

ARIANA OLIVEIRA AMARAL¹, EVANILDO DE JESUS ARAÚJO¹, SÂMALA TUANE PIRES CEDRO¹, DOUGLAS GONÇALVES DA SILVA^{1*}.

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Naturais, Laboratório de Química Analítica e Ambiental, Vitória da Conquista - BA.

*E-mail: douglasquimico@hotmail.com

RESUMO

No presente trabalho foi empregado um método espectrofotométrico simples e eficiente para a determinação de íons Cu(II) em amostras de aguardentes de cana comercializadas em uma cidade no interior da Bahia. O método teve como princípio a reação dos íons Cu(II) com solução aquosa de NH₄OH para formação do complexo e quantificação por espectrofotometria. O comprimento de onda máximo do complexo formado foi em 610 nm. A curva de calibração apresentou relação linear entre as concentrações de Cu(II) e absorbância no intervalo de concentração de 2,3 – 10 mg L⁻¹ apresentando coeficiente de correlação linear igual a 0,998. O limite de quantificação do método foi avaliado em 2,3 mg L⁻¹. Os testes de adição e recuperação de Cu(II) revelaram que não existe interferência da matriz no procedimento. Identificou-se valor de RSD menor que 1,5%, indicando uma boa precisão do método. A concentração de Cu(II) nas amostras analisadas, situou-se entre 3,61 ± 0,23 a 4,70 ± 0,12 mg L⁻¹, atendendo ao limite máximo permitido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Palavras-chave: Cobre, Espectrofotometria, Aguardente de cana.

ESTUDO DE UM MÉTODO SIMPLES E EFICIENTE PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Cu(II) EM AGUARDENTES DE CANA POR ESPECTROFOTOMETRIA**INTRODUÇÃO**

A aguardente de cana é uma bebida tipicamente brasileira, constituindo-se como uma das bebidas mais consumidas no Brasil, superando outras de tradição internacional, como vodca, uísque e vinho (CAMARA, 2004). Sua fabricação divide-se em dois modos de produção, o industrial e o artesanal. Cada um deles apresenta uma base de sustentação organizacional e de produção diretamente ligada à caracterização da qualidade da bebida (VIDAL, 2008).

No processo artesanal de produção, geralmente, a destilação é feita em alambiques de cobre e a fermentação acontece de forma natural, podendo ocorrer contaminação da aguardente de cana por essa espécie química. O cobre, quando exposto ao ar úmido contendo gás carbônico, lentamente se oxida, conseqüentemente, o destilador fica coberto por uma camada esverdeada, chamada de “azinhavre”, composta por diidróxicarbonato de cobre(II) (CARDOSO, et al., 2003).

Além disso, a aceleração do procedimento de envelhecimento ou maturação da aguardente de cana sofre influência de parâmetros como, teor de cobre, aldeídos e taninos (MIRANDA, et al., 2006).

O cobre é um elemento essencial nos seres humanos. No entanto, o consumo de grandes quantidades desse metal pode ser tóxico. O excesso de cobre no corpo humano pode levar a doenças como Alzheimer, epilepsia, esclerose, melanoma e artrite reumatóide (JANEGITZ, et al., 2010)

Métodos analíticos para determinação de metais como cobre, frequentemente requerem pré-concentração e/ou pré-tratamento da amostra para a destruição da matriz orgânica, como digestão úmida, cinzas secas e dissolução em forno de micro-ondas (DUGO, et al., 2004).

Conforme identifica Herrador (2001) os métodos comumente empregados para determinação de cobre incluem espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica (AES), e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A cromatografia iônica também é utilizada para a análise de metais, por exemplo, em vodka (OBREZKOV, 2000). Infelizmente, a maioria desses métodos envolve instrumentação bastante dispendiosa, associada à manutenção de alto custo, o que impede o seu uso generalizado pelos produtores de bebidas alcoólicas (YADAV, et al., 2019).

A espectrofotometria molecular na região do ultravioleta visível (UV-Vis) é, provavelmente, a técnica analítica mais empregada a análises de rotina em função de seu relativo baixo custo, da facilidade de operação e da sensibilidade atingida (AHMED, et al. 2011).

A legislação Brasileira Decreto nº 2314 de 04/09/1997 estabelece o limite máximo para os teores de cobre em aguardentes de cana em 5 mg L⁻¹ de produto (BRASIL, 2005).

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar um procedimento espectrofotométrico alternativo, simples e eficiente, para a determinação de íons Cu(II) em aguardentes de cana artesanais produzidas em uma cidade no interior da Bahia.

MÉTODOS

No período de outubro e novembro de 2019, foram adquiridas seis amostras de aguardentes de cana de produtores rurais de uma cidade no interior da Bahia.

A fim de avaliar a precisão do método aplicado, as amostras foram analisadas em triplicata. As medidas de absorvância para a determinação de Cu(II) foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS (Celm, E 225D visível) usando cubetas de vidro silicato de 1 cm e comprimento de onda igual a 610 nm. Os parâmetros avaliados foram: linearidade, faixa linear, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD), precisão e exatidão.

Uma curva analítica foi preparada a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de Cu(II) medindo-se as alíquotas correspondentes às concentrações de Cu(II) entre 1,00 a 10,0 mg L⁻¹. Posteriormente, foi adicionado a esses balões 5,00 mL da solução de NH₄OH 2,0 mol L⁻¹. A solução do branco foi feita seguindo o procedimento anterior, ou seja, utilizando todos os reagentes, exceto a solução de Cu(II).

Após o preparo das soluções determinou-se a absorvância para cada uma das soluções e elaborou-se o gráfico da curva de calibração para obtenção da equação da reta e respectivo coeficiente de correlação.

Para análise das amostras de aguardente de cana, tomou-se uma alíquota de 5,00 mL da amostra de aguardente de cana, adicionou-se 5,0 mL de NH₄OH 2,0 mol L⁻¹ e diluiu-se com água desionizada até a marca de aferição do balão volumétrico de capacidade igual a 100 mL. Em seguida, determinou-se a concentração de íons Cu(II) por interpolação na curva analítica previamente elaborada.

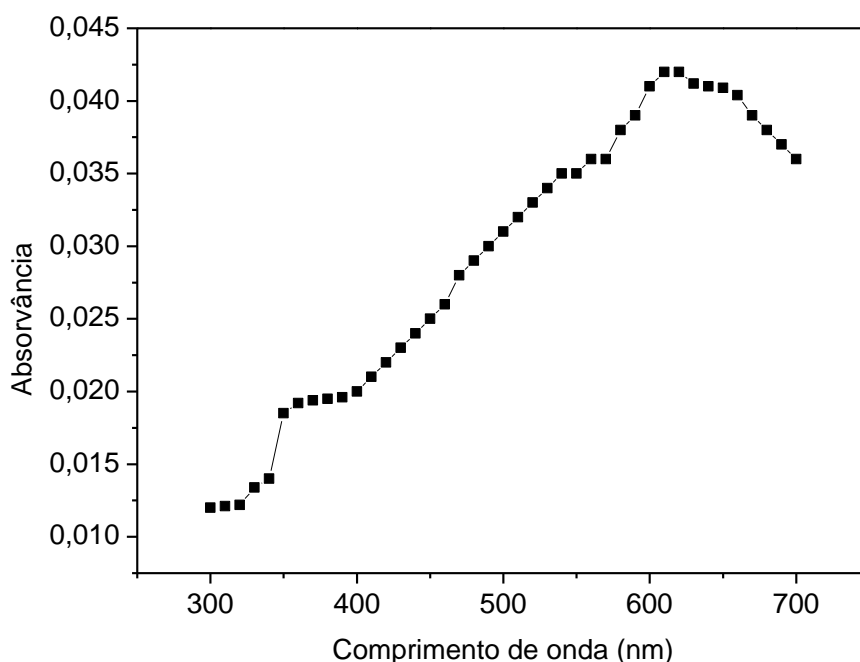
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método teve como princípio a reação dos íons Cu(II) com solução aquosa de NH₄OH 2,0 mol L⁻¹ para formação do complexo e quantificação por espectrofotometria.

Os resultados das leituras espectrofotométricas para o complexo formado estão resumidos no espectro de absorção (**Figura 1**). A representação gráfica dos valores de

comprimento de onda (λ) *versus* absorvância permitiu determinar absorvância máxima em 610 nm.

Figura 1 - Espectro de absorção de Cu(II) em NH_4OH 2,0 mol L^{-1} .



Fonte: Amaral, et al., 2020.

Na determinação de Cu(II) em amostras de aguardente de cana por espectrofotometria UV-Vis, ao adicionar NH_4OH 2,0 mol L^{-1} à solução de Cu(II), pôde-se observar a formação do hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, um precipitado azul coloidal. No entanto, adicionando-se NH_4OH em excesso, o precipitado se solubilizou, formando uma solução límpida. Observa-se assim que a reação desloca-se no sentido direto, formando o íon complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^+$. Este fato é evidenciado pela presença de uma coloração azul que se intensifica com o aumento da concentração de cobre na solução.

A linearidade do método foi avaliada para caracterizar a capacidade de obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico (SKOOG, et al., 2002). Para isso, concentrações exatas e conhecidas de Cu(II) foram introduzidas no espectrofotômetro, e a resposta instrumental foi registrada. Essa resposta foi corrigida para o valor obtido com o branco, que mediu a resposta do método analítico para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes. Este parâmetro

foi mensurado por meio de análises estatísticas de variância, obtendo-se resultados significativos para a regressão linear e não significativos para o desvio da linearidade ($p < 0,05$).

Sendo assim, a curva analítica foi construída com o propósito de se obter uma relação matemática entre absorbância e concentração. Essa relação foi encontrada por meio da equação da reta mostrada na **Tabela 1**. O coeficiente de correlação encontrado para a curva média foi de 0,998, demonstrando uma resposta linear do equipamento para a faixa de concentração utilizada em obediência à lei de Beer (HARRIS, 2003).

Tabela 1 - Dados referentes à linearidade do método.

Parâmetro	Resultado
Faixa de linearidade (mg L^{-1})	2,3 – 10
Equação da reta	$Y = 45,87 [\text{Cu(II)}] + 0,0023$
Inclinação (b) \pm desvio padrão	$0,0023 \pm 0,94$
Inclinação (a) \pm desvio padrão	$45,87 \pm 1,12$
Coefficiente de correlação (R)	0,998

Fonte: Amaral, et al., 2020.

O complexo formado mostrou-se estável durante um longo período, o que evitou a interferência química associada à decomposição. Observação semelhante foi realizada por Rocha et al (2008), em que o complexo de cobre formado a partir do composto biquinolina, mostrou-se estável, com formação instantânea e alta sensibilidade.

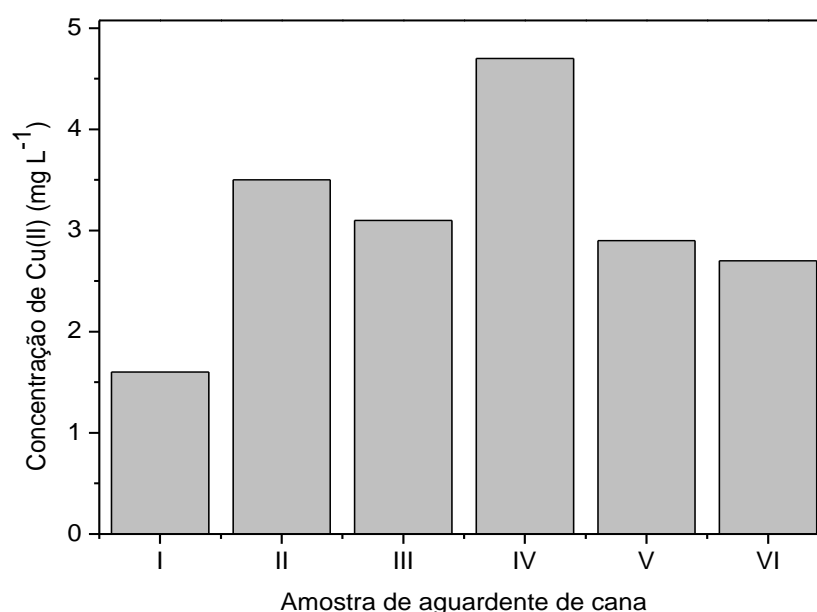
A sensibilidade do método foi analisada através da determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Para esses parâmetros os valores calculados foram de 0,71 e 2,3 mg L^{-1} , LD e LQ, respectivamente. Analisando-se o valor de LQ quatro vezes menor que a concentração mínima estabelecida no intervalo de quantificação, pode-se constatar que o método aplicado apresenta excelente sensibilidade.

A precisão, expressa como desvio padrão relativo de dez determinações, foi igual a 1,03%. Esse parâmetro foi avaliado em uma amostra de aguardente de cana, com concentração de Cu(II) de, aproximadamente, 3,0 mg L^{-1} .

A exatidão foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação de Cu(II) em amostras de aguardentes de cana. As amostras apresentaram recuperação de Cu(II) variando entre 96,7% a 98,6%. Os resultados obtidos indicam que o método possui uma boa exatidão e não sofre influência da matriz sobre o procedimento analítico aplicado.

A concentração de Cu(II) nas amostras de aguardente de cana analisadas variou entre $3,61 \pm 0,23$ a $4,70 \pm 0,12$ mg L⁻¹, conforme mostra a **Figura 2**. Estes valores encontram-se dentro do limite máximo estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que considera concentrações de cobre não superiores a 5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). No entanto, a amostra identificada como IV apresentou concentração de Cu(II) próxima a concentração tolerável. Esse fato sugere problemas relacionados à falta de higiene e tecnologia de produção. Segundo Nascimento, et al. (1998), a higiene do alambique no momento da destilação é imprescindível para evitar contaminações com cobre.

Figura 2 - Concentração de Cu(II) nas amostras de aguardentes de cana analisadas.



Fonte: Amaral, et al., 2020.

CONCLUSÃO

O procedimento empregado para determinação de Cu(II) em amostras de aguardentes de cana, apresentou-se simples e eficiente, com bons limites de detecção e quantificação.

A instrumentação e a metodologia são simples e economicamente viáveis, quando comparado com outros métodos. As concentrações de Cu(II) encontradas nas amostras estão de acordo a legislação do MAPA.

REFERÊNCIAS

1. AHMED M, et al. Development of a spectrophotometric method for the determination of aspirin in blood sample. *Journal of Medical Sciences (Faisalabad)*, 2011; 1(2): 61-62.
2. BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. *Diário oficial da República Federativa do Brasil, Brasília*, 30 junho, 2005.
3. CAMARA M. Cachaça: prazer brasileiro: Rio de Janeiro: Mauad, 2004.
4. CARDOSO DR, et al. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. *Química Nova*, 2003; 26(2): 165-169.
5. DUGO G, et al. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. *Food Chemistry*, 2004; 87(4): 639-645.
6. HARRIS DC. *Quantitative Chemical Analysis*. 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.
7. HERRADOR M. Pattern recognition procedures for differentiation of Green, Black and Oolong teas according to their metal content from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 2001; 53(6): 1249-1257
8. JANEGITZ BC, et al. Removal of copper(II) from sugar-cane spirits employing chitosan. *Química Nova*, 2010; 33(2): 458-460.
9. MIRANDA MB, et al. Estudo do efeito da irradiação gamma (^{60}Co) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. *Ciênc. Tecnol. Alimentos*, 2006; 4(26): 772-778.
10. NASCIMENTO RF, et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 1998; 21(6): 735-739.
11. OBREZKOV ON, et al. The use of ion chromatography in vodka and liqueur production. Determination of transition metals. *Industrial Laboratory*, 2000; 66: 18-21.
12. ROCHA SAN, et al. Spectrophotometric determination of copper in sugar cane spirit using biquinoline in the presence of ethanol and Triton X-100. *Spectrochim. Acta A*. 2008; 71(4): 1414-1418.
13. SKOOG DA, et al. *Princípios de Análise instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
14. VIDAL MF, et al. Produção de cachaça na área de jurisdição do BNB: mercado e estrutura da cadeia produtiva. In: 46th Congress, July 20-23, 2008, Rio Branco, Acre, Brasil. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER), 2008.
15. YADAV PK, et al. The Role of Voltammetric Methods in Determination of Metals in Alcoholic Beverages: A Critical Review. *Arab Journal of Forensic Sciences & Forensic Medicine*. 2019; 1(9): 1232-1247.