregar-se 40 ml de solução de acetato de amônio a 40 g por 100 ml, em vez de 20, para dissolver o sulfato de chumbo; lava-se com solução de acetato de amônio a 4 g por 100 ml e filtra-se para um balão aferido de 100 ml.

Preparam-se padrões contendo teores conhecidos de chumbo adicionando quantidades da solução de acetato de amônio iguais às utilizadas na solução-problema e recipientes aferidos onde se perfazem idênticos volumes.

Mede-se um determinado volume da solução-problema introduzindo-o num tubo colorimétrico e também iguais volumes das soluções-padrões para outros tubos colorimétricos.

Adicionam-se duas a três gotas de ácido acético glacial e 10 ml de água sulfídrica preparada recentemente. Agitam-se os tubos colorimétricos e calcula-se a percentagem de chumbo na solução-problema por comparação com as existentes nas soluções-padrões.

É conveniente efectuar-se um ensaio-testemunha com todos os reagentes utilizados.

51. Arsénio

52. Reagentes

Água destilada.
Ácido sulfúrico concentrado ($D = 1,84$).
Ácido nítrico concentrado ($D = 1,40$).
Ácido perclórico a 60 %.
Ácido clorídrico concentrado ($D = 1,19$).

Solução de cloreto estanoso:

Dissolvem-se em ácido clorídrico 40 g de cloreto estanoso Cl_2Sn2H_2O isento de arsénio e perfazem-se 100 ml com o referido ácido.

Zinco:

Utiliza-se zinco granulado isento de arsénio, ou então zinco em varetas, também isento de arsénio, reduzido a fragmentos de 1 cm de comprimento. Trata-se o zinco com ácido clorídrico (1 + 3), ao qual se adicionam 2 ml de cloreto estanoso, e deixa-se reagir durante quinze minutos. Separam-se os fragmentos que ficaram intactos e os demasiadamente atacados, lavando-se muito bem os restantes em água fria e depois em água quente. Escolhem-se para uso os que se apresentem uniformemente abertos e não se apresentem picados.

Os fragmentos já usados podem utilizar-se novamente após lavagem em água corrente.

Solução de iodeto de potássio:

Dissolvem-se em água 15 g de iodeto de potássio, perfazendo-se depois o volume de 100 ml.

Areia:

Trata-se areia fina de praia sucessivamente com uma solução de hidróxido de sódio a 10 g por 100 ml, ácido nítrico concentrado quente e água destilada, também quente. Finalmente, calcina-se.

Papel de brometo de mercúrio:

Utiliza-se papel possuindo densidade e textura uniformes, cortado em tiras com 2,5 mm de largura e cerca de 12 cm de comprimento. O rigor da largura e da textura é de grande importância neste método de comparação, pois que de outra forma a impregnação do papel seria irregular, conduzindo a resultados inexactos.

Para sensibilizar o papel mergulham-se as tiras, pelo espaço de uma hora, ou mais, numa solução alcoólica filtrada de brometo de mercúrio a 5 g por 100 ml. As tonalidades mal definidas, devidas à rapidez de libertação do arsénio, podem corrigir-se, tornando-se mais intensas pelo aumento de concentração da solução de brometo de mercúrio e vice-versa.

Após a sensibilização secam-se as tiras ao ar e por compressão entre dois papéis. Não devem utilizar-se tiras de papel sensibilizadas há mais de dois dias, nem imperfeitamente limpas e não livres de contactos suspeitos.

Solução-padrão de arsénico:

Num balão aferido de 1 l dissolve-se 1 g de anidrido arsenioso (O_3As_2) em 25 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 20 g por 100 ml. Satura-se a solução com anidrido carbónico e perfaz-se o volume com água recentemente fervida. Esta solução contém 0,001 g de anidrido arsenioso por mililitro.

Transferem-se 40 ml da solução para um balão aferido de 1 l e perfaz-se o volume com água. Desta solução transferem-se 50 ml para outro balão aferido de 1 l e perfaz-se o volume com água. Esta solução contém 0,000 002 g de anidrido arsenioso por cada mililitro.

Quando necessário, obtêm-se soluções mais diluídas, de forma a obter concentração de 0,000 001 g de anidrido arsenioso por cada mililitro.

As soluções-padrões de arsénico devem ser recentemente preparadas.

53.

Aparelhos

Geradores e tubos de absorção.— Utilizam-se frascos de boca larga, todos de igual capacidade e altura idêntica, que designaremos por geradores. Adapta-se a cada um uma rolha atravessada por um tubo de vidro com 1 cm de diâmetro interno e 6 a 7 cm de comprimento, podendo a extremidade superior ser afilada para facilidade de ligação. Na sua base coloca-se um tampão de lã de vidro e 3,5 a 4 g de areia. A areia deverá ser humedecida com solução de acetato de chumbo a 10 g por 100 ml e depois seca ao ar ou por leve sucção. O tubo liga-se superiormente, por intermédio de borracha, a um outro tubo de vidro com 2,6 a 2,7 mm de diâmetro interno e 12 cm de comprimento. Deve introduzir-se neste tubo uma tira de papel de brometo de mercúrio, de forma a não ficar enrolada.

Banho-maria.— Utiliza-se qualquer sistema em que se possa manter o meio a temperaturas de 25 °C.

54.

Método (Método de Gutzeit)

Num balão de Kjeldahl de 500 ml, ou mais, introduzem-se 10 g do corante, lavando o recipiente de pesagem com o menor volume de água possível, e atacam-se a quente com 20 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Adicionam-se, com cuidado, 10 ml de ácido nítrico e, depois da expulsão da maior parte dos vapores rutilantes, mais 3 a 5 ml do mesmo ácido. Continuando o aquecimento, lançam-se, pouco a pouco e com precaução, 10 ml de ácido perclórico a 60 %.

Se, passados vinte minutos, o líquido não se apresenta incolor, adiciona-se um pequeno volume de ácido nítrico e, caso necessário, mais 3 a 4 ml de ácido perclórico. Este tratamento será repetido tantas vezes quantas as necessárias para obtenção de um líquido incolor.

Mantém-se o líquido em ebulição durante mais dez a quinze minutos, deixa-se arrefecer, transfere-se para um balão aferido de 50 ml, aguarda-se que desça de novo a temperatura e perfaz-se o volume com água.

Mede-se uma parte alíquota, não superior a 25 ml, para um gerador e neutraliza-se com solução de hidróxido de sódio a 25 g por 100 ml. Adicionam-se 5 ml de ácido clorídrico concentrado, 5 ml da solução de iodeto de potássio e algumas gotas de solução de cloreto estano.

Preparam-se, noutros geradores, padrões-testemunhas com as soluções de arsénico, correspondendo, por exemplo, a 0,000 01, 0,000 02, 0,000 03 g, ou teores inferiores, e, verificada a neutralização, adicionam-se-lhes volumes de ácido clorídrico concentrado, solução de iodeto de potássio e solução de cloreto estano, iguais às utilizadas no ensaio-problema.

Misturam-se os líquidos contidos nos geradores e deixam-se em repouso durante trinta minutos, a uma temperatura não inferior a 25 °C.

Igualam-se os níveis dos líquidos por diluição com água e lançam-se em cada gerador pesos iguais de zinco (10 a 15 g). Rolham-se imediatamente, utilizando as rolhas atravessadas pelos tubos contendo o tampão de lã de vidro e a areia, os quais se encontram ligados aos mais estreitos com as tiras de papel sensibilizado.

A reacção deve ter lugar num ambiente a uma temperatura entre 20° e 25 °C, para o que, sendo necessário, se mergulham os geradores num banho de água, de modo a que o nível desta fique cerca de 1,5 cm abaixo da extremidade superior do tubo de vidro contendo o papel sensibilizado.

Decorridos trinta minutos, removem-se as tiras de papel e calcula-se, em milímetros, a média dos comprimentos das manchas escuras existentes nas duas faces.

O comprimento médio correspondente ao ensaio-problema é então comparado com os dois ensaios-testemunhas, podendo até indicar-se o teor aproximado de arsénio pelo estabelecimento de um gráfico.

Exprime-se o arsénio em O_3As_2 com um algarismo decimal e em «partes por milhão».

Devem executar-se numerosos ensaios-testemunhas e também um apenas com todos os reagentes aplicados no ensaio-problema. O conjunto dos reagentes aplicados não deverá acusar mais de 0,000 001 g de As_2O_3 .

Ministério da Economia, 17 de Outubro de 1952.— Pelo Ministro da Economia, *Domingos Rosado Victoria Pires*, Subsecretário de Estado da Agricultura.