

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - FACET
CURSO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE COBRE EM AGUARDENTES POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

Cátia da Cruz Santos

Diamantina

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - FACET

**DETERMINAÇÃO DE COBRE EM AGUARDENTES POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

Cátia da Cruz Santos

Orientadora: **Dr^a Rita de Cássia Silva Luz**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química
Licenciatura da Universidade Federal dos
Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

Diamantina

2011

**DETERMINAÇÃO DE COBRE EM AGUARDENTES POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

Cátia da Cruz Santos

Orientadora: Dr^a Rita de Cássia Silva Luz

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do curso.

APROVADO em ___/___/_____

Prof. Dr. Flávio Santos Damos – UFVJM

Prof^a Dr^a Débora Vilela Franco - UFVJM

Orientadora: Prof^a Dr^a Rita de Cássia Silva Luz - UFVJM

DEDICATÓRIA

*A Deus, porque dEle e por Ele,
para Ele são todas as coisas...*

*Aos meus pais,
Fenilza e Carleno,
com quem compartilho esta conquista,
obrigada pelo amor, carinho,
dedicação e confiança.*

*Às minhas irmãs,
Cássia e Carla,
pela amizade, companheirismo
e compreensão.*

*Aos demais familiares,
pela compreensão e
por torcerem por mim.*

*A todos que amo e que sempre estiveram ao meu lado.
Obrigada!*

AGRADECIMENTOS

*Agradeço a Deus,
por ser refúgio e fortaleza em todos os momentos, pelo cuidado em
todo o tempo e por essa vitória em minha vida.*

*À toda minha família,
pelo carinho, apoio, compreensão e amizade sempre.*

*À Prof^ª. Dr^ª. Rita de Cássia Silva Luz,
pela sua orientação, pelo profissionalismo, paciência, pela
confiança depositada e, sobretudo por sua disponibilidade e por
tantos ensinamentos que contribuíram para o bom
desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos professores Dr. Flávio S. Damos e Dr^ª. Débora Vilela Franco,
pelos ensinamentos e sugestões que contribuíram para a melhoria
deste trabalho.*

*Aos mestres,
minha gratidão, que pelo resultado de um esforço em comum,
compartilharam os seus conhecimentos, transformando meus
ideais em realizações.*

*Aos técnicos Teles e Flávia, pela disposição demonstrada durante
a execução deste trabalho.*

*Aos meus grandes amigos de curso,
Gustavo, Isabela, Marcela, Alex, Jussara, Celina, Alexander e
Laís, pela convivência e pelos bons momentos que compartilhamos
juntos...*

*E especialmente a Maria de Fátima, Delton, Dilton e Isabel, pelo
carinho e amizade, pela motivação em sempre seguir firme e pela
prontidão em me ajudar sempre que precisei... Amizade que
nasceu na facul e será para sempre!*

À Igreja Batista Central de Diamantina, pela força, ensinamentos e comunhão.

À UFVJM, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos que com uma palavra ou um gesto, me fizeram crer que eu poderia ser melhor... A todos vocês que torceram por mim.

Muito obrigada!

*“O objetivo fundamental do universo é demonstrar a glória de Deus...
Viver para a glória de Deus é a maior realização que podemos alcançar
em nossa vida.”*

(Rick Warren)

RESUMO

Título: Determinação de Cobre em Aguardentes por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite.

A aguardente artesanal é, geralmente, produzida em destiladores de cobre, os quais conferem melhor qualidade ao produto, se comparados aos alambiques confeccionados com outros materiais, como aço inox, podendo contaminar o produto quando o manejo da produção é inadequado. A contaminação de aguardentes ocorre em consequência do acúmulo do azinhavre nas paredes dos destiladores, o qual é solubilizado na aguardente, que se não for devidamente removido antes da destilação da aguardente, provoca a contaminação por cobre para o produto final. O cobre é um componente indesejável para a saúde humana, a Legislação Brasileira permite um teor máximo de 5,0 mg/L de cobre na aguardente, índice significativamente superior ao de alguns países que toleram no máximo 2,0 mg/L. O excesso de cobre solúvel no organismo humano (hipercupremia) pode ser tóxico devido à afinidade do cobre com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, causando doenças como epilepsia, melanomas, artrite reumatóide e doenças psiquiátricas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de cobre em diferentes amostras de aguardentes para verificar se as mesmas apresentam concentrações de cobre a níveis superiores ao permitido, desta forma foi possível verificar a qualidade das aguardentes produzidas na região de Diamantina utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. Após a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, foi possível obter uma faixa de resposta linear para o cobre de 0,0025 a 0,0900 mg/L para $n = 7$, com um coeficiente de regressão linear de 0,9999. Os limites de detecção e quantificação foram 0,0008 e 0,0025 mg/L, respectivamente. As concentrações de cobre nas amostras de aguardentes foram as seguintes: Amostra A: 0,2000 mg/L; Amostra B: 0,3240 mg/L e Amostra C: 0,3160 mg/L.

Palavras-chave: *aguardente, cobre, digestão ácida, espectrometria de absorção atômica*

ABSTRACT

Title: Determination of Copper in Brandy by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.

The craft brandy is often produced in copper stills, which confer the best quality product, compared to stills made with other materials such as stainless steel and may contaminate the product when the management of production is inadequate. Contamination of brandy occurs in consequence of the accumulation of verdigris on the walls of the stills, which is dissolved in brandy, which if not properly removed before distillation of brandy, causing contamination with copper for the final product. Copper is an undesirable component to human health, the Brazilian Legislation allows a maximum level of 5,0 mg/L copper in brandy, index significantly higher than in some countries that tolerate up to 2,0 mg/L. The excess of soluble copper in the human organism (hipercupremia) can be toxic due to the affinity of copper with S-H groups of many proteins and enzymes, causing diseases such as epilepsy, melanoma, rheumatoid arthritis and psychiatric disorders. The aim of this work was to evaluate the level of copper in different samples of brandys to verify whether the same concentrations of copper present at levels above those allowed, therefore was possible to verify the quality of the brandys produced in the region of Diamantina using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. After optimization of pyrolysis and atomization temperatures, we obtained a linear range for copper from 0,0025 to 0,0900 mg/L for $n = 7$, with a regression coefficient of 0,9999. The limits of detection and quantification were 0,0008 and 0,0025 mg/L, respectively. Concentrations of copper in samples of brandys were as follows: Sample A: 0,2000 mg/L, Sample B: 0,3240 mg/L and C Sample: 0,3160 mg/L.

Keywords: *brandy, copper, acid digestion, atomic absorption spectrometry.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Espectromêtro de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	16
Figura 2.2 – Programa de Temperatura de um Forno de Grafite.....	17
Figura 4.1 – Sistema de refluxo utilizado no processo de digestão das amostras de aguardentes.....	24
Figura 5.1 – Curva de absorbância em função da temperatura da etapa de pirólise para o cobre em amostras de aguardentes. Temperatura de pirólise igual a 1100 °C.....	29
Figura 5.2 – Curva de absorbância em função da temperatura da etapa de atomização para o cobre em amostras de aguardentes. Temperatura de atomização igual a 1900 °C.....	30
Figura 5.3 – Gráfico da curva de calibração para a determinação de cobre obtida pelo método de calibração externa.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições operacionais para a EAA-FG de acordo com a analito cobre.....	22
Tabela 5.1 – Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cobre por EAA-FG	30
Tabela 5.2 – Medidas das absorvâncias e concentrações das soluções padrão.....	31
Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos através da curva de calibração para a determinação de cobre.....	33
Tabela 5.4a – Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente A.....	35
Tabela 5.4b – Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente B.....	35
Tabela 5.4c – Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente C.....	36

LISTA DE SIGLAS

AOAC - Association of Official Analytical Chemists

AFS - Espectrometria de Fluorescência Atômica

EAA - Espectrometria de Absorção Atômica

EAA-FG - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

HGA - Aquecimento Longitudinal

HGAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos

ICPAES - Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

ICPMS - Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

ICPOES - Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária de Abastecimento

PIQ's - Padrões de Identidade e Qualidade

TA - Temperatura de Atomização

THGA - Aquecimento Transversal

TP - Temperatura de Pirólise

XRF - Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	04
2.1 Características das Aguardentes de Cana-de-Açúcar Produzidas no Brasil.....	04
2.2 Importância da Determinação de Cobre em Aguardentes.....	04
2.3. Cobre.....	05
2.3.1 Propriedades Químicas e Físicas do Cobre.....	05
2.3.2 Presença de Cobre no Organismo Humano.....	06
2.4 Influência do Material do Alambique na Composição das Aguardentes de Cana de Açúcar.....	06
2.5 Padrões de Identidade e Qualidade da Aguardente.....	08
2.6 Metodologias de Preparo de Amostras Para a Determinação de Cobre em Aguardentes.....	09
2.6.1 Preparo das Amostras.....	09
2.6.2 Processo de Digestão das Amostras.....	10
2.6.3 Digestão Ácida por Decomposição Via Úmida.....	11
2.6.4 Reações com Ácido Nítrico.....	12
2.6.5 Reações com Peróxido de Hidrogênio.....	13
2.7 Técnicas Analíticas Para a Determinação de Cobre em Aguardentes.....	13
2.7.1 Métodos Espectrométricos.....	13
2.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).....	14
2.7.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG).....	15
3. OBJETIVOS.....	20
3.1 Objetivo Geral.....	20
3.2 Objetivos Específicos.....	20
4. METODOLOGIA.....	21
4.1 Aquisição das Amostras.....	21
4.2 Instrumentos e Acessórios.....	21
4.3 Soluções e Reagentes.....	22
4.3.1 Preparo de Soluções.....	23
4.4 Limpeza de Vidrarias.....	23
4.5 Pré-Tratamento das Amostras de Aguardentes (Digestão por Via Úmida).....	24

4.6 Parâmetros Para as Medidas Analíticas.....	25
4.7 Construção da Curva de Calibração.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 Digestão Nítrico-Peróxido em um Sistema de Refluxo.....	27
5.2 Otimização do Programa de Aquecimento do Forno de Grafite.....	28
5.3 Estudo das Temperaturas de Pirólise e Atomização	29
5.4 Construção da Curva de Calibração Para a Determinação de Cobre em Amostras de Aguardentes.....	31
5.4.1 Limites de Detecção e Quantificação.....	33
5.5 Quantificação de Cobre por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG).....	34
6. CONCLUSÃO.....	38
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

A cachaça é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo. No Brasil é a primeira e seu consumo é estimado em 1,5 bilhão de litros por ano, gerando 600 mil empregos diretos e indiretos (APEX Brasil, 2008). O estado de São Paulo é o maior produtor de aguardente industrial e Minas Gerais o quinto produtor nacional e o mais especializado em cachaça artesanal, respondendo por 44% da produção nacional. São fabricados 230 milhões de litros de cachaça de alambique anualmente em Minas Gerais, dos quais 100 milhões são produzidos por alambiques informais, que correspondem a 95% dos estabelecimentos mineiros (CEPA, 2008).

De acordo com o Decreto nº 4851 de 2003 (BRASIL, 2003) e com a Instrução Normativa nº 13 de 20 de junho de 2005 (BRASIL, 2005), aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54 % v/v à 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose. A cachaça, entretanto, foi definida como sendo a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v à 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2003).

Há cerca de 5.000 marcas de aguardentes disponíveis no mercado. Para fins de comercialização e consumo humano, aspectos toxicológicos e a avaliação dos teores de aditivos incidentais ou acidentais em bebidas devem ser levados em consideração. A demanda por análises físico-químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial. Somente com um controle de qualidade rigoroso é possível gerenciar a produção e o acompanhamento dos contaminantes, desde a matéria-prima até o produto final (OSHITA et al., 2003). Para se ter um controle de qualidade da cachaça é importante a quantificação de metais com diversas finalidades. A mais importante é a verificação da presença de espécies metálicas (metais pesados) em níveis tóxicos, atendendo às especificações exigidas pela legislação. Apesar de apresentar baixa toxicidade, quando o cobre é absorvido em grandes quantidades pode causar vários

problemas para a saúde humana (PINTO et al., 2005).

A cachaça pode ser produzida utilizando colunas ou torres de destilação, cujo processo é denominado industrial ou ainda em alambique, o modo artesanal, onde são utilizados tradicionalmente alambiques de cobre, tendo em vista que esses favorecem a qualidade da bebida, pois o cobre atua como catalisador de importantes reações que ocorrem durante a destilação em pequena quantidade (SILVEIRA et al., 2008).

O processo de produção da cachaça artesanal envolve uma série de detalhes especiais espalhados por todo o processo, desde a escolha do tipo de cana, passando pela época certa da colheita, o tempo de moagem, os ingredientes e o tempo de fermentação, a forma de destilação, os barris para o envelhecimento, até o engarrafamento. A diferença destes processos está na etapa de destilação. Na destilação em alambique ocorre a separação da fração inicial (cabeça) e da final (cauda), utilizando somente o “coração” do destilado, permitindo que a bebida de alambique seja rica em componentes secundários favoráveis ao aroma e ao sabor. O corte correto das frações permite um ajuste adequado desses componentes (SILVEIRA et al., 2008).

O aprimoramento da produção com o controle da fermentação através de linhagens selecionadas levou a melhor padronização da cachaça. A produção artesanal cresceu em detrimento da industrial. Apesar de o processo ser mais trabalhoso e demorado, garante a tradição da melhor cachaça (SILVEIRA et al., 2008).

As cachaças recém destiladas não estão prontas para o consumo devido à presença de acetaldeído, uma substância de aroma pungente que irrita a mucosa nasal. É necessário, ainda, que seja maturada ou descansada de três a seis meses (não em madeira), geralmente em inox, e/ou envelhecida (um a três anos) em recipiente de madeira. Neste período, alguns procedimentos naturais permitem ajustar a composição e apurar o sabor e o aroma da bebida. O processo de maturação corresponde a um período de armazenamento suficiente para suavizar, “amaciá-lo” o aroma e o sabor da cachaça. Isto porque, os aldeídos presentes, principalmente o acetaldeído, são oxidados a ácidos carboxílicos, devido à troca de oxigênio com a atmosfera ambiente, por meio da porosidade da madeira. A oxidação pode ser acelerada aplicando-se aeração à cachaça (MAIA & CAMPELO, 2006).

O controle de qualidade da cachaça é essencial devido à busca de um produto padronizado, com qualidade química e sensorial. De acordo com a Instrução normativa

nº 13, de 30 de junho de 2005 (BRASIL, 2005), os Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) para aguardente de cana-de-açúcar e cachaça, estabelecidos pela legislação brasileira, envolvem a determinação de teores como aldeídos, álcoois superiores, cobre, ésteres, metanol, dentre outros. Os principais compostos responsáveis pelo sabor e aroma da bebida são os aldeídos, ésteres e álcoois superiores (CARDOSO, 2006).

Segundo Bozza (2000), a presença de cobre nas bebidas destiladas tem sido um dos problemas à sua produção, pois desde o início da produção de bebidas fermento-destiladas, o cobre é o material mais utilizado nas construções de alambiques devido a inúmeras vantagens que apresenta, como: resistência à corrosão, boa condução de calor, durabilidade, entre outras. Além disso, quando a aguardente é fermentada e destilada em recipientes constituídos por outros materiais como o aço inoxidável, alumínio e porcelana, verificou-se que o produto obtido continha compostos sulfurados, sendo a bebida resultante de baixa qualidade organoléptica (SANTOS, 2009).

O método recomendado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária de Abastecimento (MAPA) para a determinação de cobre em cachaça é o espectrofotométrico com dietilditiocarbamato em álcool amílico. A "Association of Official Analytical Chemists (AOAC)" recomenda, para a determinação do cobre em bebidas destiladas, a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), com os padrões preparados em solução 50% v/v de etanol e água (BRASIL, 1974). Este método apresenta a vantagem de possuir menor limite de detecção, ser mais rápido e aceito internacionalmente. No entanto, um dos grandes problemas desses métodos é a baixa sensibilidade, pois os mesmos só conseguem determinar cobre a níveis relativamente elevados, neste sentido o objetivo do presente trabalho foi determinar o teor de cobre em amostras de aguardentes artesanais produzidas na região de Diamantina, utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG), por ser uma técnica capaz de quantificar cobre mesmo a níveis muito baixos de concentração.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Características das Aguardentes de Cana-de-Açúcar Produzidas no Brasil

Tal como o vinho na Itália, o uísque na Escócia, a cerveja na Alemanha, o Brasil destaca-se na produção de aguardente de cana-de-açúcar, sendo esta a segunda bebida alcoólica mais consumida no país, depois da cerveja (CARDOSO et al., 1999).

A produção nacional da cachaça é de 1,3 bilhão de litros/ano e tem se mantido constante nos últimos anos. Deste volume, 10% têm origem artesanal, com 25 mil produtores. O grande desafio dos produtores tem sido agregar valor ao produto, obter reconhecimento internacional como produto brasileiro e aumentar as exportações (CARDOSO et al., 2003).

A importância da cachaça ou aguardente de cana está relacionada ao seu potencial de exportação. Portanto um controle de qualidade rigoroso do produto faz-se necessário. A cachaça tem seus padrões de identidade e qualidade definidos pelo decreto nº 73267, de 06 de dezembro de 1973, e pela portaria do Ministério da Agricultura de 18 de setembro de 1974. Um dos parâmetros avaliados no controle de qualidade da cachaça é o teor de cobre, que segundo a Legislação Brasileira não poderá exceder a 5 mg/L (BRASIL, 2005).

Claramente impulsionado pela necessidade de conquista do mercado externo, existe um esforço do setor produtivo e dos laboratórios de pesquisa para a melhoria da qualidade da cachaça. A descrição qualitativa e quantitativa dos compostos químicos presentes em cachaça tem recebido constante atenção por parte de diversos laboratórios. No entanto, a caracterização da cachaça somente sobre o ponto de vista químico, apesar de extremamente relevante, não é suficiente, necessitando ser complementada pelo conhecimento dos atributos sensoriais da bebida (AQUARONE, 2001).

2.2 Importância da Determinação de Cobre em Aguardentes

O processo produtivo da cachaça pode ser resumido pelos seguintes estágios: preparação da matéria-prima (corte da cana-de-açúcar, separação das suas folhagens; transporte e armazenamento), seguido da extração do caldo e sua fermentação. O

resultado desta fermentação é levado à destilação em alambique de cobre, a partir do qual se obtém a cachaça. Esta pode ainda ser envelhecida em tonel de madeira para finalmente ser engarrafada, distribuída e comercializada (LIMA NETO & FRANCO, 1994).

Uma boa cachaça não deve possuir em sua composição teores não permitidos de substâncias que possam ser nocivas ao consumidor, mesmo quando estas não prejudiquem as propriedades sensoriais da bebida (cor, aroma, sabor). Assim, a cachaça deve ser submetida aos controles de qualidade físico-químicos e sensoriais (ISIQUE et al., 2002).

2.3 Cobre

2.3.1 Propriedades Físicas e Químicas do Cobre

O cobre é um elemento químico metálico, vermelho-amarelado, de símbolo Cu (do latim *cuprum*), tem densidade 8,9 g/cm³ e funde-se a 1084 °C. Possui dois isótopos estáveis, de massa 63 e 65, e nove radioativos, de massa, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67 e 68. Cristaliza no sistema cúbico e não possui formas alotrópicas. Não é atacado pelo ar seco, mas em ar úmido que contenha dióxido de carbono forma-se uma camada protetora esverdeada de carbonato básico, conhecida como azinhavre. Dissolve-se bem no ácido nítrico, mas não é atacado a frio pelos ácidos clorídrico e sulfúrico; a quente, produz com esses ácidos, respectivamente: cloreto cuproso e sulfato de cobre. O cobre forma dois óxidos: óxido cuproso (Cu₂O), e óxido cúprico (CuO) e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +I e +II, denominados cuproso e cúprico, respectivamente. O estado de oxidação +II é mais comumente encontrado e o único em solução (LEE, 2000).

Este metal possui propriedades que lhe confere caráter universal em diversas aplicações. Essas propriedades são a maleabilidade, a ductibilidade e a resistência à corrosão (SILVA, 2001).

2.3.2 Presença de Cobre no Organismo Humano

O cobre é um nutriente essencial para o funcionamento adequado de vários sistemas enzimáticos importantes. Entretanto, a sua presença em elevadas concentrações na aguardente é indesejável, pois é prejudicial à saúde humana (MOSHA et al., 1996).

Apesar da grande importância do cobre no corpo humano, seu excesso no organismo é nocivo, pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas (SANTOS, 2009).

A presença de cobre é importante durante o processo de produção da cachaça, desde que ele catalise reações onde componentes indesejáveis são removidos. Entretanto, a maioria dos processos de destilação são muito primitivos, o que não evita a presença de cobre no produto final. Dependendo da concentração, este metal pode causar vômitos, irritação gastrointestinal, diarreia, convulsões e sérias disfunções hepáticas. O cobre é o único metal cuja concentração é controlada pela Legislação Brasileira em aguardentes (BRASIL, 2005).

O metal cobre é encontrado em carnes, frutos do mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. Estima-se que, na dieta, são necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia (SARGENTELLI et al., 1996). O cobre assimilado no organismo é, então, distribuído para os tecidos, soro, glóbulos e fígado. Esse processo é chamado de fluxo normal de cobre. Todavia, grandes distúrbios e até doenças podem ser decorrentes tanto do excesso como também da falta de cobre (hiper e hipocupremia, respectivamente) (SANTOS, 2009).

Além do efeito adverso direto à saúde humana, estudos têm indicado que o cobre está associado à formação de uma substância potencialmente cancerígena, o carbamato de etila, em aguardente (LABANCA, 2006).

2.4 Influência do Material do Alambique na Composição Química das Aguardentes de Cana-de-Açúcar

Nos últimos anos a aguardente brasileira começou a marcar sua presença no mercado internacional sendo atualmente um dos destilados mais vendidos no mundo. Apesar do grande potencial de exportação, acredita-se que, dos 2 bilhões de litros de

aguardente produzidos por ano, menos de 1% deste total seja exportado por indústrias brasileiras (FRANCO, 1994).

Os alambiques de cobre são amplamente utilizados, especialmente por produtores que trabalham em microescala, destacando-se assim a importância deste metal na qualidade sensorial das aguardentes. Quando a cachaça é fermentada e destilada em recipientes constituídos de outros materiais, como o aço inox, alumínio e porcelana, o produto final contém compostos sulfurados, sendo a bebida resultante de baixa qualidade organoléptica. A aguardente pode ser contaminada por sais de cobre que provêm da ação corrosiva da bebida junto às paredes metálicas dos destiladores e, especialmente, às dos tubos dos sistemas de condensação e de refrigeração dos vapores produzidos na destilação (FARIA et al., 1998).

A utilização de equipamentos de cobre nos alambiques é favorável por reduzir a acidez e os níveis de aldeídos e compostos sulfurosos, os quais conferem à bebida, sabor e odor estranhos (CARDOSO, 2003). A redução na concentração de compostos sulfurados no produto final pode ser obtida, por exemplo, pela introdução de anéis de cobre na parte inferior da coluna de destilação (FARIA, 1990). Entretanto não existem, informações sobre as alterações no perfil químico da aguardente em função da composição do material do alambique. Porém, a presença de cobre na cachaça em elevadas concentrações é indesejável, pois é prejudicial à saúde humana, sendo, portanto, fundamental sua quantificação (LIMA NETO e FRANCO, 1994).

A presença de cobre nas aguardentes é uma preocupação antiga dos pesquisadores brasileiros. Peduti (1943) constatou a presença de cobre em grande número de aguardentes, especialmente naquelas em que as características organolépticas indicavam como sendo de boa origem. Salientou ainda a toxidez do cobre à saúde pública por se apresentar na forma assimilável. Lima Neto et al. (1994) encontraram teores de não detectado (nd) a 14,3 mg/L em 73 amostras brasileiras. Silva et al. (2004) detectaram teores de nd a 12,5 mg/L em 7 amostras de Piracicaba, SP. Em Minas Gerais, Vargas e Glória (1995) avaliaram a qualidade de 511 amostras de aguardente de cana produzidas, comercializadas e/ou engarrafadas nesse estado no período de 1989 a 1992 (LABANCA, 2006). Sendo assim, um terço das amostras analisadas (32,9%) não atenderam à legislação vigente, tendo sido encontrado um teor máximo de cobre igual a 26 mg/L. Azevedo et al. (2003) analisaram 45 amostras de

aguardentes produzidas no período de agosto de 2000 a julho de 2001 no norte e sul de Minas Gerais. Estes autores observaram uma melhoria significativa na qualidade da bebida: apenas 7% das amostras não atenderam à legislação, sendo o teor máximo de cobre encontrado de 12,2 mg/L. Lima e Franco (1994) e Bezerra (1995) em recentes avaliações de cobre em amostras de aguardentes de cana de diversas regiões produtoras do país, compreendendo produtos comerciais e artesanais, verificaram teores médios de cobre entre 3,9 a 4,2 mg/L, inferiores portanto ao limite estabelecido por lei. Contudo os mesmos autores observaram teores de cobre de até 14 mg/L e que 25% das amostras analisadas apresentaram teores superiores ao estabelecidos pela legislação. A melhoria da qualidade das aguardentes, atingindo-se 100% de aprovação, é necessária para garantir a saúde da população e disponibilizar um produto com maior aceitação e competitividade no mercado internacional (LABANCA, 2006).

2.5 Padrões de Identidade e Qualidade da Aguardente

Os aspectos gerais de qualidade da aguardente de cana e de seu controle exigem a realização de uma série de análises físico-químicas para designação de sua boa qualidade. Uma dessas análises é a que caracteriza a existência de sais de cobre, que assume grande importância na qualidade final do produto (MIRANDA et al., 2007).

Considerando-se a diversidade e complexidade da matéria-prima, o processo de produção, as operações unitárias envolvidas, a composição e volatilidade dos compostos principais e secundários e, principalmente, o baixo nível de controle de todas estas variáveis, tem-se uma grande variação na composição e na qualidade da cachaça. Torna-se difícil, desta maneira, afirmar que aguardentes produzidas em bateladas diferentes apresentem a mesma qualidade. Algumas variações são admissíveis, em pequenas faixas a serem estabelecidas pelo próprio produtor ou por uma associação específica, observando-se os limites legais. A tipificação é fundamental para a boa aceitação e fidelidade do consumidor à marca. Esta inexistência de padrões de qualidade e falta de controle de qualidade da bebida têm sido as principais barreiras a um maior avanço das aguardentes no mercado externo (NÓBREGA et al., 2004), apesar de um aumento expressivo (mais de 40%) das exportações observado em 1998/1999 (BRASIL, 1974).

Apesar do cobre ser um dos principais metais de transição presentes no corpo humano, seu excesso no organismo é nocivo, pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas (SARGENTELLI, 1996). Assim sendo, os produtores devem ficar atentos com relação aos teores de cobre presentes em suas aguardentes para evitar a ingestão excessiva desse metal. O controle eficiente do teor de cobre em aguardente de cana é muito importante, pois o consumo per capita desta bebida no Brasil é elevado, e o teor máximo de cobre permitido pela Legislação Brasileira (5 mg/L) é relativamente alto (BRASIL, 1974).

2.6 Metodologias de Preparo de Amostras Para a Determinação de Cobre em Aguardentes

2.6.1 Preparo das Amostras

A determinação de elementos metálicos e não-metálicos é de grande importância para o controle de qualidade para diversos tipos de amostras, por exemplo, alimentos, amostras ambientais, amostras biológicas, etc. O objetivo do preparo de amostras é disponibilizar a espécie de interesse para uma futura determinação analítica, e pode envolver diversas etapas, muitas vezes, sujeitas a problemas, tais como perdas de analito, contaminação, decomposição parcial de compostos orgânicos, entre outros. Deste modo, o procedimento de preparo de amostras deve ser adequado de maneira a prevenir estes problemas, visto que é considerada a etapa mais complicada da análise (OLIVEIRA, 2003; KORN et al., 2007).

Em geral, para utilizar uma técnica espectroanalítica, é necessário que as amostras sejam submetidas a algum tipo de tratamento para que estas se tornem compatíveis com a técnica utilizada (BRUTTEL e SCHAFER, 1992). A escolha desses procedimentos de preparação é crítica para o sucesso de uma metodologia, assim, vários fatores, tais como a simplicidade, custo, tempo de preparação, perigos de contaminação da amostra, fator de diluição entre outros, devem ser considerados (AUCÉLIO, et al., 2007).

Tanto os métodos clássicos quanto os métodos espectroquímicos de análise exigem um tratamento da amostra antes da determinação propriamente dita, o qual pode

envolver a solubilização ou a decomposição da mesma. Em tratamentos por solubilização a amostra é dissolvida em reagentes adequados a baixas temperaturas. Por outro lado, nos tratamentos por decomposição, provocam-se transformações químicas da amostra, que geralmente envolvem a eliminação da matriz a fim de obter a espécie de interesse o mais livre possível, em solução (PAES, 2007).

Durante a seleção de um método de preparo de amostra devem ser levadas em consideração algumas características que são desejáveis, tais como: simplicidade, robustez, baixo custo, frequência analítica elevada, aplicação multielementar, além de baixa acidez residual e geração da menor quantidade possível de resíduos e efluentes (PAES, 2007).

Poucas são as amostras que podem ser analisadas sem que antes seja realizado um processo de alterações físico-químicas das mesmas. O preparo das amostras tem o intuito de fazer com que o analito esteja na forma requerida pelo equipamento que realizará a sua determinação, para que os resultados obtidos sejam o mais próximo possível do real. Os ácidos mais utilizados para dissolver as amostras são ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. Estes ácidos podem ser utilizados sozinhos ou em combinação e a escolha do ácido depende da amostra a ser dissolvida e do íon a ser medido (ARRUDA e SANTELLI, 1997).

A etapa de pré-tratamento da amostra envolve digestão, extração ou preparação do analito antes da determinação (OLIVEIRA, 2003). Essa é a etapa mais lenta de toda a análise química, requerendo cerca de 61% do tempo total necessário para emissão dos resultados, podendo ser ainda responsável por cerca de 30% do erro total da análise (ARRUDA e SANTELLI, 1997).

O tratamento das amostras deve minimizar a carga de matéria orgânica do meio reacional reduzindo prováveis interferências da matriz que podem afetar algumas características do método analítico (TRINDADE, 2009).

2.6.2 Processo de Digestão das Amostras

Abertura de amostras é uma expressão para a prática experimental de análise qualitativa e/ou quantitativa de uma amostra a fim de indicar e/ou quantificar os integrantes químicos presentes numa substância prova. Tecnicamente é o mesmo que

digestão de amostra, podendo ser via úmida ou seca e o procedimento é com o auxílio de ácido (digestão ácida), base (digestão básica) ou fótons (microondas). Porém a abertura de uma amostra pode ser realizada com o auxílio de uma ou mais técnicas, dependendo do caso (ALMEIDA, 2007).

Uma das formas mais tradicionais de preparação, a digestão, conduzida tanto em meio ácido quanto em meio básico, é uma técnica tradicionalmente lenta, requer várias horas de aquecimento e necessita de grandes volumes de reagentes que geram quantidades indesejáveis de vapores agressivos (ERICKSON, 1998).

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos (CARVALHO, 2004).

A etapa de preparo de amostra é crítica em qualquer procedimento analítico, visto que a digestão de amostras por via úmida ou seca pode ocasionar a perda de analito por volatilização, formação de resíduos insolúveis, aumento da possibilidade de haver contaminação, necessidade de ácidos concentrados, condições drásticas de temperatura e pressão, além do dispêndio de maior tempo (LIMA et al., 2001).

2.6.3 Digestão Ácida por Decomposição Via Úmida

Em geral, a decomposição de diferentes materiais por via úmida, implica na oxidação da matéria orgânica da amostra em fase aquosa, geralmente por aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples (íons inorgânicos) e apropriadas para a análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado (KRUG, 2003).

Os ácidos são classificados de acordo com seu papel na reação de digestão: são

oxidantes ou não-oxidantes. Os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição por via úmida de amostras orgânicas ou biológicas são o nítrico, o sulfúrico e o perclórico. Os ácidos nítrico e perclórico são os mais importantes, sendo usados principalmente em misturas binárias. Em misturas ternárias utiliza-se também o ácido sulfúrico. Utiliza-se este tipo de pré-tratamento para determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostra, porque muitos elementos de interesse são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis que permanecem no meio ácido (CARVALHO, 2004).

O carbono contido na matriz orgânica é oxidado no intuito de formar dióxido de carbono e, assim, é separado dos analitos. De todos os reagentes, o ácido perclórico é o que apresenta maior poder de oxidação. Porém, apresenta algumas desvantagens como ser altamente reativo com a matéria orgânica, sendo usado sempre com o ácido nítrico e ainda, freqüentemente contém altas concentrações de elementos contaminantes, exceção ao de grau ultrapuro (CARVALHO, 2004).

2.6.4 Reações com Ácido Nítrico

O ácido nítrico é um ácido oxidante que dissolve a maioria dos metais na forma de nitratos solúveis. É amplamente empregado na decomposição de amostras para a determinação da concentração de metais. Esse ácido possui pobre força oxidante em concentrações menores que 2 mol/L, mas é um poderoso ácido oxidante na forma concentrada. O ácido nítrico concentrado a quente é um oxidante forte que dissolve todos os metais mais comuns, com exceção do alumínio e crômio, que se tornam passivos a esse reagente em virtude da formação de uma superfície de óxido (SKOOG et al., 2006). Sua força oxidante pode ser aumentada pela adição de clorato, permanganato, peróxido de hidrogênio, brometo ou pelo aumento da temperatura e pressão da reação (MONTASER, 1998).

O potencial de oxidação do HNO_3 é diretamente proporcional ao aumento da temperatura, sendo esta um parâmetro crítico na eficiência da decomposição da matéria orgânica (NASCIMENTO, 2008).

2.6.5 Reações com Peróxido de Hidrogênio

Tipicamente, concentrações de cerca de 30 a 50% de peróxido de hidrogênio são usadas em digestões. O peróxido de hidrogênio pode somente reagir explosivamente com algumas espécies orgânicas, especialmente na forma mais concentrada. É usualmente combinado com um ácido porque seu poder oxidante aumenta a acidez do meio. A combinação de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico forma o ácido monoperóxossulfúrico (H_2SO_5), um reagente oxidante muito forte. Por causa do seu poder oxidante, o peróxido de hidrogênio é freqüentemente adicionado à solução de digestão para completar o processo de decomposição da matéria orgânica. Neste sentido, o peróxido de hidrogênio é usado como um substituto para o ácido perclórico (NASCIMENTO, 2008).

2.7 Técnicas Analíticas Para a Determinação de Cobre em Aguardentes

2.7.1 Métodos Espectrométricos

O termo espectrometria é a designação para toda técnica de levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra. A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas (SKOOG et al., 2006).

Originalmente o termo espectrometria designava o estudo da interação entre radiação e matéria como uma função do comprimento de onda (λ). De fato, historicamente, espectrometria referia-se ao uso de luz visível dispersa de acordo com seu comprimento de onda, por um prisma (SKOOG et al., 2006).

O resultado gráfico de uma técnica espectrométrica qualquer, a resposta como uma função do comprimento de onda - ou mais comumente a frequência - é chamado espectro (SKOOG et al., 2006).

2.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Na determinação de elementos-traço, várias são as técnicas disponíveis, por exemplo, a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP AES), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), fluorescência de raios X (XRF), polarografia, voltametria, entre outras menos usadas. Dentre essas, há um destaque para a espectrometria de absorção atômica (EAA), seja em chama (FAAS), em forno de grafite (EAA-FG) ou com gerador de hidretos (HG AAS), pois é amplamente utilizada em análises de rotina em razão de vários fatores: alta especificidade, sensibilidade, robustez, baixos limites de detecção para vários elementos em diferentes amostras, baixo custo relativo (FRESCHI et al., 2005) e à possibilidade de tratamento térmico da amostra durante o programa de aquecimento, tornando possível introduzir amostras na forma sólida ou de suspensões (NEVES, 2010).

A espectrometria de absorção atômica (EAA), também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. Este método baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. Desta forma, a absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda (SKOOG et al., 2006).

A técnica apresenta ampla aplicação para diferentes elementos (cerca de 70), além da robustez, a espectrometria de absorção atômica apresenta sensibilidade adequada para determinar traços de elementos na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou mesmo ng/L com boa exatidão e precisão (WELZ; SPERLING, 1999). O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer (embora possam ser usadas amostras sólidas), usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons (SKOOG et al., 2006).

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite oferece uma série de vantagens sobre a espectrometria de chama. Uma delas relaciona-se com o fato de o número de átomos no estado fundamental serem várias ordens de grandeza maior do que o número de átomos excitados; daí resulta uma sensibilidade muito maior para a técnica da absorção atômica (VOGEL, 2002).

A técnica demanda muita atenção e rigor nos procedimentos. É relativamente dispendiosa, seus equipamentos e instrumentos possuem um custo elevado, mas devido a sua precisão esses são compensados (VOGEL, 2002).

2.7.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG)

Dentre as várias técnicas espectrométricas disponíveis para a determinação de elementos-traço [espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (EAA-FG), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS)], a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é amplamente utilizada em análises de rotina em função de vários fatores: a) requer pequenos volumes de amostra; b) o atomizador age como reator químico, sendo possível análise sem prévia decomposição de certas amostras; c) consegue baixos LOD; d) tem caráter multielementar; e) rapidez; f) baixo custo operacional relativo e g) espectro simples (JACKSON, 1999; WELZ; SCHLEMMER, 1992).

Para a determinação de elementos traço, a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) é bastante apropriada e tem sido amplamente usada devido a sua seletividade, sensibilidade e capacidade de analisar com a mínima ou nenhuma preparação, matrizes diversas como sedimentos, tecidos biológicos, fluidos corpóreos, água, alimentos, combustíveis, e outros (PEREIRA, 2004; SILVA, 2003; REYES, 2005). Não menos importante, o volume de amostra necessário para uma análise é geralmente pequeno, no caso da técnica EAA-FG, por exemplo, é comum se analisar amostras de volume inferior a 100 μL , algo bastante interessante, sobretudo quando se trata de amostras escassas e/ou de difícil obtenção (OLIVEIRA, 2009).

A amostra é introduzida no tubo de grafite através de um orifício no tubo, por meio de uma micropipeta ou de um amostrador automático (Figura 2.1). A mesma pode ser dispensada diretamente na parede do tubo ou sobre uma plataforma de L'vov ajustada na parte interior do tubo. Há diferentes configurações de tubos de grafite, sendo os de aquecimento transversal (THGA) ou longitudinal (HGA) os mais comuns (LOBO,

2009).



Figura 2.1: Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite.

Entre as técnicas instrumentais, a espectrometria de absorção atômica (EAA) é amplamente utilizada na determinação de metais traço nas mais variadas matrizes, por ser específica, altamente sensível, rápida, confiável e possibilitar a análise direta de amostras (MOREIRA et al., 2002).

O forno de grafite permite que a eliminação da matriz, cuja presença pode diminuir a eficiência analítica, e a atomização da amostra, ocorram em etapas distintas, através de um programa de temperatura do forno, sendo este o principal diferencial entre a técnica de EAA-FG e a da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). Uma vez injetada no tubo de grafite, a amostra é submetida a um programa de aquecimento (Butcher; Sneddon, 1998) que é imprescindível na realização de medidas com essa técnica, esse programa é apropriado para controlar tempo e temperatura das etapas de secagem, de pirólise e de atomização (Figura 2.2). Este programa otimizado permite evaporar o solvente bem como eliminar os constituintes da matriz, antes da atomização do analito, a fim de se reduzirem eventuais interferências. Cada elemento,

numa determinada matriz, possui uma temperatura de pirólise (TP) e uma temperatura de atomização (TA) características, o que justifica a necessidade de encontrar tais parâmetros para uma determinada análise. Nem sempre a busca por essas condições ótimas é feita de uma forma sistemática, levando-se em consideração todas as variáveis envolvidas (OLIVEIRA, 2009).

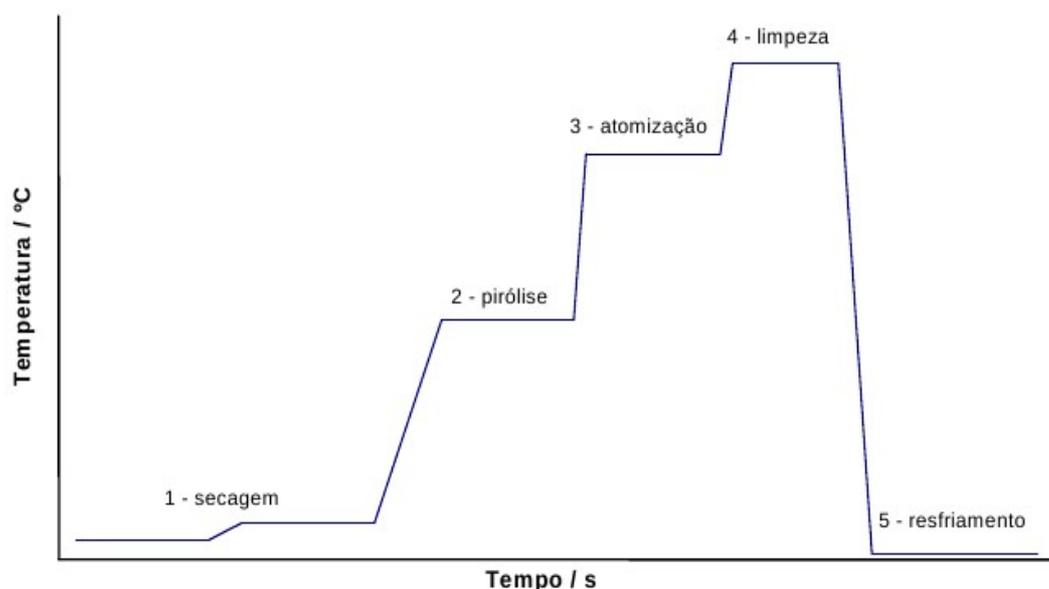


Figura 2.2: Programa de Temperatura de um Forno de Grafite.

Geralmente o programa apresenta quatro etapas básicas:

Secagem: Nesta etapa o solvente é evaporado lentamente da amostra de maneira controlada, para evitar respingos e perda do analito, formação de picos duplos e irregulares, que podem levar a imprecisão dos resultados (OLIVEIRA, 2009). O vapor do solvente deve condensar regularmente e é importante que nenhum vapor seja observado em 5-10 s antes do final da secagem (BUTCHER; SNEDDON, 1998).

Pirólise: O objetivo da pirólise é remover a matriz tanto quanto possível antes da atomização, diminuindo a possibilidade de interferência e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Essa etapa é particularmente crítica na determinação de elementos voláteis, como Hg, As, Se, Cd e Pb, que podem ser parcial ou totalmente volatilizados junto com a matriz. O tempo e a temperatura de pirólise devem ser controlados de tal forma que se elimine ao máximo os componentes da matriz sem perdas do analito, ou

seja, são determinados pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz. O tempo de pirólise deve ser suficientemente longo para permitir que o sinal de fundo retome a linha base antes da atomização. É importante ressaltar que modificadores químicos costumam ser empregados para a estabilização do analito em elevadas temperaturas, tornando a matriz mais volátil para uma etapa de pirólise mais efetiva, sem perdas do sinal de absorvância integrada (BUTCHER; SNEDDON, 1998).

Atomização: Considerada uma das etapas mais importante, é onde ocorre a formação de átomos gasosos no estado fundamental no interior do tubo de grafite, absorvendo parte da radiação proveniente da fonte. Em seguida, é feita a leitura e a integração da absorvância. A temperatura selecionada nessa etapa deve ser aquela que garanta a máxima atomização do analito e a formação de sinais transientes típicos e repetitivos. Uma velocidade de aquecimento rápida e uma baixa temperatura de atomização são desejáveis a fim de prolongar o tempo de vida útil do tubo (BUTCHER; SNEDDON, 1998).

Limpeza: A limpeza é feita elevando-se a temperatura do atomizador até um valor alto por um curto período de tempo, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. O resfriamento é feito para garantir que a plataforma esteja à temperatura ambiente antes da introdução de uma nova amostra (HARRIS, 2001).

A técnica de EAA-FG é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares. Como cada analito requer programas de tempo/temperatura específicos, com ciclos de aquecimento que podem levar alguns minutos, infere-se que a principal desvantagem da técnica reside no tempo total gasto quando se deseja determinar muitos elementos por amostra, além do tempo gasto para encontrar as condições ótimas para cada uma dessas determinações (OLIVEIRA, 2009). Para cada etapa, é utilizada uma rampa de aquecimento e um tempo de permanência. A rampa é a elevação gradual e controlada de temperatura entre duas etapas em um programa de aquecimento do forno e a permanência é o tempo em que o forno mantém determinada temperatura (WELZ; SPERLING, 1999).

Durante todo o programa de temperatura, a atmosfera é inerte e é obtida por dois fluxos independentes de um gás inerte, geralmente argônio. O fluxo externo passa ao redor do tubo de grafite protegendo-o da degradação a altas temperaturas por contato com oxigênio da atmosfera, enquanto que o fluxo interno elimina o ar e carrega vapores

da matriz da amostra durante todo o programa, exceto na etapa de atomização. Durante a atomização, o fluxo interno de gás é interrompido e o tubo de grafite é aquecido rapidamente até uma temperatura suficientemente elevada para que o analito seja atomizado (LAJUNEN, 1992; WELZ; SPERLING, 1999). O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorbância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor, até uma faixa de concentração limite. A quantificação do metal se dá, com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica (NEVES, 2010).

A técnica de EAA-FG aplica-se a determinação de um grande número de metais, e é indicada, quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações (inferiores a 100 µg/L). Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada, com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos (NEVES, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo a realização de estudos relacionados à determinação de cobre em amostras de aguardentes artesanais produzidas na região de Diamantina utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG).

3.2 Objetivos Específicos

- Otimizar as condições experimentais e instrumentais para a determinação de cobre em aguardentes;
- Determinar a faixa de concentração linear e os limites de detecção e quantificação;
- Quantificar a concentração de cobre nas amostras de aguardentes.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi dividido em duas etapas distintas. A primeira compreende o procedimento de pré-tratamento da amostra para a determinação de cobre, visando melhor decomposição da matéria orgânica, permitindo uma menor contaminação possível ao sistema de decomposição em sistema de refluxo e melhor eficiência do método proposto.

A segunda etapa compreende a determinação da concentração de cobre nas amostras de aguardente através do método de Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite.

4.1 Aquisição das Amostras

Foram utilizadas amostras de aguardentes adquiridas em estabelecimentos comerciais e em fazendas da região de Diamantina (MG) no mês de fevereiro de 2011. Foram analisadas três diferentes tipos de aguardentes a fim de se verificar o teor de cobre presente em cada uma das amostras.

4.2 Instrumentos e Acessórios

Para mineralização das matrizes foi utilizado um sistema de refluxo com condensador de Allihn tipo bola e manta aquecedora (Nalgon).

A quantificação de íons cobre presente nas amostras foi realizada por meio de medidas espectrométricas. Na realização desse estudo, os instrumentos utilizados foram um Espectrômetro de Absorção Atômica Zeiss AAS5 (Varian, EUA), equipado com forno de grafite, com correção background por lâmpada de deutério (Varian, EUA) e lâmpada de cátodo oco de cobre (Analytik Jena, Alemanha), modelo M-HCL, como fonte de radiação. A lâmpada de cátodo oco de cobre foi operada seguindo as recomendações do fabricante.

As medidas foram feitas em um comprimento de onda de 324,8 nm, com abertura de fenda 0,7 nm e intensidade de corrente 4,0 mA como indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições operacionais para a EAA-FG de acordo com o analito cobre.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Comprimento de onda	324,8 nm
Corrente da lâmpada	4,0 mA
Tipo de Lâmpada	M-HCL
Fenda	0,8 nm

Tubos recobertos com grafite pirolítico (Perkin Elmer) e plataformas de L'vov (Perkin Elmer) foram usados durante todo o procedimento experimental, onde as amostras foram inseridas através de um pipetador automático modelo MPE 5 (Varian, EUA). A plataforma de L'vov se constitui numa pequena lâmina de grafite sólido pirolítico, com uma leve depressão no centro, presa por ranhuras na parede do tubo, que atuam como trilhos, possibilitando um maior contato entre a plataforma e a parede.

O volume injetado no tubo de grafite pelo pipetador automático em todos os estudos foi de 20 μL tanto para as amostras, como para as soluções usadas na calibração. Como gás inerte de limpeza foi usado argônio de alta pureza (99,996% da White Martins, São Paulo, Brasil). Micropipetas reguláveis de 20 a 200 μL e 100 a 1000 μL (Digipet) foram empregadas no procedimento experimental. Todas as análises foram feitas em triplicata.

4.3 Soluções e Reagentes

Na realização dos trabalhos experimentais, os reagentes empregados foram de grau de pureza analítica. Todas as soluções aquosas e diluições foram preparadas usando-se água deionizada (resistividade de 18,18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$), obtida por um aparelho GEHAKA Modelo Master P&D (São Paulo, Brasil). No preparo das soluções para a digestão das amostras, foram utilizados ácido nítrico 65% e peróxido de hidrogênio 30% (m/v). Por fim, utilizou-se uma solução estoque de cobre 1000 $\text{mg/L} \pm 4 \text{ mg/L}$ (Frikal), a partir dessa solução foram efetuadas as diluições necessárias e a construção da curva de calibração.

4.3.1 Preparo de Soluções

Padrões:

• Solução:

A solução estoque de cobre foi obtida a partir de um padrão Frikal já existente no laboratório de pesquisa contendo $1000 \text{ mg/L} \pm 4 \text{ mg/L}$ do respectivo elemento de interesse.

• Solução Intermediária:

A partir da solução estoque, preparou-se por diluição, a solução intermediária cujas concentrações variaram entre $0,0025 \text{ mg/L} - 0,0900 \text{ mg/L}$.

• Soluções para Confecção da Curva de Calibração

Com a solução intermediária foram preparadas, através de diluições, as soluções padrão do respectivo elemento para o estudo da linearidade do equipamento. Foram selecionadas sete concentrações da solução padrão de calibração para o equipamento, sendo estas, utilizadas para a confecção da curva de calibração durante todo o procedimento.

4.4 Limpeza de Vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas em abundância com detergente, enxaguadas com água de torneira e água destilada e imersas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h. Antes de serem usadas, as vidrarias foram lavadas com água destilada para retirar o excesso de ácido.

4.5 Pré-Tratamento das Amostras de Aguardentes (Digestão por Via Úmida)

Foram analisadas três amostras de aguardentes (em triplicata) e digeridas em um sistema de refluxo com condensador de Allihn tipo bola e manta aquecedora (Nalgon) com uma mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, como indicado na Figura 4.1.

O procedimento realizado foi o seguinte: em um balão de fundo redondo adicionou-se 1,0 mL da amostra, com o auxílio de uma micropipeta, acrescentando-se 5,0 mL de ácido nítrico concentrado e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio, montando-se em seguida o sistema de refluxo com condensador do tipo bola. Em seguida, iniciou-se o processo de aquecimento com manta aquecedora durante 4 h à uma temperatura controlada de 120°C, deixando a solução resfriar em seguida. Transferiu-se o volume final para um balão volumétrico de 25,0 mL aferindo o menisco com água deionizada, para posteriormente as amostras serem analisadas no espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite. A solução do branco foi preparada seguindo todos os procedimentos anteriormente descritos para a amostra, exceto a adição da amostra de aguardente.

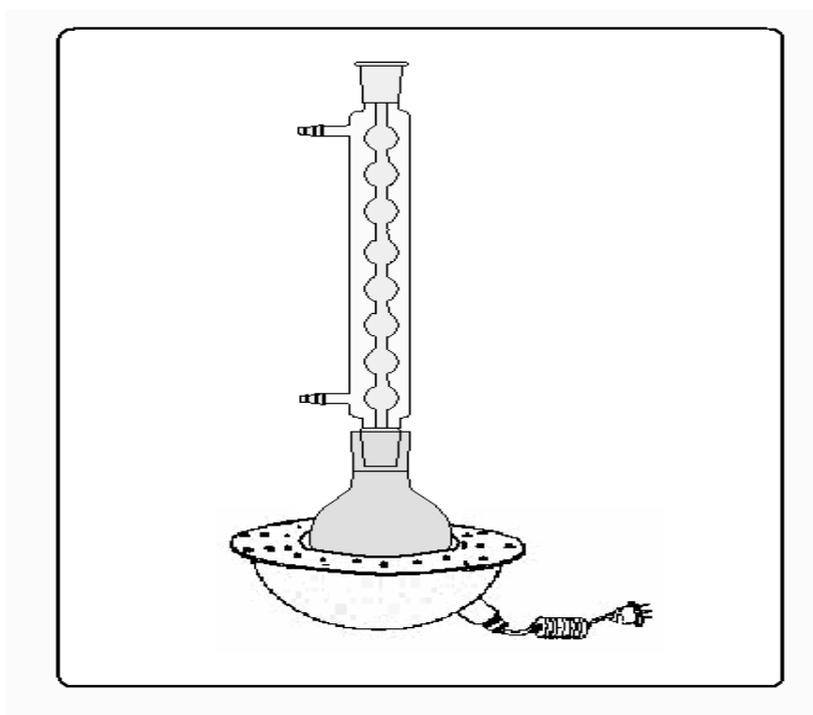


Figura 4.1: Sistema de refluxo utilizado no processo de digestão das amostras de aguardentes.

4.6 Parâmetros Para as Medidas Analíticas

Foram inicialmente investigadas às condições ótimas de trabalho no espectrômetro com forno de grafite, no que diz respeito às temperaturas utilizadas nas análises.

Na determinação das temperaturas de pirólise e atomização em espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite (EAA-FG), fixou-se a temperatura de pirólise e variou-se a temperatura de atomização. Depois de se encontrar a melhor temperatura de pirólise, esta é fixada, e a temperatura de atomização é variada. A temperatura de pirólise foi obtida fixando-se a temperatura de atomização em 1750 °C e variando-se a de pirólise em intervalos de 50 °C. Fixou-se, então, a temperatura de pirólise ótima e variou-se a temperatura de atomização em intervalos de 50°C.

Ressalta-se que o gás argônio foi introduzido no sistema a 5 bar, sendo interrompido durante a etapa de atomização.

4.7 Construção da Curva de Calibração

Para a determinação do cobre, foram preparadas soluções padrão de trabalho para a construção da curva de calibração a partir de uma solução padrão intermediária (1000 mg/L \pm 4 mg/L), levando-se em consideração a sensibilidade do equipamento e a faixa linear de trabalho para o elemento. Zerou-se o equipamento com a solução do branco, em seguida foram realizadas as leituras das absorvâncias das soluções padrão. Estabeleceu-se a curva de calibração para o cobre utilizando-se a regressão linear. Recalibrou-se após sete leituras de soluções padrão em diferentes concentrações e, posteriormente, foram efetuadas as leituras das amostras na faixa de comprimento de onda 324,8 nm. As concentrações de cobre nas amostras foram calculadas com base na curva de calibração.

Para a construção da curva de calibração, utilizou-se o método da calibração externa, assim as medidas de absorvância foram obtidas para soluções padrão de cobre de concentrações 0,0025; 0,0150; 0,0300; 0,0450; 0,0600; 0,0750 e 0,0900 mg/L. As medidas para a obtenção da curva de calibração foram realizadas em triplicata para uma maior confiabilidade e sensibilidade do método.

Em um tubo de grafite com plataforma já acoplada, foram injetados volumes de 20 μL pelo pipetador automático já programado para essa operação, através do qual foram feitas às devidas diluições a partir da solução intermediária. Esse tubo foi então submetido ao programa de temperatura do forno. A solução da amostra foi injetada em triplicata e, a partir da equação da curva de calibração obtida, foi determinado o teor de cobre presente nas amostras de aguardentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Digestão Nítrico-Peróxido em um Sistema de Refluxo

Em geral, a decomposição de diferentes materiais por via úmida, implica na oxidação da matéria orgânica da amostra em fase aquosa, geralmente por aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples (íons inorgânicos) e apropriadas para análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado (KRUG, 2003).

Os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição por via úmida de amostras orgânicas ou biológicas são o nítrico, o sulfúrico e o perclórico. Estes ácidos podem ser usados individualmente (exceto o perclórico) ou combinados uns com os outros. Utiliza-se este tipo de pré-tratamento para determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostra (CARVALHO, 2004).

Desta forma, as amostras foram submetidas a um processo de digestão ácida nítrico-peróxido, as quais foram digeridas por decomposição via úmida através de aquecimento controlado em um sistema de refluxo e da adição de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio. O ácido nítrico é muito utilizado na decomposição de matéria orgânica e a mistura com outros agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio aumenta significativamente sua capacidade de decomposição. Assim, os metais presentes foram convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permaneceram no meio ácido. O procedimento mostrou-se simples e eficiente, removendo satisfatoriamente a fração orgânica por aquecimento, não sendo necessária a utilização de grandes quantidades de ácidos, amostras e dispensa o uso de muflas e forno de microondas. Posteriormente, a decomposição por via úmida permitiu a determinação da quantidade de cobre presente em cada amostra de aguardente pela técnica de EAA-FG.

5.2 Otimização do Programa de Aquecimento do Forno de Grafite

Na determinação de metais por absorção atômica em forno de grafite, o programa de aquecimento é um dos principais parâmetros a ser otimizado para a obtenção de melhores sinais de absorbância. Através deste programa de aquecimento é que se realiza o aquecimento da amostra dentro do tubo de grafite com as seguintes etapas: secagem, em torno do ponto de ebulição do solvente; pirólise, usada para destruir, pelo menos parcialmente, a matriz (componentes orgânicos e inorgânicos) sem causar perda do elemento a ser determinado; atomização, que produz o vapor atômico do analito, o mais livre de interferências possíveis; e a limpeza, para remoção dos resíduos (WELZ, 1999). É importante na otimização da etapa de secagem acompanhar o que ocorre no interior do forno, ou seja, que o tempo e as temperaturas de secagem sejam suficientes para garantir a mesma e que não ocorram crepitações da amostra o que resultaria em perdas e imprecisão.

Uma quantidade definida da solução amostra, geralmente 5-50 μL , é introduzida diretamente no forno de grafite, onde a temperatura vai sendo aumentada gradualmente para remoção do solvente e da maioria dos concomitantes antes da atomização. A alíquota introduzida dentro do tubo de grafite (20 μL) é atomizada em um tempo muito curto (tipicamente 1 s) e um sinal transiente é estabelecido, cuja área (absorbância integrada) é proporcional à concentração do analito na solução medida.

A secagem foi realizada em duas etapas de temperatura, até cerca de 10 °C abaixo da temperatura de ebulição do solvente (120 °C). A outra temperatura passou lentamente pelo ponto de ebulição do solvente, estacionando cerca de 10 °C acima da temperatura de ebulição, por um período que depende do volume da amostra. Durante a secagem e a pirólise da análise, a vazão de gás total (argônio) que passa pelo atomizador foi de 3,0 L/min. As temperaturas de pirólise estudadas foram: 1000 a 1450 °C. Em geral, a temperatura ótima de atomização depende do elemento, desde que a matriz tenha sido suficientemente destruída na pirólise. Durante a fase de atomização o fluxo de gás foi reduzido a zero para melhorar assim a sensibilidade do sistema. Este efeito é um resultado do aumento do tempo de residência do vapor atômico dentro do caminho óptico e formação de uma densa nuvem de átomos no estado fundamental. As temperaturas de atomização estudadas foram: 1500 a 1950 °C. Geralmente, as melhores

sensibilidades são percebidas quando a vazão for programada a zero. Uma etapa de curta duração em alta temperatura e sob o fluxo máximo de gás interno após atomização é necessária para a limpeza do tubo.

5.3 Estudo das Temperaturas de Pirólise e Atomização

Na determinação de metais por absorção atômica com forno de grafite, o programa de aquecimento é um dos principais parâmetros a ser otimizado para a obtenção de melhores sinais de absorbância, por isso foi discutido cada etapa de atomização.

Na Figura 5.1, observa-se que o sinal máximo de absorbância é alcançado de 1000 a 1100 °C, onde ocorre um aumento gradativo da temperatura de queima propiciando um crescimento na absorbância. Por outro lado, foi observado que a partir de 1100 °C houve uma diminuição no sinal analítico, devido a perda do analito nesta fase. Neste sentido, foi observado que a melhor temperatura de pirólise para a determinação de cobre foi de 1100 °C, ou seja, esta foi a temperatura máxima que pode ser usada sem a perda do elemento a ser determinado. Após a obtenção da temperatura de pirólise, esta foi então fixada para otimização da temperatura de atomização.

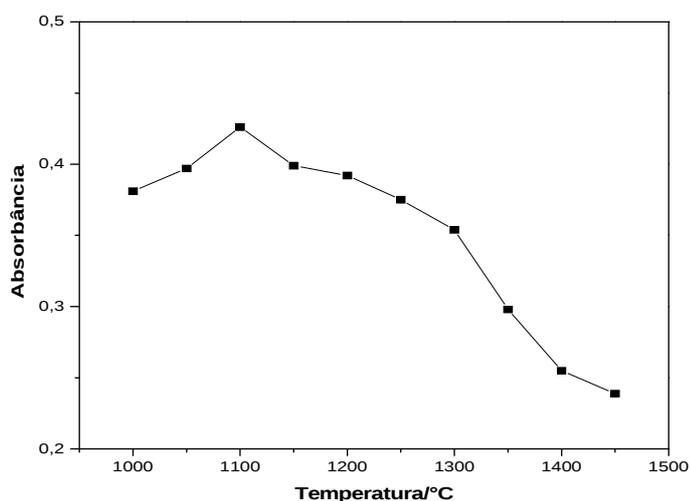


Figura 5.1: Curva de absorbância em função da temperatura da etapa de pirólise para o cobre em amostras de aguardentes. Temperatura de pirólise igual a 1100 °C.

A Figura 5.2 mostra o sinal de absorbância em função da temperatura de

atomização. Observa-se que houve um aumento gradativo na absorbância até 1900 °C e a partir desta temperatura, o sinal analítico manteve-se constante. Assim, escolheu-se a temperatura de 1900 °C para os futuros estudos, uma vez que o ganho de sinal analítico referente ao aumento de 50 °C na temperatura não é justificável e a temperatura de 1950 °C, apesar de também proporcionar um ganho na sensibilidade, compromete o tempo de vida útil do tubo.

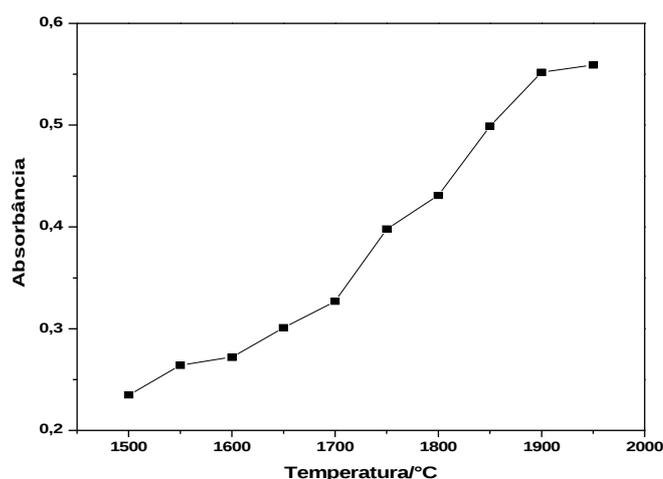


Figura 5.2: Curva de absorbância em função da temperatura da etapa de atomização para o cobre em amostras de aguardentes. Temperatura de atomização igual a 1900 °C.

O programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para a determinação da concentração total de Cu^{2+} nas amostras de aguardentes está apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cobre por EAA-FG.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rampa (°C/s)</i>	<i>Espera (s)</i>	<i>Tempo de Permanência (s)</i>	<i>Gás</i>	<i>Leitura</i>
Secagem 1	110	5	30	47,6	Max.	Não
Secagem 2	130	15	30	31,3	Max.	Não
Pirólise	1100	10	20	117	Max.	Não
Atomização	1900	FP	5	5,3	Stop	Sim
Limpeza	2500	500	3	4,2	Max.	Não

Após a otimização, torna-se necessário a limpeza do forno de grafite à qual é feita em elevada temperatura e vazão máxima do gás. O gás inerte dá proteção ao tubo de grafite, além de evitar a combustão do mesmo à alta temperatura, também arrasta para fora do tubo o que foi vaporizado durante as etapas de secagem e pirólise, preparando o forno para novas medidas.

5.4 Construção da Curva de Calibração Para a Determinação de Cobre em Amostras de Aguardentes

As análises de cobre nas amostras de aguardentes foram realizadas empregando-se o método de calibração externa. A curva de calibração é o método de quantificação mais utilizado e consiste na determinação da resposta de determinado instrumento às várias concentrações de um dado analito. A linearidade é definida pela análise de calibradores (soluções de diferentes concentrações), abrangendo a faixa de concentração de interesse no trabalho. O número de calibradores é definido em função da faixa de concentração de interesse e deve ser de, no mínimo, cinco (ANVISA, 2003).

Os valores de absorvância apresentados em 324,8 nm para as amostras de aguardentes foram usados para uma regressão linear em uma curva de calibração do elemento cobre construída com as soluções padrão (0,0025 – 0,0900 mg/L).

A Tabela 5.2 apresenta os valores da concentração de cobre presente nas soluções padrão, e suas respectivas absorvâncias fornecidas pelo equipamento.

Tabela 5.2: Medidas das absorvâncias e concentrações das soluções padrão.

<i>Soluções Padrão</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ (mg/L)</i>	<i>Absorvância (Abs)</i>
1	0,0025	0,0563
2	0,0150	0,1566
3	0,0300	0,2810
4	0,0450	0,4030
5	0,0600	0,5347
6	0,0750	0,6541
7	0,0900	0,7782

Conforme os dados da Tabela 5.2, foi obtido o gráfico da curva de calibração para a determinação de cobre presente nas amostras de aguardentes, apresentado na Figura 5.3.

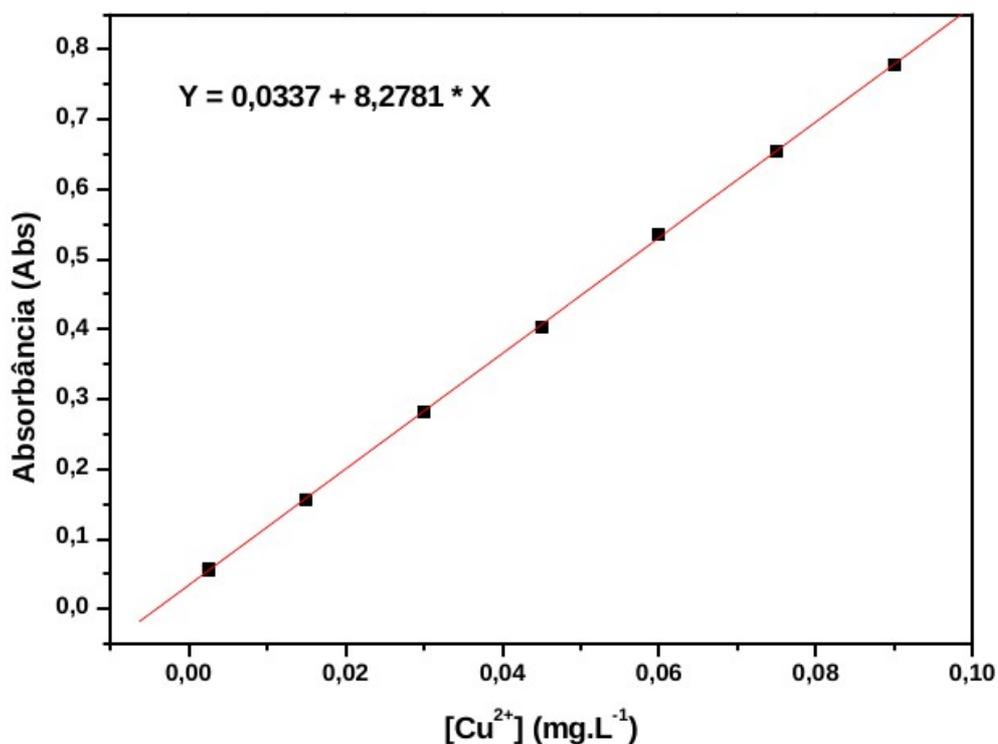


Figura 5.3: Gráfico da curva de calibração para a determinação de cobre obtida pelo método de calibração externa.

A curva de calibração para as medidas de cobre foi construída na faixa linear de 0,0025 mg/L a 0,0900 mg/L. A faixa de trabalho para este analito cobre a faixa de aplicação da análise desse elemento em aguardente considerando um fator de diluição de 25 vezes das amostras digeridas. Foram analisadas 03 (três) amostras diferentes de aguardentes da região de Diamantina, sendo que cada amostra foi analisada em triplicata.

Através dos resultados apresentados no gráfico da curva de calibração (Figura 5.3) para a determinação de cobre, obteve-se a equação da reta $Y = A + BX$. A equação da reta obtida com os seus respectivos parâmetros pela curva de calibração foi a seguinte: $Abs = 0,0337 + 8,2781[Cu^{2+}/mg.L^{-1}]$, a qual apresentou um coeficiente linear de 0,0337 e coeficiente angular de 8,2781; o qual representa a sensibilidade da curva analítica. Foi observado que a curva de calibração apresentou um coeficiente de

correlação linear excelente, 0,9999. A linearidade é determinada através da análise de uma série de padrões que abrangem a faixa de concentração de interesse gerando uma curva de calibração. O coeficiente de correlação da reta gerada pela curva de calibração permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0; menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais. O mínimo aceitável para o coeficiente de correlação (R) deve ser de 0,99 (ANVISA, 2003).

Na Tabela 5.3, estão apresentados os parâmetros estabelecidos pela curva de calibração para o elemento cobre utilizando-se regressão linear.

Tabela 5.3 Parâmetros obtidos através da curva de calibração para a determinação de cobre.

<i>Parâmetros</i>	<i>Resultados</i>
A (Coeficiente Linear)	0,0337
B (Coeficiente Angular)	8,2781
R (Coeficiente de Correlação)	0,9999
SD (Desvio Padrão)	0,0027

5.4.1 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LOD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, em um nível de confiança determinado, mas na prática é determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada do ruído do sistema com segurança, enquanto que o limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para o cobre foram calculados utilizando o método otimizado para uma amostra de branco digerida (mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio), considerando-se $LOD = 3DP/b$ e $LOQ = 10DP/b$, onde DP representa o desvio padrão para dez medidas de absorção do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica. A média das absorbâncias das amostras do branco foi de 0,0268 e o desvio padrão foi de $2,0690 \times 10^{-3}$, permitindo assim a obtenção de um LOD e um LOQ de 0,0008 mg/L e 0,0025 mg/L, respectivamente.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir do desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, sendo utilizado os critérios de três vezes o desvio padrão, para o LOD e dez vezes o desvio padrão, para LOQ. Desta forma, observou-se que, de maneira geral, os valores encontrados para os limites de detecção e de quantificação foram aceitáveis para a determinação de cobre em aguardentes por EAA-FG.

5.5 Quantificação de Cobre por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG)

Na determinação de um elemento por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG), a célula de absorção, um tubo de grafite, tem como função converter a amostra em átomos livres, capazes de absorver radiação de frequência específica emitida pela fonte espectral, sendo a absorção proporcional à concentração dos átomos livres, presentes no caminho ótico.

Para a análise de cobre, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica modelo Zeiss AAS5, ajustando o equipamento segundo parâmetros recomendados pelo fabricante para o elemento de interesse. Utilizou-se preferencialmente o tubo de grafite com plataforma para manter o ambiente de análise temporalmente isotérmico, diminuir a atenuação de fundo (background) neste aparelho corrigido pela lâmpada de deutério. Neste tubo utilizou-se o volume máximo de 20 µL de forma a garantir a maior sensibilidade analítica. Para obtenção dos valores reais das amostras foram descontados automaticamente pelo aparelho ou manualmente, quando se julgou necessário devido à alguma contaminação pontual nos brancos, os valores dos brancos de preparação e ruído instrumental.

As Tabelas 5.4a, 5.4b e 5.4c apresentam os valores de absorbância e de concentração de cobre obtidos para as amostras de aguardentes A, B e C. A concentração de cobre nas amostras de aguardentes foi encontrada através da equação da reta, $Abs = 0,0337 + 8,2781[Cu^{2+}/mg.L^{-1}]$. Adicionalmente, considerando-se o fator de diluição de 25 vezes da amostra, obteve-se um teor de cobre nas amostras de aguardentes e também o desvio padrão relativo (DPR%) encontrados para as amostras de aguardentes A, B e C.

Tabela 5.4a: Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente A.

	<i>Absorbância (Abs)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ (mg/L)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ x FD</i>
Amostra A1	0,0998	0,0079	0,1975
Amostra A2	0,1010	0,0081	0,2025
Amostra A3	0,1004	0,0080	0,2000
Valor Médio	0,1004	0,0080	0,2000
Desvio Padrão	0,0006	0,0100	0,2500
Relativo (RSD%)			

Tabela 5.4b: Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente B.

	<i>Absorbância (Abs)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ (mg/L)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ x FD</i>
Amostra B1	0,1368	0,0125	0,3125
Amostra B2	0,1456	0,0135	0,3375
Amostra B3	0,1412	0,0130	0,3221
Valor Médio	0,1412	0,0130	0,3240
Desvio Padrão	0,4400	0,0500	1,2600
Relativo (RSD%)			

Tabela 5.4c: Valores de absorvância, concentração de cobre sem o fator de diluição, desvio padrão relativo e concentração de cobre considerando o fator de diluição, obtidos para a amostra de aguardente C.

	<i>Absorbância (Abs)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ (mg/L)</i>	<i>Concentração de Cu²⁺ x FD</i>
Amostra C1	0,1291	0,0115	0,2875
Amostra C2	0,1477	0,0138	0,3450
Amostra C3	0,1384	0,0126	0,3150
Valor Médio	0,1384	0,0126	0,3160
Desvio Padrão	0,9300	0,1150	2,8700
Relativo (RSD%)			

De acordo com os resultados das Tabelas 5.4a-c, foi possível observar que o desvio padrão relativo apresentou valores entre 0,0600% e 0,2500% para a amostra de aguardente A; valores entre 0,4400% e 1,2600% para a amostra de aguardente B; e para a amostra de aguardente C, os valores encontrados foram entre 0,9300% e 2,8700%; sendo que o desvio padrão relativo máximo aceitável para o método de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é de 10%, por se tratar de elemento-traço.

Os teores de cobre determinados para as amostras de aguardentes A, B e C, considerando-se o fator de diluição, apresentados nas Tabelas 5.4a-c, foram calculados segundo a equação da reta obtida através da curva de calibração: $Abs = 0,0337 (\pm 0,0018) + 8,2781 (\pm 0,0343)[Cu^{2+}/mg.L^{-1}]$, com correlação linear significativa ($R^2 = 0,9999$). Foi observado que os valores médios do teor de cobre nas amostras analisadas variaram de 0,2000 a 0,3160 mg/L e apresentaram desvios padrão relativo abaixo de 3%.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que as diferentes amostras de aguardentes analisadas, as quais são produzidas na região de Diamantina apresentaram diferentes teores de cobre, o que pode ser justificado devido ao fato de se ter coletado as mesmas em diferentes locais da região. Além disso, os desvios padrão relativo das amostras foi significativamente baixo (inferiores a 3%).

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um DPR (desvio padrão relativo) de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos DPR de até 25%, dependendo da complexidade da amostra. A

precisão da técnica é avaliada por esse desvio padrão.

Conforme os resultados das Tabelas 5.4a-c, as amostras A e B obtiveram médias de concentrações que diferiram em uma concentração de cobre de aproximadamente 0,1240 mg/L. As amostras A e C diferiram em 0,1160 mg/L, enquanto as amostras B e C diferiram em apenas 0,0080 mg/L. Observou-se que a amostra A apresentou uma menor média de concentração de cobre (0,2000 mg/L) com relação as demais amostras. Isso pode ser atribuído ao fato de que a amostra A foi adquirida em um estabelecimento comercial, enquanto que as amostras B e C foram adquiridas em fazendas da região de Diamantina, onde a fiscalização não é tão intensa quanto nos comércios. Entretanto, de um modo geral, as amostras B e C apresentaram valores próximos entre si, embora os três tipos de amostras de aguardentes analisadas foram fabricadas de modo artesanal.

As aguardentes artesanais de alambique de cobre geralmente possuem um controle de produção e qualidade inferior ao controle das aguardentes industriais de coluna. Portanto, o processo de produção pode ter influenciado na quantidade de cobre nessas aguardentes, pois o processo de contaminação em geral, pode acontecer desde a produção, até a estocagem do produto para o consumidor final.

Por fim, as análises mostraram que alguns produtores de aguardentes da região, já possuem uma certa habilidade com a produção desta bebida no que diz respeito a contaminação com cobre, pois nessas concentrações, sabe-se que o cobre não é tóxico, além do que sua presença realça o sabor ácido da bebida. De acordo com a legislação brasileira, o teor máximo de cobre estabelecido em bebidas destiladas é de 5 mg/L.

6. CONCLUSÃO

Através dos procedimentos realizados neste trabalho para a execução do método proposto, pode-se concluir que foi possível determinar o teor de cobre em amostras de aguardentes produzidas na região de Diamantina por meio da técnica de decomposição via úmida das amostras e posteriormente, pela análise em espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite de forma eficiente e satisfatória, pois a técnica apresenta uma alta sensibilidade, sendo capaz de quantificar cobre mesmo a níveis muito baixos de concentração.

A otimização das condições de análise foi um procedimento simples e rápido. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização encontradas para o cobre foram 1100 °C e 1900 °C, respectivamente. Estas temperaturas garantiram melhor eficiência no processo.

A verificação do método de regressão linear utilizado para fazer a calibração do método de medição, foi uma importante etapa do processo analítico. O método de calibração externa apresentou resultados aceitáveis, com desvios padrão compatíveis com a técnica de EAA-FG para o metal cobre e um coeficiente de correlação linear satisfatório para as faixas de trabalho estudadas.

Foi possível observar que o método da EAA-FG apresentou facilidade no manuseio da instrumentação e baixos valores para os limites de detecção e quantificação. Desta forma, a técnica de EAA-FG é aplicável à determinação de cobre em amostras de aguardentes, pois as concentrações obtidas de Cu^{2+} nas respectivas amostras são comparáveis com os valores encontrados na literatura. Das amostras analisadas, todas estão em conformidade com os padrões estabelecidos pela legislação específica para aguardentes. A análise do teor de cobre nas amostras apresentou valores baixos de contaminação com cobre, inferiores ao valor limitado pela legislação brasileira que é de 5 mg/L.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Realização dos parâmetros de validação, bem como os estudos de exatidão e de precisão do método proposto efetuados através de recuperação do metal cobre em amostras de aguardentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA DE PROMOÇÃO DE EXPORTADORES E INVESTIMENTOS. **Cachaça: bom negócio no Brasil e exterior**. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://www.apexbrasil.com.br/>> Acesso em: 30 Junho de 2011.

ALMEIDA, M. V. **Química Analítica Qualitativa: Abertura de Amostras**. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de Itaúna, Itaúna, 2007, 7p.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), **Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos**. Resolução – RE no 899, de 29 de maio de 2003.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists), Peer-verified Methods Program, **Manual on Policies and Procedures**, Arlington, VA, USA, 1993.

AQUARONE, E. **Generalidades sobre bebidas alcoólicas**. In: CARDOSO, M.G. (Ed.). Produção de aguardente de cana-de-açúcar. Lavras: UFLA, 2001. p.19-50.

ARRUDA, M. A.Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no Preparo de Amostras Por Microondas: O Estado da Arte. **Química Nova**, 20, 6, 1997.

AUCÉLIO, R.Q.; SOUZA, R.M. DE; CAMPOS, R.C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P. da. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B** 62: 952-961, 2007.

AZEVEDO, S.M. et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras. 27, 3, 618-624, 2003.

BARROS, C. B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, São Paulo, 64, 2, 175-177, 2002.

BEZERRA, C. W. B. **Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, esteres e dos íons Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}** . São Carlos, 1995. 53p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, (USP), 1995.

BOSCOLO, M.; BEZERRA, C.W.B.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. 2000. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esteres in brazilian sugar-cane spirit: **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 11, 1, 86-90, 2000.

BRASIL. Decreto nº. 4851 de 02 de outubro de 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria nº. 371, 1974. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 17, julho, 1974.

BRASIL. Instrução Normativa nº 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, DF, 30 junho de 2005.

BRUTTEL, P. A.; SCHÄFER, J. Sample preparation techniques in voltammetric trace analysis. **Metrohm**, Herisau, 1992.

BOZZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas. 20, 3, 279-284, 2000.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 250 p.

CALDEIRA, A. C.; FIGUEIREDO, A. M.; ODLOAK, D.; NETO, I. M.; **1º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica**, São Paulo, SP, 1981, p. 321.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F.; Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, 2003, 26, 165.

CARDOSO, M. G.; CAMPOS, G. A.; SILVA, R. A.; SANTOS, C. D.; PINTO, A. P. S.; SILVA, C. F. **Cachaça: qualidade e produção**. Boletim Técnico Série Extensão, Lavras, VIII, 53, 1-26, 1999.

CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de Cana**. Editado por Maria das Graças Cardoso.- 2ª ed. – Editora UFLA, Lavras: 2006.

CARVALHO, C. W. **Avaliação de Procedimentos de Digestão Para Determinação Voltamétrica de Traços Metálicos em Aminoácidos Usados em Nutrição Parenteral – Aplicação na Determinação de Cádmio e Chumbo.** 2004. 139f. Dissertação (Mestrado em Química), UFSM, Santa Maria, 2004.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AGRÍCOLA. Câmara Técnica de Cachaça de Alambique. **Plano setorial da cachaça de alambique.** Belo Horizonte, 2008. 14 p.

ERICKSON, B., Standardizing the world with microwaves. **Analytical Chemistry News & Features**, July 1, 467A, 1998.

FARIA, J. B. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.)** São Paulo, 1989. 88p. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, (USP), 1989.

FARIA, J. B.; et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*, L.), **Química Nova**, 16, 21-28, 1998.

FARIA, J. B.; LOURENÇO, E. J.; A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.) **Alimentos e Nutrição.** 1990, 2, 93.

FRANCO, D. W.; LIMA, B. S; Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa) **O Engarrafador Moderno.** 1994, 5, 33.

FRESCHI, C. S. D.; FRESCHI, G. P. G.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Arsenic as internal standard to correct for interferences in determination of antimony by hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 60, 5, 759-763, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

ISIQUE, W.D.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Qualidade da Cachaça, uma Opinião Para Discussão. **O Engarrafador Moderno**, Brasil, 98, 92-97, 2002.

JACKSON, K. W. **Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry.** Chichester: John Wiley, 1999.

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. **Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels: a review.** 73, 1-11, 2007.

KRUG Francisco José, **IV Workshop sobre preparo de Amostras**, Salvador, 2003.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A. Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Química Nova**, 29, 5, 1110-1113, 2006.

LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992.

LEE, J. D., **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 5ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2000, 527 p.

LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. A aguardente e o controle químico de sua qualidade. **Engarrafador Moderno**, São Caetano do Sul, 4, 33, 5-8, 1994.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W.; Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Química Nova**, 1994, 17, 220.

LIMA, U. A; BASSO, L. C.; AMORIN, H. V. Produção de etanol. In: **Biotecnologia.** São Paulo: E. Blucher, 2001, 3, 1-43.

LOBO, F. A. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb em biodiesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.** 2009. 105f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Araraquara, 2009.

MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P. **Tecnologia da Cachaça de Alambique.** Belo Horizonte: Sebrae/MG; Sindbebidas, 2006, 129p.

MIRANDA, M. B., MARTINS, N. G. S., N. G. S., BELLUCO, A. E. S., HORII, J., ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27, 4, 885-889, 2007.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley-VCH, USA, p. 35, 1998.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F.; COUTADA, L. Influência da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS. **Química Nova**. 25, 3, 379-383, 2002.

MOURA, F. A. L. **Avaliação da Digestão de Amostras de Piche Assistida Por Radiação de Microondas e Determinação de Metais por ICP OES**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

MOSHA, D.; WANGABO, J.; MHINZI, G. Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Food Chemistry**. 1996, 57, 205.

NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. 1998. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar: **Química Nova**. 6, 21, 735-739, 1998.

NASCIMENTO, R.F. et al. Mineral Profile of Brazilian cachaças and other international spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, 12, 17-25, 1999.

NASCIMENTO, R. S. **Aplicação de Métodos Quimiométricos para a Determinação de Constituintes Inorgânicos em Leite Materno por ICP-MS e ICP OES**. 2008. 167f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

NEVES, R. C. F. **Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para Estudos Metaloproteômico do Cobre em Plasma, Tecido Muscular e Hepático da Tilápia do Nilo**. 2010. 115f. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Botucatu, 2010.

NÓBREGA, J. A.; RUST, J.; CALLOWAY, C. P.; JONES, B. T. Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal AAS: a short review, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 9, 59, 1337-1345, 2004.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 14, 2, 174-182, 2003.

OLIVEIRA, R. F. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos Para Determinação de As, Cd, Ni e Pb em Batata e em Mandioca Produzidas em Regiões Mineiras Empregando Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

OSHITA, D.; OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em aguardente por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Eclética Química**, 28, 1, 91-96, 2003.

PAES, L. C. **Determinação de Cobre, Manganês e Cádmio em Mel por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite**. 2007. 71f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Departamento de Química, USP, Campinas, 2007.

PEDUTI, F. Controle quantitativo de cobre em aguardentes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, 3, 1, 216-23, 1943.

PEREIRA, L; AMORIM, I.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Talanta**, 64, 395, 2004.

PINTO, F. G.; ROCHA, S. S.; CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; SILVA, J. B. B. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Revista Analytica**, 17, 48-50, 2005.

REYES, MNM; CAMPOS, RC. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Spectrochimica Acta part B**, 60, 615, 2005.

SANTOS, M. C. R. **Quantificação e Remoção de Íons de Cobre em Aguardente de Cana-de-Açúcar**. 2009. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, IMT-CEUN, São Caetano do Sul, 2009.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A.E.; MASSABNI, A.C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, 3, 19, 290-293, 1996.

SILVA, E. A. **Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2001, 165p.

SILVA, J. B. B; BORGES, DLG; VEIGA, MAMS; CURTIUS, AJ; WELZ, B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Spectrochimica Acta part B**, 60, 977, 2003.

SILVA, R. M. C.; ALMEIDA, E.; VALENCIA, E. P. E.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2004, 260, 3.

SILVEIRA DÓREA, H.; CARDOSO, M. G.; NAVICKIENE, S.; EMÍDIO, E. S.; SILVA, T. S.S .; SILVA, M. S. S. Análise de Poluentes Orgânicos Tóxicos na Cachaça. **Revista da Fapespe**, 4, 2, 5-18, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**; Tradução da oitava edição norte-americana; Editora Thomson, 2006.

TRINDADE, J. M. **Otimização de um Procedimento Eletroanalítico Usando Planejamento Experimental para Determinação de Metais em Gasolina Comum**. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009, 128p.

VARGAS, E. A.; GLÓRIA, M. B. A. Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 1995, 15, 43.

VOGEL, A.R.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**, 6ª edição, Editora LTC, 2002, 462p.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate- magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 7, 1257-1271, 1992.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 3rd ed. **Weinheim: Wiley-VCH**, 1999.

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

Cátia da Cruz Santos

catiadtna@hotmail.com

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Campus II - Rodovia MGT 367 Km 583, nº 5000

Alto da Jacuba

39100-000 - Diamantina, MG - Brasil

Telefone: (38) 35321222 Fax: (38) 35313283

URL da Homepage: <http://www.ufvjm.edu.br>