

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA -- LABORATÓRIO DE BIOQUÍMICA

Diretor: Prof. Dr. Renato Fonseca Ribeiro

FACULDADE DE MEDICINA VETERINÁRIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E BIOLÓGICA

Diretor: Prof. Dr. Fonseca Ribeiro

DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO, FÓSFORO, FERRO E
CINZAS EM ALGUMAS HORTALIÇAS DA FAMÍLIA
DAS *CRUCIFERAE*

COUVE VERDE (*Brassica oleracea*, L. var. *acephala*, D.C.) e COUVE
TRONCHUDA (*Brassica oleracea*, L. var. *bullata*, D.C.); REPOLHO
(*Brassica oleracea*, L. var. *capitata*, L.); AGRIÃO D'ÁGUA (*Roripa
nasturtium*, Rusby)

CALCIUM, PHOSPHORUS, IRON AND ASHES DETERMINATION IN SOME
VEGETABLES IN THE *FAM. CRUCIFERAE*

ROBERTO ROPERTO

VIRGÍLIO BONOLDI

ISALTINA PRESTES MONZONI

As hortaliças representam, na alimentação do homem, um complemento alimentar dos mais estimáveis, visto que, além de outras características importantes, fornecem ao organismo substâncias minerais necessárias à manutenção do equilíbrio funcional. A determinação do conteúdo mineral das diversas hortaliças utilizadas na alimentação já despertou a atenção de vários pesquisadores, sobretudo alienígenas, e não cabem aqui as considerações atinentes à composição dos alimentos cujo desenvolvimento esteve sujeito às condições ecológicas diversas das nossas. Em vista disso, propusêmo-nos determinar os elementos minerais que julgamos de mais ressaltante importância, em legumes de maior consumo em nosso meio. Assim sendo, nossa atenção concentrou-se na determinação do fósforo, cálcio e ferro, além do conjunto mineral total representado pelas cinzas. O presente trabalho é, pois, apresentação de dados obtidos a propósito desses elementos em algumas hortaliças da família das *Cruciferae*, e a êle se

seguirão, em próximas publicações, outros referentes às famílias das *Compositae*, *Chenopodiaceae*, *Umbelliferae*, *Cucurbitaceae*, etc..

MATERIAL E MÉTODOS

Das hortaliças cujos dados mais adiante estão tabelados, cuidamos que as amostras apresentassem a parte pròpriamente comestível, além de, também, assegurarmo-nos de que houvessem sido produzidas nas chácaras dos arredores da Capital ou dos centros produtores que a abastecem habitualmente. Estes cuidados permitem apresentar aos nutrólogos valores para a formulação de rações alimentares.

Os métodos aplicados na determinação foram os clássicos e a seguir os transcreveremos para esclarecimento dos interessados.

Determinação das cinzas — Lavar o vegetal em água corrente, a fim de afastar todo o detrito de terra ou outra impureza aderente. A seguir, enxugar com papel de filtro ou pano, empregando branda compressão. Do material assim tratado, tomar 100 g, carbonizar e calcinar entre 600-650°C. Após resfriamento, determinar a massa das cinzas. Seja *P* o valor achado:

Determinação do ferro

Soluções necessárias

- 1) — CH_6N — —
- 2) — $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 25 g em 10 ml de CHCl_3 . Diluir a 100 ml.
- 3) — $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 70 g em em 50 ml de água, adicionar 150 ml de HNO_3 , 150 ml de SOH_2 e diluir a um litro.
- 4) — Cl_2Hg — 80 g/l.
- 5) — MnO_4K 0,1 N — Solução padrão.

Tomar cêrca de 90% da cinza obtida e tratar com 20 ml de ácido clorídrico 6 N. Deixar ferver, filtrar se houver necessidade. No filtrado, a quente, adicionar, à gôtas, a solução de clorêto de estanho II, em quantidade apenas suficiente para reduzir o ferro ao estado ferroso; resfriar, diluir, adicionar 5 ml da solução saturada de clorêto de mercúrio II. Diluir a 400 ml, adicionar 20 ml da solução de sulfato de manganês II e titular com solução 0,1 N de MnO_4K .

Cálculo — Sendo *P* o valôr em gramas da massa total do resíduo da calcinação (cinzas); designando-se por P_1 o correspondente ao material retirado da cinza (cêrca de 90% do total); e por *a* o número de ml da solução de permanganato consumido; a porcentagem de ferro no vegetal fresco é dada pela relação:

$$0,005584 \cdot a \cdot P$$

$$P_1$$

Tratar o material restante da cinza inicial com 10 ml de $\text{NO}_3\text{H } 6 \text{ N}$. Deixar ferver por 3 a 5 minutos e filtrar se houver necessidade. Diluir a solução a 100 ml num balão aferido.

| <i>Determinação do cálcio</i> | <i>Soluções necessárias</i> |
|--|-----------------------------|
| 1) — $\text{OHNH}_4 \text{ 6 N}$ | |
| 2) — Oxalato de amônio | — Solução saturada. |
| 3) — $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ 2 N}$ | |
| 4) — Vermelho de metila | — Solução 10 g/l |
| 5) — $\text{NO}_3\text{H } 6 \text{ N}$ | |
| 6) — $\text{MnO}_4\text{K } 0,1 \text{ N}$ | — Solução padrão. |

Tomar alíquota de 50 ml da solução, adicionar 100 ml de água, 2 a 3 gotas da solução de vermelho de metila e, em seguida, $\text{OHNH}_4 \text{ 6 N}$, cuidadosamente, até mudança de cor. Adicionar $\text{NO}_3\text{H } 6 \text{ N}$ o suficiente para que a solução fique alaranjada. Levar à ebulição e adicionar 5 ml da solução saturada de oxalato de amônio.

Ferver até aglomerar o precipitado. Filtrar e lavar com água quente até eliminar o excesso de oxalato. Desprezar o filtrado. Dissolver o oxalato de cálcio em 100 ml de $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ 2 N}$, aquecer a $60\text{-}70^\circ\text{C}$ e titular com solução de $\text{MnO}_4\text{K } 0,1 \text{ N}$.

Cálculo — Designando-se por P_2 o valor em gramas da massa restante; por a_1 os ml do permanganato gastos; a porcentagem do cálcio no vegetal é dada pela expressão:

$$\frac{0,0020 \cdot a_1 \cdot P}{P_2}$$

| <i>Determinação do fósforo</i> | <i>Soluções necessárias</i> |
|---|---|
| 1) — Vermelho de metila | — 10 g/l |
| 2) — $\text{OHNH}_4 \text{ 6 N}$ | |
| 3) — $\text{NO}_3\text{H } 6 \text{ N}$ | |
| 4) — Solução nitro-molibdato de amônio: | — 85 g de O_3Mo em 240 ml de água. Adicionar 140 ml OHNH_4 e 60 ml de NO_3H . Deixar esfriar. Adicionar 1.400 ml de $\text{NO}_3\text{H } 4 \text{ N}$. |
| 5) — NO_3K | — Solução 10 g/l |
| 6) — Fenolftaleína | — Solução 10 g/l |

Tomar os 50 ml restantes da solução, adicionar 2 a 3 gotas da solução de vermelho de metila e adicionar OHNH_4 até reação ligeiramente alcalina. Adicionar 2 ml de $\text{NO}_3\text{H } 6 \text{ N}$ e, em seguida, 100 ml de água. Ferver por 2 a 3 minutos, deixar esfriar de modo a manter a temperatura entre $60\text{-}70^\circ\text{C}$ e adicio-

nar 20 ml da solução nitro-molibdato de amônio. Agitar vivamente até formar-se o precipitado. Manter a 60°C até depositar-se o precipitado. Filtrar em cadinho de Gooch preparado com polpa de papel de filtro. Lavar duas vezes com NO_3H 0,3 N e, em seguida, com solução de NO_3K até cessar a reação ácida do líquido de lavagem.

Passar cuidadosamente a polpa para o frasco em que se procedeu à precipitação, transferindo quantitativamente o precipitado amarelo. Adicionar 100 ml de água e desfazer a polpa. Adicionar quantidade medida da solução de OHNa 0,1 N até dissolver o precipitado. Adicionar 2 a 3 gotas da solução de fenolftaleína e titular a frio o excesso de álcali com a solução padrão de NO_3H 0,1 N.

Cálculo — Designando-se por a_2 e a_3 , respectivamente, os volumes consumidos de hidróxido de sódio e ácido nítrico 0,1 N, a porcentagem de fósforo no vegetal é dada pela expressão:

$$\frac{(a_2 - a_3) \cdot 0,000135 \cdot P}{P_2}$$

R E S U M O

Os autores determinaram pelos métodos correntes clássicos os teores de cálcio, fósforo e ferro, além das cinzas, em diversas hortaliças da família das *Cruciferae*, ou seja, na couve verde (*Brassica oleracea*, L. var. *acephala*, D.C.); couve tronchuda (*Brassica oleracea*, L. var. *bullata*, D.C.); repólho (*Brassica oleracea*, L. var. *capitata*, L.); agrião d'água (*Roripa nasturtium*, Rusby). Encontraram como média os resultados das determinações realizadas sobre dezesseis amostras de cada uma das citadas hortaliças, e em estado crú, os seguintes valores (mg para 100 g de amostra):

| | Cinzas | Fe | Ca | P |
|-----------------------|--------|-----|-------|------|
| Couve tronchuda | 1565 | 5,1 | 210,4 | 48,3 |
| Couve verde | 1551 | 3,0 | 260,0 | 44,5 |
| Repólho | 921 | 3,4 | 75,0 | 40,2 |
| Agrião d'água | 1109 | 3,8 | 105,9 | 43,5 |

A relação cálcio-fósforo é: para a couve tronchuda — 4,3:1; para a couve verde — 6:1; para o repólho — 2:1; e para o agrião d'água — 2,5:1.

Tais dados referem-se à parte comestível do vegetal e de exemplares provenientes das chácaras dos arredores de São Paulo ou dos outros produtores que o abastecem normalmente.

| | CINZA (mg/100 g) | | | | FERRO (mg/100 g) | | | | CALCIO (mg/100 g) | | | | FÓSFORO (mg/100 g) | | | |
|----------|--------------------|----------------|---------|------------------|--------------------|----------------|---------|------------------|--------------------|----------------|---------|------------------|--------------------|----------------|---------|------------------|
| | Couve trinchuda | Couve verde | Repolho | Agrião d'água | Couve trinchuda | Couve verde | Repolho | Agrião d'água | Couve trinchuda | Couve verde | Repolho | Agrião d'água | Couve trinchuda | Couve verde | Repolho | Agrião d'água |
| 1 | 1519 | 1788 | 1066 | 934 | 3,0 | 1,5 | 1,6 | 3,0 | 198,6 | 336,6 | 35,8 | 79,8 | 50,8 | 40,9 | 17,8 | 42,9 |
| 2 | 1447 | 1548 | 953 | 907 | 3,0 | 0,8 | 2,1 | 2,5 | 211,7 | 388,8 | 22,3 | 64,3 | 35,8 | 54,3 | 16,2 | 48,9 |
| 3 | 1332 | 1300 | 918 | 872 | 3,0 | 4,7 | 2,4 | 3,1 | 215,9 | 360,0 | 83,6 | 54,1 | 38,0 | 21,4 | 59,2 | 39,6 |
| 4 | 1446 | 2224 | 631 | 903 | 16,8 | 5,7 | 1,8 | 2,4 | 255,3 | 568,0 | 40,0 | 103,2 | 44,4 | 38,9 | 50,3 | 45,5 |
| 5 | 1277 | 1489 | 764 | 829 | 4,1 | 2,5 | 2,4 | 2,9 | 231,7 | 405,6 | 40,0 | 85,1 | 44,2 | 94,2 | 54,4 | 45,8 |
| 6 | 1451 | 1450 | 673 | 902 | 7,0 | 1,9 | 1,3 | 4,0 | 243,5 | 302,8 | 57,2 | 121,7 | 34,0 | 46,9 | 40,7 | 72,1 |
| 7 | 1471 | 1409 | 802 | 994 | 6,4 | 1,9 | 1,5 | 4,6 | 248,7 | 254,8 | 61,7 | 93,3 | 50,0 | 46,1 | 29,8 | 63,5 |
| 8 | 1403 | 1422 | 673 | 904 | 5,3 | 2,2 | 1,3 | 4,0 | 245,1 | 610,4 | 51,8 | 97,0 | 69,3 | 108,0 | 40,6 | 51,9 |
| 9 | 1684 | 1702 | 557 | 1038 | 3,0 | 3,6 | 1,2 | 4,1 | 102,9 | 103,0 | 39,3 | 104,0 | 49,5 | 39,8 | 41,2 | 48,6 |
| 10 | 1651 | 1783 | 616 | 1223 | 4,7 | 2,9 | 1,2 | 3,0 | 271,4 | 246,9 | 43,7 | 51,3 | 48,5 | 44,0 | 67,8 | 15,1 |
| 11 | 1618 | 1738 | 593 | 1182 | 4,0 | 1,1 | 1,8 | 2,4 | 94,6 | 95,2 | 43,8 | 118,5 | 61,5 | 64,3 | 35,0 | 29,4 |
| 12 | 2162 | 1190 | 671 | 1372 | 7,2 | 3,0 | 1,5 | 2,9 | 283,9 | 62,3 | 36,4 | 121,2 | 67,5 | 22,7 | 35,9 | 28,3 |
| 13 | 1772 | 1420 | 1849 | 1362 | 4,0 | 5,4 | 3,5 | 5,9 | 215,2 | 66,4 | 178,7 | 185,0 | 45,8 | 25,5 | 58,8 | 46,0 |
| 14 | 1617 | 1507 | 1556 | 1537 | 3,5 | 5,8 | 4,9 | 5,2 | 171,4 | 75,7 | 188,1 | 171,4 | 41,4 | 28,9 | 50,6 | 42,3 |
| 15 | 1690 | 1248 | 1803 | 1331 | 2,9 | 3,6 | 5,5 | 5,8 | 192,7 | 60,8 | 266,7 | 129,9 | 44,3 | 9,9 | 24,1 | 42,6 |
| 16 | 1502 | 1597 | 628 | 1462 | 4,7 | 1,7 | 21,9 | 5,3 | 184,1 | 224,0 | 12,2 | 115,8 | 48,6 | 25,9 | 21,3 | 39,3 |
| M | 1565 | 1551 | 921 | 1109 | 5,1 | 3,0 | 3,4 | 3,8 | 210,4 | 260,0 | 75,0 | 105,9 | 48,3 | 44,5 | 40,2 | 43,5 |
| σ | 202 | 247 | 417 | 231 | 3,3 | 1,5 | 4,9 | 1,1 | 51,8 | 172,6 | 69,2 | 35,9 | 9,8 | 28,1 | 15,2 | 12,7 |
| ν | 12,9 | 15,9 | 45,8 | 20,9 | 64,7 | 50,0 | 144,1 | 28,9 | 24,6 | 66,3 | 92,2 | 33,8 | 20,2 | 63,1 | 37,8 | 29,1 |