

OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN

CÓDEX ENOLÓGICO INTERNACIONAL

VOLUME I

ÍNDICE

PALAVRAS PREVIAS	3
INTRODUÇÃO	5
I — PRODUTOS UTILIZADOS EM ENOLOGIA	7
Amónio (Fosfato de)	9
Bentonites	12
Cálcio (Fitato de)	16
Caolino	20
Carvão animal	23
Carvão enológico activado	28
Cítrico (Ácido)	30
Diatomite enológica lavada	32
Goma arábica	34
Metatartárico (Ácido)	37
Potássio (Sorbato de)	40
Potássio (Sulfito anidro de)	43
Sódio (Cloreto de)	47
Sódio (Monosulfureto de)	49
Sórbico (Ácido)	51
Tanino enológico	55
Tartárico (Ácido)	58

Recebido para publicação em 14/4/69.

II — TÉCNICAS ANALÍTICAS A QUE SE FAZ REFERÊNCIA NESTE	
CÓDEX	61
Arsénio (Ensaio limite e doseamento do)	63
Azoto total (Doseamento do)	68
Bromo (Determinação do índice de)	71
Cinza sulfúrica (Doseamento da)	73
Cloretos (Pesquisa de)	73
Metais pesados (Pesquisa de)	74
Sulfatos (Pesquisa de)	75
III — REAGENTES E SOLUÇÕES TITULADAS EMPREGADAS NOS	
ENSAIOS DOS PRODUTOS UTILIZADOS EM ENOLOGIA	77

PALAVRAS PRÉVIAS

Prosseguindo a sua obra de coordenação das legislações e regulamentações, o O. I. V. apresenta o 1.º volume do «Códex Enológico Internacional»

cuja Introdução claramente define os fins e precisa os limites.

Obra colectiva de peritos eminentes, a quem nunca será demasiado agradecer e em cujo primeiro lugar figura o Prof. P. Jaulmes, da Faculdade de Farmácia de Montpellier, foi concluída pela Subcomissão Convencional dos Métodos de Análise e aprovada em 18 de Julho de 1963 pelas delegações governamentais.

Este Códex inscreve-se num plano de conjunto. Forma um conjunto homogéneo, dum evidente interesse científico e prático, com o «Recueil des Méthodes Internationales d'Analyses» de que constitue um novo capítulo e com o «Recueil des traitements admis par l'O. I. V. pour les produits de la vigne» ⁽¹⁾, cuja realização prossegue activamente.

Graças a ele, acordos económicos entre nações e tratados de comércio, encontram-se grandemente facilitados. Quando os diversos governos os tiverem incluído na sua regulamentação própria estará realizado um novo progresso no sentido da facilidade de trocas internacionais. Novamente o O. I. V. terá bem cumprido a sua missão.

R. PROTIN

Director do O. I. V.

(1) N. T. — Ainda não publicado.

INTRODUÇÃO

O «Códex Enológico Internacional» compreende o estudo dos produtos químicos e naturais utilizados para garantir a melhor elaboração possível e a conservação do vinho.

São inscritos neste Códex todos os produtos licitamente utilizados em pelo menos um dos países aderentes ao O. I. V.

A inscrição neste Códex destina-se unicamente a fixar as características de identificação e o grau de pureza desses produtos ou a eficiência mínima que convém deles exigir, para que tais produtos tenham direito ao qualificativo «conforme com o Códex Enológico».

A autorização de emprego, o modo e os limites de utilização destes produtos não são fixados pelo Códex, dependendo unicamente da legislação dos diferentes países.

Este volume comporta o estudo de 17 produtos enológicos. De futuro, os produtos seguintes serão objecto dum suplemento:

Acido ascórbico	Cola de peixe
Albumina de ovo	Enxofre (mechas e composições para mechagem)
Albumina de sangue	Farinha de mostarda não desengordurada
Alginatos	Ferrocianeto de potássio
Amianto para filtros	Gás carbónico
Azoto	Oxigénio
Barro de Espanha	Sangue seco
Carbonato de cálcio	
Caseina	
Celulose para filtros	

Para cada produto a definição ou a fórmula são concretizadas com a sinonímia; recordam-se o peso molecular, as características gerais e em particular a solubilidade.

São indicados meios simples de identificação para evitar erros.

Nota — As solubilidades são, salvo indicação em contrário, expressas a 20° C e em gramas de solvente para um grama de produto.

A parte essencial de cada monografia compreende as pesquisas a efectuar para revelar e dosear as impurezas e os limites admissíveis para cada produto.

Os limites de impurezas tóxicas, tais como: selénio, arsénio, metais pesados, etc., são fixados para que os produtos enológicos não tragam *nenhum efeito tóxico* para a saúde dos consumidores, tendo em conta a dose máxima de emprego desses produtos.

Os limites de impurezas tais como o ferro, o cobre e o cálcio, foram fixados de maneira a evitar todo o efeito nocivo à qualidade do vinho e ao seu aspecto.

Para outros produtos, tais como os cloretos, o sódio, os sulfatos, etc., os teores máximos foram fixados com bastante largueza, porque esses produtos não são tóxicos e os vinhos contêm-nos naturalmente em muito maior dose, que a eventualmente devida ao produto enológico.

Para todos os produtos não definidos pela sua constituição química ou física, propuseram-se métodos de ensaio da sua eficiência, depois dum estudo atento desses métodos.

A composição dos reagentes empregados é indicada em capítulo especial, enquanto alguns processos de análise empregados correntemente são descritos num último capítulo.

I

PRODUTOS UTILIZADOS EM ENOLOGIA

AMÓNIO (Fosfato bibásico de)

Fosfato diamoniacal
Fosfato de amoníaco ⁽¹⁾

«AMMONII PHOSPHAS»
(NH₄)₂ H PO₄ = 132,1

Composição centesimal

PO ₄ H ₃	74,21
P ₂ O ₅	53,75
NH ₃	25,79

Cristais monoclinicos, incolores. Este sal perde lentamente, ao ar, pequenas quantidades de amoníaco.

Solubilidade

Água	1,45
Álcool	Insolúvel

Caracteres de identificação

- A. Prepare uma solução a 1 %. A solução apresenta um pH próximo de 8, dá uma coloração ligeiramente rosada com algumas gotas de fenolftaleina (R). A 25° C o pH desta solução deve estar compreendido entre 7,8 e 8,4.
- B. Esta solução dá um precipitado amarelo com o nitro-molibdato de amónio.
- C. Esta solução aquecida com algumas gotas de solução de hidróxido de sódio (R) liberta amoníaco.

Ensaio

Prepare uma solução a 10 g por 100 ml.

⁽¹⁾ Termo usado, mas impróprio.

1. *Cloretos:*

A 0,5 ml da solução a 10 %, adicione 19,5 ml de água, 5 ml de ácido nítrico diluído (R) e 0,5 ml de solução de nitrato de prata a 5 % (R).

Depois de 15 minutos de repouso na obscuridade, não se deve observar turvação ou esta deve ser inferior à da testemunha pág. 73. (Teor em ácido clorídrico inferior a 1000 p. p. m.)

2. *Sulfatos:*

A 1 ml da solução a 10 %, adicione 2 ml de ácido clorídrico diluído (R), 17 ml de água e 2 ml de solução de cloreto de bário (R). A mistura não deve dar nem precipitado, nem opalescência ou esta não deve ser mais intensa que a da testemunha preparada como se indica na pág. 75. (Teor em ácido sulfúrico inferior a 1000 p. p. m.).

3. *Ácido oxálico:*

A 5 ml da solução a 10 %, adicione 20 gotas de ácido acético (R) e 5 ml de solução saturada de sulfato de cálcio (R).

A solução deve manter-se límpida.

4. *Ferro:*

A 5 ml da solução a 10 %, adicione 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 1 ml duma solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração deve ser menos intensa que a obtida com 1 ml de solução de ferro a 10 mg por litro (R), 4 ml de água e as mesmas quantidades dos mesmos reagentes. (Teor em ferro inferior a 20 p. p. m.).

5. *Metais pesados:*

A 10 ml da solução a 10 %, adicione 4,5 ml de água, 0,5 ml de solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 1 ml de ácido acético puro (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R); a solução deve manter-se límpida ou ser menos corada que o ensaio tipo, pág. 74. (Teor expresso em chumbo, inferior a 20 p. p. m.).

6. *Arsénio:*

Sobre 5 ml da solução a 10 % pesquise o arsénio pelo método indicado a pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 2 p. p. m.).

7. *Doseamento do amoníaco:*

Introduza 10 ml da solução a 10 % previamente diluída ao décimo (isto é, 0,10 g de fosfato de amónio) no aparelho de arrastamento pelo vapor descrito a pág. 68, 20 ml da lexívia de hidróxido de sódio (R) e distile 100 ml. Doseie o amoníaco destilado pelo ácido clorídrico N/10.

Seja n ml o volume gasto.

100 g de fosfato conterão $1,7 \times n$ g de amoníaco (NH_3); (Teor mínimo 24 %).

8. *Doseamento do ácido fosfórico:*

Coloque 25 ml da solução a 10 % num frasco de Erlenmeyer. Adicione 5 gotas de fenolftaleína (R); a solução deve corar de rosa pálido; caso contrário, adicione soda N/10 em dose precisamente suficiente para obter o começo da viragem deste indicador. Adicione 10 gotas de verde de bromocresol (R) e deite, com bureta, ácido sulfúrico N até obter a viragem ao verde do indicador.

Seja n ml o volume gasto.

Um litro da solução normal corresponde a 71 g de anidrido fosfórico ou 98 g de ácido fosfórico.

O teor de fosfato é, portanto, de:

$3,92 \times n$ em ácido fosfórico por 100 g ou

$2,84 \times n$ em anidrido fosfórico por 100 g.

O teor em anidrido fosfórico deve estar compreendido entre 51,8 e 56,2 % isto é, entre 72 e 77 % em ácido fosfórico.

BENTONITES

«BENTINOTA»

As bentonites são silicatos de alumínio naturais, sobretudo formadas por montmorilonite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), que têm a propriedade particular de aumentar de volume aparente pela fixação de água e de flocular em presença de electrólitos, absorvendo proteínas.

São apresentadas quer sob a forma de pó, quer granuladas, de cor branca, creme, ou camurça pálida.

Para distinguir as bentonites das argilas e do caolino, pode-se empregar o seguinte processo: Misture em almofariz 4 g de bentonite pulverizada e seca a 110°C com 0,2 g de magnésia recentemente calcinada. Misture progressivamente este pó com 100 ml de água destilada a 20°C , segundo o processo indicado em 4. Agitar durante 1 hora e colocar a suspensão em proveta graduada de 125 ml. Após 24 horas de repouso, observe o volume do sedimento em relação ao volume total. As bentonites de boa qualidade dão um volume de sedimento superior a 50 %. O caolino dá um volume de 20 % e as argilas um volume inferior a 10 %.

Ensaio

1. A bentonite não deve apresentar cheiro de bolor ou bafio e não deve comunicar gosto anormal ao vinho.
2. *Determinação do pH:*

Agite 2 g de bentonite com 100 ml de água destilada, durante 5 minutos. Após 1 hora de repouso, determine o pH com eléctrodo de vidro mergulhando os electrodos no líquido sobrenadante. O pH deve ser próximo de 10.

3. Perda de água a 105°C :

Por secagem de 1 g de bentonite em estufa a $100\text{--}105^\circ\text{C}$, a perda de peso deve estar compreendida entre 5 e 15 % do peso inicial.

Todos os limites que se seguem, fixados para a bentonite, são relativos ao peso de bentonite seca.

4. Num frasco de boca larga de 500 ml, podendo ser hermeticamente fechado, coloque (110-p) ml de água destilada. Pese p.g de bentonite contendo 10 g de bentonite anidra. Faça cair, em «chuva», esta quantidade em ensaio sobre a água constantemente agitada (por um agitador magnético), servindo-se dum pequeno coador e dum cone metálico cuja abertura mais estreita tenha um diâmetro ligeiramente inferior ao da boca do frasco. Deixe repousar 15 minutos e adicione 100 ml de solução de ácido cítrico a 20 g por litro (R). Arrolhe e agite enérgicamente durante 5 minutos. Deixe em repouso 24 horas. Decante, centrifugue ou filtre, se necessário, para obter pelo menos 50 ml de líquido claro.

5. Metais pesados:

A 20 ml do líquido límpido obtido segundo 4, junte 2 ml de solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). O líquido deve permanecer límpido ou apresentar uma coloração igual à da testemunha preparada como indicado na pág. 74 e cujo volume foi levado a 24 ml pela adição de água. (Teor em metais pesados solúveis, expressos em chumbo, inferior a 20 p. p. m.).

6. Arsénio:

Utilize 5 ml de líquido límpido obtido em 4 para pesquisar o arsénio pelo método descrito na pág. 63. (Teor em arsénio solúvel inferior a 4 p. p. m.).

7. *Ferro:*

A 5 ml do líquido obtido em 4, adicione 7,5 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 2 ml de tiocianato de potássio a 5% (R). A coloração vermelha deve ser inferior à que se obtém utilizando 8,5 ml de solução de ácido cítrico a 20 p. 1000 (R), 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 10 ml de solução de sal férrico a 0,010 g de ferro por litro (R) e 2 ml de tiocianato de potássio a 5% (R).

(Teor em ferro inferior a 400 p. p. m.).

8. *Cálcio e magnésio:*

Introduza num Erlenmeyer de 150 ml, 10 ml da solução preparada em 4; adicione 50 ml de água, 10 ml de solução tampão amoniacal (R) e 5 gotas de negro de eriocromo (R); deite lentamente solução de etileno-diamino-tetra-acetato de sódio 0,01 N (R) até viragem para azul-violeta.

Sejam n os ml de solução adicionados.

O teor por cento em cálcio e magnésio expresso em miliequivalentes é $4 \times n$. (Teor em cálcio e magnésio inferior a 60 miliequivalentes por 100 g).

9. *Magnésio e alumínio solúveis:*

A 5 ml da solução preparada segundo 4 adicione 5 ml da solução de fosfato de sódio a 10% (R), 1 gota de solução de fenolftaleína (R) e amónia diluída (R) na quantidade suficiente para obter uma coloração rosada.

Nenhum precipitado se deve formar durante 1 hora.

10. *Presença de partículas grosseiras:*

Coloque 1 litro de água num copo cónico com pé; adicione pouco a pouco 50 g de bentonite enquanto agita. Agite enérgicamente durante 1 minuto. Deixe repousar exactamente durante 2 minutos. Sifone o líquido. Renove a operação repondo o volume de 1 litro com água. Agite durante 1 minuto e deixe repousar durante

2 minutos. Faça, desta forma, 5 lavagens. Recolha o depósito numa cápsula. Seque e pese. (O resíduo deve ser inferior a 8%).

11. *Ensaio de desacidificação:*

Pese um peso p de bentonite correspondente a 0,20 g de bentonite anidra. Introduza-o num frasco de 125 ml, contendo 50 ml de solução decinormal de ácido cítrico (R). Agite enérgicamente durante 5 minutos e deixe em repouso durante 30 minutos. Filtre ou centrifugue. Tome 10 ml do filtrado e titule a acidez com soda N/10, em presença duma gota de solução de fenolftaleína (R). Seja n ml o volume empregue para obter a viragem do indicador.

250 (10- n) é o número de miliequivalentes ácidos fixados ou neutralizados por 100 g de bentonite.

O limite máximo é de 300 miliequivalentes por 100 g de bentonite seca.

12. *Ensaio de eficiência da bentonite:*

a) *Preparação da solução de ensaio:*

Misture 5 g de clara de ovo com uma quantidade suficiente de solução de ácido cítrico a 5 g por litro (pH-3) para obter 1 litro. Filtre. Doseie o azoto total em 100 ml desta solução pelo método descrito a pág. 68. Esta solução contém cerca de 90 mg de azoto total, isto é, 0,575 g de proteínas por litro.

b) *Ensaio de absorção das proteínas:*

Trate 500 ml desta solução com 500 mg de bentonite; agite alguns minutos e abandone durante 24 horas. Decante cuidadosamente a solução sobrenadante e doseie o azoto total em 100 ml desta solução límpida. Deve encontrar no máximo 50 mg de azoto total por litro desta solução, isto é, 320 mg de proteínas por litro.

Uma bentonite que deixe menos de 30 mg de azoto total por litro, empregue na mesma dose de 1 g por litro, é capaz de eliminar as proteínas da solução de ensaio diluída ao 1/5.

CÁLCIO (Fitato de)
«CALCII PHYTAS»

Inosito-hexafosfato de cálcio

O fitato de cálcio é o sal do éster hexafosfórico do inositol ou ácido inosito-hexafosfórico ou ácido fítico.

Sob a forma de sal duplo de cálcio e de magnésio o ácido fítico constitui a fitina, forma de reserva do fósforo, tão espalhada nas plantas como o amido.

O fitato de cálcio cristaliza com 3 moléculas de água.

Características :

Pó branco, de sabor acidulo, pouco solúvel na água, difícil e incompletamente solúvel no vinho, solúvel nos ácidos.

A solução aquosa do fitato de cálcio é ácida ao tornesol e dá as reacções do cálcio.

Ensaio

1. *Humidade:*

Seque na estufa a 100° C até peso constante uma quantidade em ensaio de cerca de 1 g de fitato de cálcio. A perda de peso deve ser inferior a 12 %.

2. *Cinza:*

Incinere ao rubro sombrio uma toma de cerca de 0,250 g de fitato de cálcio; o resíduo não deve ser inferior a 60 %, nem superior a 72 %.

3. *Substâncias insolúveis:*

Agite 1 g de fitato de cálcio com 7 ml de solução normal de ácido clorídrico e 93 ml de água destilada. Agite, à parte, 1 g de fitato de cálcio com 50 ml de água destilada e 1,5 ml de ácido fosfórico (R). Filtre

separadamente cada uma das soluções assim obtidas e recolha o depósito, lavando-o e secando-o a 100° C. Cada resíduo deve ser inferior a 2 %.

4. *Amido:*

Junte aos resíduos obtidos no ensaio precedente (3) algumas gotas de água iodada (R); não deve aparecer coloração azul.

5. *Açúcares:*

Agite 3 g de fitato de cálcio com 15 ml de água destilada. Filtre; o filtrado não deve reduzir o reagente cupro-alcalino (R) quer antes, quer depois da inversão.

6. *Albumina:*

Introduza num balão de colo comprido 1 g de fitato de cálcio com 15 ml de ácido sulfúrico puro (R) e 0,30 g de catalizador de mineralização (R). Doseie o azoto total como se indica a pág. 68. O azoto total deve ser inferior a 0,38 %.

7. Faça macerar 5 g de fitato de cálcio com 100 ml de ácido cítrico a 10 g por litro (R), durante 24 horas, agitando de tempos a tempos. Filtre.

8. *Ferro:*

A 10 ml de solução preparada em 7 junte 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 2 ml de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida deve ser inferior à apresentada num tubo testemunha preparado com 5 ml de solução a 0,010 g de ferro por litro (R), 5 ml de água destilada, 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 2 ml de tiocianato de potássio a 5 % (R). (Teor em ferro inferior a 100 p. p. m.).

9. *Metais pesados:*

A 20 ml da solução preparada em 7 adicione 2 ml de fluoreto de sódio a 4 % (R), e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). A solução deve manter-se

incolor ou a coloração castanha deve ser inferior à que apresenta a testemunha preparada como se indica a pág. 74 diluída a 24 ml. (Teor em metais pesados inferior a 20 p. p. m.).

10. *Arsénio:*

Mineralize pelo método nitro-sulfúrico 0,20 g de fitato de cálcio e continue a pesquisa do arsénio como se indica na pág. 63. (Teor inferior a 5 p. p. m.).

11. *Fosfatos minerais:*

Num balão volumétrico de 200 ml introduza 0,50 g de fitato de cálcio, junte 100 ml de água destilada, 5 ml de ácido nítrico puro (R). Agite até dissolução completa e preencha o volume de 200 ml com água destilada. A 10 ml desta solução junte 10 ml de reagente nitro-vanado-molíbico (R). Deixe em contacto 15 minutos: a coloração não deve ser mais intensa que a obtida juntando 2,5 ml duma solução contendo 0,05 g de fósforo por litro (R), 7,5 ml de água destilada e 10 ml de reagente nitro-vanado-molíbico (R). (Teor em fosfatos minerais inferior a 5 ‰).

12. *Glicerofosfatos:*

Aqueça 0,50 g de fitato de cálcio em presença de sulfato monopotássico; não deve haver desprendimento de vapores de acroleína.

13. *Doseamento do fósforo total:*

Pese exactamente uma toma de cerca de 0,50 g do sal previamente seco a 100° C. Introduza-a num balão de colo comprido com 5 ml de ácido sulfúrico puro (R), 2 ml de ácido nítrico puro (R). Leve à ebulição durante cerca de 15 minutos para destruir a matéria orgânica. Deixe arrefecer e passe para um copo em que junta as águas das lavagens sucessivas do balão. Leve à ebulição para dissolver o sulfato de cálcio formado e ao líquido límpido e ainda morno, cujo volume deve ser de cerca de 50 a 60 ml, adicione

20 ml de solução de citrato de amónio (R), depois 30 ml de amónia concentrada (R). O cálcio mantém-se em solução. Ao líquido claro e arrefecido, junte 20 ml da mistura magnésiana (R). Deixe em repouso 12 horas. Filtre; junte às primeiras porções filtradas mistura magnésiana (R) e um pouco de amónia; não deve haver formação de precipitado. Lave o precipitado por decantação, seguida de filtração, com uma diluição de 1 parte de amónia concentrada com 3 partes de água. Continue a lavagem até que o líquido filtrado acidificado pelo ácido nítrico (R) não turve pela solução de nitrato de prata (R). Passe o precipitado para o filtro, seque e calcine com cuidado.

Seja p o peso do pirofosfato de magnésio formado.

O teor, por cento, em fósforo, é igual a

$$\frac{p \times 27,83}{0,50}$$

O fitato de cálcio enológico deve conter, no mínimo, 16 ‰ de fósforo total, em relação ao produto seco a 100° C.

CAOLINO ENOLÓGICO

«Kaolinum»

O caolino é um silicato de alumínio hidratado, natural.

Características :

Pó fino branco ou branco amarelado, untuoso ao tacto; diluído em água quente liberta um cheiro argiloso; é insolúvel na água e nos ácidos diluídos.

O produto da fusão alcalina do caolino retomado pela água dá as reacções dos aluminatos alcalinos e dos silicatos alcalinos.

Ensaio :

1. Misture 1 g de caolino com 1 ml de água; a pasta obtida não deve escorrer.
2. *Perda de água a 700° C:*
Incinere a 700° C cerca de 1 g de caolino exactamente pesado; a perda de peso não deve ser superior a 15 %.
3. *Substâncias solúveis nos ácidos diluídos:*
Ponha em suspensão 1 g de caolino em 50 ml de solução 0,2 N de ácido clorídrico; leve à ebulição durante 5 minutos, filtre. O filtrado, evaporado e depois incinerado, não deve deixar resíduo superior a 1 %.
4. Faça macerar 5 g de caolino com 50 ml de solução de ácido cítrico a 20 g por litro (R) e 50 ml de água, durante 24 horas, agitando de tempos a tempos. Filtre.
5. *Ferro solúvel:*
A 10 ml de solução obtida em 4, junte 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 5 ml de solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida deve ser infe-

rior à que apresenta uma testemunha preparada com 5 ml de solução a 0,010 g de ferro por litro (R), 5 ml de ácido cítrico a 20 g por litro (R), 5 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 5 ml de solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). (Teor em ferro solúvel inferior a 100 p. p. m.).

6. *Metais pesados:*

A 20 ml da solução 4, junte 2 ml da solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 2 ml da solução de ácido sulfídrico (R). A solução deve permanecer incolor ou a coloração castanha deve ser inferior à que apresenta uma testemunha preparada como se indica na pág. 74, diluída a 24 ml. (Teor em metais pesados expressos em chumbo inferior a 20 p. p. m.).

7. *Cálcio:*

A 5 ml da solução 4, adicione 5 ml de oxalato de amónio em solução a 4 % (R), 5 gotas de azul de bromofenol (R) e amónia concentrada (R) em quantidade suficiente para viragem a azul do indicador. Não deve aparecer nenhuma turvação.

8. *Magnésio e alumínio solúveis:*

A 5 ml da solução 4 junte 5 ml da solução de fosfato de sódio a 10 % (R), 1 gota de solução de fenolftaleína (R) e amónia diluída (R) em quantidade necessária para obter uma coloração rosa. Não se deve formar nenhum precipitado dentro de 1 hora.

9. *Arsénio:*

Trate à ebulição 0,2 g de caolino por 20 ml de solução de ácido sulfúrico a 20 % (v/v RAS). Filtre depois do arrefecimento e lave o resíduo e o filtro com 15 ml de água. Adicione ao filtrado 20 ml de ácido sulfúrico a 20 %, continuando a pesquisa do arsénio segundo o método indicado a pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 5 p. p. m.).

10. *Determinação das partículas grosseiras:*

Numa proveta de 250 ml (dum diâmetro de cerca de 40 mm) com rolha esmerilada, ponha em suspensão 5 g de caolino em 60 ml duma solução de pirofosfato tetra-sódico (R) a 1 % e agite fortemente durante 1 a 2 minutos. Deixe em repouso durante 5 minutos e tome 50 ml da suspensão por meio dum sifão. Esse sifão deve ter dois braços cuja relação de comprimento será de 2/5; será constituído por um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro cuja extremidade do braço menor, convenientemente afilada, se coloca e mantém abaixo da superfície do líquido de forma a parar a sua passagem, quando se tiverem recolhido 50 ml da suspensão. Ao líquido restante adicione 50 ml de água; agite, deixe repousar durante 5 minutos e torne a recolher 50 ml com o sifão. Repita a operação até recolher 400 ml de água. Finalmente, transvase para um cadinho tarado o resíduo da suspensão que ficou na proveta. Evapore à secura, seque a 100° C durante 15 minutos e pese. O resíduo não deve ser superior a 2 %.

CARVÃO ANIMAL

Carvão animal lavado
«CARBO OSSIUM DEPURATUS»

O carvão animal purificado obtém-se pelo tratamento do carvão animal, pelo ácido clorídrico diluído e por lavagem prolongada pela água. Depois de escorrido, obtém-se uma pasta espessa que constitue o *negro animal em pasta*, contendo 75 a 85 % de água.

Por secagem do negro em pasta em estufa a cerca de 150° C obtém-se um pó negro que se passa a peneiro de seda e se conserva em frascos: é o carvão animal lavado, em pó, menos activo que o precedente para a mesma quantidade de carvão seco.

Ensaio

1. *Humidade:*

Coloque 5 g de carvão em pasta ou 5 g de carvão lavado em pó numa cápsula de quartzo de 70 mm de diâmetro. Coloque na estufa arejada a 100° C. A perda de peso não deve ser superior a 85 % para o negro animal em pasta depois de 8 horas de secagem e a 15 % para o negro animal em pó após 3 horas de secagem.

Todos os limites fixados para o carvão animal lavado em pasta ou em pó são relacionados ao peso do carvão seco.

2. *Cinza:*

Incinere o resíduo do ensaio anterior a 500-600° C. O resíduo deve pesar no máximo 0,25 g por 1 g de carvão seco.

A cinza insolúvel na água deve ser quase inteiramente insolúvel no ácido clorídrico diluído (R).

3. *Calcinação incompleta:*

0,5 g de carvão lavado em pó ou o resíduo da secagem na estufa a 150° C de 2,5 g de carvão em pasta, aquecido fortemente em tubo de ensaio, não deve libertar cheiro empireumático.

4. *Cloretos:*

Agite a quantidade de negro em pasta ou de carvão lavado em pó correspondente a 0,67 g de carvão seco, com 20 ml de água destilada. Filtre. A 5 ml de filtrado adicione 5 ml de ácido nítrico diluído (R). Complete a 20 ml e junte 0,5 ml de solução de nitrato de prata a 5 % (R).

Compare a opalescência ou a turvação eventual como o duma testemunha preparada como se indica na pág. 73. (Teor em cloretos inferior a 3 por 1000).

5. *Cianetos:*

Coloque num Erlenmeyer 1 g de carvão lavado em pó ou a quantidade de negro em pasta contendo 1 g de carvão seco com 10 ml de ácido sulfúrico diluído (R). Adapte ao balão um tubo de libertação mergulhando em cerca de 2 ml de solução saturada de borax (R) contidos num tubo de ensaio. Destile recolhendo 2 a 3 ml de destilado. Adicione 5 gotas duma solução de sulfato de potássio anidro a 2 % (R), deixe em contacto 5 minutos. Adicione 1 ml de sulfato ferroso a 5 % (R) e deixe em contacto durante 15 minutos. Adicione então 2 gotas de fenolftaleína (R) e alcalinize ligeiramente com uma solução saturada de borax (R), deixe durante 5 minutos em contacto. Adicione 2 gotas duma solução de sulfato de ferro e amónio a 10 % (R) e 1 ml de ácido clorídrico puro (R); não deve formar-se precipitado, nem coloração azul.

6. *Hidrocarbonetos aromáticos superiores:*

Exaura 1 g de carvão seco por 10 g de ciclohexano puro durante duas horas. O extracto não deve apresen-

tar nenhuma coloração; à luz ultra-violeta, não deve ser mais fluorescente que uma solução a 0,1 mg de sulfato de quinino num litro de ácido sulfúrico N/10; não deve deixar resíduo por evaporação.

7. *Sulfuretos:*

Coloque num balão de 50 ml uma quantidade de carvão contendo 1 g de carvão seco com 10 ml de ácido clorídrico diluído (R) e 10 ml de água. Destile recolhendo 5 ml de destilado num tubo de ensaio contendo 5 ml de solução normal de hidróxido de sódio.

A 1 ml deste destilado adiciona-se 0,5 ml duma solução de nitrato de chumbo a 1 g por litro (R). Não se deve observar coloração acastanhada ou precipitado negro. (Teor em enxofre inferior a 20 p. p. m.).

8. *Arsénio:*

Coloque num balão de fundo redondo de 500 ml uma quantidade de negro em pasta ou de carvão lavado em pó contendo 0,200 g de carvão seco, com 20 ml de ácido nítrico puro (R AS) e 8 ml de ácido sulfúrico puro (R AS). Leve à ebulição e aqueça até ao desaparecimento de todos os vestígios de carvão. Expulse os vapores nitrosos retomando o resíduo arrefecido e, por 2 vezes, com 10 ml de água destilada. Pesquise o arsénio pelo método descrito na pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 5 p. p. m.).

9. Num frasco coloque uma quantidade (*p* g) de carvão lavado contendo 2,5 g de carvão seco, com 25 ml de solução de ácido cítrico a 20 g por litro (R). Adicione (27,5-p) ml de água, agite enérgicamente durante 5 minutos e deixe em repouso 12 horas. Filtre.

10. *Ferro:*

A 5 ml da solução obtida em 9, adicione 5 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 2 ml duma solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida

deve ser inferior à coloração duma testemunha preparada com 10 ml duma solução de sal férrico a 0,010 g por litro (R), 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 2 ml de solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). (Teor em ferro inferior a 400 p. p. m.).

11. *Metais pesados:*

A 20 ml da solução preparada em 9 adicione 2 ml duma solução de fluoreto de sódio puro a 4 % (R), 0,5 ml de ácido acético puro (R). Certos carvões cedendo cálcio à solução cítrica dão um precipitado branco com a solução de fluoreto de sódio. Nesse caso, filtre após 15 minutos de repouso. Adicione ao filtrado 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). A coloração acastanhada eventualmente observada deve ser inferior à duma testemunha preparada como se indica a pág. 74, mas levando o volume a 24 ml. (Teor em metais pesados, expressos em chumbo, inferior a 20 p. p. m.).

12. *Cálcio:*

Num copo de 100 ml coloque 10 ml da solução preparada em 9; aqueça a 70-80° C, adicione gota a gota 5 ml de solução de oxalato de amônio (R). Deixe arrefecer durante 1 hora e filtre. Depois da lavagem dissolva o precipitado de oxalato de cálcio e m5 ml de ácido sulfúrico diluído (R) e 20 a 30 ml de água fervente. Titula-se o ácido oxálico pela solução de permanganato de potássio 0,1 N.

Seja *n* o volume empregado.

1 ml de solução 0,1/N de permanganato corresponde a 2 mg de cálcio.

100 g de carvão seco conterão, pois:

$$0,4 \times n \text{ de cálcio}$$

Esta quantidade deve ser inferior a 1 g.

13. *Determinação do poder descorante:*

Num tubo de centrifugação coloque 10 ml de vinho tinto com menos de dois anos e cuja coloração seja

idêntica, em intensidade, à duma solução saturada de sulfato de cobalto [32,6 g de CoSO₄ anidro para 100 ml de água ⁽¹⁾], 25 mg de carvão lavado em pó seco ou a quantidade de negro em pasta correspondente a 25 mg de carvão seco e 1 gota de ácido acético puro (R).

Agite durante 30 minutos. Centrifugue e retome o líquido claro sobrenadante. Compare a coloração com a duma escala estabelecida pela adição de 0-10-20-30-40-50-60-70-80 % de água ao mesmo vinho tinto.

O poder descorante do carvão é traduzido pela percentagem de água no vinho da escala e cuja coloração tenha a mesma intensidade da do vinho tratado pelo carvão.

O poder descorante dum carvão lavado em pó ou dum negro animal em pasta deve ser, pelo menos, de 40, nestas condições.

⁽¹⁾ Isto é, 58 g de CoSO₄, 7 H₂O para 100 ml de solução (d₂₀²⁰ = 1,29).

CARVÃO ENOLÓGICO ACTIVADO

«CARBO ACTIVATUS»

O carvão enológico activado é um carvão vegetal dotado dum poder absorvente elevado, obtido com um tratamento apropriado, sem intervenção de substâncias de impregnação.

Características :

Pó negro, inodoro e sem sabor, combustível ao rubro, sem chama.

Ensaio :

Usam-se para o carvão activado os mesmos métodos de ensaio do carvão animal purificado, com os seguintes limites:

1. *Humidade:*

Inferior a 15 %.

2. *Cinza:*

Inferior a 10 g por 100 g de carvão seco.

3. *Cloretos:*

Inferiores a 2 por 1000.

4. *Cianetos:*

Ausência.

5. *Hidrocarbonetos aromáticos superiores:*

Ausência.

6. *Sulfuretos:*

Teor em enxofre inferior a 20 p. p. m.

7. *Arsénio:*

Inferior a 5 p. p. m.

8. *Ferro:*

Inferior a 100 p. p. m.

9. *Metais pesados:*

Inferiores a 20 p. p. m. Certos carvões activados pelo cloreto de zinco, mal lavados, dão um precipitado branco neste ensaio depois da adição da solução de ácido sulfídrico; esses carvões devem ser rejeitados.

10. *Cálcio:*

Teor inferior a 1 %.

11. *Determinação do poder descorante:*

O mesmo método do carvão animal purificado.

12. *Determinação do poder absorvente em relação ao iodo:*

Num tubo de centrífuga deitar 10 ml duma solução titulada de iodo N/20, 25 mg de carvão activado seco e 1 gota de ácido acético puro (R). Agitar durante 30 minutos. Centrifugar e tomar 5 ml do líquido claro sobrenadante. Titular o iodo restante pelo tiosulfato N/20.

Sejam n ml gastos.

Calcule a quantidade de iodo absorvido por 100 partes de iodo utilizadas.

$20(5-n)$.

O poder absorvente, em relação ao iodo, do carvão vegetal activado, deve ser, pelo menos, de 30 % nestas condições.

CÍTRICO (Ácido)

«ACIDUM CITRICUM»



O ácido cítrico apresenta-se na forma de cristais incolores, translúcidos, bastante friáveis, ligeiramente eflorescentes, ou na forma de pó cristalino.

$$D_{4}^{20} = 1,542$$

$$F: 100^{\circ} \text{C}$$

O ácido cítrico perde toda a água de cristalização a 135°C .

O ácido cítrico anidro funde a 153°C e decompõe-se acima de 173°C .

Solubilidade:

Água	0,6
Alcool	1,5
Glicerol	2
Eter etílico	44

A solução aquosa de ácido cítrico é inactiva para a luz polarizada.

Caracteres de identificação:

- Verifique a total solubilidade na água. A solução a 1 % apresenta reacção ácida à heliantina (R.).
- Num tubo de ensaio coloque 2 ml duma solução aquosa a 1 % de ácido cítrico, 0,5 ml de solução de sulfato mercúrio (R), leve à ebulição e adicione algumas gotas, da solução de permanganato de potássio a 2 % (R).
Forma-se imediatamente um precipitado branco.
- A 0,1 ml da solução aquosa de ácido cítrico a 10 %, adicione 1 gota de água de bromo (R), 3 gotas de ácido

sulfúrico concentrado (R), 1 gota de solução saturada de permanganato de potássio (R). Leve à ebulição. Adicione 2 ml de ácido sulfúrico puro (R), aqueça novamente até dissolução completa. Deixe arrefecer, e junte 0,1 ml de solução de beta-naftol (R). Aparece uma coloração verde. Com o reagente sulfo-resorcínico obtém-se, nas mesmas condições, uma coloração rosa.

D. Num tubo de ensaio, coloque 5 ml de tetracloreto de carbono, adicione 100 a 200 mg de ácido cítrico. Agite. Os cristais ou o pó cristalino devem juntar-se à superfície do líquido.

Nestas condições o ácido tartárico reúne-se no fundo do tubo.

Ensaio:

Substâncias estranhas:

O ácido cítrico deve ser solúvel, sem deixar resíduo, em peso igual de água e em duas vezes o seu peso de álcool a 95 %.

Incinere 2 g de ácido cítrico numa cápsula de quartzo. O resíduo deve ser inferior a 0,002 g.

Dissolva 10 g de ácido cítrico e preencha a 100 ml.

Pesquise nesta solução os cloretos, sulfatos, ácido oxálico, o bário, o ferro, os metais pesados e o arsénio pelos mesmos métodos e com os mesmos limites adiante indicados para o ácido tartárico.

Pesquisa do ácido tartárico:

A 2 ml de ácido sulfúrico puro (R), adicione 2 gotas de reagente sulfo-resorcínico (R) e 2 gotas de solução a 10 % de ácido cítrico e aqueça a 150°C . O líquido não deve corar de violeta.

Doseamento:

10 ml da solução a 10 % necessitam de $14,3 \pm 0,2$ ml de soda N para se obter a saturação do ácido em presença da fenoltaleína.

DIATOMITE ENOLÓGICA LAVADA

Kieselguhr
Terra ou farinha de infusórios
Tripoli
(lavados)

Esta rocha é constituída pelas carapaças siliciosas de diatomáceas fósseis. Emprega-se, no estado pulverulento, como auxiliar de filtração e depois de lavada a quente pelo ácido clorídrico diluído e pela água, para a libertar do ferro, cálcio, magnésio, etc. que ulteriormente se dissolveriam no vinho.

Caracteres de identificação:

Pó branco, insolúvel nos ácidos.

O exame microscópico, com uma ampliação de 500 diâmetros, permite identificar facilmente esta substância.

Ensaio

1. *Humidade:*

Coloque 2 g de diatomite numa cápsula e seque durante 4 horas em estufa a 100° C. A humidade não deve ultrapassar 1 %.

2. *Perda ao rubro:*

Calcine a 600° C a diatomite do ensaio anterior. A perda não deve ultrapassar 3 % do seu peso.

3. *Substâncias solúveis nos ácidos diluídos:*

Trate à ebulição 10 g de diatomite seca a 100° C por 20 ml de ácido clorídrico puro (R) e 100 ml de água: recolha a diatomite num filtro sem cinzas recebendo o filtrado num balão volumétrico de 200 ml. Lave a dia-

tomite com água destilada. Preencha até ao traço com as águas de lavagem.

Depois de seco a 100° C e incinerado, separado do filtro, o resíduo insolúvel deve pesar, pelo menos, 9,9 g.

4. *Ferro total:*

A 10 ml da solução obtida no ensaio anterior, adicione 5 ml duma solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida deve ser inferior à duma testemunha preparada com 5 ml duma solução de sal férrico a 0,010 g de ferro por litro (R), 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 4 ml de água e 5 ml da solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). (Teor em ferro inferior a 100 p. p. m.).

5. *Metais pesados:*

A 20 ml da solução preparada em 3 adicione 2 ml duma solução de fluoreto de sódio puro a 4 % (R), 1 ml de amónia concentrada (R), 0,5 ml de ácido acético puro (R) e 2 ml duma solução de ácido sulfídrico (R). A coloração castanha eventualmente observada deve ser inferior à da testemunha preparada como se indica na pág. 74, mas levando o volume a 25,5 ml. (Teor em metais pesados, expressos em chumbo, inferior a 20 p. p. m.).

6. *Arsénio:*

Utilize 5 ml da solução obtida em 3 para a pesquisa do arsénio pelo método descrito na pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 4 p. p. m.).

7. *Fimura:*

Após secagem a 100° C, faça passar 5 g de diatomite por um crivo de malha de 0,1 mm. A parte retida no crivo deve ser inferior a 5 %.

GOMA ARÁBICA

«GUMMI ARABICUM»

extraída da Acácia Verek Guill, A. e Perr.

[A. Senegal (L.) Willd]

Leguminosas — Mimosáceas

A goma dita «arábica» provém quer de exsudações naturais, quer do descasque por placas dos ramos em que a casca está ainda lisa e amarelada. São «lágrimas» arredondadas, irregulares, duras, ou fragmentos mais ou menos volumosos, de cor amarelada ou avermelhada, de superfície mais ou menos friável, mas de fractura nítida, lisa e transparente.

As «lágrimas» inteiras apresentam muitas vezes, no centro, uma pequena cavidade formada no decurso da dissecação. Aroma nulo e sabor fracamente mucilaginoso.

A goma Verek dissolve-se completamente em água; a solução a 5 g/100 ml é levogira: $[\alpha]_D^{20} : -26^\circ$, aproximadamente.

Gomas doutras árvores dão também soluções completas em água; mas a sua solução é dextrogira; é o que se dá com a goma «Talk» (A. Seyal Del.), a goma «Sunt» (A. arabica Willd); a goma «Salabreida» é uma mistura. Nenhuma destas gomas pode substituir a antecedente.

Esta goma é muitas vezes apresentada em pó, pronta para emprego.

Ensaio :

1. Pese exactamente uma quantidade para ensaio de cerca de 5 g de goma arábica; dissolva-a a frio em água destilada; preencha a 100 ml; filtre ou centrifugue para obter uma solução límpida. Observe ao polarímetro; exprima o resultado em relação à massa anidra. Para isso, meça 20 ml da solução acima indicada para um balão volumétrico de 50 ml; preencha o volume; tome 10 ml desta solução; evapore a banho-maria e seque

a 100° C até peso constante. Calcule o poder rotatório; este deve ser aproximadamente igual a 26°.

2. Ponha em contacto, a frio, 5 g de goma com 10 g de água destilada.

Após 15 a 20 horas, durante as quais agite frequentemente, a goma deve estar completamente dissolvida. A solução é xaroposa, pouco corada, quase transparente e ligeiramente ácida. Deve poder ser filtrada por um pano fino, não retendo este mais que alguns detritos de casca. Não deve conter fragmentos simplesmente inchados, não dissolvidos. A solução deve precipitar abundantemente, quando diluída em igual volume de álcool.

Não deve turvar pela adição de acetato neutro de chumbo (R).

3. *Humidade:*

Coloque 5 g de goma arábica numa cápsula de quartzo de 70 mm de diâmetro. Coloque em estufa a 100° C, arejada.

A perda de peso não deve ser superior a 16 %.

4. *Cinza:*

Incinere o resíduo do ensaio anterior a 550-600° C. O resíduo de cinza deve ser inferior a 3,5 %.

5. *Cinza sulfúrica:*

Determine o peso de cinza sulfúrica a partir de 5 g de goma arábica, como se indica a pág. 73. (O teor de cinza sulfúrica deve ser inferior a 6 %).

6. A cinza de 5 g de goma arábica obtida em 4 é retomada por 2 ml de ácido clorídrico puro (R); leve a banho-maria fervente, triturando o resíduo com uma vareta para favorecer a dissolução.

Passe para balão volumétrico de 50 ml e preencha o volume com as águas de lavagem da cápsula.

7. *Ferro:*

A 10 ml da solução obtida em 6, junte 1 gota de permanganato de potássio a 1 % (R), 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 2 ml de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida deve ser inferior à duma testemunha preparada com 6 ml duma solução de sal férrico a 0,010 g de ferro por litro (R), 4 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 2 ml de solução de tiocianato de potássio a 5 %. (Teor em ferro inferior a 60 p. p. m.).

8. *Metais pesados:*

Tome 10 ml da solução 6 e junte 5 ml de água, 0,5 ml duma solução de fluoreto de sódio a 4 % (R); filtre, se necessário, adicione 0,5 ml de ácido acético puro (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R).

A coloração castanha eventualmente obtida deve ser inferior à duma testemunha preparada segundo se indica na pág. 74. (Teor em metais pesados inferior a 20 p. p. m.).

9. *Arsénio:*

Mineralize, pelo método nitro-sulfúrico, 0,500 g de goma arábica e continue a pesquisa do arsénio como se indica na pág. 63. (Arsénio inferior a 2 p. p. m.).

METATARTÁRICO (Ácido)

«ACIDUM DITARTARICUM»

Ácido ditartárico

Designa-se vulgarmente por ácido metartárico o produto obtido por desidratação condicionada do ácido tartárico direito pelo calor, entre 150° e 170° C, à pressão atmosférica ou a pressão reduzida.

Os principais constituintes deste produto são o monoéster e o diéster ditartáricos, em proporções variáveis, provenientes da combinação de duas moléculas de ácido tartárico com perda de água, misturadas em quantidades variáveis de ácido tartárico não esterificado, de ácido pirúvico e de pequenas quantidades de ácidos poliésteres mal conhecidos.

Este produto apresenta-se em massas cristalinas ou em pó, branco ou pouco corado de amarelo, com ligeiro aroma a pão torrado ou a caramelo; é muito deliquescente.

Muito solúvel na água e no álcool, hidrolisa-se rapidamente em solução aquosa a 100° C e muito mais lentamente a frio.

Caracteres de identificação:

- A. Coloque uma pequena quantidade da substância (1 a 10 mg) num tubo de ensaio com 2 ml de ácido sulfúrico puro (R) e 2 gotas de reagente sulfo-resorcínico (R). Por aquecimento a 150° C aparece uma intensa coloração violeta.
- B. Num copo de precipitação de 100 ml, coloque 2,50 ml duma solução de ácido tartárico a 10 % (p/v) em álcool a 20°. Adicione 10 mg de ácido metatartárico (0,5 ml da solução a 2 %), 40 ml de água e 1 ml duma solução de acetato de cálcio a 25 % (p/v) (R). Agite. Um ligeiro precipitado amorfo, em suspensão, aparece em certas amostras com índice de ésteres elevado, quando contém uma pequena quantidade de poliésteres mal conhecidos. Não deve haver formação de qualquer

precipitado cristalino dentro de 24 horas, enquanto que a mistura dos mesmos reagentes, sem adição de ácido metatartárico apresenta precipitado *cristalino* ao fim de alguns minutos.

Ensaio :

1. O ácido metatartárico deve satisfazer aos ensaios de pureza do ácido tartárico (ausência de impurezas metálicas e orgânicas).
2. A sua solução aquosa a 10 % deve ser límpida, quase incolor ou ligeiramente ambarina.
3. *Verificação de eficiência:*

Prepare uma solução aquosa saturada de tartarato ácido de potássio agitando 5 g deste sal em 500 ml de água. Filtre antes do emprego.

Prepare uma solução do ácido metatartárico em ensaio dissolvendo 2 g na quantidade de água fria (15 a 25° C) necessária para completar 100 ml (não aquecer). Dilua a 100 ml 10 ml desta solução e efectue imediatamente os ensaios seguintes:

Num frasco de 30 ml coloque:

Solução saturada de tartarato	
ácido de potássio	20 ml
Solução de ácido metatartárico	
a 2 g/l	0,5 ml
Álcool a 95°	2 ml

Agite e abandone 12 horas no frigorífico a 0° C, com um frasco semelhante contendo: solução saturada de tartarato ácido de potássio — 20 ml; água — 0,5 ml; álcool a 95° — 2 ml.

Tome 11,25 ml de cada uma das soluções límpidas e titule a acidez pela soda 0,1 N em presença da fenolftaleína (R); Seja *n* o volume utilizado para o primeiro líquido, *n'* para o segundo e *n''* o volume de soda utilizado para dosear a acidez de 10 ml da solução saturada de tartarato ácido de potássio.

n deve ser pelo menos igual a 0,8 *n''*, enquanto *n'* é cerca de 1/3 de *n''*.

Doseamento :

Num frasco de Erlenmeyer de 250 ml, coloque 50 ml da solução a 2 % preparada recentemente (1 g de ácido metatartárico); junte 3 gotas de solução de azul de bromotimol a 4 g/l (R) e soda N até à viragem a azul-verde; seja *n* ml o volume de soda gasto.

Junte 20 ml de soda N, rolhe e deixe em repouso 2 horas à temperatura ambiente. Titule o alcali em excesso pelo ácido sulfúrico N; seja *n'* o número de ml gastos.

1 ml de soda N corresponde a 0,075 g de ácido tartárico.

Teor por cento, em ácido, do produto em ensaio:

$$7,5 (n + 20 - n')$$

Teor em ester, por cento, em função do ácido total:

$$\frac{100 (20 - n')}{n + 20 - n'}$$

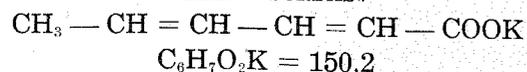
O produto enológico deve conter, no mínimo, 105 % de ácido tartárico e 32 % de ácido esterificado.

Conservação

O ácido metatartárico deve ser conservado em recipientes hermêticamente fechados, ao abrigo do ar e da humidade.

POTÁSSIO (Sorbato de)

«KALII SORBAS»



Composição:

Ácido sórbico	74,64
Potássio	26,03

Solubilidade:

Água	0,52
Alcool 95°	87
Éter	Insolúvel

Caracteres de identificação:

- Sal solúvel na água — solução neutra à fenolftaleína (R), alcalina ao vermelho de metilo (R).
- Agite 20 mg de sorbato de potássio com 1 ml de água de bromo (R) e 1 gota de ácido acético (R). A cor deve desaparecer.
- Uma solução contendo 5 mg de sorbato de potássio por litro de água apresenta uma faixa de absorção a 256 nm.
- A solução aquosa a 10 % precipita pelos ácidos e apresenta as características do potássio.

Ensaio:

- Verifique a solubilidade completa na água e no álcool.

2. Humidade:

1 g de sorbato de potássio colocado num exsiccador na presença de ácido sulfúrico não deve perder mais que 3 % do seu peso, em 24 horas.

3. Cinza sulfúrica:

1 g de sorbato de potássio deve deixar $0,58 \pm 0,01$ g de cinza sulfúrica (pág. 73).

4. Cloretos:

Num balão volumétrico de 50 ml dissolva 1 g de sorbato de potássio em 40 ml de água, adicione 0,5 ml de ácido nítrico puro (R), preencha o volume e filtre. A 2,5 ml do filtrado, junte 0,5 ml de ácido nítrico diluído (R), 17 ml de água e 0,5 ml de nitrato de prata a 5 % (R).

A opalescência formada deve ser inferior à duma testemunha obtida segundo a técnica indicada a pág. 73. (Teor em HCl inferior a 1000 p. p. m.).

5. Sulfatos:

A 5 ml do filtrado, obtido em 4, junte 1 ml de ácido clorídrico diluído (R), 14 ml de água e 2 ml de solução de cloreto de bário (R). A mistura deve ser límpida ou a opalescência observada decorridos 15 minutos, inferior à que apresenta uma testemunha preparada como se indica a pág. 75. (Teor limite em ácido sulfúrico 1000 p. p. m.).

6. Metais pesados:

Dissolva 1 g de sorbato de potássio em 15 ml de água; junte 0,5 ml de fluoreto de sódio a 4 % (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R).

A mistura deve permanecer incolor ou ser menos corada que a solução de 1 g do mesmo sorbato de potássio em 15 ml de água. Se houver aumento de coloração esta deve ser no máximo igual à testemunha contendo 20 microgramas de chumbo. Para esta comparação utilize o dispositivo descrito para o ácido sórbico. (Teor em metais pesados expresso em chumbo inferior a 20 p. p. m.).

7. *Arsénio:*

(Como para o ácido sórbico).

8. *Pesquisa de aldeídos:*

Trate 1 ml da solução preparada para a pesquisa dos cloretos e dos sulfatos por 0,5 ml de solução de fucsina descorada pelo ácido sulfuroso (R) e continue como se indica para o ácido sórbico.

Doseamentos :

Estes doseamentos devem ser efectuados sobre o sorbato de potássio previamente seco em exsiccador com ácido sulfúrico, durante 24 horas.

1. Introduza um peso *p* de sorbato de potássio seco, de cerca de 200 mg, no «barboteur» dum aparelho de arrastamento pelo vapor de água, com 1 g de ácido tartárico e 10 ml de água. Destile 250 ml pelo menos (até que o vapor não arraste mais ácido). Titule com soda 0,1 N a acidez destilada.

1 ml de soda 0,1 N corresponde a 0,01502 g de sorbato de potássio.

Teor por cento em sorbato de potássio do produto em ensaio.

$$\frac{1,502 \text{ n}}{p}$$

O sorbato de potássio deve titular 98 %, pelo menos em relação ao produto seco.

2. O doseamento acidimétrico deve ser verificado pela medida do índice de bromo. Este ensaio será efectuado pelo método a pág. 71 e sobre 67 mg de sorbato de potássio seco.

A bromação necessita de 24 horas. Uma moléculo de sorbato de potássio fixa 4 átomos de bromo.

O índice de bromo ou massa em g de bromo fixado por 100 g de sorbato de potássio deve situar-se entre $213,2 \pm 5$.

POTÁSSIO (Sulfito anidro de)

Pirossulfito de potássio

Metabissulfito de potássio (1)

«KALII METABISULFIS»

$K_2S_2O_5 = 222,3$

Composição centesimal :

Anidrido sulfuroso	57,63
Potássio	36,17

Cristais clinorrômnicos, transparentes, às vezes volumosos, dando cheiro de anidrido sulfuroso.

Solubilidade :

Água	2,2
Alcool	Insolúvel

Caracteres de identificação

- A. 5 ml de solução aquosa a 10 % (p/v) tratados por 5 ml de ácido sulfúrico ao décimo (R) libertam anidrido sulfuroso e reduzem o iodo e o permanganato de potássio.
- B. A solução aquosa a 10 % é ácida ao vermelho de metilo (R) (pH próximo de 5).
- C. A solução aquosa a 1 % dá as reacções do potássio.

Ensaio :

Prepare uma solução a 10 % (p/v).

1. *Metais pesados:*

Evapore, em banho-maria e numa cápsula, 20 ml da solução com 3,5 ml de ácido sulfúrico a 25 % (p/p) (R), até redução do volume a 1/4. Passe para um tubo de ensaio (16 × 160), adicione uma gota de fenolftaleína

(1) Designação usada mas incorrecta.

a 1 % e uma quantidade de solução de hidróxido de sódio a 10 % (p/p) (R) suficiente para obter a viragem do indicador, junte 0,5 ml de ácido acético (R), 0,5 ml de solução de fluoreto de sódio a 4 % (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). A solução deve permanecer límpida ou menos corada que a testemunha indicada na pág. 74. (Teor em metais pesados, expresso em chumbo, inferior a 10 p. p. m.).

2. *Arsénio:*

Deite numa cápsula 5 ml da solução a 10 % com 1 ml de ácido sulfúrico a 20 % (v/v) (RAs) e 20 ml de água. Evapore ao terço em banho-maria e adicione algumas gotas de solução de permanganato de potássio a 1 ‰ (R), em quantidade suficiente para que a solução fique ligeiramente rosa; faça desaparecer a cor com uma solução diluída de água oxigenada (R), junte 40 ml de solução diluída de ácido sulfúrico (RAs), complete o volume a 75 ml com água destilada e continue como se indica a pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 4 p.p.m.).

3. *Selénio:*

Numa cápsula de fundo chato de 70 mm de diâmetro, dissolva 0,88 g de metabissulfito de potássio em 4 ml de água, adicione 1 ml de ácido sulfúrico ao 1/5 em volume (RAs). Abandone a cápsula sob uma corrente de ar a 30° C até desaparecer o cheiro de anidrido sulfuroso (basta geralmente uma hora).

Passe para um tubo de ensaio, lavando a cápsula com 1 ml de água. Adicione 2 ml duma solução de ácido sulfúrico a 10 % (p/v) saturada de sulfato de hidrazina (R), leve a banho-maria fervente durante 15 minutos. A coloração vermelha obtida deve ser inferior à duma testemunha preparada com 0,25 ml duma solução de anidrido selenoso a 0,084 g por litro (R), 6 ml de água e 2 ml de solução de ácido sulfúrico saturada de sulfato de hidrazina (R). (Teor em selénio inferior a 30 p. p. m de partes de anidrido sulfuroso).

4. *Sódio:*

Evapore a banho-maria até redução a metade, 10 ml de solução a 1 % (p/v) com 2 ml de ácido acético (R). Junte 30 ml de solução de acetato de uranilo e magnésio (R). Se dentro de 1/2 hora se formar precipitado, recolha-o em cadinho filtrante tarado e lave-o por várias vezes com álcool; seque e pese. O peso do precipitado deve ser inferior a 200 mg. (Teor em sódio inferior a 3 %).

5. *Cloretos:*

Deite numa cápsula 0,5 ml de solução a 10 % com 10 ml de água e 1 ml de ácido sulfúrico a 10 % (R); evapore em banho-maria até 5 ml. Passe para um tubo de ensaio; leve o volume a 15 ml, adicione 5 ml de ácido nítrico diluído ao 1/10 (R) e 0,5 ml de solução de nitrato de prata a 5 % (R). O líquido deve manter-se límpido ou a turvação ser inferior à que apresenta a testemunha indicada na pág. 73. (Teor limite em ácido clorídrico 1000 p. p. m.).

6. *Doseamento de anidrido sulfuroso:*

A solução a 10 % é diluída exactamente a 1/10 com água contendo 120 mg de etileno-diamina-tetra-acetato di-sódico por litro.

Num frasco de Erlenmeyer de 200 ml deite 50 ml duma solução de etileno-diamina-tetra-acetato di-sódico a 120 mg por litro, junte 10 ml de solução de metabissulfito de potássio a 1 % e titule pelo iodo 0,1 N.

Seja n ml o volume gasto.

1 ml da solução de iodo 0,1 N corresponde a 3,2 mg de anidrido sulfuroso.

O teor em anidrido sulfuroso é, pois, de:

$$3,2 \times n \text{ g por } 100 \text{ g}$$

O sulfito anidro de potássio deve conter pelo menos 50 % de anidrido sulfuroso.

Conservação

Este produto, sendo alterável ao ar, deve ser conservado em recipiente rolhado.

SÓDIO (Cloreto de)

«NATRII CHLORIDUM»

Sal

Na Cl = 58,5

Características :

O cloreto de sódio apresenta-se em cristais cúbicos, incolores, muitas vezes reunidos em tremonha e retendo um pouco de água de interposição. O sabor, dito «salgado», é característico.

O cloreto de sódio é higroscópico em virtude da pequena quantidade de magnésio que contém; aquecido perde primeiro a água de interposição, fundindo depois a 800° C.

Solubilidade :

Água	2,8
Água a 100° C	2,5
Álcool a 90°	Pouco solúvel
Álcool absoluto	Insolúvel
Glicerol	12

Caracteres de identificação :

A solução aquosa deste sal dá as reacções dos cloretos e do sódio. É neutra aos indicadores corados.

Ensaio :

1. Metais alcalino-terrosos e terrosos:

Dissolva 5 g de cloreto de sódio em 20 ml de água; junte 5 ml de solução de carbonato dissódico a 25 % (R). Se se formar precipitado, recolha-o, lave-o, seque-o e pese-o. O seu peso não deve ultrapassar 0,05 g.

2. Ferro:

Dissolva 1 g de cloreto de sódio em 10 ml de água, adicione 1 gota de permanganato de potássio a 1 % (R), 1 ml de ácido clorídrico puro (R), 2 ml duma solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). A coloração obtida

deve ser inferior à duma testemunha preparada com 1 ml duma solução de sal férrico a 0,010 g de ferro por litro (R), 9 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico puro, 2 ml da solução de tiocianato de potássio a 5 % (R). (Teor em ferro inferior a 10 p. p. m.).

3. *Metais pesados:*

Dissolva 1 g de cloreto de sódio em 15 ml de água; junte 0,5 ml duma solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 0,5 ml de ácido acético (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R).

A eventual coloração castanha deve ser inferior à duma testemunha preparada como se indica na pág. 74. (Teor em metais pesados inferior a 20 p. p. m.).

4. *Arsénio:*

Pesquise o arsénio sobre 0,500 g de cloreto de sódio seguindo o método indicado na pág. 63 para os produtos não necessitando de mineralização. (Teor inferior a 2 p. p. m.).

5. *Bário:*

Dissolva 1 g de cloreto de sódio em 5 ml de água destilada. Junte 2,5 ml de solução saturada de sulfato de cálcio (R).

A solução deve manter-se límpida.

Doseamento :

Prepare uma solução titulando 1 g de cloreto de sódio seco por 100 ml. Tome 10 ml desta solução para um copo de precipitação; junte 20 ml de nitrato de prata em solução decinormal, 1 ml de ácido nítrico puro (R), 5 ml de solução de sulfato duplo de ferro e amónio a 10 % (R). Titule o excesso de nitrato de prata com uma solução de tiocianato de potássio decinormal: sejam n ml gastos.

1 ml de solução N/10 de nitrato de prata corresponde a 0,00585 g de NaCl.

(Teor, por cento, em cloreto de sódio 5,85 (20- n)).

O cloreto de sódio enológico deve conter, no mínimo, 98 % de sal puro em relação ao produto seco.

SÓDIO (Monossulfureto de)

«NATRIUM SULFURATUM»

$\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O} = 240,2$

Composição analítica :

Sulfureto de sódio	32,50
Água	67,50
Enxofre	13,35

Cristais incolores ou levemente corados, muito deliquescentes, oxidáveis ao ar.

Solubilidade :

Água	0,4
Alcool	Solúvel

O sal funde a 50° C na sua própria água de cristalização.

Caracteres de identificação :

Este sal, inteiramente solúvel na água, apresenta em solução um cheiro de hidrogénio sulfurado e reacção alcalina à fenolftaleína.

A solução aquosa precipita as soluções dos sais de cobre, de chumbo e de ferro, dando um precipitado negro de sulfureto.

Com um sal de zinco obtém-se um precipitado branco de sulfureto.

A solução aquosa dá as reacções do sódio.

Ensaio :

Prepare uma solução a 10 % de sulfureto de sódio.

1. Esta solução deve ser quase incolor e límpida; não deve ficar nenhuma parte insolúvel.

2. *Poli-sulfuretos e tio-sulfatos:*

A 20 ml de solução a 10 % de sulfureto de sódio, adicione 4 ml de ácido clorídrico puro (R). Liberta-se ácido sulfídrico e a solução deve permanecer límpida ou quando muito opalescente.

3. *Arsénio:*

Evapore a solução precedente em balão de 500 ml até cerca de 10 ml. Junte 10 ml de ácido nítrico puro (RAs) e 10 ml de ácido sulfúrico puro (RAs) e termine a oxidação até emissão de vapores brancos de anidrido sulfúrico. Depois de ter libertado os vapores nitrosos, por adições sucessivas de 10 ml de água e evaporação, dilua o líquido sulfúrico a 100 ml com água. Pesquise o arsénio pelo método descrito na pág. 63 sobre 25 ml desta solução. (Teor limite 4 p. p. m).

Doseamento :

10 ml de solução a 10 % diluem-se ao décimo. Coloque 20 ml desta solução a 1 % num frasco de Erlenmeyer de 240 ml; junte 50 ml de água e 5 ml de ácido acético (R) e titule imediatamente pelo iodo N/10 até viragem a azul do cozimento de amido.

Seja *n* o volume gasto:

1 ml de solução N/10 de iodo corresponde a 0,01201 g de monossulfureto de sódio hidratado.

Teor, por cento, em monossulfureto de sódio do produto em ensaio:

$$6,00 \times n$$

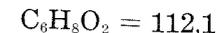
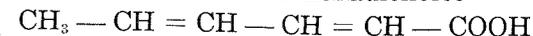
Este teor deve ser, pelo menos, de 90 %.

Conservação :

O monossulfureto de sódio deve ser conservado ao abrigo do ar em recipientes hermêticamente fechados. Este produto não deve ser conservado muito tempo.

SÓRBICO (Ácido)

Trans-trans 2-4 hexadienóico



Características :

Cristais brancos, ponto de fusão 134° C, ponto de ebulição 228° C.

Solubilidade :

Água a 20° C	630
Água a 100° C	30
Álcool	7
Éter	12
Clorofórmio	24

Este ácido é arrastado pelo vapor de água a 100° C. O seu vapor tem uma concentração, em ácido sórbico, igual a 59/100 da concentração da solução fervente.

Coefficiente de separação éter/água = 32.

Caracteres de identificação :

- A. Ponto de fusão = 134° C ± 1.
- B. Agite 20 mg de ácido sórbico com 1 ml de água de bromo (R). A coloração deve desaparecer.
- C. Uma solução a 4 mg de ácido sórbico por litro de água contendo 0,5 g de carbonato mono-sódico por litro, apresenta uma facha de absorção a 256 nm.

Ensaio :

- 1. Verifique as características de solubilidade na água, no álcool e na solução de hidróxido de sódio a 10 % (R).

2. *Humidade:*

1 g de ácido sórbico colocado num exsiccador com ácido sulfúrico não deve perder mais de 3 % do seu peso em 24 horas.

3. *Substâncias minerais:*

O teor de cinza sulfúrica doseado segundo o método indicado a pág. 73 deve ser inferior a 0,2 %.

4. *Sulfatos:*

Agite 0,25 g de ácido sórbico com 35 ml de água fervente. Deixe arrefecer e filtre recolhendo o filtrado num balão volumétrico de 50 ml, lave o primeiro recipiente, o precipitado e o filtro com alguns ml de água e por várias vezes, até completar 50 ml de filtrado.

A 20 ml deste filtrado junte 1 ml de ácido clorídrico diluído (R), 2 ml de solução de cloreto de bário (R). A mistura deve ser límpida ou a opalescência, observada após 15 minutos deve ser inferior à duma testemunha preparada como se indica a pág. 75. (Teor limite em ácido sulfúrico 1000 p. p. m.).

5. *Cloretos:*

A 10 ml do filtrado do ensaio anterior junte 5 ml de água, 5 ml de ácido nítrico diluído (R), 0,5 ml de nitrato de prata a 5 % (R). A mistura deve permanecer límpida ou a opalescência observada após 15 minutos ser inferior à que apresenta uma testemunha preparada como se indica na pág. 73. (Teor limite em ácido clorídrico 1000 p. p. m.).

6. *Metais pesados:*

Dissolva 1 g de ácido sórbico em 15 ml de álcool a 95°, junte 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). A mistura não deve ser mais corada que a solução de 1 g do mesmo ácido sórbico em 15 ml de álcool a 95° ou o acréscimo de coloração deve ser no máximo igual à duma testemunha contendo 20 microgramas de chumbo (pág. 74).

Para esta comparação utilize dois tubos de cartolina preta com 35 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro. Num coloque o tubo testemunha contendo 20 microgramas de chumbo e por cima o tubo contendo a solução alcoólica de 1 g de ácido sórbico.

No outro coloque um tubo cheio de água e por cima o tubo contendo a solução alcoólica de 1 g de ácido sórbico e 2 ml de solução de ácido sulfídrico. Examine segundo o eixo dos tubos os dois conjuntos colocados verticalmente. (Teor em metais pesados expresso em chumbo inferior a 20 p. p. m.).

7. *Arsénio:*

Numa cápsula coloque 0,2 g de ácido sórbico, 50 ml de água e 10 ml de ácido sulfúrico diluído a 20 % (v/v) (RAs). Evapore a banho-maria retome o resíduo por 40 ml de água, junte 30 ml de ácido sulfúrico diluído (RAs) e continue a pesquisa do arsénio como se indica na pág. 63. (Teor em arsénio inferior a 5 p. p. m.).

8. *Pesquisa de aldeídos:*

Prepare uma solução límpida aquosa saturada de ácido sórbico. Trate 1 ml desta solução com 0,5 ml de solução de fucsina descorada pelo ácido sulfuroso (R) e compare, após 15 minutos, com um tubo testemunha preparado com 0,5 ml do mesmo reagente e 1 ml de formaldeído em solução a 2 microgramas por ml. A coloração deve ser menos intensa que a da testemunha. (Teor em aldeídos inferior a 0,1 %).

Doseamentos :

Estes doseamentos devem ser feitos com ácido sórbico previamente seco em exsiccador com ácido sulfúrico, durante 24 horas.

1. Pese exactamente uma quantidade de ácido sórbico de cerca de 0,20 g e dissolva-a em 10 ml de álcool puro; dilua em seguida com 100 ml de água. Titule a acidez pela soda N/10 em presença de fenolftaleína (R).

Um ml de solução de soda N/10 corresponde a 0,0112 g de ácido sórbico. (Teor, por cento, em ácido sórbico do produto em ensaio).

$$\frac{1,12 \text{ n}}{p}$$

2. A mesma operação é feita após arrastamento pelo vapor de água. Introduza 10 ml da solução alcoólica preparada em 1, no «barboteur» dum aparelho de arrastamento pelo vapor de água, junte um cristal (cerca de 0,5 g) de ácido tartárico e destile 250 ml pelo menos (até que o vapor não arraste mais ácido). Titule pela soda N/10.

Nestes dois ensaios o ácido sórbico deve titular, pelo menos, 98 %.

3. *Índice de Bromo:*

Execute este ensaio, segundo o método a pág. 71, sobre 50 mg de ácido sórbico dissolvido em soda N/10.

A bromação demora 24 horas.

Uma molécula de ácido sórbico fixa 4 átomos de bromo.

O índice de bromo ou massa de bromo fixada por 100 g de ácido sórbico deve ser de $285,6 \pm 5$.

TANINO ENOLÓGICO

O tanino enológico é obtido a partir quer de noz de galha, quer duma madeira rica em tanino — castanheiro, quebracho, casca de carvalho —, quer das grainhas da uva. O tanino é composto por uma mistura de glucosidos, quer sejam dos ácidos galhico e elágico, quer do catecol, etc.

Características :

O tanino enológico é branco-amarelado ou cor de camurça, de sabor adstringente, solúvel na água, em parte solúvel no álcool a 95°, na glicerina, no éter acético, praticamente insolúvel no clorofórmio, no éter, no benzeno e nos hidrocarbonetos.

Caracteres de identificação :

1. O tanino é solúvel na água e em parte no álcool.
2. A solução aquosa de tanino cora de violeta, azul ou negro pelos sais férricos.
Esta coloração desaparece pela adição dum ácido forte.
3. A solução aquosa de tanino precipita a gelatina, a albumina da clara de ovo, o soro sanguíneo, etc.
4. A solução aquosa precipita os alcalóides (quinina, estricnina, etc.) em solução levemente ácida.

Ensaio :

1. *Substâncias estranhas:*

O tanino deve ser quase inteiramente solúvel na água (2 % de insolúvel no máximo).

2. *Cinza:*

Incinere 2 g de tanino em cápsula de quartzo; o resíduo deve ser inferior a 0,010 g, isto é, 0,5 g %.

3. Retome a cinza de 2 g de tanino por 1 ml de ácido clorídrico diluído (R) e uma gota de ácido nítrico puro (R). Aqueça em banho-maria durante alguns instantes para activar a dissolução.

 Passe para um balão volumétrico de 50 ml, lavando a cápsula com água destilada. Preencha o volume.

4. *Ferro:*

A 10 ml desta solução, junte 2 ml de tiocianato de potássio a 5 % (R) e 1 ml de ácido clorídrico puro (R). A coloração deve ser inferior à duma testemunha contendo 1 ml de solução de ferro trivalente a 0,010 g por 1 litro, 9 ml de água e as mesmas quantidades dos mesmos reagentes. (Teor em ferro inferior a 25 p. p. m.).

5. *Metais pesados:*

A 10 ml da solução da cinza, junte uma gota de amónia concentrada (R), 0,5 ml de ácido acético puro (R), 0,5 ml de solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 5 ml de água e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). A coloração castanha deve ser inferior à duma testemunha preparada como se indica na pág. 74. (Teor em metais pesados, expresso em chumbo, inferior a 50 p. p. m.).

6. *Arsénio:*

Sobre 10 ml de solução a 10 %, pesquise o arsénio pelo método descrito na pág. 63, após destruição da matéria orgânica, pelo método nitro-sulfúrico. (Teor em arsénio inferior a 4 p. p. m.).

Titulação:

Prepare uma solução de 4 g por litro do tanino em ensaio. Em três copos cilíndricos de 1 litro, coloque:

	I	II	III
	ml	ml	ml
Água	600	600	600
Acido sulfúrico ao 1/10 (R)	100	100	100
Solução de sulfo-indigotato de sódio (R)	25	25	25
Solução de tanino puro a 4 g ⁰ / ₁₀₀ (R)	—	10	—
Solução do tanino em ensaio a 4 ⁰ / ₁₀₀	—	—	10
Solução de permanganato N/10	n ₁	n ₂	n ₃

A cada um destes copos junte a quantidade de permanganato suficiente para obter uma coloração amarelo-esverdeada.

Sejam n₁, n₂ e n₃ os volumes gastos.

O título do tanino em ensaio é igual a:

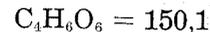
$$t = 100 \frac{n_3 - n_1}{n_2 - n_1}$$

Um tanino enológico deve titular pelo menos 70 %.

TARTÁRICO (Ácido)

«ACIDUM TARTARICUM»

Ácido tartárico direito



Cristais incolores, transparentes, muito resistentes, sem água de cristalização, de sabor francamente ácido.

Ponto de fusão = 170° C.

Solubilidade:

Água a 100° C	0,3
Água a 15° C	0,8
Álcool a 60°	1,6
Álcool a 80°	2
Álcool a 90°	2,7
Álcool a 95°	3,3
Glicerol	Solúvel
Éter etílico	Muito pouco solúvel

Poder rotatório:

Em solução aquosa a 2 g por 100 ml.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} \dots \dots \dots + 15,2$$

O poder rotatório específico varia consideravelmente com a concentração, a temperatura e também com o pH.

Caracteres de identificação:

- A. Verifique a solubilidade total na água. A solução a 1% apresenta-se ácida à heliantina (R).
- B. Num tubo de ensaio coloque 2 ml de ácido sulfúrico puro (R), 2 gotas de reagente sulfo-resorcínico (R) e um cristal muito pequeno de ácido tartárico (1 a 5 mg); aqueça a 150° C. Deve desenvolver-se uma intensa coloração violeta.

- C. A 5 ml de solução a 10 %, adicione 2 ml de solução de acetato de potássio a 5 % (R). Deve formar-se imediatamente um precipitado cristalino.
- D. Deite num tubo de ensaio 5 ml de tetracloreto de carbono; adicione 100 a 200 mg de ácido tartárico. Agite. Os cristais devem reunir-se no fundo do tubo. Nestas condições o ácido cítrico sobrenada.

Ensaio:

1. *Substâncias estranhas:*

O ácido tartárico deve ser solúvel, sem deixar resíduo, no seu peso de água e em 4 vezes o seu peso de álcool a 95°. Incinere 2 g de ácido tartárico numa cápsula de quartzo. O resíduo deve ser inferior a 0,002 g.

Dissolva 10 g de ácido tartárico em água e preencha a 100 ml.

2. *Cloretos:*

A 0,5 ml da solução a 10 %, adicione 14,5 ml de água, 5 ml de ácido nítrico diluído (R) e 0,5 ml da solução de nitrato de prata a 5 % (R). Após 15 minutos de repouso, no escuro, não deve haver turvação ou esta ser inferior ao duma testemunha preparada como se indica na pág. 73. (Teor em ácido clorídrico inferior a 1000 p. p. m.).

3. *Sulfatos:*

A 1 ml da solução a 10 %, adicione 18 ml de água, 1 ml de ácido clorídrico diluído (R) e 2 ml de solução de cloreto de bário a 10 % (R).

Após 15 minutos de repouso não deve haver turvação ou esta ser inferior à que apresenta a testemunha. (Teor em ácido sulfúrico inferior a 1000 partes por milhão).

4. *Ácido cítrico:*

A 5 ml da solução a 10 %, adicione 5 ml de água, 2 ml de solução de sulfato mercúrio (R), leve à ebulição e adicione algumas gotas de solução de permanganato de potássio a 2 % (R).

Não se deve formar nenhum precipitado branco.

5. *Ácido oxálico e bário:*

Neutralize, pela adição de amónia, 5 ml da solução a 10 g/100 ml, adicione 2 gotas de ácido acético (R) e 5 ml de solução saturada de sulfato de cálcio (R).

A solução deve manter-se límpida.

6. *Ferro:*

A 10 ml da solução a 10 % adicione 1 ml de ácido clorídrico puro (R) e 2 ml de solução de tiocianato de sódio a 5 % (R). A coloração vermelha obtida deve ser inferior à que se obtém utilizando 1 ml de solução de sal férrico a 0,01 g de ferro por litro, 9 ml de água e as mesmas quantidades dos mesmos reagentes. (Teor em ferro inferior a 10 p. p. m.).

7. *Metais pesados:*

A 10 ml da solução a 10 %, adicione 9,5 ml de água, 0,5 ml da solução de fluoreto de sódio a 4 % (R), 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R).

A coloração castanha obtida deve ser inferior à da testemunha (pág. 74) diluída a 22 ml. (Teor inferior a 20 p. p. m.).

8. *Arsénio:*

A 10 ml da solução a 10 %, adicione 40 ml de ácido sulfúrico a 20 % (v/v) (RAs) e pesquise o arsénio pelo método descrito na pág. 63. (Teor inferior a 2 p. p. m.).

Doseamento:

10 ml da solução a 10 % devem necessitar de $13,3 \pm 0,2$ ml de soda N para se obter a saturação do ácido em presença da fenolftaleína (R).

II

TÉCNICAS ANALÍTICAS
A QUE SE FAZ REFERÊNCIA NESTE CÓDEX

1—ARSÊNIO (Ensaio limite e doseamento do)

Este método permite identificar 0,001 mg de arsênio na quantidade em ensaio.

As quantidades de arsênio exprimem-se em miligramas de arsênio As.

Preparação da amostra

Sempre que se trate duma substância orgânica em que se pesquise o arsênio, convém destruir essa matéria orgânica (mineralizar) pela solução nitro-sulfúrica.

A quantidade em ensaio introduz-se num balão de fundo redondo de 1 litro, em vidro pyrex, colocado sobre um disco onde se cortou um orifício e com o colo inclinado.

Adicione 8 ml de ácido sulfúrico puro (RAs) e 10 ml de ácido nítrico puro (RAs) e aqueça devagar. Logo que a mistura tenha tendência para acastanhar, junte uma pequena quantidade de ácido nítrico continuando o aquecimento, repetindo a operação até a mistura se manter incolor e o balão se encha de fumos brancos de SO_3 . Deixe arrefecer, retome com 10 ml de água e aqueça de novo para libertar os vapores nitrosos até formação de fumos brancos. Recomece esta operação uma segunda vez; depois uma terceira vez; ferva um instante e arrefeça, leve o líquido a 75 ml com água.

Para os produtos que não necessitem de mineralização, convém oxidar o arsênio eventual da quantidade em ensaio em arsênio pentavalente. Para isso junte à quantidade prescrita em ensaio 40 ml de ácido sulfúrico diluído a 20 % (v/v) (RAs), algumas gotas de solução de permanganato de potássio (RAs), descorando em seguida pela menor quantidade possível de água oxigenada a um volume (RAs). Leve a 75 ml.

Reagentes (R As)

1. *Solução arsénica concentrada* (0,1 g de arsênio por litro):

Pese exactamente 0,132 g de anidrido arsenioso previamente seco a 100° C e introduza a substância num frasco de Erlenmeyer de 500 ml.

Adicione 3 ml de lexívia de hidroxido de sódio (R) e 20 ml de água. Agite até dissolução. Neutralize este licor arsenioso com 15 ml de ácido sulfúrico diluído a 10 % (p/p) (R) e junte água de bromo saturada (R) até persistência da cor amarela do bromo livre (teoricamente 7 ml). Leve à ebulição para libertar o excesso de bromo, passe para um balão volumétrico de 1000 ml e preencha o volume com água destilada.

2. *Solução arsénica diluída* (1 mg de arsénio por litro):

Misture:

Solução arsénica concentrada a 0,1 g As/l 10 ml
Água destilada Até 1000 ml

1 ml desta solução contém 1 micrograma de arsénio.

3. *Solução de permanganato de potássio a 1 ‰ (R)*

4. *Solução de água oxigenada a 1 volume (RAs)*

Misture:

Solução diluída de água oxigenada (R) 10 ml
Água destilada Até 1000 ml

5. *Solução de iodeto de potássio a 10 g/100 ml (RAs)*

6. *Papel de acetato de chumbo (RAs):*

Mergulhe papel mata-borrão branco numa solução a 5 g/100 ml de acetato de chumbo ligeiramente acética. Após secagem corte o papel em tiras de 2 × 6 cm. Conserve em frasco herméticamente fechado.

7. *Papel de cloreto mercúrico (RAs):*

Deite numa tina rectangular solução de cloreto mercúrico a 5 %. Mergulhe nesta solução rectângulos de papel de desenho a aguarela de grão fino, de 15 × 18 cm, dobrados em dois. Expulse as bolhas de ar e deixe impregnar 15 minutos. Escorra e seque na

obscuridade encavalgando um fio. Marque com um traço de lápis o lado da folha que ficou para baixo a indicar a parte do papel mais carregada de bicloreto. Elimine a parte dobrada e corte as folhas em tiras de 5 cm de largura com um cortante próprio para farpar provas fotográficas.

Para emprego a tira é dobrada ao meio, ficando para dentro o lado marcado a lápis. Desta forma a mancha de arsinureto fica no centro da tira e sempre do mesmo lado. Este papel conserva-se ao abrigo da luz, em frasco rolhado.

8. *Ácido nítrico para a pesquisa do arsénio (RAs):*

Ácido de densidade 1,38 a 20° C contendo de 61,5 a 65,5 % de ácido nítrico HNO₃. Não deve deixar resíduo fixo superior a 0,0001 %. Não deve conter chumbo identificável pela ditizona, nem mais de 1 milionésimo de ferro, 1/2 milionésimo de ião cloro, 2 milionésimos de ião sulfúrico, 2 milionésimos de ião ortofosfórico.

9. *Ácido sulfúrico para a pesquisa de arsénio (RAs):*

Ácido de densidade 1,831 a 1,835 a 20° C, contendo, como mínimo, 95 % de ácido sulfúrico H₂SO₄. Não deve deixar resíduo fixo superior a 0,0005 %, nem conter mais de 2 milionésimos de metais pesados, 1 milionésimo de ferro, 1 milionésimo de ião cloro, 1 milionésimo de ião nítrico, 5 milionésimos de ião amónio, 2 centimilionésimos de arsénio.

10. *Solução diluída de ácido sulfúrico a 20 ml por 100 ml (36 g por 100 ml) (RAs):*

Misture:

Ácido sulfúrico 200 ml
Água destilada Até 1000 ml

11. *Zinco para a pesquisa do arsénio (RAs):*

Zinco metálico em pastilhas. O metal não deve deixar resíduo insolúvel no ácido sulfúrico superior a 0,020 %. Não deve conter mais de 0,15 milionésimos

de substâncias redutoras (expressas em oxigênio, consumido), 100 milionésimos de metais estranhos expressos em chumbo), 100 milionésimos de ferro.

Platinize o zinco colocando-o num copo e cobrindo o conjunto das pastilhas com uma solução de cloreto de platina a 1 para 20 000. Após 2 horas de contacto lave o zinco com água e seque-o sobre papel mata-borrão.

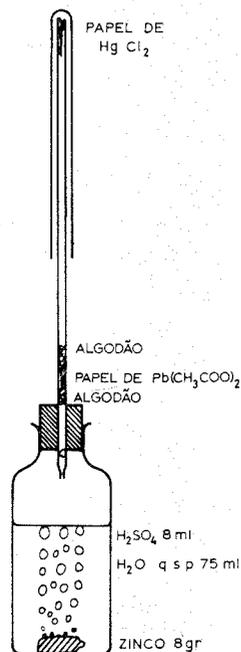


Fig. 1 — Aparelho para doseamento do arsênio.

Conserve-o, no estado seco, em frascos.

É necessário verificar que 8 g deste zinco colocados no aparelho abaixo descrito, com 40 ml de ácido sulfúrico a 20 % (v/v) (RAs) e 35 ml de água não dão nenhuma mancha sobre o papel de cloreto mercúrico e que dois microgramas de arsênio, utilizados como de seguida se indica, dão uma mancha apreciável.

Utilize um frasco de cerca de 125 ml e prepare uma rolha ⁽¹⁾ com um tubo de 30 cm de comprimento e

⁽¹⁾ Não empregue rolha de borracha.

de 5,1 ± 0,1 mm de diâmetro interno. A extremidade inferior deste tubo deve ser afilada e com um furo lateral para a entrada do gás. O tubo coloca-se de forma que esse furo fique somente alguns milímetros abaixo da rolha. Pode-se, com vantagem usar um frasco com rolha esmerilhada a que está soldado o tubo cilíndrico (Fig. 1).

Modo operatório

Introduza no tubo cilíndrico um tampão de algodão pouco apertado, uma tira de papel de acetato de chumbo (RAs) enrolada sobre si própria, formando um pequeno rolo, um segundo tampão de algodão pouco apertado e uma tira de papel de cloreto mercúrico (RAs) dobrada ao meio, introduzindo primeiro a dobra e mantida em posição por uma tira de celofane rígida de 5 mm de largura.

No frasco, previamente lavado com «água régia», passado por água e seco, coloque 8 g de zinco platinado e a solução contendo o arsênio a dosear (1 a 200 microgramas de arsênio), 8 ml de ácido sulfúrico puro e cujo volume se leva a 75 ml com água. Coloque imediatamente a rolha com o tubo contendo o papel reagente e mergulhe o frasco em água fria.

É conveniente cobrir o tubo com um tubo de ensaio invertido.

Logo que o zinco esteja dissolvido, o que demora várias horas, coloque toda a tira de papel de cloreto mercúrico na solução de iodeto de potássio (RAs) durante 30 minutos agitando várias vezes; decante a solução e lave o papel 4 vezes com água destilada; seque a tira entre duas folhas de papel de filtro e compare a mancha obtida com a formada sobre uma tira testemunha preparada com a solução padrão, exactamente nas mesmas condições.

A mancha acastanhada observada no meio da tira colocada no aparelho que recebeu a solução em ensaio não deve ser de cor mais intensa, nem de maior tamanho que a obtida sobre a tira colocada no aparelho que recebeu 1 ml de solução arseniosa diluída a 1 mg por litro.

Se a mancha obtida ultrapassa a correspondente a 1 micrograma de arsênio compare-a aos elementos duma gama preparada como abaixo se indica.

Preparação da mancha arsenical de 1 micrograma:

Utilize 1 ml de solução arsénica diluída (RAs) e continue a operar exactamente como se indica atrás para a solução em ensaio comportando a adição de 40 ml de ácido sulfúrico diluído a 20 % (v/) (RAs) e de água até perfazer 75 ml, etc.

Preparação duma escala para doseamento do arsénio:

Para preparar uma série de tiras de papel com as manchas produzidas por 2, 3, 5, 10, 15 microgramas de arsénio, refaça cada ensaio com 2, 3, 5, 10 e 15 ml da solução arsénica diluída e levando cada um deles a 75 ml, depois de adicionados 40 ml de ácido sulfúrico diluído a 20 % (v/v) (Ras).

Para obter as manchas produzidas por 20, 30, 40 microgramas de arsénio, etc., utilize uma solução arsénica de 10 mg de arsénio por litro, preparada por diluição ao 1/10 da solução a 0,1 g por litro.

Apesar da fixação pelo iodeto, a intensidade das manchas enfraquece ao ar.

É cómodo executar uma reprodução com lápis de cor ou aguarela.

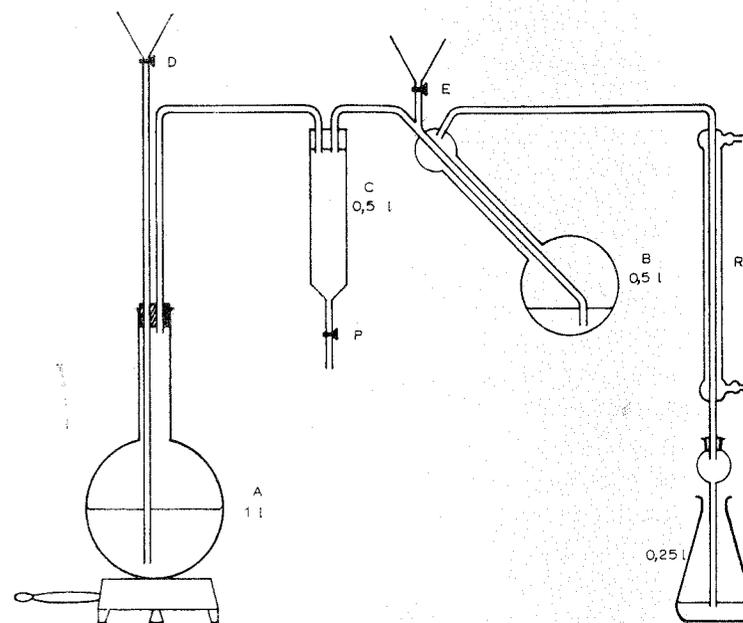
2 — AZOTO TOTAL (Doseamento do)

Aparelho

A. O aparelho (Fig. 2) é constituído por:

1. Um balão A de 1 litro de vidro de borossilicato servindo de gerador de vapor, munido dum funil com torneira para enchimento. Poderá ser aquecido a gás ou electricidade.

2. Uma longa C que serve para recolher o líquido esgotado vindo do «barboteur» B.
3. Um borbulhador B de 500 ml com o colo inclinado; o tubo de chegada deve atingir a parte mais baixa do balão. O tubo de saída deve estar munido duma esfera de retrogradação que constitue a parte superior do «barboteur». Um funil com torneira permite a introdução do líquido a tratar e da lexívia alcalina.



As torneiras P e E podem ser substituídas por tubos plásticos com pinça de Mohr.

Fig. 2 — Aparelho para destilação do amoníaco em corrente de vapor de água. (Segundo PARNAS & WAGNER).

4. Um refrigerante de Liebig, de paredes lisas (sem esferas, nem pontas), vertical, de 30-40 cm de comp. terminando por uma esfera com ponta afilada.
 5. Um frasco de Erlenmeyer de 250 ml destinado a receber o destilado.
- B. Um balão de Kjeldahl de 300 ml de colo comprido.

Produtos necessários

- Ácido sulfúrico puro (R).
- Catalizador de mineralização (R).
- Lexívia de hidróxido de sódio a 30 % (R).
- Solução de ácido bórico puro a 40 ‰ (R).
- Ácido clorídrico N/10.
- Indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metilo (R).

O gerador de vapor deve conter água acidulada com 1 ‰ de ácido sulfúrico. Convém fazer ferver este líquido para expulsar o CO₂, estando aberta a torneira de purga P.

Modo operatório

No balão de Kjeldahl, introduza o produto a mineralizar e de forma que a quantidade em ensaio contenha 4 a 50 mg de azoto. Adicione 100 mg do catalizador de mineralização e 10 ml de ácido sulfúrico se vai mineralizar menos de 500 mg de matéria orgânica (em relação à substância seca). Aumente estas quantidades se vai mineralizar maior quantidade de matéria orgânica.

Aqueça a fogo directo, mantendo inclinado o colo do balão, até que a solução esteja incolor e não haja substância carbonosa nas paredes do balão.

Após arrefecimento dilua com 50 ml de água e arrefeça; introduza este líquido no «barboteur» B pelo funil E, junte em seguida 40 a 45 ml de lexívia de soda a 30 % (R) de forma a obter franca alcalinização do líquido e arraste pelo vapor, o amoníaco formado recolhendo o destilado em 5 ml de solução de ácido bórico (R) diluídos com 10 ml de água, no frasco de Erlenmeyer, a *extremidade da ampola mergulhando no líquido*. Junte 1 ou 2 gotas do indicador misto (R) e recolha 70 a 100 ml do destilado.

Titule o destilado com ácido clorídrico N/10 até viragem do indicador a violeta-rosa. Seja *n* ml o volume gasto.

1 ml N/10 corresponde a 1,4 mg de azoto.

3 — BROMO (Determinação do Índice de)

O índice de bromo é a quantidade de bromo, expressa em gramas, que pode ser fixada por 100 g de substância.

Aparelhos

Um frasco de Erlenmeyer de 300 a 400 ml com rolha esmerilhada, tendo interiormente um tubo soldado ao fundo e um tubo, com cabo, conforme o esquema junto (Fig. 3).

Técnica

Coloque, com o tubo com cabo, cerca de 0,50 g de iodeto de potássio no recipiente interior do balão (é cómodo fazer no tubo, um traço circular correspondente a esse peso de sal, para não ter que pesar para cada ensaio). É preciso haver o maior cuidado em não deitar iodeto fora do tubo central do balão. Introduza então no balão o volume medido da solução do produto a dosear, dissolvido em água neutra ou alcalina, em seguida 25 ml da solução N/10 de bromato de potássio puro, medidos à pipeta e 2 g de brometo de potássio. Lave as paredes com água até um volume total de cerca de 100 ml, junte depois 5 ml de ácido clorídrico puro (R); feche rapidamente o balão com a rolha molhando o esmerilhado com água destilada; com um movimento circular homogenize o conteúdo e deixe em repouso o tempo prescrito. Agite então *vigorosamente* o balão de forma a fazer contactar o iodeto de potássio com o líquido e a permitir aos vapores de bromo reagirem; destape o balão, lave a rodagem e a rolha com um jacto de água destilada e combine o iodo com 25 ml de solução N/10 de tiosulfato de sódio; titule depois o excesso de tiosulfato pela solução N/10 de iodo; seja *n* o volume gasto:

$$n \times 0,008 = \text{gramas de bromo fixado pela substância em análise}$$

Soluções

Solução N/10 de brometo de potássio.

A solução N/10 de bromato de potássio contém por 1000 ml:

Bromato de potássio KBrO₃ 2,783 g

Pese muito exactamente 2,783 g de bromato de potássio e introduza-os num balão volumétrico de 1000 ml contendo cerca de 500 ml de água destilada; agite para dissolver e preencha o volume a 20° C com água destilada. Agite e conserve em frasco de vidro com rolha esmerilada.

Solução N/10 de iodo:

Iodo, I	12,69 g
Iodeto de potássio	18 g

Pese muito exactamente 12,69 g de iodo, em seguida 18 g de iodeto de potássio e introduza-os num balão volumétrico

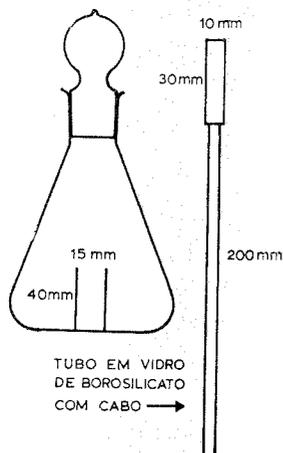


Fig. 3 — Frasco para bromolização.

de 1000 ml com cerca de 200 ml de água destilada. Deixe a dissolução fazer-se a frio, com o balão rolhado. Junte cerca de 500 ml de água destilada, agite para absorver o iodo no estado gasoso e preencha a 20° C com água destilada. Agite e conserve em frasco com rolha esmerilada.

Solução N/10 de tiosulfato de sódio:

A solução N/10 de tiosulfato de sódio contém por 1000 ml:

Tiosulfato de sódio Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O	24,82 g
--	---------

Pese exactamente 24,82 g de tiosulfato de sódio e introduza-os num balão volumétrico de 1000 ml contendo cerca de 600 ml de água destilada recentemente fervida. Agite para dis-

solver e complete o volume a 20° C com água destilada e fervida. Misture. Conserve ao abrigo da luz.

4 — CINZA SULFÚRICA (Doseamento da)

A cinza sulfúrica resulta da calcinação, em contacto com o ar, após prévio ataque pelo ácido sulfúrico.

Leve ao rubro durante cerca de 10 minutos um cadinho de quartzo ou de platina, de forma baixa. Deixe arrefecer em exsiccador e tare o cadinho. Coloque a quantidade em ensaio, exactamente pesada, no cadinho e humedeca-a com quantidade suficiente de ácido sulfúrico concentrado, previamente diluído em igual volume de água. Aqueça até evaporação total e leve em seguida à mufla, primeiro com cuidado, depois ao rubro, sem ultrapassar 800° C.

Mantenha a calcinação até que tenham desaparecido todas as particular carbonosas, deixe arrefecer, adicione ao residuo 5 gotas de ácido sulfúrico diluído ao meio, evapore e calcine como anteriormente até peso constante depois de arrefecido em exsiccador.

Calcule o teor de cinza sulfúrica em relação a 100 g de substância.

5 — CLORETOS (Pesquisa de)

Num tubo de ensaio de 160 × 16 mm, coloque o volume prescrito da solução obtida conforme o indicado em cada monografia; adicione 5 ml de ácido nítrico diluído (R); complete a 20 ml e junte 0,5 ml de solução de nitrato de prata a 5 % (R).

Compare a opalescência ou a eventual turvação com a da testemunha preparada com 0,5 ml de ácido clorídrico a 0,10 g

por litro (isto é 0,05 mg de HCl) adicionado de 5 ml de ácido nítrico diluído (R), completando a 20 ml com água destilada. Adicione 0,5 ml da solução de nitrato de prata a 5 % (R).

6 — METAIS PESADOS (Pesquisa de)

Num tubo de ensaio de 160 × 16 mm, coloque o volume prescrito da solução obtida conforme o indicado em cada monografia. Leve a 15 ml com água, junte 0,5 ml de solução de fluoreto de sódio puro a 4 % (R) ⁽¹⁾, 0,5 ml de ácido acético (R) se esta adição não tiver sido já indicada para a preparação da solução em ensaio e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). Examine, segundo o eixo do tubo e sobre fundo branco, e compare com a testemunha preparada da forma seguinte:

Num tubo de ensaio de 160 × 16 mm coloque 2 ml de solução (R) contendo 0,01 g de chumbo (Pb) por litro (10 mg Pb por litro), 15 ml de água ⁽²⁾, 0,5 ml de solução de fluoreto de sódio a 4 % ⁽³⁾ (R), 0,5 ml de ácido acético (R) e 2 ml de solução de ácido sulfídrico (R). Este tubo contém 20 microgramas de chumbo.

Nota — Nesta concentração o sulfureto de chumbo só precipita em meio acético; pode-se obter a sua precipitação em presença de somente 0,05 ml de ácido clorídrico para 15 ml, mas esta concentração é demasiado delicada de regular, na prática, com exactidão.

Substituindo os 0,5 ml de ácido acético por 0,5 ml de ácido clorídrico, só se precipitam o cobre, o mercúrio, etc.

O ferro eventualmente presente, regra geral no estado férrico, oxida o ácido sulfídrico dando um precipitado de enxofre que mascara o precipi-

⁽¹⁾ Ou a quantidade prescrita para o ensaio indicada na monografia.

⁽²⁾ Ou numa quantidade de água mais elevada de forma a que o volume seja idêntico ao do ensaio indicado na monografia.

⁽³⁾ Ou a quantidade prescrita para o ensaio indicada na monografia.

tado coloidal de sulfureto de chumbo. Complexando-o com 5 ml de fluoreto de sódio, o ferro oxida o ácido sulfídrico mais lentamente.

Esta quantidade é suficiente para complexar 1 mg de ferro III. Aumente a quantidade de fluoreto de sódio se houver maior quantidade de ferro.

Para as substâncias contendo cálcio é necessário filtrar após a adição de fluoreto.

7 — SULFATOS (Pesquisa de)

Num tubo de ensaio de 160 × 16 mm, coloque o volume prescrito da solução obtida conforme o indicado em cada monografia; junte 1 ml de ácido clorídrico diluído (R); preencha com água a 20 ml e junte 2 ml de solução de cloreto de bário (R) a 10 %.

Compare a opalescência ou a eventual turvação com a duma testemunha preparada com 1 ml de solução a 0,100 g de ácido sulfúrico por litro (isto é, 0,10 bg de H₂SO₄) adicionado de 1 ml de ácido clorídrico diluído (R) com água até perfazer o volume de 20 ml e de 2 ml de solução de cloreto de bário (R).

III

**REAGENTES E SOLUÇÕES TITULADAS
EMPREGADAS NOS ENSAIOS DOS PRODUTOS
UTILIZADOS EM ENOLOGIA**

(Mensão R) ⁽¹⁾

(Esta lista não inclui as soluções tituladas de ácidos, hidróxido de sódio, iodo, nitrato de prata, etc., utilizadas em análise volumétrica geral).

— A —

Acetato de cálcio a 25% (p/v)

Solução aquosa de acetato de cálcio a 25 g por 100 ml.

Acetato neutro de chumbo

Solução aquosa contendo 10 g de acetato neutro de chumbo cristalizado em 100 g de reagente.

Acetato de potássio a 5%

Solução aquosa contendo 5 g de acetato de potássio cristalizado em 100 g de reagente.

Acetato de uranilo e de magnésio em solução hidroalcoólica e acética

Dissolver 32 g de acetato de uranilo cristalizado e 100 g de acetato de magnésio em 300 ml de água, 20 ml de ácido acético (R) e 500 ml de álcool a 95°. Aquecer em banho-maria e agitar, perfazer 1 litro com água e deixar repousar 48 horas: decantar ou filtrar. Este reagente deve ser conservado ao abrigo da luz. Deve empregar-se 2,5 ml de reagente por mg de sódio a precipitar e por ml de solução a tratar. Os fosfatos, arseniados e fluoretos devem estar ausentes desta solução. Os metais pesados, ferrosos e alcalino-terrosos não perturbam a reacção.

⁽¹⁾ A composição dos reagentes «(RAs)» é indicada a propósito do doseamento do arsénio, pág. 63.

Ácido acético cristalizável

$d_4^{20} = 1,051$.

Ácido bórico puro e ácido bórico puro em solução a 40 g por litro.

Este ácido deve ser inteiramente solúvel na água (resíduo insolúvel inferior a 50 mg por 1 kg) e não acastanhar durante a sua incineração (ausência de matérias orgânicas). A solução aquosa a 40 g por litro de solução deve ser neutra à heliantina. A coloração alaranjada deste indicador deve ser obtida por meio de 3 ml de solução decinormal de ácido clorídrico para 1 litro desta solução a 40 g por litro.

Um ácido bórico que não satisfaça a estes ensaios pode ser purificado por filtração a quente de uma solução saturada fervente de ácido bórico (cerca de 350 g por litro de água) e cristalização por arrefecimento.

Preparar uma solução de 40 g deste ácido puro por 1 litro de solução.

Ácido cítrico em solução 0,1 N

Solução contendo exactamente um décimo do equivalente grama de ácido cítrico por litro (ou seja 7,003 g).

Ácido cítrico em solução a 5⁰/₀₀ (p/v)

Solução aquosa de ácido cítrico a 5 g por litro.

Ácido cítrico em solução a 20⁰/₀₀ (p/v)

Solução aquosa de ácido cítrico a 20 g por litro.

Ácido clorídrico diluído ($d_4^{20} = 1,0489$)

Ácido clorídrico técnico . . .	275 a 280 g
Água destilada	725 a 720 g

Solução aquosa de ácido clorídrico contendo cerca de 10 g de ácido clorídrico (HCl) em 100 g de reagente.

Ácido clorídrico «puro» ou «concentrado»

Solução aquosa de ácido clorídrico ($d_4^{20} = 1,18$ a $1,19$) contendo 35,5 a 37,25 g de ácido clorídrico (HCl) em 100 g de reagente).

Ácido fosfórico

Solução contendo 50 g de ácido fosfórico (H₃PO₄) em 100 g. Densidade: 1,34.

Ácido nítrico ($d_4^{20} = 1,39$)

O ácido nítrico concentrado contém cerca de 63 % de ácido nítrico (HNO₃).

Ácido nítrico diluído ($d_4^{20} = 1,056$)

Solução contendo cerca de 10 g de ácido nítrico (HNO₃) em 100 g de reagente, preparada com 15,8 g de ácido nítrico a 63 g por 100 g (11,35 ml) ($d = 1,39$), e 84,2 g de água.

Ácido sulfídrico em solução saturada

Solução aquosa saturada de ácido sulfídrico. Contém cerca de 3,8 g de H₂S por litro. É alterável ao ar.

Ácido sulfúrico concentrado ($d_4^{20} =$ cerca de 1,832)

Contém cerca de 94 g de H₂SO₄ em 100 g de reagente.

Ácido sulfúrico a 10⁰/₀ (p/p) ($d_4^{20} =$ cerca de 1,0682)

Solução aquosa de ácido sulfúrico contendo cerca de 10 g de H₂SO₄ em 100 g de reagente.

Ácido sulfúrico diluído a 25⁰/₀ (p/p) ($d_4^{20} =$ cerca de 1,1808)

Solução aquosa de ácido sulfúrico contendo cerca de 25 g de H₂SO₄ em 100 g de reagente.

Ácido sulfúrico em solução a 10⁰/₀ (p/v) saturada de sulfato de hidrazina

A 600 ml de água, juntar 57 ml de ácido sulfúrico puro e 5 ml de hidrazina hidratada ou 10 g de sulfato de hidrazina. Perfazer o litro, agitar e deixar repousar.

Água de bromo

Solução aquosa saturada de bromo.

Água iodada

Solução aquosa saturada de iodo.

Água oxigenada em solução diluída (10 volumes)

Solução aquosa de água oxigenada a 10 volumes.

Amónia concentrada

$d_4^{20} = 0,92.$

Solução aquosa concentrada de gás amoníaco contendo cerca de 20 g de amoníaco (NH₃) em 100 g de reagente.

Amónia diluída

Solução aquosa diluída de gás amoníaco contendo cerca de 10 g de amoníaco (NH₃) em 100 g de reagente.

$d_4^{20} = 0,959$ aproximadamente.

Anidrossulfito de potássio a 2⁰/₀

Solução aquosa contendo 2 g de anidrossulfito de potássio cristalizado em 100 g de reagente.

Anidrido selenoso em solução a 0,084 g/litro

Moer 1 g de anidrido selenoso puro e deixá-lo durante 24 horas num exsiccador com ácido sulfúrico.

Pese 0,84 g de anidrido selenoso seco e dissolva-o numa quantidade de água suficiente para fazer um litro de solução. Dilua esta solução a 1/10 com água destilada. Esta solução diluída contém 60 mg de selénio por litro.

Azul de bromofenol (em solução)

Solução em álcool de 95° contendo 0,04 g de azul de bromofenol em 100 ml de reagente.

Azul de bromotimol

Solução em álcool de 95° contendo 0,04 g de azul de bromotimol em 100 ml de reagente.

— B —

Borato de sódio em solução saturada

Solução aquosa saturada contendo cerca de 4 g de borato de sódio cristalizado em 100 g de solução.

— C —

Carbonato dissódico em solução a 25⁰/₀

Solução aquosa contendo 25 g de carbonato dissódico cristalizado com 10 H₂O em 100 g de reagente.

Catalizador de mineralização

Pulverizar e misturar:

Anidrido selenoso	0,7 g
Óxido vermelho de mercúrio	1,3 g
Sulfato ácido de potássio	50 g

Citrato de amónio (em solução)

Deitar lentamente, 500 ml de amónia concentrada (R) sobre 400 g de ácido cítrico colocado num balão aferido de 1000 ml — A massa aquece e dá-se a dissolução. Depois de arrefecida, complete o volume com a amónia concentrada (R).

Cloreto de amónio em solução

Solução aquosa contendo 20 g de cloreto de amónio em 100 g de reagente.

Cloreto de bário em solução a 10 0/0

Solução aquosa contendo 10 g de BaCl₂, 2 H₂O em 100 g de reagente.

Cloreto de cálcio em solução saturada

Contém cerca de 50 g de CaCl₂, 6 H₂O em 100 g de solução.

— D —

Difenilcarbazida (em solução)

Solução de 0,50 g de difenilcarbazida num litro de álcool de 95°.

— E —

Etileno-diamino-tetra-acetato de sódio em solução M/100, ou seja N/50

Etileno-diamino-tetra-acetato de sódio	4 g
Cloreto de magnésio Mg Cl ₂ , 6H ₂ O	0,1 g
Água	1000 ml

O título desta solução deve ser verificado e acertado após titulação com uma solução de cloreto de cálcio M/100 obtida dissolvendo 1 g de carbonato de cálcio puro em 25 g de ácido clorídrico puro adicionado de 20 ml de água e levando a solução a 1000 ml com água destilada.

— F —

Fenolftaleína em solução

Solução preparada com álcool de 90° contendo 1 g de fenolftaleína em 100 ml de reagente.

Ferrocianeto de potássio em solução a 5 0/0

Solução aquosa contendo 5 g de ferrocianeto de potássio cristalizado em 100 g de reagente.

Fluoreto de sódio em solução a 4 0/0

Solução aquosa contendo 4 g de fluoreto de sódio em 100 g de reagente. Esta solução é quase saturada.

Fosfato de sódio em solução a 10 0/0

Solução aquosa contendo 10 g de fosfato dissódico cristalizado em 100 g de reagente.

Fósforo (solução a 0,05 g de fósforo por litro)

Dissolva 4,392 g de fosfato monopotássico numa quantidade de água suficiente para ter 1 litro. Esta solução contém 1 g de fósforo por litro. Dilua 20 vezes para obter a solução a 0,05 g por litro.

Fucsina descorada pelo ácido sulfuroso

8 g de anidrossulfito de potássio são dissolvidos em 150 ml de água destilada; junte 30 ml duma solução de fucsina básica a 1 0/00 em álcool de 95°, 55 ml de ácido clorídrico 3 N. Complete a 250 ml com água destilada. Conserve em frasco amarelo com rolha esmerilhada.

— H —

Heliantina em solução

Solução preparada com álcool de 90° contendo 1 g de heliantina em 100 ml de reagente.

Hidróxido de sódio em solução (lexívia de soda)

Solução aquosa de densidade 1,330 contendo 30 g de hidróxido de sódio em 100 g de solução.

Hidróxido de sódio em solução a 10 0/0 (p/p):

Solução aquosa contendo 10 g de hidróxido de sódio em 100 g de reagente.

Mistura magnesiana

Dissolver 82 g de cloreto de magnésio ($MgCl_2, 6H_2O$) e 100 g de cloreto de amônio em 800 ml de água. Junte 400 ml de amônia pura $d_4^{20} = 0,92$. Misture.

β -Naftol em solução a 5%

Dissolva 5 g de β -Naftol em 40 ml de lexívia de soda (R) e complete com água destilada até 100 g de solução. *Extemporânea.*

Negro de eriocromo T em solução

Solução contendo 0,2 g de negro de eriocromo em 100 ml de tri-etanol-amina.

Nitrato de chumbo a 1 g e a 0,01 g de chumbo por litro

Dissolva 1,60 g de nitrato de chumbo numa quantidade de água suficiente para ter 1 litro. Esta solução é diluída ao centésimo para ter a solução a 0,01 g de chumbo por litro.

Nitrato de prata em solução a 5%

Solução aquosa contendo 5 g de nitrato de prata, seco, em 100 g de reagente.

Nitro-molíb dico (reagente)

Dissolva 60 g de molibdato de amônio em 200 g de água tépida. Filtre, se necessário. Deite pouco a pouco esta solução em 720 g de ácido nítrico diluído, agitando constantemente este último.

Este ácido diluído é obtido misturando 370 g de ácido nítrico (R) com 350 g de água. Deixe repousar 8 dias. Complete o volume de 1000 ml com água destilada. Filtre ou decante.

Este reagente, aquecido a 40° não deve deixar precipitado. Sensibilidade: 25 microgramas de fósforo para 5 ml.

Nitro-vanado-molíb dico (Reagente)

Preparar as soluções seguintes:

A — Solução de molibdato de amônio:

Molibdato de amônio	100 g
Amônia concentrada (R)	10 ml
Água destilada	Até 100 ml

B — Solução de vanadato de amônio:

Metavanadato de amônio	2,35 g
Água destilada	500 ml

Aqueça ligeiramente para dissolver. Após dissolução completa, arrefeça e junte pouco a pouco agitando, a mistura seguinte:

Ácido nítrico	7 ml
Água destilada	13 ml

Complete com água destilada o volume de 1000 ml. Misture. Para obter o reagente nitro-vanado-molíb dico, misture num balão volumétrico de 500 ml: 67 ml de ácido nítrico (R), 100 ml de solução molíb dica (A), 100 ml da solução nitro-vanadica (B) e complete com água destilada o volume de 500 ml de reagente. Misture.

Oxalato de amônio em solução a 4%

Solução aquosa contendo 4 g de oxalato diamoniaco em 100 g de reagente.

Permanganato de potássio em solução saturada

Solução aquosa saturada contendo cerca de 6 g de permanganato de potássio em 100 g de reagente.

Permanganato de potássio em solução a 1‰

Solução aquosa contendo 1 g de permanganato de potássio em 1000 g de reagente.

Permanganato de potássio em solução a 1%

Solução aquosa contendo 1 g de permanganato de potássio em 100 g de reagente.

Permanganato de potássio em solução a 2%

Solução aquosa contendo 2 g de permanganato de potássio em 100 g de reagente.

Pirofosfato tetra-sódico a 1‰

Solução aquosa contendo 1 g de pirofosfato tetra-sódico cristalizado $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, em 100 g de reagente.

— R —

Reagente cupro-alkalino

O reagente cupro-alkalino titulado contém, em 1000 ml:

Cobre (Cu) 4,445 g

É obtido pela mistura de 2 soluções:

a) Solução cúprica C:

Pese exactamente 35 g de sulfato de cobre e introduza num balão volumétrico de 1000 ml com cerca de 500 ml de água destilada e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (R). Agite para dissolver e complete a 20° C com água destilada o volume de 1000 ml. Agite.

b) Solução tartárica alcalina T:

Pese 150 g de tartarato direito de potássio e sódio e introduza num balão volumétrico de 1000 ml contendo cerca de 500 ml de água destilada. Agite para dissolver. Deixe arrefecer e junte 300 ml de lexívia de soda (R) não carbonatada. Complete, a 20° C, com água destilada o volume de 1000 ml. Agite.

10 ml da solução C adicionada de 10 ml da solução T são reduzidos à ebulição por 0,05 g de açúcar invertido, 0,048 g de glucose pura e 0,0695 g de lactose anidra ou por 0,073 g de lactose hidratada.

Reagente sulforesorcínico

Dissolver 2 g de resorcina pura em 100 ml de água e juntar 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado.

— S —

Sulfato de cálcio em solução saturada

Solução aquosa saturada: contém cerca de 0,2 g de CaSO_4 em 100 g.

Sulfato de ferro e amónio (férrico) em solução a 10‰

Solução aquosa contendo 10 g de sulfato de ferro e amónio (férrico) em 100 g de reagente.

Sulfato ferroso em solução a 5‰

Solução preparada extemporaneamente com água destilada recentemente fervida, contendo 5 g de sulfato ferroso em 100 g de reagente (o ar oxida-a rapidamente).

Sulfato mercúrico em solução ácida

Solução aquosa e ácida de sulfato mercúrico. Num balão volumétrico de 200 ml, introduza 10 g de óxido amarelo de mercúrio, 120 ml de água e 75 g de ácido sulfúrico concentrado (40 ml). Depois de arrefecido, perfaça o volume com água.

Sulfo-indigotato de sódio

Sal de sódio do indigo-disulfonado (impròpriamente chamado carmin de indigo)



Este produto em solução a 10‰ deve virar ao amarelo quando se oxida pelo permanganato de potássio em meio sul-

fúrico. 50 ml desta solução precisam para isso de 14 a 17 ml de solução 0,1 N de permanganato de potássio.

Se pela oxidação permangânica, esta solução não virar ao amarelo é conveniente purificar o sulfo-indigotato de sódio pelo seguinte processo:

Pôr 10 g de sulfo-indigotato de sódio em contacto com 50 ml de ácido sulfúrico puro (R). Ao fim de 2 dias, juntar 100 ml de água, no dia seguinte filtrar. Rejeitar o filtrado de cor de ferrugem. Juntar 100 ml de água, rejeitar ainda o filtrado. Dissolver o resíduo em 800 a 1000 ml de água acidulada com 5 ml de ácido sulfúrico puro (R).

Sulfo-indigotato de sódio em solução a 10%

Dissolver 10 g de sulfo-indigotato de sódio em 1000 ml de água acidulada com 5 ml de ácido sulfúrico puro (R).

Sal fêrrico em solução a 0,10 g de ferro por litro

Dissolva 0,1 g de ferro puro em 20 ml de água + 5 ml de H₂SO₄ puro (R). Aqueça; junte 10 gotas de HNO₃ (R) puro e leve à ebulição durante 10 minutos para peroxidar o ferro. Preencha ao litro. Dilua a 1/10.

Sulfato de quinino. em solução a 0,1 mg por litro de ácido sulfúrico N/10:

Dissolva 0,100 g de sulfato de quinino numa quantidade suficiente de ácido sulfúrico N/10 para ter 1 litro. Dilua 3 vezes ao 1/10 esta solução com uma solução N/10 de ácido sulfúrico para ter a solução a 0,1 mg de sulfato de quinino por litro.

— T —

Tampão amoniacal em solução

Amoníaco concentrado	350 ml
Cloreto de amónio	54 g
Água destilada	Até 1 litro de solução

Tanino puro

O tanino, chamado «tanino pelo éter» ou «tanino laboratorial» é tirado da noz de galha de Alepo.

Apresenta-se como uma massa leve, branca-amarelada, muito solúvel, na água e no álcool a 90°. É insolúvel no éter. Deve satisfazer aos ensaios seguintes:

1. A solução aquosa de tanino a 10 % deve ser límpida e apresentar tom amarelo pouco carregado, comparável à do vinho branco. A solução de tanino a 10 % em álcool a 90° deve ser também límpida e pouco corada. Uma solução de 1 g de tanino em 5 g de água, adicionada ao seu volume de álcool a 90° e de metade do seu volume de éter, deve dar um licor límpido (extracto aquoso ou extracto alcoólico).
2. O tanino laboratorial deve ser combustível sem deixar resíduo superior a 0,05 % (matérias minerais fixas).
3. Dessecado a 100° C, o tanino laboratorial não deve perder mais de que 12 % do seu peso (água em excesso). O teor em tanino anidro é deduzido neste ensaio. O seu conhecimento é necessário para a preparação da solução a 4 ‰.

Tanino puro em solução a 4‰

Dissolver uma quantidade de tanino puro contendo 1 g de tanino anidro numa quantidade de água suficiente para fazer 250 ml.

Tiocianato de potássio em solução a 5%

Solução aquosa contendo 5 g de tiocianato de potássio em 100 g de reagente.

Verde de bromocresol (em solução)

Solução em álcool de 95° contendo 0,04 g de verde de bromocresol (tetra-bromo-m-cresolsulfono-ftaleína) para 100ml de reagente.

Verde de bromocresol e vermelho de metilo em solução (indicador misto)

Dissolver:

Verde de bromocresol 0,04 g
Vermelho de metilo 0,06 g

em

Alcool de 95° 100 ml

juntar:

2,5 ml de solução decinormal de hidróxido de sódio.

Este indicador vira a vermelho a pH 4,6, a verde azulado a $\text{pH} \geq 4,9$. É violeta a pH 4,75.

Vermelho de metilo em solução

Solução em álcool de 90° contendo 0,10 g de vermelho de metilo em 50 ml de reagente.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME IV

Série I — VITICULTURA

- 1 . *Grácio, António Machado* — Talhões experimentais para ensaios varietais em viticultura. Resultados de dois ensaios de uniformidade realizados em 1961.
- 2 . *Almeida, J. Leão Ferreira e Grácio, A. Machado* — Macrozonagem da uva de mesa em Portugal Continental.

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Ramos, Mário da Cunha e Gomes, Lourdes Guedes* — Determinação espectrofotométrica do furfural e do p-hidroximetilfurfural.
- 2 . *Arantes, Joaquim Barbosa* — Pesquisa do Diglucosido-Malvosido nas castas regionais do « Vinho Verde » e em alguns híbridos produtores directos.
- 3 . *Pato, Maria Helena Mendes Leitão Serra da Silva* — A precisão dos refractómetros foto-eléctricos de Adega na determinação da « força alcoólica provável dos mostos ».
- 4 . *Gomes, José Viana Marques* — Emprego de leveduras seleccionadas em Vinificação.
- 5 . *Office International de la vigne et du vin* — Códex enológico Internacional.

ERRATA

PÁG.	LINHA	ONDE SE LÊ	DEVE LER-SE
24	24	Sulfato	Sulfito
74	15	15 ml	13 ml
75	17	0,10 bg	0,10 mg
80	10	meio	menos
54	2 e 3	<i>Devem suprimir-se os parêntesis</i>	
86	27	<i>Abrir parágrafo na palavra Deixe</i>	