DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, COBRE, CROMO, FERRO, MAGNÉSIO, MANGANÊS, POTÁSSIO, SÓDIO E ZINCO EM ETANOL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

Orientador: HENRIQUE BERGAMIN FILHO

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro - 1981

A meus pais, Pedro e Nair,

e a meus filhos, Mesly e Erik,

D E D I C O.

A Francisco José Krug e

Epaminondas S.B. Ferraz,

pela dedicação constante e

amiga,

O F E R E Ç O.

AGRADECIMENTOS

"... a cada um segundo

as suas obras".

Mateus, 16:27.

INDICE

Página

RESUMO vii

SUMMARY ix

1. INTRODUÇÃO 01

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 06

2.1. Determinação de metais em bebidas alcoólicas 07

2.2. Determinação de metais usando solventes orgânicos . . . 10

2.3. Determinação de metais em etanol 17

3. MATERIAL E MÉTODO 19

3.1. Material 19

3.1.1. Instrumentos e Acessórios 19

3.1.2. Reagentes e Soluções 19

3.1.3. Amostras 21

3.2. Método 22

3.2.1. Considerações Gerais 22

3.2.2. Escolha da Chama 26

3.2.3. Estudo da Razão Acetileno-Ar 27

3.2.4. Estudo da Posição Relativa do Queimador 29

3.2.5. Estudo da Influência do Grau Alcoólico das Amostras 31

3.2.6. Características Analíticas 33

Página

3.2.6.1. Precisão 33

3.2.6.2. Exatidão 34

3.2.6.3. Limite de Deteção 35

3.2.6.4. Sensibilidade 36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 37

4.1. Estudo da Razão Acetileno-Ar 37

4.2. Estudo da Posição Relativa do Queimador 45

4.3. Estudo da Influência do Grau Alcoólico das Amostras . . 50

4.4. Características Analíticas 55

4.4.1. Precisão 55

4.4.2. Exatidão 55

4.4.3. Limite de Deteção 56

4.4.4. Sensibilidade 56

5. CONCLUSÕES 69

6. LITERATURA CITADA 71

LISTA DAS TABELAS

Tabela		Página
1	Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante do espectrômetro de absorção atômica *(Perkin Elmer, 1974)*. . . .	25
2	Melhores condições experimentais encontradas para mistura acetileno-ar e altura do queimador.	41
3	Parâmetros da correlação linear entre o logaritmo natural da absorbância (ℓnA) e o grau alcoólico (GL) com condições experimentais de razão de gases e altura do queimador dadas na Tabela 2	54
4	Precisão da análise expressa pelo desvio padrão relativo (s_r), para 20 repetições e dois níveis de concentração. As condições experimentais de razão de gases e altura do queimador são dadas na Tabela 2	58
5	Teste de recuperação de magnésio.	59
6	Teste de recuperação de sódio	60
7	Teste de recuperação de zinco	61
8	Teste de recuperação de potássio	62
9	Teste de recuperação de cobre	63
10	Teste de recuperação de ferro	64

Tabela *Página*

11 Curvas de padronização para os elementos em etanol absoluto (99,8% v/v), sob condições experimentais de fluxo de gases e altura do queimador dados na Tabela 2 e comprimento de onda e corrente de lâmpada dados na Tabela 1. 65

12 Curvas de padronização para os elementos em água, sob condições experimentais de fluxo de gases e altura do queimador dados na Tabela 2 e comprimento de onda e corrente de lâmpada dados na Tabela 1. 66

13 Limite de deteção e sensibilidade da determinação dos elementos em etanol e água ($\mu g.m\ell^{-1}$) 67

14 Concentrações características dos elementos em etanol e água 68

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Curvas de absorbância dos elementos em etanol absoluto (99,8% v/v) em função da razão acetileno-ar. O fluxo de ar e a altura do queimador foram fixados nos valores dados na Tabela 2 para cada elemento	38
2	Curvas de absorbância dos elementos em água em função da razão acetileno-ar. O fluxo de ar e a altura do queimador foram fixados nos valores dados na Tabela 2 para cada elemento	39
3	Perfil de absorbância dos elementos em etanol absoluto (99,8% v/v) em relação à altura (H) do queimador. Os fluxos de acetileno e de ar para cada elemento são dados na Tabela 2	46
4	Perfil de absorbância dos elementos em água em relação à altura (H) do queimador. Os fluxos de acetileno e de ar para cada elemento são dados na Tabela 2.	47

Determinação de cálcio, cobre, cromo, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco em etanol por espectrometria de absorção atômica.

Elisabete A. De Nadai Fernandes

Orientador: *Henrique Bergamin Filho*

RESUMO

Foram estudadas as melhores condições analíticas de determinação de ferro, cobre, cromo, cálcio, magnésio, sódio, manganês, zinco e potássio em etanol absoluto, 99,8% v/v, por espectrometria de absorção atômica, com chama de ar-acetileno.

Os fluxos dos gases componentes da chama e a altura do queimador em relação ao feixe ótico foram otimizados para cada elemento. Observou-se que existe uma razão acetileno-ar e um perfil característico de distribuição vertical dos átomos no estado fundamental para cada elemento.

Constatou-se uma influência significativa da variação do grau alcoólico das amostras de etanol sobre a sensibilidade das determinações. Obteve-se para cada elemento uma curva de regressão representativa da variação da absorbância com o grau alcoólico na faixa de 90 a 99,8%, em um nível de concentração do elemento.

A avaliação das características analíticas do método seguiram as normas preconizadas pela *IUPAC , 1978*. A precisão foi avalia-

da em duas concentrações dos elementos, observando-se um desvio padrão relativo máximo de 4,5% para baixas concentrações (0,02 a 0,1 $\mu g.m\ell^{-1}$) e de 0,45% para concentrações dez vezes mais elevadas.

A exatidão foi estimada por testes de recuperação em diversas amostras de etanol, que apresentavam concentrações mensuráveis dos elementos em estudo. Em todos os casos, constatou-se que a recuperação média foi de 100%.

As curvas de padronização apresentaram boa linearidade na faixa de concentração estudada e a sensibilidade e o limite de deteção foram extraídos diretamente da curva. A sensibilidade da determinação de metais em etanol foi em geral 2 - 3 vezes superior àquela obtida para água.

Determination of calcium, copper, chromium, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in ethanol by atomic absorption spectrometry.

Elisabete A. De Nadai Fernandes

Adviser: *Henrique Bergamin Filho*

SUMMARY

The direct determination of calcium, copper, chromium, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in ethanol by atomic absorption spectrometry with air-acetylene flame is proposed. Effects of fuel/oxidant ratio, burner height and water content in the samples were investigated in detail. The method allows the determination of the elements with good precision (r.s.d. < 4.5% for low concentrations) and good accuracy (mean recoveries of 100% after standard additions). The limits of detection ranged from 0.0004 to 0.0088$\mu g.ml^{-1}$ for the elements tested.

1. INTRODUÇÃO

O etanol, composto orgânico de fórmula simplificada, C_2H_5OH, é o segundo solvente em uso, depois da água, afirmam *PALACIO LLAMES (1956)* e *MONICK (1968)*. Industrialmente, pode ser obtido por via sintética ou biológica, através da fermentação de produtos agrícolas, apresentando este último sistema grande importância na economia brasileira. O termo álcool é utilizado na prática para designar uma mistura etanol-água, sendo que a proporção entre estas duas substâncias e o teor de elementos secundários definem os diversos tipos de álcool no mercado: álcool anidro ou absoluto, álcool hidratado ou carburante, álcool retificado industrial, fino ou extra-fino, álcool bruto ou de segunda, etc.

Sua aplicabilidade se estende às mais variadas atividades humanas, podendo ser dividida principalmente nas seguintes áreas de interesse:

industrial: como solvente nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos.

alimentícia: principalmente em bebidas e licores.

alcoolquímica: como matéria-prima para os mais diversificados produtos: eteno, derivados acéticos, derivados halogenados, éteres, ésteres etílicos e butílicos, obtenção de borracha sintética, entre outros.

combustível: utilizado tanto em mistura com a gasolina, aumentando sua octanagem, como na alimentação direta de motores à álcool.

Estando o Brasil atualmente vivendo a redescoberta do álcool como combustível para veículos motorizados, notável interesse tem sido despertado na área da química analítica do produto, na tentativa de se verificar os metais presentes e sua possível ação corrosiva sobre as ligas metálicas em uso. Neste particular, estudos de cinética de corrosão em componentes de automóveis (tanques de armazenamento, bóias de tanques, carburadores e filtros) vem sendo realizados. Ainda, a crescente importância do etanol como matéria prima para a produção de eteno, onde o conhecimento e o controle das impurezas presentes são de caráter fundamental, justifica um estudo mais aprofundado de sua composição *(BRÜNING e MALM, 1980)*.

A origem dos elementos metálicos contidos no etanol, produzido por via biológica, é presumivelmente devida a várias fontes, assim reunidas:

a) aqueles elementos que fazem parte da composição biológica da matéria prima, tais como potássio, magnésio,

cálcio, sódio e os micronutrientes ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto e molibdênio.

b) aqueles de natureza tecnológica, provenientes:

- dos tratamentos químicos da planta, como os inseticidas e fungicidas contendo cobre e chumbo;
- dos diversos materiais com os quais o álcool entra em contato, durante o processamento e armazenamento, principalmente devido ao desgaste da maquinaria, que pode contribuir com a presença de cobre, zinco, estanho, ferro e alumínio;
- das impurezas presentes nos reagentes químicos que entram no processo de fabricação, citando-se os agentes desidratantes como o benzeno, a benzina, o desidratol, o ciclohexano, os agentes desnaturantes como o azul de metileno, cânfora, piridina, e os agentes neutralizantes como o hidróxido de sódio *(STUPIELLO et alii, 1973)*.

GOUX (1975), em sua discussão a respeito da determinação de elementos metálicos em combustíveis derivados de petróleo, cita algumas das especificações em relação aos limites máximos permissíveis para vanádio, sódio, potássio, cálcio e chumbo. A ação corrosiva do vanádio sobre as ligas metálicas é parcialmente neutralizada pela presença de magnésio, devido à formação de compostos de alto ponto de evaporação. Já em presença de sódio e potássio, o efeito é acelerado, produzindo compos

tos eutéticos que se fundem a baixas temperaturas (566°C). O cálcio vai facilitar a formação de depósitos sólidos de difícil remoção, mesmo através de lavagens com água, e o chumbo tende a anular o efeito depressivo do magnésio sobre a corrosão.

Por outro lado, o único item de especificação técnica, estabelecido pelo Instituto do Açúcar e do Álcool, conforme o Ato nº 14/80 de 03 de julho de 1980, refere-se ao teor máximo de cobre, fixado em 0,07 ppm, unicamente para o álcool etílico anidro combustível. Entretanto, observou-se em relatórios de reuniões do corpo técnico do Conselho Nacional do Petróleo (CNP), responsável por estas especificações, a sugestão de se programar novos estudos para a avaliação das impurezas presentes no álcool etílico, como base para futuras especificações para o álcool etílico de fins combustíveis.

Face às considerações expressas, denota-se a importância prática do estudo desses elementos, para que se possam especificar normas de controle, em termos de limites máximos permissíveis, de acordo com a finalidade a que se destina o etanol.

Notando-se a insuficiência de metodologia específica para a análise de componentes inorgânicos em etanol e verificada a sua viabilidade, propõe-se a espectrometria de absorção atômica, por aspiração direta da amostra, sem nenhum tratamento prévio, por ser um método de grande interesse, devido principalmente a sua simplicidade e seu potencial em meio orgânico tanto quanto o aquoso.

O objetivo, entretanto, não é estabelecer um método analítico definitivo, mas permitir o desenvolvimento de procedimentos detalhados de problemas particulares com os instrumentos existentes.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Desde *1955*, quando *WALSH*, na Austrália, e *ALKEMADE et alii*, na Holanda, desenvolveram os primeiros métodos de determinação de metais por espectrometria de absorção atômica, esta técnica tem sido aplicada com sucesso para a análise de tecidos vegetais, solos, ligas metálicas, minérios, tecidos animais, águas naturais, bebidas, entre outros materiais. Entretanto, com relação a determinação de metais em álcoois, mais especificamente em etanol, poucas referências foram encontradas, e os trabalhos se acham diversificados na literatura, conforme o emprego do etanol nos diferentes setores.

Desta forma, a presente revisão destacou alguns trabalhos de importância realizados nas áreas de bebidas alcoólicas e de solventes orgânicos, de modo a permitir uma melhor compreensão dos fenômenos que concorrem para um aumento de sensibilidade, assim como fornecer subsídios a um procedimento metodológico capaz de definir as melhores condições para a determinação de metais em etanol.

2.1. Determinação de metais em bebidas alcoólicas

A determinação de metais em vinhos por AAS foi primeiramente descrita por *ZEEMAN e BUTLER (1962)*, salientando as vantagens deste método em relação aos colorimétricos tradicionais, bastante morosos e difíceis. Porém, as amostras eram antes evaporadas e incineradas, sendo retomadas em ácido, obtendo-se um fator de concentração de 25 vezes, suficiente para a determinação das mais baixas concentrações. Entretanto, a análise direta, sem preparo prévio, foi desenvolvida anos mais tarde, como destacam os trabalhos a seguir.

Assim, *SLAVIN (1965)* observou que, na determinação de cobre e ferro em vinhos, a presença do álcool é responsável por um aumento na sensibilidade, ao redor de 35%, quando comparada àquela obtida em soluções aquosas. Face à variação do grau alcoólico das amostras, o autor utilizou o método das adições padrão, a fim de obter resultados mais precisos.

Dois anos mais tarde, *STRUNK e ANDREASEN* propuseram a AAS para a determinação de cobre em uísque, conhaque e rum, entre outras bebidas, por aspiração direta das amostras. Observaram a necessidade de preparar soluções padrão, apresentando a mesma viscosidade das amostras. Para tanto, uma vez que a graduação alcoólica das amostras variou entre 20,0 e 44,5% v/v, utilizaram soluções padrão preparadas em etanol 50% v/v. As condições analíticas utilizadas foram aquelas recomendadas pelo fabricante do instrumento e os resultados apresentaram boa concordância com o método colorimétrico da AOAC.

Em *1968, HOFFMAN et alii* estabeleceram a composição elementar de 151 amostras de destilados produzidos ilicitamente, através da análise por ativação neutrônica e AAS. Nesta última técnica, as amostras foram nebulizadas em chama de ar-hidrogênio, para se determinar quantitativamente cádmio, cálcio, cobre, cromo, chumbo, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, estrôncio e zinco. Os autores utilizaram soluções-padrão de grau alcoólico semelhante ao encontrado nas amostras, para evitar os efeitos da variação do solvente orgânico nas medidas efetuadas.

Os efeitos da concentraçao de álcool na determinação de cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, níquel e zinco em vinhos foram investigados por *MÉRANGER e SOMERS (1968)*. O aumento do teor de etanol de 0 a 50%, na solução padrão multielementar dos metais citados, resultou em mudanças pronunciadas na linha de base, ao lado de um aumento na sensibilidade. As alterações na linha de base introduziam muitos erros na análise, a não ser que parâmetros instrumentais, como relação comburente-combustível e taxa de aspiração, fossem otimizados com soluções-padrão contendo a mesma concentração alcoólica de cada vinho amostrado. Os autores consideraram como técnica mais simples, a remoção do álcool por evaporação, como preconiza o procedimento oficial da *AOAC (1965)*. Observaram também que dos metais testados a alteração da linha de base foi negligível apenas para o cobre, em concentrações de álcool abaixo de 50% v/v, explicando, assim, o êxito dos trabalhos de *SLAVIN (1965)* e *STRUNK e ANDREASEN (1967)*.

Em *1970, MEREDITH et alii*, após um estudo detalhado sobre

métodos de determinação de ferro em bebidas alcoólicas, recomendaram a técnica de absorção atômica, por ser mais rápida, exata e precisa que os métodos convencionais. As amostras foram nebulizadas em chama de ar-acetileno, observando-se rigorosamente o teor alcoólico das amostras. Bebidas com graduação alcoólica variando entre 43-45% v/v foram lidas contra uma curva de padronização preparada em etanol 43% v/v. Entretanto, para produtos a 50% v/v, outra série de padrões foi preparada em etanol 50% ou, quando conveniente, as amostras eram diluídas a 43% v/v. Para a análise de vinhos a 20% v/v, elevaram o grau alcoólico para 43% v/v, por diluição adequada das amostras com etanol 95% v/v.

Em *1972*, *VARJU* comparou dois métodos de preparo de amostra para a determinação de cobre, ferro e magnésio em conhaque, usando chama de ar-acetileno: (1) aspiração direta da amostra e (2) oxidação prévia, retomando o resíduo em água. No primeiro método, um ajuste do grau alcoólico das amostras era feito a 50% v/v, quando as mesmas estivessem fora dos limites de 47-53% v/v. As curvas de padronização foram preparadas em etanol 50% v/v e os resultados mostraram que a exatidão não é afetada significativamente, se o teor alcoólico variar menos que 5% em torno deste valor. Um desvio padrão relativo de 3 a 7% foi observado entre os dois métodos, sendo maior para baixas concentrações do metal. Entretanto, as diferenças relativamente pequenas mostraram que havia pouco efeito de matriz nas amostras, tornando desnecessária a mineralização preliminar das mesmas. Além disso, verificou que, trabalhando com soluções alcoólicas a 50% v/v, a sensibilidade apresentou um ganho aproximado de 100% sobre aquela obtida em soluções aquosas.

Dois anos depois, *GEGIOU e BOTSIVALI (1975)* determinaram chumbo em vinhos e outras bebidas por aspiração direta das amostras em chama de ar-acetileno. A sensibilidade do método proposto é menor do que a dos métodos que envolvem procedimentos de concentração, mas apresentam a vantagem de grande simplicidade e rapidez, com exatidão e precisão comparáveis. O efeito das diferentes matrizes das amostras sobre a absorção foi investigado pela adição de quantidades conhecidas de chumbo. O decréscimo na taxa de aspiração observado para os vinhos, em relação à da solução aquosa de mesma concentração, era compensado por um igual aumento na absorção do chumbo, atribuído à presença de etanol nas amostras. Assim, foi estabelecida uma correlação entre a absorção e taxa de aspiração com concentrações crescentes de etanol. Uma vez que a absorção do chumbo aumentava efetivamente com o acréscimo de etanol, e como existia uma variação no teor alcoólico das amostras, recorreram ao método das adições para se proceder às determinações.

2.2. Determinação de metais usando solventes orgânicos

Segundo *THOMPSON e REYNOLDS (1978)*, o uso de solventes orgânicos miscíveis com água foi, até 1968, a prática mais comumente empregada para aumentar a sensibilidade da análise de um elemento. Diversos álcoois, entre eles, o etílico e o isopropílico, juntamente com a acetona, foram os solventes de maior aplicação, inclusive na determinação de

metais que formam óxidos refratários na chama. Entretanto, com o desenvolvimento dos equipamentos de absorção atômica, possibilitando um aumento significativo na sensibilidade, este procedimento tornou-se menos frequente.

Em *1960, ROBINSON* observou que solventes orgânicos aumentavam tanto a emissão como a absorção da linha espectral 341,4 nm do níquel. O estudo foi realizado em soluções contendo 50 ppm de níquel em dezessete solventes, incluindo o etanol, nebulizados em chama de oxicianogênio. O autor comenta que o ganho na absorção não pode ser justificado apenas pelo acréscimo de temperatura da chama, uma vez que o número de átomos no estado fundamental tende a decrescer com temperaturas elevadas. Além disso, salientou que, como os solventes orgânicos são queimados com facilidade, um número maior de átomos no estado fundamental é formado na chama por unidade de tempo. Paralelamente, desde que os solventes orgânicos evaporam mais facilmente do que a água, o processo de formação de átomos no estado fundamental torna-se mais eficiente, aumentando, consequentemente, a sensibilidade.

Um aumento relativo na sensibilidade analítica da determinação de cobre, ferro, manganês, zinco e magnésio, adicionando solventes orgânicos às soluções aquosas desses elementos, foi também verificado por *ALLAN (1961)*. Várias misturas de solventes foram nebulizadas em chama de ar-acetileno e o fluxo do combustível foi ajustado, em cada caso, para manter o mesmo tamanho e forma da chama com todos os solventes usados. Aspirando soluções 40% v/v de metanol, etanol, isopropanol e acetona, a sensibilidade foi praticamente duplicada, comparada àquela obtida para soluções aquosas puras. O autor concluiu que este efeito é devido, prin

cipalmente, ao aumento da quantidade de solução que alcança a chama (maior taxa de aspiração, aerosol mais fino minimizando a condensação, evaporação mais rápida do solvente) e, em segundo lugar, à pequena redução de temperatura da chama (redução do efeito Doppler e aumento da concentração atômica na chama, pela diminuição do volume de gases).

LOCKYER et alii (1961) procuraram aumentar a sensibilidade da determinação de certos cátions em AAS, em chama de ar e gás de carvão. Foi investigado o efeito de concentrações crescentes de uma série de álcoois (metanol, etanol, propanol, butílico e amílico) sobre a absorbância de magnésio, níquel, césio, prata, cálcio, ferro e zinco. Verificaram um aumento da absorbância com a concentração alcoólica, sendo que para o propanol a estabilização foi alcançada a 50% v/v. Para este último solvente, nesta concentração, as sensibilidades relativas dos elementos diferiram bastante, indicando que o efeito não é devido somente às mudanças na tensão superficial e viscosidade. Os autores sugeriram, então, que o aumento de sensibilidade pode ser atribuído às prováveis alterações nas condições momentâneas da chama, quando o solvente das gotículas é evaporado.

O efeito da liberação química dos átomos na chama foi verificado por *ROBINSON e KEVAN (1963)*, com soluções 10 ppm de cromo, preparadas a partir de sais orgânicos e inorgânicos, em água, etanol, benzeno e etanol-benzeno (50:50). Os resultados indicaram que para soluções organo-metálicas um maior sinal de absorção é obtido, suportando a tese de que a população de átomos metálicos em uma chama é aumentada pelo uso de solventes orgânicos e de compostos organo-metálicos. Ainda mais, que

compostos organo-metálicos em soluções orgânicas proporcionam a máxima absorção e soluções inorgânicas aquosas, a menor sensibilidade. Assim, para uma sensibilidade máxima, o metal deve estar em um solvente orgânico e na forma de um composto organo-metálico de fácil decomposição.

DAGNALL e WEST (1964) investigaram o efeito de alguns solventes orgânicos miscíveis com água na determinação de chumbo por AAS, em chama de ar-propano. Soluções 100 ppm de chumbo contendo 10% v/v de metanol, etanol, propanol, acetona, metil-etil cetona, ácido acético e dioxano tiveram suas absorbâncias aumentadas (de 22 a 54%) com relação à da água, fato este atribuído a um aumento na eficiência de vaporização. Entretanto, com os solventes etileno glicol e glicerol, observaram um efeito contrário (decréscimo de 11 e 20%, respectivamente), devido ao aumento da viscosidade das soluções.

Água, etanol, éter, acetona e metil-isobutil cetona foram os solventes estudados por *FELDMAN e PURDY (1965)*, para a obtenção da máxima sensibilidade na determinação de cromo por AAS, em chamas de oxi-hidrogênio e ar-hidrogênio. Após definirem limite de deteção como a concentração de cromo necessária para produzir um sinal de absorção de 5%, com relação à prova em branco, este sinal foi tomado como referência para a escolha do solvente mais apropriado. Os resultados mostram uma diferença não muito significativa entre os limites de deteção para etanol (0,030 ppm) e água (0,038 ppm), em comparação com metil-isobutil cetona (0,006 ppm), em chama de ar-hidrogênio. Os autores concluíram que esta chama foi muito mais sensível nas determinações do que a chama de oxi-hidrogênio, o que era de se esperar pelos princípios teóricos de AAS, refe

rentes à temperatura e número de átomos no estado fundamental.

Um estudo da sensibilidade de determinação de manganês por AAS, usando quatro solventes, foi realizado por *FELDMAN et alii (1967)*. As soluções foram aspiradas em chama de ar-hidrogênio, ajustando o fluxo dos gases e a altura do queimador para cada solvente utilizado. As concentrações de manganês, para um sinal de 5% de absorção, foram 25, 1, 3 e 15 ppb para água, acetona, metil-isobutil cetona e etanol, respectivamente. Os autores encontraram uma relação linear entre a absorbância das soluções 100 ppm de manganês nos solventes testados e o produto da densidade pela viscosidade. Afirmaram ainda que com esta relação pode-se predizer a absorbância para outros solventes ou, então, obter uma aproximação da viscosidade, se os outros parâmetros forem conhecidos.

Os metais refratários, como alumínio, berílio, silício, titânio, tungstênio, vanádio e outros, foram originalmente catalogados por *ELWELL e GIDLEY (1962)*, entre os elementos não determinados por AAS. Entretanto, *SACHDEV et alii (1967)* afirmaram que a determinação desses elementos tornou-se possível, com a utilização de solventes orgânicos. Soluções 1000 ppm de vanádio em concentrações crescentes de metanol, etanol e propanol foram aspiradas em chama de oxi-acetileno, com composição variada. A absorção máxima foi obtida em chamas altamente redutoras, com uma concentração do solvente acima de 70% v/v. Assim, soluções de vanádio, preparadas apenas com os solventes puros (98% v/v), tiveram suas absorbâncias comparadas, possibilitando a escolha do solvente mais apropriado à maximização do sinal de absorção. Do mesmo modo, soluções etanólicas com adições variadas de compostos orgânicos (dioxano, tolueno, gli

cerina, etileno glicol e ácido olêico) indicaram que o sinal de absorção aumenta com o ponto de ebulição e com a cadeia de carbono destes compostos adicionados. Os autores atribuem este acréscimo na absorção, ou na eficiência de produção de átomos metálicos, ao decréscimo do tamanho das partículas do aerosol, ao calor de combustão do solvente e às condições bastante redutoras estabelecidas na chama pelo uso de solventes orgânicos.

Em *1968, POPHAM e SCHRENK* estudaram as características da absorção atômica do germânio em chamas de oxiacetileno e óxido nitroso-acetileno, observando o efeito de solventes orgânicos, razões combustível/oxidante e a posição relativa do feixe na chama. Soluções 100 ppm de germânio em soluções 50% v/v de acetona, metanol, etanol e isopropanol apresentaram um ganho de absorção de 50% a 100% com relação à solução aquosa de mesma concentração. Os valores de absorção obtidos em chama de óxido nitroso-acetileno foram, aproximadamente, sete vezes maior do que aqueles obtidos em chama de oxiacetileno. Sensibilidades máximas foram obtidas em chamas redutoras, o que era esperado devido à energia de dissociação relativamente alta do GeO (5,5 eV) e à redução da formação de monóxidos metálicos. Um estudo de interferências de diversos cátions e ânions na determinação do germânio mostrou que o efeito é significativamente maior para acetona comparado ao da água, contrariando o efeito benéfico de redução de interferências atribuído aos solventes orgânicos (maior temperatura e menor tamanho de partículas).

HARRISON e JULIANO (1969) observaram um efeito depressivo sobre a absorbância do estanho com a presença de álcoois, cetonas e áci-

dos orgânicos, em chama redutora de ar-hidrogênio. Diversos perfis de absorbância foram levantados com 0, 20 e 80% v/v de metanol, etanol, propanol e butanol. Verificou-se que, à medida que a concentração alcoólica aumenta, há um decréscimo na absorbância do estanho, acompanhado de um deslocamento do pico de absorbância para uma posição mais alta na chama. Solventes orgânicos parecem reduzir a população efetiva de átomos de hidrogênio na chama, produzindo uma queda na população atômica do estanho. Outros elementos foram estudados nas mesmas condições, observando-se o mesmo efeito para bário e magnésio, ao passo que para ferro, cobre e zinco houve um significativo aumento da absorbância. Entretanto, o mesmo experimento, em chama redutora de ar-acetileno, resultou num acréscimo da absorbância para o estanho, bário e magnésio.

PANDAY e GANGULY (1970) ressaltaram o uso de alguns solventes orgânicos miscíveis com a água, objetivando a redução de interferências químicas e um aumento na sensibilidade analítica dos métodos de absorção atômica. Diferentes proporções de metanol, etanol e acetona foram adicionadas às soluções aquosas de cobre, manganês, ferro, zinco e rubídio (em chama de ar-acetileno) e de cálcio e magnésio (em chama de óxido nitroso-acetileno). Pelos resultados apresentados, verifica-se que o ganho de sensibilidade (expresso como a relação entre a absorbância da mistura do solvente orgânico e àquela obtida para solução aquosa, à mesma concentração do elemento) aumenta com a concentração do solvente e apresenta uma tendência a diminuir com o aumento da concentração do elemento. Os autores concluíram que a razão básica para a redução das interferências pode ser a formação de partículas menores, que se decompõem mais rapidamente e em mais alto grau do que as maiores.

SZIVÓS et alii (1976) estudaram os parâmetros da nebulização, para explicar o aumento da sensibilidade de AAS, devido ao uso de solventes orgânicos. A relação existente entre taxa de aspiração (tempo necessário para nebulizar 2 mℓ do solvente) e eficiência de nebulização (fração do aerosol formado, que atinge a chama, determinado a partir de um dispositivo especial, desenvolvido pelo próprio autor) é mostrada para água, etanol, n-butil-acetato e metil-isobutil cetona. Observaram que a nebulização torna-se mais efetiva com o decréscimo da taxa de aspiração, e vice-versa, existindo uma relação hiperbólica entre esses dois parâmetros, se os outros permanecerem constantes. Assim, o volume de aerosol (produto da taxa de aspiração pela eficiência de nebulização) que chega à chama é praticamente constante. A sensibilidade relativa da determinação de chumbo para os três grupos de solventes (álcoois, cetonas e acetatos orgânicos) diminui com o conteúdo de carbono no radical, aumentando, porém, com o conteúdo total de carbono do solvente, ou seja, álcoois, cetonas e acetatos , respectivamente. Os autores afirmam ainda que, apesar de o tamanho médio das partículas para os solventes orgânicos ser menor do que o da água, o aumento de sensibilidade não pode ser interpretado com base neste argumento.

2.3. Determinação de metais em etanol

BRÜNING e MALM (1980) apresentam uma análise qualitativa por fluorescência de raio-X, efetuada em amostras de etanol de diversas procedências. Neste levantamento preliminar, os elementos foram caracterizados em ausentes (fósforo) e presentes (enxôfre, zinco, cobre, ferro, manganês, cromo, titânio, cálcio, potássio, cloro, silício, alumínio e

chumbo). A seguir, foram analisados quantitativamente por AAS, apenas os elementos cujos teores e características pudessem ameaçar os cataliza_ dores do processo de obtenção do eteno. Assim, os níveis de ferro, ní_ quel, cobre, cromo, potássio e sódio foram determinados, tanto no resí_ duo como no filtrado, sendo que este foi previamente concentrado por eva_ poração à secura e retomado em meio ácido diluído. Dessa maneira, um fa_ tor de pré-concentração de cerca de 10 vezes permitiu atingir limites de deteção de partes por bilhão. Os resultados mostram uma grande va_ riação no teor desses metais entre os álcoois amostrados e os autores es_ tabelecem uma correlação destes elementos com o histórico de produção das amostras.

3. MATERIAL E MÉTODO

3.1. Material

3.1.1. Instrumentos e Acessórios

O instrumento empregado no estudo foi um espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 306, equipado com painel de controle de gases, modelo 303-0692, e lâmpadas de catodo oco de ferro, cobre, zinco, potássio, cromo, manganês, sódio e cálcio-magnésio.

Para a determinação do grau alcoólico foi utilizado um densímetro digital PAAR, modelo DMA-46.

3.1.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes foram de qualidade pro-análise, sendo secos em estufa quando necessário, e água destilada-deionizada e/ou etanol absoluto 99,8% v/v, redestilado, foram sempre utilizados.

Soluções estoque

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de ferro: transferiu-se o conteúdo de uma ampola Titrisol-

-Merck, contendo 1,0000 g de ferro ($FeCl_3$), para um balão volumétrico de 1000 mℓ e completou-se o volume com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de cálcio: dissolveram-se 2,4973 g de carbonato de cálcio, $CaCO_3$, em aproximadamente 50 mℓ de água, adicionaram-se 10 mℓ de ácido nítrico concentrado, e diluiu-se a 1000 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de cobre: dissolveu-se 1,0000 g de cobre metálico em 10 mℓ de ácido nítrico concentrado, e diluiu-se a 1000 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de magnésio: dissolveram-se 1,6580 g de óxido de magnésio, MgO, em 10 mℓ de ácido clorídrico concentrado, e diluiu-se a 1000 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de manganês: dissolveram-se 1,8012 g de cloreto de manganês tetra-hidratado, $MnCl_2.4H_2O$, em 500 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de sódio: dissolveram-se 1,2712 g de cloreto de sódio, NaCl, em 500 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de zinco: dissolveu-se 1,0000 g de zinco metálico em 10 mℓ de ácido nítrico concentrado, e diluiu-se a 1000 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de cromo: dissolveram-se 2,8281 g de dicromato de potássio anidro, $K_2Cr_2O_7$, em aproximadamente 200 mℓ de água, adicionaram-se 5,0 mℓ de ácido nítrico con

centrado, e diluiu-se a 1000 mℓ com água.

1000 $\mu g.m\ell^{-1}$ de potássio: dissolveram-se 1,9069 g de cloreto de potássio, KCl, em 1000 mℓ com água.

Soluções 100 $\mu g.m\ell^{-1}$ de cada elemento em etanol

Transferiram-se 10 mℓ da solução estoque do elemento a ser determinado para balão volumétrico de 100 mℓ e completou-se o volume com etanol, observando-se um tempo de espera para que os efeitos resultantes da mistura hidroalcoólica se processassem totalmente (contração de volume, mudanças de temperatura e liberação de bolhas de ar).

Soluções padrão de trabalho

Prepararam-se, por diluições adequadas da solução 100 $\mu g.m\ell^{-1}$ do elemento desejado, soluções padrão na faixa de 0,000 a 2,000 $\mu g.m\ell^{-1}$ em etanol.

As soluções padrão de trabalho em água foram preparadas na mesma faixa de concentração, por diluições apropriadas das soluções estoque.

3.1.3. Amostras

Diversas amostras de etanol anidro e hidratado, procedentes de diversas usinas do Estado de São Paulo, foram coletadas e fornecidas pela Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (Copersucar).

3.2. Método

3.2.1. Considerações Gerais

Sendo o etanol um solvente orgânico, grandes modificações ocorrem na chama em condições normais de operação para solvente aquoso. Desse modo, as variáveis instrumentais devem ser otimizadas, propiciando a máxima absorbância, para que a concentração de um elemento seja obtida com a maior sensibilidade. Com este objetivo, é bastante usual variar apenas um parâmetro por vez, enquanto os outros permanecem constantes. Este procedimento experimental é válido, conquanto a variável em observação não sofra interação com mais de um parâmetro ao mesmo tempo, permitindo a obtenção de uma série de respostas máximas *(RAMÍREZ-MUÑOS, 1968)*. A maioria dos autores estimam estes valores pela alteração de uma ou mais variáveis por vez. Assim, *SLAVIN et alii (1963)* afirmaram que, ao se estabelecer uma metodologia para um metal específico em AAS, deve-se, primeiramente, determinar o efeito dos vários parâmetros instrumentais. Estes incluem a escolha da melhor linha analítica de absorção para o elemento, a largura adequada da janela, a corrente ótima aplicada à lâmpada de catodo oco e os outros vários parâmetros instrumentais. Estes autores comentam que as discrepâncias existentes entre os resultados de inúmeros trabalhos de determinação de cálcio em variadas matrizes podem ser devidas a não normalização dessas condições instrumentais.

Entretanto, *CELLIER e STACE (1966)* comentam que este método de um fator por vez é bastante moroso, pois muitos ciclos são necessários para se obter as condições ótimas. Propõem, então, a técnica de resposta de superfície, baseada numa série de delineamentos fatoriais fra

cionados, onde a resposta a algumas variáveis é investigada simultaneamente. As variáveis estudadas para se obter a absorbância máxima da linha 422,7 nm do cálcio, em chama de ar e gás de carvão, em 3 níveis, um controle e dois tratamentos, foram: concentração, corrente da lâmpada de catodo oco, largura da janela, pressão do ar, fluxo de ar, fluxo do gás e altura acima do cone azul. Neste método matemático, ficou bastante evidenciado que os fatores críticos para se estimar cálcio por AAS são: fluxo de ar, fluxo de gás, pressão de ar e altura acima do cone, confirmando os resultados obtidos por *SLAVIN et alii (1963)*, que também observou uma dependência marcante entre essas quatro variáveis na determinação do cálcio.

Mais recentemente, *INGLE Jr. (1974)* apresentou um tratamento teórico dos fatores que afetam a precisão relativa das medições em AAS. A teoria permite predizer como o desvio padrão relativo na absorbância varia com a absorbância e também a contribuição das diferentes fontes de ruído e parâmetros instrumentais na precisão total, tendo sido comprovado experimentalmente para o cobre *(BOWER e INGLE Jr., 1976)*. As características da precisão de nove elementos (cálcio, cobre, ferro, magnésio, sódio, zinco, molibdênio, cádmio e arsênio) foram determinadas pelos mesmos autores *(1977)*, em chamas de ar-acetileno e/ou óxido nitroso-acetileno, e comparadas com as predições teóricas, nas condições instrumentais normais preconizadas pelo manual do instrumento e, em alguns casos, em condições diferentes das recomendadas. Observaram que existe uma concordância razoavelmente boa entre a teoria e a experimentação, que diferentes fontes de ruído são importantes em diferentes regiões de absorbân

cia e que as fontes dominantes de ruído, para um dado elemento, podem ser preditas pelo comprimento de onda analítico.

Já em *1979, BOWER e INGLE Jr.* mostraram como a contribuição relativa de diferentes fontes de ruído e a precisão total das medições podem ser afetadas pelas condições instrumentais. As variáveis instrumentais estudadas foram a intensidade de corrente aplicada à lâmpada de catodo oco, largura da janela, altura da janela, tipo e estequiometria de chama, posição do queimador, linha de ressonância e tempo de integração, para obter a melhor razão sinal-ruído. Os autores afirmam que apesar das medições terem sido realizadas em um determinado instrumento, os resultados indicam as variáveis e procedimentos mais críticos, de forma que outros analistas possam otimizar, eficientemente, as variáveis mais importantes em seus instrumentos particulares. Comentam ainda que as variáveis devem ser otimizadas de acordo com o intervalo de absorbância de interesse e que os parâmetros recomendados pelos fabricantes não fornecem, necessariamente, a precisão ótima em todas as regiões de absorbância.

No presente trabalho, os aspectos instrumentais referentes à escolha da linha espectral e ajuste do comprimento de onda, intensidade de corrente fornecida à lâmpada, largura apropriada da janela e tempo de medida, seguiram as recomendações especificadas no manual do instrumento, e acham-se na Tabela 1.

Entretanto, já que a literatura não fornece informações com respeito à escolha dos gases apropriados, ao melhor ajuste de pressão

Tabela 1. Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante do espectrômetro de absorção atômica *(PERKIN ELMER, 1974)*.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Intensidade de Corrente da lâmpada (mA)	Largura da Janela (mm)
Ca	422,7	15	1,4
Mg	285,2	15	0,7
K	766,5	12	1,4
Mn	279,5	20	0,2
Fe	248,3	30	0,2
Cu	324,7	15	0,7
Zn	213,9	15	0,7
Na	589,0	12	1,4
Cr	357,9	20	0,7

Tempo de medida para todos os elementos: 6 segundos.

e fluxo dos gases, ao posicionamento correto do queimador em relação ao feixe ótico e à taxa de aspiração, estes parâmetros foram estudados detalhadamente, para se proceder à determinação de ferro, cobre, cálcio, zinco, magnésio, potássio, cromo, manganês e sódio, em etanol.

A concentração das soluções para este estudo foi escolhida após um levantamento inicial do sinal obtido para cada elemento, procurando uma concentração que fornecesse uma leitura entre 0,100 e 0,500 unidades de absorbância. A faixa de concentração foi estabelecida entre 0,000 e 2,000 $\mu g.m\ell^{-1}$ mediante uma análise preliminar de 73 amostras de etanol de várias procedências, a qual permitiu um conhecimento aproximado dos teores médios dos diversos metais estudados.

3.2.2. Escolha da Chama

Dentre os vários tipos de chama utilizados em absorção atômica, escolheu-se a chama de ar-acetileno. Muitos autores propõem o uso desta chama para se determinar os metais em soluções aquosas e orgânicas, devido às facilidades de operação e controle. É uma chama bastante versátil, podendo ser operada estequiometricamente ou fracamente oxidante, como na maioria dos casos, ou, então, ajustando-se a taxa de fluxo dos gases, para se obter a absorção máxima para cada elemento, o que aumenta, consideravelmente, a sua aplicabilidade (*CHRISTIAN e FELDMAN, 1970; PINTA, 1975; WELZ, 1976; THOMPSON e REYNOLDS, 1978*, entre outros).

A chama de ar-acetileno é completamente transparente numa

faixa espectral bastante ampla, mostrando, porém, uma absorção apreciável abaixo de 230 nm, conforme pode ser verificado pelo trabalho de *SCHALLIS e KAHN (1968)*. Dessa maneira, para a análise de elementos cujas linhas espectrais estejam compreendidas nestes comprimentos de onda, as condições de chama devem ser reprodutíveis, para não comprometer a sensibilidade da determinação, uma vez que a absorção pela chama varia razoavelmente com as alterações dos fluxos dos gases.

3.2.3. Estudo da Razão Acetileno/Ar

Segundo *RIANDEY (1975)*, vários equilíbrios ocorrem em uma chama, dentre os quais, os principais são: a) dissociação (atomização) /combinação; b) dissociação/recombinação e c) ionização/deionização.

Os equilíbrios (a) e (c) dependem particularmente da temperatura e o equilíbrio (b) é mais influenciado pela composição da chama (oxidante, estequiométrica ou redutora). Dessa forma, é importante observar o tipo de combustível e a razão combustível/comburente, no presente caso, a razão acetileno-ar. Em estudos desta natureza, recomenda-se que o fluxo do oxidante (ar) seja regulado para uma nebulização ótima. O mesmo autor lembra que aumentando-se o fluxo de ar, aumenta-se a nebulização, mas não necessariamente a atomização, face a uma diminuição de temperatura. A variação no grau de atomização depende de uma variação no fluxo de acetileno. Assim, em alguns casos, aumentando-se o fluxo do combustível, a absorbância de um dado elemento aumenta até atingir um valor assintótico e, em outros, passa por um máximo, recomendando-se, na prática, que a escolha do fluxo ótimo de combustível recaia naquele que forne

cer a maior precisão (menor desvio padrão relativo, vide item 3.2.6.1.).

No presente trabalho, observaram-se as recomendações anteriormente descritas, de acordo com o seguinte procedimento.

Fixaram-se as pressões de ar e acetileno, nas linhas primárias de alimentação da unidade de controle de gases, em 2,1 $kg.cm^{-2}$ e 0,56 $kg.cm^{-2}$, respectivamente. A seguir, realizou-se uma varredura preliminar dos fluxos de ar e acetileno, em torno dos valores 3,3 e 1,9 $\ell.min^{-1}$, respectivamente, recomendados pela *PERKIN-ELMER (1974)*, para solventes orgânicos. Nestas condições, estabelecido um fluxo de ar que proporcionava a máxima absorbância, variou-se o fluxo de acetileno de 1,9 a 4,1 $\ell.min^{-1}$. A seguir, definido o fluxo de acetileno de máxima absorbância, variou-se o fluxo de ar de 10,4 a 23,8 $\ell.min^{-1}$.

Estes valores foram obtidos com soluções padrão dos elementos em etanol, preparadas em triplicata, nas seguintes concentrações: ferro, cobre, cálcio, cromo e manganês-

1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$, zinco e potássio-0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$ e sódio e magnésio-0,2 $\mu g.m\ell^{-1}$. Para todas as intensidades de fluxo testadas, fixou-se a taxa de aspiração em 6,0 $m\ell.min^{-1}$, e os outros parâmetros utilizados acham-se na Tabela 1.

A cada valor de pressão de acetileno ou de ar testado, o instrumento era zerado com a prova em branco (etanol absoluto).

O tempo de leitura para cada padrão foi de 10-20 s, a partir do momento da aspiração.

Para soluções padrão em água o mesmo procedimento foi adotado, após se fazer uma varredura inicial dos fluxos de ar e de acetileno, em torno dos valores 18,5 e 3,7 $\ell.min^{-1}$, respectivamente. A taxa de aspiração foi mantida em 8 $m\ell.min^{-1}$. As concentrações das soluções foram: cálcio, ferro, cobre, cromo e manganês - 2,0 $\mu g.m\ell^{-1}$, zinco e potássio - 1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$, sódio e magnésio-0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$.

3.2.4. Estudo da Posição Relativa do Queimador

De acordo com *PINTA (1965)*, a distribuição dos átomos no estado fundamental na chama não é homogênea. Dessa maneira, diferentes alturas de observação na chama resultarão em diferentes absorbâncias para um determinado metal. Segundo *RANN e HAMBLY (1965)*, a altura da re

gião de máxima absorção na chama é dependente da taxa de formação e deple ção dos átomos, uma vez que a vida do átomo no estado fundamental depen de do ambiente através do qual ele caminha. O tipo de combustível e a razão combustível/comburente são os principais fatores que controlam es te ambiente. Por outro lado, *ROBINSON (1960)* ressalta que a posição cor reta da chama deve ser otimizada para cada solvente, uma vez que diver sos solventes liberam átomos metálicos a diferentes velocidades em altu ras variáveis da chama. Assim, para um mesmo elemento, dependendo da es tequiometria da chama, diferentes perfis verticais de distribuição atômi ca são normalmente obtidos.

No presente trabalho, estabelecidas as quantidades relati vas dos gases componentes da chama que forneceram a máxima absorbância, foram determinadas curvas típicas para cada elemento, ou seja, perfis de distribuição vertical.

Para tanto, utilizaram-se as mesmas soluções padrão descritas no item 3.2.3., sendo man tidas constantes as outras variáveis, tanto para soluções alcoólicas como para aquosas. Desse modo, o gradiente de distribuição dos elementos atomizados, em chama de ar-aceti leno, foi determinado através de leituras de absorbância, tomadas a cada 1,25 mm do per curso vertical da chama, a partir da base do queimador. Um alinhamento horizontal da chama em relação ao feixe ótico foi realiza

do na altura de máxima absorbância do perfil vertical.

3.2.5. Estudo da Influência do Grau Alcoólico das Amostras

Verifica-se pela revisão da literatura, tanto na área de bebidas alcoólicas como na de solventes orgânicos, a preocupação dos autores em manter sempre o mesmo grau alcoólico, após estabelecida a graduação específica para cada análise. Isto se deve ao fato de que a presença de solventes orgânicos, em diferentes concentrações, provoca alterações diversas sobre a sensibilidade, não sendo possível, portanto, estabelecer comparações precisas entre as amostras.

Uma vez que solventes orgânicos são miscíveis com água em proporções variadas e que uma pequena quantidade de água pode alterar consideravelmente as características de combustão de tais soluções, precauções devem ser tomadas para manter constante o conteúdo de água da amostra, padrões e brancos para evitar erros nas medições *(WELZ, 1976)*. A presença de água no solvente orgânico pode ocasionar mudanças na eficiência de nebulização, fato comprovado experimentalmente por *WINEFORDNER et alii (1963)*. À medida que se diminuia a quantidade de água nas misturas metanol-água, aumentava-se a eficiência de introdução da amostra na chama.

Em *1973, LEMONDS e McCLELLAN* evidenciaram que a sensibilidade da absorção atômica é influenciada pelas propriedades físicas dos solventes, tais como viscosidade, ponto de ebulição, densidade e tensão superficial. Ressaltam ainda que a viscosidade é a propriedade física

mais importante na análise de materiais orgânicos por AAS, pois controla a taxa de aspiração.

Segundo especificações técnicas constantes do Ato nº 14/80 do MIC - Instituto do Açúcar e do Álcool, o álcool etílico está classificado nos seguintes tipos, com teor alcoólico obtido a 20°C e expresso em INPM:

álcool etílico anidro - min 99,30
álcool etílico hidratado - 92,50 a 93,70
álcool etílico refinado - min 94,20

Por essas razões, um estudo da influência da variação do grau alcoólico sobre a absorbância foi realizado, conforme o procedimento a seguir.

Para cada elemento estudado, preparou-se uma série de dez soluções com grau alcoólico variando na faixa de 90,00 a 99,80% v/v e com concentração fixa do elemento. Foi escolhida a concentração de 1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$ para o ferro, cálcio, cromo, cobre, manganês, zinco e potássio, 0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$ para o sódio e 0,1 $\mu g.m\ell^{-1}$ para o magnésio, de acordo com a sensibilidade de cada elemento.

Assim, a um balão volumétrico de 100 mℓ, adicionaram-se 10 mℓ de uma solução padrão

dez vezes mais concentrada em cada elemento estudado. Em seguida, foram adicionados de 0,00 a 10,00 mℓ de água, com incrementos de 1,00 mℓ, sendo o volume completado lentamente com etanol.

Seguindo o mesmo procedimento, uma série de provas em branco foi preparada, com grau alcoólico correspondente às séries dos nove elementos estudados.

Os teores alcoólicos de todas as soluções padrão e provas em branco foram determinados em densímetro.

3.2.6. Características Analíticas: precisão, exatidão, limite de deteção e sensibilidade

A avaliação das características analíticas do método estudado segue as normas preconizadas pela *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC, 1978)*, que afirmam: os méritos de um procedimento analítico podem ser caracterizados pelo seu limite de deteção, precisão e exatidão.

3.2.6.1. Precisão

A incerteza no valor de uma medida, x, ou a correspondente incerteza na estimativa da concentração, c, ou quantidade, q, é repre

sentada pela precisão, a qual é convenientemente expressa pelo termo desvio padrão, s, ou pelo desvio padrão relativo $s_r = s/\bar{x}$ onde

$$s = \left[\sum_{j=1}^{n} (x_j - \bar{x})^2/(n-1) \right]^{1/2}$$

é o desvio padrão de uma medida x repetida n vezes, e

$$\bar{x} = \sum_{j=1}^{n} x_j/n$$

a média de n medidas e x_j uma medição individual.

Estabelecidas as melhores condições de operação para cada elemento, foram realizadas 20 medidas de absorbância, integrando-se o sinal durante 10 segundos, para cada medida. Para se efetuar estas medidas, foram preparadas soluções padrão nas concentrações 0,1 e 1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$ para ferro, cromo, manganês, cálcio, cobre e potássio, 0,05 e 0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$ para sódio e zinco e 0,02 e 0,2 $\mu g.m\ell^{-1}$ para magnésio.

3.2.6.2. Exatidão

A exatidão mostra a concordância entre a concentração medida e o valor real.

Na falta de amostras de etanol com composição química certificada e de métodos recomendados para a determinação dos metais em etanol, a exatidão do método proposto foi avaliada através de testes de recuperação. Algumas amostras de etanol foram previamente selecionadas para a realização deste estudo. Dessa forma, para cada elemento em questão, transferiram-se 10 mℓ de uma solução padrão, para balão volumétrico de 100 mℓ, de forma a permitir um aumento na concentração final do elemento, não superior a 3 vezes a concentração inicial da amostra, após ser completado o volume com a amostra selecionada. Em cada caso particular, observou-se a graduação alcoólica da amostra, antes e após a adição da solução padrão.

3.2.6.3. Limite de Deteção

O limite de deteção, expresso como a concentração, c_L, ou a quantidade, q_L, é derivado da menor medida, x_L, que pode ser detetada com uma certeza razoável para um determinado procedimento analítico. O valor de x_L é dado pela equação:

$$x_L = \bar{x}_{bl} + ks_{bl}$$

onde

$\bar{x}_{bl}$ é a média das medidas da prova em branco,

s_{bl} é o desvio padrão das medidas da prova em branco e

k é um fator numérico escolhido de acordo com o nível de confiança desejado. Um valor de 3 para k é recomendado, pois para este valor aplica-se um nível de confiança de 99,7%.

Seguindo-se estas recomendações, foram realizadas 20 leituras da prova em branco (etanol absoluto), integrando-se o sinal de cada medida durante 10 segundos, empregando as condições otimizadas para cada elemento.

3.2.6.4. Sensibilidade

A sensibilidade, S_i, para o elemento i é definida como a inclinação da curva de padronização. O método é tido como sensível se uma pequena variação na concentração, c, ou quantidade, q, ocasiona uma grande variação na medida, x, ou seja, quando a derivada dx/dc ou dx/dq é grande.

Entretanto, o termo sensibilidade tem sido frequentemente mal utilizado em AAS para denotar a concentração necessária para causar 1% de absorção ou 0,0044 unidades de absorbância. Desse modo, o termo concentração característica foi recomendado para este valor particular.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da Razão Acetileno-Ar

De acordo com o procedimento descrito em 3.2.3., foram obtidas as curvas de absorbância em função da razão acetileno-ar para os nove elementos em estudo. Verificou-se um comportamento característico de cada metal, resultando em diferentes perfis de absorbância (Figuras 1 e 2), obtidos entre 5 a 7,5 mm da superfície do queimador, com exceção do cromo, que nesta altura não apresentou sinal mensurável. Observou-se que para os elementos ferro, sódio, cobre e zinco, a mesma razão acetileno-ar propiciou a máxima absorbância. Cálcio, magnésio, potássio e manganês apresentaram o melhor valor sinal-ruído em razões acetileno-ar mais reduzidas, ao passo que para o cromo, uma razão mais alta foi necessária. Deve-se ressaltar que o fluxo de combustível foi escolhido, considerando não apenas o ganho da sensibilidade, mas principalmente a precisão das medições, ou seja, quando uma pequena variação no fluxo de acetileno produzisse uma grande variação na absorbância.

Comparando-se os perfis de absorbância obtidos para etanol e água, nota-se que as mesmas tendências existiram para os dois sol

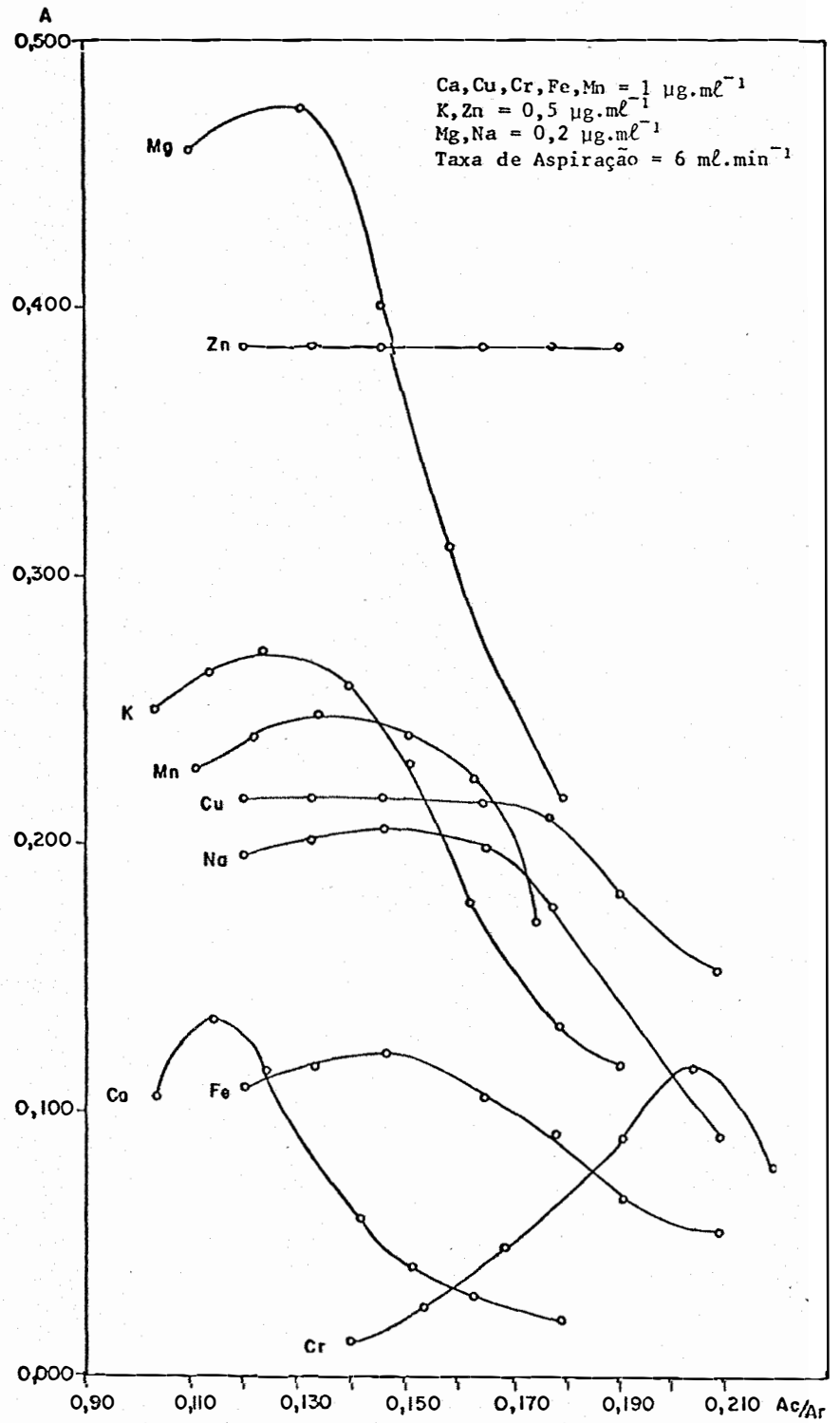

FIGURA 1. Curvas de absorbância dos elementos em etanol absoluto (99,8% v/v) em função da razão acetileno-ar. O fluxo de ar e a altura do queimador foram fixados nos valores dados na Tabela 2 para cada elemento.

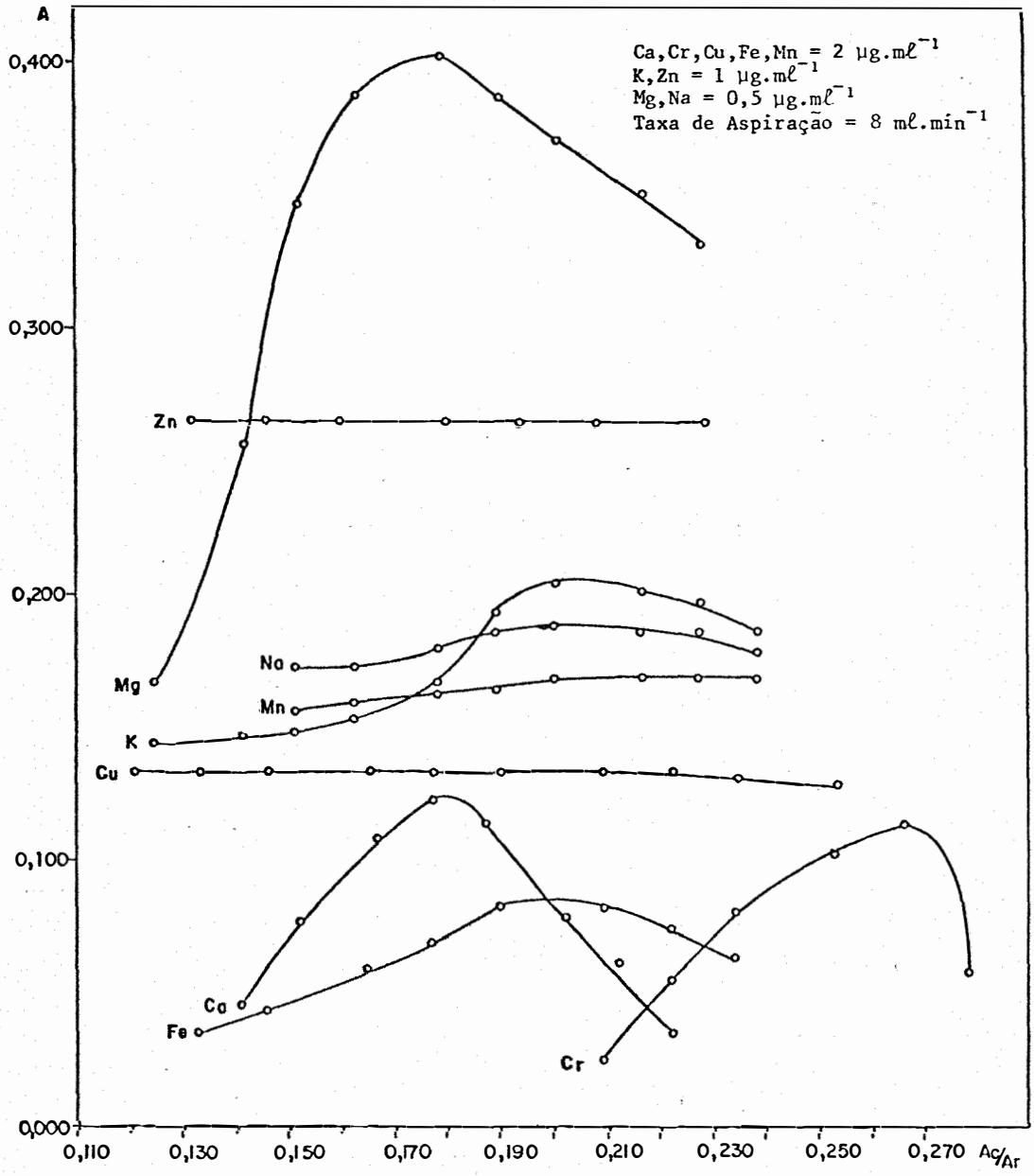

FIGURA 2. Curvas de absorbância dos elementos em água em função da razão acetileno-ar. O fluxo de ar e a altura do queimador foram fixados nos valores dados na Tabela 2 para cada elemento.

ventes, diferenciando apenas na razão acetileno-ar empregada. Assim, a razão acetileno-ar ajustada nas condições ótimas para a determinação de metais em etanol foi sempre inferior àquela para o mesmo elemento em solução aquosa (Tabela 2). Neste particular, deve-se considerar que sendo o etanol um combustível, ele vai substituir parcialmente o acetileno na composição da chama. Então, para um cálculo correto da estequiometria da chama, deve-se levar em conta este combustível adicional.

Cálcio

No estudo da melhor razão acetileno-ar, isto é, aquela que proporcionasse a maior absorbância, verificou-se que no caso do cálcio, se trata de uma função convexa bastante aguda, com pico de máximo em torno de 0,114, decrescendo rapidamente em ambos os ramos da curva. Desse modo, os fluxos dos gases devem ser cuidadosamente ajustados, pois ao se aumentar o fluxo de acetileno em 0,2 e 0,4 $\ell.min^{-1}$ acima do valor ótimo, obtém-se um decréscimo de absorbância aproximado de 18% e 57%, respectivamente. *SLAVIN et alii (1963)* e *RANN e HAMBLY (1965)* observaram o mesmo efeito da razão acetileno-ar na absorção do cálcio. Estes autores verificaram que à medida que a razão acetileno-ar era aumentada, o pico de absorção se deslocava para um ponto mais alto na chama. Todavia, a forma da curva não era significativamente alterada e o valor máximo de absorção permaneceu praticamente o mesmo para as diversas relações estudadas. No entanto, *THOMPSON e REYNOLDS (1978)* afirmam que o cálcio pode apresentar picos de absorção máxima em duas razões acetileno-ar distintas, ou seja, em chamas redutora e oxidante. Nesta última, porém, obtém-se a máxima sensibilidade, confirmando os resultados do presente traba

TABELA 2. Melhores condições experimentais encontradas para mistura acetileno-ar e altura do queimador.

	ETANOL				ÁGUA			
	Fluxo de Acetileno $\ell.min^{-1}$	Fluxo de Ar $\ell.min^{-1}$	Razão Acetileno -Ar	Altura do Queimador mm	Fluxo de Acetileno $\ell.min^{-1}$	Fluxo de Ar $\ell.min^{-1}$	Razão Acetileno -Ar	Altura do Queimador mm
Ca	2,1	18,5	0,114	5,0	3,5	19,8	0,177	5,0
Mg	1,9	14,5	0,131	7,5	3,3	18,5	0,178	7,5
K	2,3	18,5	0,124	7,5	3,7	18,5	0,200	7,5
Mn	2,3	17,2	0,134	7,5	3,7	18,5	0,200	7,5
Fe	2,3	15,8	0,146	7,5	3,0	15,8	0,190	7,5
Cu	2,3	15,8	0,146	7,5	3,0	15,8	0,190	7,5
Zn	1,9	15,8	0,120	7,5	2,6	14,5	0,179	7,5
Na	2,3	15,8	0,146	7,5	3,7	18,5	0,200	7,5
Cr	2,8	13,7	0,204	17,5	4,2	15,8	0,266	10,0

lho.

Magnésio

A melhor razão acetileno-ar encontrada para este elemento foi 0,131, observando-se um rápido decréscimo nos valores de absorbância, além deste valor. Assim como para o cálcio, verificou-se que as condições de máxima absorbância são bem definidas, resultando que pequenas variações nos fluxos dos gases podem ocasionar desvios consideráveis nos valores de absorbância, comprometendo a sensibilidade da determinação. Para este elemento, *THOMPSON e REYNOLDS (1978)* recomendam uma chama relativamente mais rica em combustível.

Potássio

A razão acetileno-ar ótima para potássio foi encontrada em 0,124, não sendo, entretanto, um valor tão crítico quanto para o cálcio e magnésio, pois uma variação de ±0,4 ℓ de acetileno em torno do fluxo escolhido ocasionou um decréscimo aproximado de 8% na absorbância. Segundo *CHRISTIAN e FELDMAN (1970)*, uma chama oxidante é satisfatória para a determinação de potássio, mas uma chama levemente redutora proporciona maior sensibilidade face à redução da porcentagem de ionização.

Manganês

O pico máximo de absorbância foi encontrado com uma razão de 0,134, aproximadamente igual à do magnésio, porém com um perfil pouco pronunciado, comparando-se àqueles obtidos por *FELDMAN et alii (1967)*.

Ferro

Para este elemento, observou-se uma variação menos acentuada da absorbância com os fluxos dos gases, verificando-se uma razão ótima em 0,146. Entretanto, a sensibilidade da determinação torna-se razoavelmente comprometida em chamas mais ricas em acetileno, pois obtém-se uma perda de 19% no sinal, ao se aumentar 0,4 $\ell.min^{-1}$ no fluxo de acetileno estabelecido para a máxima absorbância.

Cobre

Verificou-se que a absorbância máxima é obtida para uma série de razões acetileno-ar, com o sinal apresentando uma queda significativa a partir de uma razão 0,170. O perfil sugere que o mesmo número de átomos neutros de cobre existe na chama para várias razões combustível-comburente, estando de acordo com as observações de *ALLAN (1961)*. Este autor observou que nenhum aumento na absorção do cobre é obtido ao se utilizar uma chama rica em combustível, pois o cobre existe na chama totalmente no estado atômico.

Zinco

Um comportamento diferente dos outros elementos testados foi observado para zinco, ou seja, a absorbância permaneceu inalterada em todas as razões acetileno-ar. Supõe-se, então, que todo o zinco que alcança a chama é levado ao estado fundamental, independentemente da composição da chama, fato também confirmado por *ALLAN (1961)*. No entanto, inúmeros autores afirmam que o zinco é mais sensível em uma chama oxidante (*CHRISTIAN e FELDMAN, 1970; PINTA, 1975*, entre outros). Conforme men

cionado em 3.2.2., a chama ar-acetileno absorve apreciavelmente abaixo de 230 nm e a linha 213,9 nm do zinco está compreendida nesta região espectral. Assim, apesar do valor de absorbância ter permanecido o mesmo para todas as razões usadas, o ruído da chama foi bastante instável com altos fluxos de acetileno. Por este motivo, escolheu-se o menor fluxo de acetileno, correspondendo a 1,9 $\ell.min^{-1}$, resultando numa razão de 0,120. *CHRISTIAN e FELDMAN (1970)* reportam que um aumento de sensibilidade foi observado ao se empregar pressões de ar e acetileno inferiores às recomendadas pelos manuais do aparelho.

. *Sódio*

O perfil de absorbância para sódio mostrou que este elemento é determinado com maior sensibilidade em chamas menos ricas em acetileno. Assim, uma variação de ±0,4 ℓ em torno do valor ótimo de acetileno ocasionou decréscimos de 5% para a razão mais oxidante e 9% para a mais redutora.

Cromo

De todos os nove elementos estudados, o cromo foi aquele que se diferenciou dos demais em composição e altura da chama. Mantendo uma chama oxidante, nenhum sinal foi verificado em qualquer altura de observação. Desse modo, uma razão acetileno-ar mais alta foi necessária, propiciando uma chama redutora, de aspecto amarelado e opaco. Observa-se pelo perfil de absorbância que o fluxo de acetileno é um parâmetro de grande importância na determinação de cromo, juntamente com a altura da chama. Do mesmo modo, *FELDMAN e PURDY (1965)* mostraram que as condi

ções da chama são extremamente críticas na obtenção da máxima sensibilidade para este elemento. A altura do queimador foi especialmente crítica e uma chama altamente redutora apresentou os melhores resultados, uma vez que o cromo tende a formar óxidos refratários na chama.

4.2. Estudo da Posição Relativa do Queimador

Os perfis de absorbância dos nove elementos atomizados em chama de ar-acetileno, de composição definida para cada elemento, foram obtidos em 27,5 mm de percurso vertical na chama, seguindo o procedimento detalhado em 3.2.4. (Figuras 3 e 4). Ficou evidente que os diferentes elementos estudados apresentam comportamentos peculiares na chama e que a distribuição atômica a uma dada razão comburente-combustível é função da posição na chama.

Com exceção do cromo, que se atomizou mais em chama altamente redutora, os outros elementos tiveram seu pico máximo de absorbância em chamas estequiométricas a oxidantes. Nestas condições, a altura de máxima concentração dos átomos no estado fundamental foi observada imediatamente acima do cone da chama, ou seja, de 5 a 7,5 mm da superfície do queimador. Os elementos magnésio, potássio, cálcio e zinco apresentaram perfis de distribuição atômica aproximadamente iguais. A partir da altura de observação ótima, um rápido decréscimo na absorbância foi constatado, indicando que o número de átomos no estado fundamental diminuiu com a altura da chama. A distribuição dos átomos de ferro, cobre, sódio e manganês foi mais gradual, enquanto que a do zinco foi intermediária. A altura de observação para o cromo é um parâmetro de importância e a concentração atômica passa por um pico máximo bem definido.

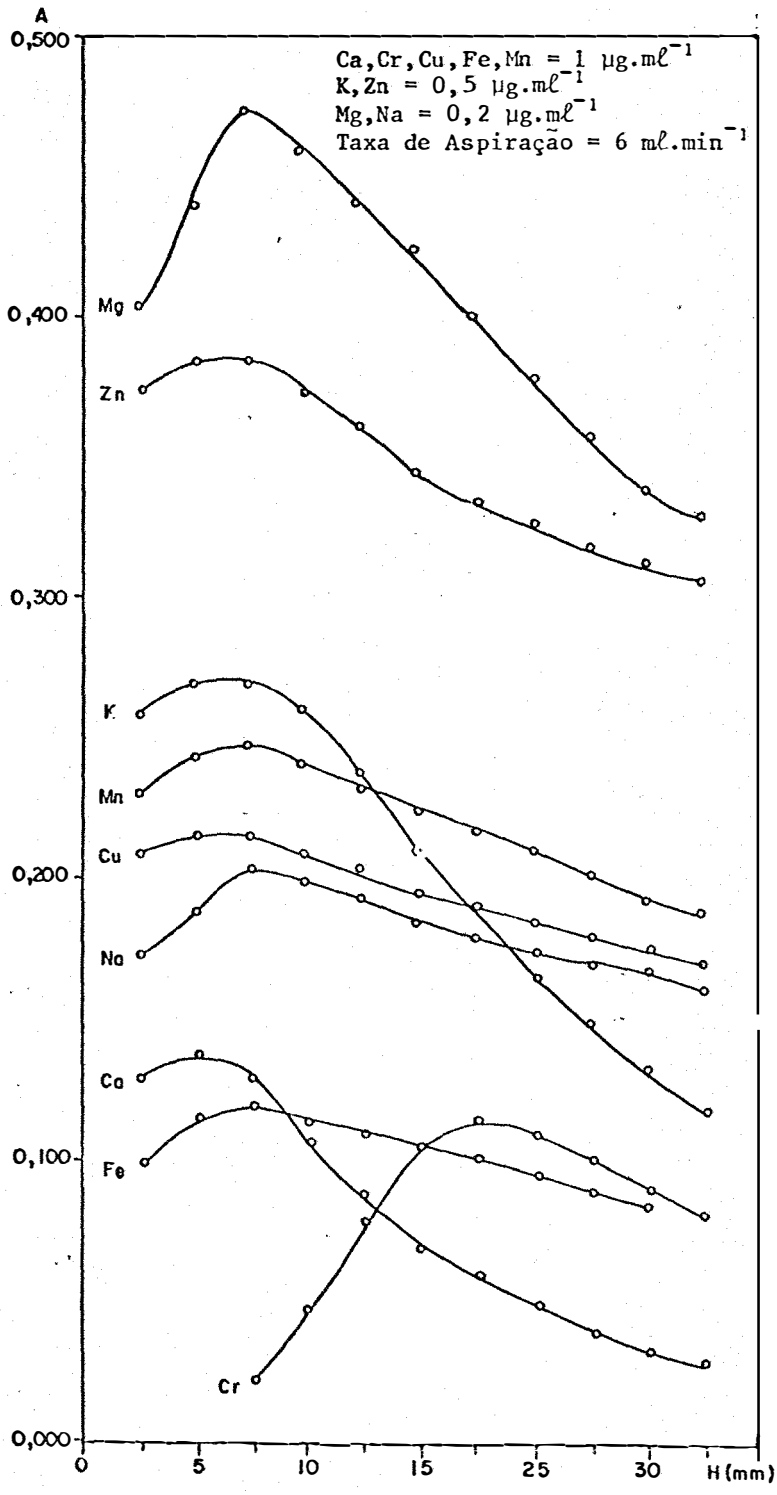

FIGURA 3. Perfil de absorbância dos elementos em etanol absoluto (99,8% v/v) em relação à altura (H) do queimador. Os fluxos de acetileno e de ar para cada elemento são dados na Tabela 2.

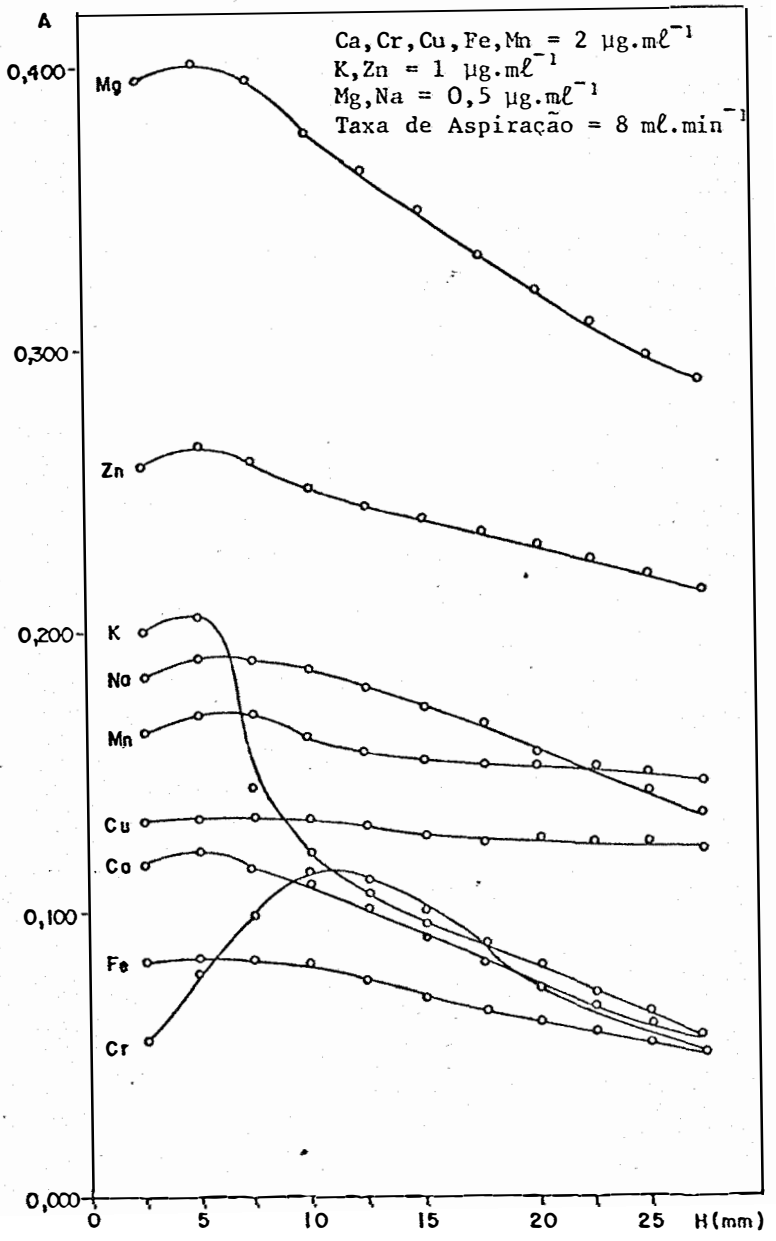

FIGURA 4. Perfil de absorbância dos elementos em água em relação à altura (H) do queimador. Os fluxos de acetileno e de ar para cada elemento são dados na Tabela 2.

Os resultados sugerem que o rápido decréscimo na concentração de átomos no estado fundamental com a altura de observação na chama pode ser explicado por:

a) evaporação mais rápida do solvente orgânico nos primeiros milímetros de percurso na chama, fato evidenciado experimentalmente por *GIBSON et alii (1963)*. Este autor verificou que o aerosol de acetona evaporava rapidamente e nenhuma gotícula era encontrada além de 10 mm do topo do queimador. No caso de solvente aquoso, o mesmo estudo revelou que o aerosol era claramente visível através do volume todo da chama, sendo óbvio que algumas gotas atravessavam a chama sem serem completamente evaporadas;

b) local de máxima temperatura, onde a maior concentração atômica é encontrada para a maioria das distribuições em chamas estequiométricas e oxidantes. Tanto *GIBSON et alii (1963)* como *RANN e HAMBLY (1965)* observaram este efeito na região próxima ao queimador, entre 0 e 10 mm, para este tipo de chama. Os primeiros autores fizeram ainda uma observação bastante interessante, quanto ao perfil de temperatura estabelecido em 45 mm do percurso vertical na chama, para solventes orgânicos e aquosos. Verificaram que existe uma determinada altura, na qual a temperatura da chama é insensível às mudanças nas razões combustível-comburente, pois os di

versos perfis de temperatura se cruzam em um ponto, independente dos fluxos dos gases. Para solventes orgânicos, esta altura está situada mais próxima do queimador (20 mm) do que para a água (30 mm);

c) expansão dos gases da chama com o ar atmosférico, resultando numa diluição da concentração atômica. Uma vez que sódio não forma compostos na chama, *GIBSON et alii (1963)* mostraram que o decréscimo na concentração de átomos no estado fundamental com a altura era devido à diluição dos gases da chama. Tal estudo foi realizado através da integração da absorbância em diversas alturas da chama, verificando-se um aumento linear das absorbâncias integradas até 20 mm, provavelmente devido à evaporação do solvente e decomposição dos sais sólidos de sódio. Para o solvente água, cuja evaporação é mais lenta e requer maior energia, o valor máximo do perfil atômico é resultante de dois processos competitivos, a evaporação tendendo a aumentar a população atômica com a altura e a diluição da chama, levando a um decréscimo na concentração de átomos por unidade de volume.

Ainda com relação à temperatura da chama, deve-se observar que a combustão de solventes orgânicos, ao contrário da água, é uma reação exotérmica, não ocasionando, portanto, alterações significativas na temperatura ao se dessolvatar o aerosol entrante na chama. Este efei

to pode explicar também porque uma população maior de átomos é encontrada logo nos primeiros milímetros de percurso, ou seja, assim que as gotículas do aerosol penetram na chama, o etanol entra em combustão instantânea, liberando mais rapidamente o átomo metálico. Pode-se considerar, então, que a posição da chama foi otimizada para a combustão completa do etanol, em cada caso particular, liberando apenas os átomos metálicos e os produtos da combustão, conforme as afirmativas de *ROBINSON (1960)*.

4.3. Estudo da Influência do Grau Alcoólico das Amostras

Seguindo o procedimento detalhado em 3.2.5., foram obtidas curvas de correlação entre grau alcoólico e absorbância para os nove elementos estudados. Em todos os casos, observou-se um razoável decréscimo na absorbância ao se diminuir o grau alcoólico dos padrões de 99,8 a 90,0% v/v, possivelmente devido às alterações nas propriedades físicas das soluções.

Segundo *ALMEIDA (1952)*, a viscosidade das misturas hidroalcoólicas é crescente de 0 a 45% de álcool em volume, decrescendo em seguida. *MONICK (1968)* apresenta a densidade e a viscosidade de misturas etanol-água de 0 a 100% v/v, a 25°C. Observa-se que de 93,25 a 100% v/v, a viscosidade decresce de 1,42 a 1,10 cps e a densidade de 0,8136 a 0,7851 $g.cm^{-3}$. Da mesma forma, a tensão superficial e o ponto de ebulição também decrescem com o aumento do grau alcoólico. Ao se diminuir a viscosidade, o tempo necessário para aspirar um dado volume também diminui e assim, o volume de solução que alcança a chama torna-se maior na unidade de tempo. Desse modo, a concentração do ion metálico presente na

chama aumenta com a diminuição da viscosidade ou, em outras palavras, com o aumento do grau alcoólico na faixa de 93,5 a 100% v/v.

A tensão superficial dos líquidos exerce influência no tamanho médio das gotículas. À medida que a tensão superficial diminui, as formas coesivas entre as moléculas são reduzidas, favorecendo a formação de gotículas de menor tamanho. Assim, um aerosol mais fino é produzido, com maiores probabilidades de alcançar a chama.

O ponto de ebulição das soluções altera diretamente a taxa de evaporação das gotículas formadas. Solventes com baixo ponto de ebulição evaporam mais rapidamente, liberando mais facilmente a partícula sólida a ser vaporizada. Dessa maneira, ao se diminuir o ponto de ebulição, aumenta-se a eficiência do processo de liberação de átomos metálicos na chama.

Pode-se concluir, então, que soluções etanólicas de maior grau alcoólico, ou seja, com menores tensão superficial, viscosidade, densidade e ponto de ebulição concorrem para um aumento no número de átomos no estado fundamental na chama e, consequentemente, para um aumento na sensibilidade. Soluções com menor tensão superficial produzem gotículas diminutas resultando, portanto, em uma grande superfície exposta a evaporação. Se o solvente tem baixo ponto de ebulição, a evaporação se processa rapidamente, produzindo partículas dessolvatadas em uma posição mais baixa da chama, com um tempo de residência relativamente maior no trajeto útil da chama. Ainda mais, quanto menor a presença de água na mistura, maior a temperatura da chama, ocasionando mais rápida evaporação e

vaporização do solvente e do soluto, respectivamente.

Face às considerações teóricas anteriormente discutidas, um ajuste das condições da chama deveria ser feito para cada teor alcoólico em particular, o que tornaria pouco prático o método, em virtude da grande variação dos graus alcoólicos das amostras. Além disso, devido à inviabilidade de se preparar curvas de padronização de graduação correspondente a cada amostra, procurou-se estabelecer uma curva única de correção para grau alcoólico para todos os elementos. Entretanto, como pode ser verificado pela Tabela 3, curvas com diferentes inclinações foram encontradas para cada elemento. Disso resulta que existe uma variação para cada sistema metal-solvente, ou seja, a mesma mistura etanol-água vai exercer influências específicas em cada elemento. Assim, o efeito de concentrações crescentes de água na mistura etanólica sobre a absorbância não pode ser atribuído unicamente às mudanças nas propriedades físicas citadas, pois ao se fixar uma determinada concentração dos solventes etanol e água, o efeito foi quantitativamente diferente de um elemento a outro, aliás confirmado também por *LOCKYER et alii (1961)*.

Analisando-se os coeficientes angulares das equações de regressão obtidas (Tabela 3), pode-se considerar que os elementos zinco e manganês sofrem a mesma influência com relação ao grau alcoólico. Já o magnésio, cobre, potássio e ferro podem ser agrupados em um segundo comportamento. O sódio faria parte de um terceiro grupo, enquanto que cálcio e cromo seriam reunidos em um quarto grupo. As razões para estes comportamentos diversos não estão bem evidenciadas. Devido à presença de dois combustíveis na chama, o acetileno e o etanol, uma quantidade razoá

vel de radicais de carbono é encontrada na chama, conferindo-lhe um caráter redutor. Assim, a pressão parcial do átomo de oxigênio em tal ambiente é muito pequena e limitada pela dissociação térmica do oxigênio molecular. Dessa forma, ambos (o metal e o carbono) competem pelo oxigênio da chama, e a reação $C + O \rightarrow CO$ é preferencial em relação à $M + O \rightarrow MO$. No caso dos elementos que tendem a formar óxidos refratários na chama, as reações que produzem átomos no estado fundamental são dissociações térmicas dos óxidos metálicos formados ($MO \rightleftarrows M + O$). O carbono reagindo com o oxigênio, numa reação altamente exotérmica, desloca o equilíbrio da reação, da esquerda para a direita, formando mais átomos no estado fundamental *(CHAKRABARTI e SINGHAL, 1969)*. Os resultados obtidos para cálcio e cromo parecem concordar com esta teoria, pois ao se substituir gradativamente o etanol dos padrões por água, verificou-se uma brusca diminuição da absorbância. Por exemplo, ao se passar de 99,8% a 94,8%, perdeu-se aproximadamente 29% do sinal para cálcio e 24% para o cromo.

Deve-se ressaltar que as equações de regressão foram obtidas, fixando-se uma concentração única para cada elemento. Entretanto, o efeito resultante da variação do grau alcoólico pode não ser o mesmo em qualquer concentração do elemento. Desse modo, sugere-se que um estudo mais detalhado seja realizado, utilizando-se padrões de diversas concentrações dos elementos com graus alcoólicos variáveis. Assim, uma equação geral por elemento poderá ser obtida, com a finalidade de se corrigir o valor de absorbância de uma amostra com um determinado grau alcoólico diferente do anidro. Deve-se ressaltar que se existirem diferentes curvas para o mesmo elemento nas diversas concentrações, então, os grupos de

TABELA 3. Parâmetros da correlação linear entre o logaritmo natural da absorbância (ℓnA) e o grau alcoólico (GL) com condições experimentais de razão de gases e altura do queimador dadas na Tabela 2.

Elemento	Concentração $\mu g.m\ell^{-1}$	b	a	r^2
Mn	1	0,01607	-3,05955	0,68251
Zn	1	0,01900	-2,15811	0,98802
Mg	0,1	0,02559	-4,01682	0,98880
Cu	1	0,02641	-4,16086	0,98290
K	1	0,02818	-3,38772	0,90712
Fe	1	0,02913	-5,00407	0,94100
Na	0,5	0,04577	-5,23281	0,99756
Ca	1	0,06817	-8,77369	0,99744
Cr	1	0,07676	-9,75938	0,97595

Equação de Regressão: $\ell nA = a + b.GL$

$$A = a \cdot e^{b.GL}$$

onde: A = absorbância a qualquer nível de grau alcoólico GL, entre 90,0 a 100,0% v/v.

comportamento estabelecidos anteriormente não estão totalmente corretos, pois foram agrupadas equações obtidas a partir de concentrações diferentes (magnésio 0,1 $\mu g.m\ell^{-1}$, sódio 0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$ e os outros 1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$).

4.4. Características Analíticas

4.4.1. Precisão

A precisão das medições para cada elemento foi efetuada conforme detalhado em 3.2.6.1., em dois níveis de concentração. Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 4, um desvio padrão relativo menor que 0,5% para as concentrações maiores e menor que 4,5% para as baixas concentrações.

4.4.2. Exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada para cada elemento, de acordo com o procedimento descrito em 3.2.6.2., e os resultados se encontram nas Tabelas 5 a 10.

Uma vez que em nenhuma das amostras de etanol foram encontrados níveis de cromo, cálcio e manganês, dentro da faixa analítica estudada, os testes de recuperação não foram realizados para estes elementos. Entretanto, verifica-se que o método proposto é bastante exato, uma vez que as recuperações médias se situaram em torno de 100% para magnésio, sódio, zinco, potássio, cobre e ferro.

4.4.3. Limite de Deteção

As medidas das 20 provas em branco permaneceram constantes em 0,001 unidades de absorbância para todos os elementos. Desse modo, com desvio padrão igual a 0,000, a medida x_L, conforme item 3.2.6.3., é igual a 0,001. Assim, os limites de deteção foram extraídos das curvas de padronização obtidas para cada elemento (Tabelas 11 e 12) e se encontram na Tabela 13. Pode-se observar que coincidentemente o limite de deteção foi igual à sensibilidade de determinação de cada elemento.

4.4.4. Sensibilidade

Por se tratar de um indicador digital, a menor grandeza observada corresponde a 0,001 unidades de absorbância, pois isto é o que significa uma variação de uma unidade no quarto dígito. Desta forma, a sensibilidade do sistema está limitada a este valor, e a incerteza da medida está no quarto algarismo significativo. Entretanto, fazendo-se uma série de medidas e tirando-se a média, é possível ganhar mais um algarismo significativo, jogando-se a incerteza para o quinto dígito, porém isto não significa que a sensibilidade do aparelho foi aumentada. Uma vez definida a sensibilidade do instrumento em termos de absorbância, pode-se agora calcular a sensibilidade do método, em termos de concentração, para cada elemento estudado. Basta para isso, multiplicar-se o coeficiente angular (b) da reta de regressão da padronização pelo valor da sensibilidade em absorbância. A Tabela 13 reúne os valores obtidos para as sensibilidades dos nove elementos estudados, em etanol e água. A Tabela 14 mostra os valores das concentrações características resultantes das

curvas de padronização dos elementos nos dois solventes. Os valores observados por *WELZ (1976)* e *THOMPSON e REYNOLDS (1978)* foram apresentados para mostrar a concordância dos resultados do presente trabalho, quando se utilizou soluções aquosas. Estabelecendo-se uma comparação das sensibilidades encontradas, observa-se que a sensibilidade da determinação dos nove elementos em etanol foi de duas a três vezes maior em relação àquela verificada para a água, ou seja,o fator de ganho é de 2 a 3 vezes.

TABELA 4. Precisão da análise expressa pelo desvio padrão relativo(s_r), para 20 repetições e dois níveis de concentração. As condições experimentais de razão de gases e altura do queimador são dadas na Tabela 2.

Elemento	Concentração $\mu g.m\ell^{-1}$	s_r (%)	Concentração $\mu g.m\ell^{-1}$	s_r (%)
Cu	0,1	2,99	1,0	0,41
Fe	0,1	3,99	1,0	0,43
K	0,1	0,81	1,0	0,12
Cr	0,1	0,00	1,0	0,39
Ca	0,1	4,33	1,0	0,44
Mn	0,1	2,27	1,0	0,21
Na	0,05	1,04	0,5	0,11
Zn	0,05	2,12	0,5	0,34
Mg	0,02	1,27	0,2	0,39

TABELA 5. Teste de recuperação de magnésio.

Amostra	Magnésio (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
2	0,28	0,25	0,50	94,34
		0,50	0,79	101,28
5	0,25	0,25	0,50	100,00
		0,50	0,75	100,00
18	0,20	0,10	0,30	100,00
		0,25	0,45	100,00
20	0,22	0,10	0,32	100,00
		0,25	0,45	95,74
23	0,38	0,25	0,65	103,17
		0,50	0,91	103,41
24	0,56	0,50	1,10	103,77
		1,00	1,62	103,84
$\bar{m}$	-	-	-	100,46

TABELA 6. Teste de recuperação de sódio.

Amostra	Sódio (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
40	0,80	0,50	1,30	100,00
	0,80	1,00	1,78	98,89
48	2,23	1,00	3,25	100,62
	2,23	2,50	4,75	100,42
57	4,15	2,50	6,70	100,75
	4,15	5,00	9,10	99,45
20	7,25	5,00	12,15	99,18
	7,25	10,00	17,20	99,71
21	18,50	10,00	28,50	100,00
	18,50	25,00	32,50	97,01
$\bar{m}$	-	-	-	99,60

TABELA 7. Teste de recuperação de zinco.

Amostra	Zinco (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
4	2,00	2,50	4,50	100,00
		5,00	6,88	98,29
10	1,03	1,00	1,88	92,61
		2,50	3,25	92,07
11	0,40	0,50	0,90	100,00
		1,00	1,38	98,57
17	1,84	1,00	2,79	98,24
		2,50	4,13	95,16
24	11,00	5,00	16,00	100,00
		10,00	21,25	101,19
$\bar{m}$	-	-	-	97,61

TABELA 8. Teste de recuperação de potássio.

Amostra	Potássio (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
43	3,60	2,50	6,00	98,36
		5,00	8,60	100,00
44	1,55	1,00	2,50	98,04
		2,50	4,10	101,23
54	1,15	1,00	2,20	102,33
		2,50	3,65	100,00
62	0,55	0,25	0,85	106,25
		0,50	1,05	100,00
65	1,25	1,00	2,25	100,00
		2,50	3,80	101,33
71	3,35	5,00	8,50	101,80
		10,00	13,75	103,00
$\bar{m}$	-	-	-	101,03

TABELA 9. Teste de recuperação de cobre.

Amostra	Cobre (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
5	22,50	10,00	31,50	96,92
		25,00	43,56	91,70
18	6,88	5,00	12,75	107,32
		10,00	17,13	101,48
22	13,81	10,00	23,25	97,64
		25,00	38,25	98,55
23	0,75	0,50	1,25	100,00
		1,00	1,75	100,00
1175	1,88	1,00	2,88	100,00
		2,50	4,34	99,09
1333	3,50	2,50	6,63	110,50
		5,00	8,50	100,00
$\bar{m}$	-	-	-	100,27

TABELA 10. Teste de recuperação de ferro.

Amostra	Ferro (µg)			Recuperação %
	Originalmente medido	Adicionado	Encontrado	
1	2,75	1,00	4,00	106,66
		3,60	6,38	100,47
2	8,88	5,00	14,25	102,66
		10,88	19,50	98,73
3	12,88	10,88	22,63	95,24
		32,88	45,25	98,88
37	0,38	5,00	5,38	100,00
		10,88	11,00	97,69
49	6,25	5,00	11,25	100,00
		10,88	17,38	101,45
$\bar{m}$	-	-	-	100,18

TABELA 11. Curvas de padronização para os elementos em etanol absoluto (99,8% v/v), sob condições experimentais de fluxo de gases e altura do queimador dadas na Tabela 2 e comprimento de onda e corrente de lâmpada dados na Tabela 1.

Elemento	a	b	N	r	Limites estudados de concentração $\mu g.m\ell^{-1}$	
					Mínimo	Máximo
Mg	-0,0011	2,3741	9	1,0000	0,001	0,2
Na	-0,0008	1,0307	10	1,0000	0,002	1,0
Zn	-0,0005	0,7761	10	1,0000	0,002	1,0
K	-0,0010	0,5412	10	1,0000	0,002	1,0
Mn	+0,0014	0,2337	10	0,9995	0,005	2,0
Cu	-0,0004	0,2119	9	0,9995	0,010	2,0
Ca	0,0010	0,1327	9	0,9995	0,010	2,0
Fe	0,0006	0,1172	8	0,9998	0,010	2,0
Cr	0,0011	0,1139	9	0,9998	0,010	2,0

Equação de regressão $A = a + bC$

A = absorbância

C = concentração

N = número de pares de dados

r = coeficiente de regressão

TABELA 12. Curvas de padronização para os elementos em água, sob condições experimentais de fluxo de gases e altura do queimador dadas na Tabela 2 e comprimento de onda e corrente de lâmpada dados na Tabela 1.

Elemento	a	b	N	r	Limites estudados de concentração $\mu g.m\ell^{-1}$	
					Mínimo	Máximo
Mg	0,0013	0,8008	11	0,9999	0,002	1,0
Na	0,0006	0,3813	9	1,0000	0,005	1,0
Zn	0,0013	0,2563	9	0,9998	0,005	2,0
K	0,0006	0,2031	10	1,0000	0,005	2,0
Mn	0,0001	0,0849	8	1,0000	0,01	2,0
Cu	-0,0007	0,0676	8	0,9999	0,02	2,0
Ca	0,0002	0,0608	9	0,9999	0,02	2,0
Cr	-0,0005	0,0578	8	0,9999	0,02	2,0
Fe	0,0004	0,0417	8	0,9995	0,02	2,0

Equação de regressão $A = a + bC$

A = absorbância

C = concentração

N = número de pares de dados

r = coeficiente de regressão

TABELA 13. Limite de deteção e sensibilidade da determinação dos elementos em etanol e água ($\mu g.m\ell^{-1}$).

Elemento	Etanol	Água
Mg	0,0004	0,0013
Na	0,0009	0,0026
Zn	0,0013	0,0039
K	0,0019	0,0049
Mn	0,0043	0,0118
Cu	0,0047	0,0148
Ca	0,0075	0,0165
Cr	0,0085	0,0173
Fe	0,0088	0,0240

TABELA 14. Concentrações características dos elementos em etanol e água.

Elemento	Etanol	Água			Fator de Ganho
		No presente Trabalho	*THOMPSON e REYNOLDS (1978)*	*WELZ (1976)*	
Mg	0,002	0,006	0,005	0,01	3,0
Na	0,004	0,012	0,01	0,015	3,0
Zn	0,006	0,017	0,01	0,02	2,8
K	0,008	0,022	0,02	0,05	2,8
Mn	0,019	0,052	0,03	0,1	2,7
Cu	0,021	0,065	0,05	0,1	3,1
Ca	0,033	0,072	0,05	0,05	2,2
Fe	0,038	0,106	0,1	0,2	2,8
Cr	0,039	0,076	0,08	0,1	2,0

5. CONCLUSÕES

Os elementos cálcio, magnésio, sódio, potássio, zinco, ferro, cobre, manganês e cromo podem ser determinados em etanol por espectrometria de absorção atômica. A análise por aspiração direta da amostra, sem a necessidade de qualquer preparo, apresenta as seguintes vantagens: ocasiona um considerável ganho de tempo em análises de rotina, resultando em uma velocidade analítica de 120 a 150 determinações por hora; evita o risco de contaminações devido ao uso de reagentes e proporciona um baixo custo operacional.

Existe uma razão acetileno-ar ideal para cada elemento, em uma determinada altura do queimador. Para os elementos cálcio, magnésio, potássio e cromo, o fluxo dos gases é razoavelmente crítico, enquanto que manganês, sódio e ferro apresentam pouca variação e zinco e cobre não sofrem influência dentro das razões estudadas.

O grau alcoólico das amostras exerce influência significativa sobre a sensibilidade das determinações. Desse modo, uma diminuição de cinco graus alcoólicos, a partir do etanol anidro 99,8% v/v, resulta em decréscimos variáveis na absorbância, de acordo com o elemento.

Assim, verificam-se perdas aproximadas de 10% para potássio e zinco, 14% para cobre, magnésio e ferro, 17% para manganês, 20% para sódio, 24% para cromo e 29% para cálcio.

As curvas de padronização devem ser preparadas em etanol anidro, devido à maior sensibilidade obtida para as graduações alcoólicas mais elevadas. As amostras com teores alcoólicos mais baixos devem ter o valor de absorbância corrigido com relação àquele encontrado na graduação utilizada na curva de padronização.

A faixa analítica estudada para todos os elementos está situada entre 0,001 e 2.000 $\mu g.m\ell^{-1}$, e os coeficientes de regressão mostram que as curvas são lineares nas concentrações estudadas.

As medidas de absorbância apresentam boa precisão, com desvios padrão relativos menores que 0,45% para as concentrações mais altas (0,2 $\mu g.m\ell^{-1}$ para magnésio, 0,5 $\mu g.m\ell^{-1}$ para zinco e sódio e 1,0 $\mu g.m\ell^{-1}$ para cobre, ferro, potássio, cromo, cálcio e manganês) e até 4,5% para concentrações dez vezes menores.

Para os elementos presentes nas amostras em concentrações mensuráveis, médias de recuperação aproximadas de 100% foram encontradas. Desta forma, o método proposto pode ser considerado um método exato.

Os elementos podem ser determinados em etanol com os seguintes limites de deteção, em $\mu g.m\ell^{-1}$: magnésio - 0,0004; sódio-0,0009; zinco - 0,0013; potássio - 0,0019; manganês - 0,0043; cobre - 0,0047; cálcio - 0,0075; ferro - 0,0085 e cromo - 0,0088.

6. LITERATURA CITADA

ALLAN, J.E., 1961. The use of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. Spectrochim. Acta, Oxford, 17:467-473.

ALMEIDA, J.R. de, 1952. Álcool e distilaria. Piracicaba, ESALQ. 333 p.

BOWER, N.W. e J.D. INGLE Jr., 1976. Precision of flame atomic absorption measurements of copper. Anal. Chem., Washington, 48(4): 686-692.

BOWER, N.W. e J.D. INGLE Jr., 1977. Precision of flame atomic absorption measurements of arsenic, cadmium, calcium, copper, iron, magnesium, molybdenum, sodium, and zinc. Anal. Chem., Washington, 49(4): 574-579.

BOWER, N.W. e J.D. INGLE Jr., 1979. Optimization of instrumental variables in flame atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 105:199-212.

BRUNING, I.M.R. de Andrade e E.B. MALM, 1980. Identificação e quantificação das impurezas presentes no etanol. Rio de Janeiro, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES, 15 p.

CELLIER, K.M. e H.C.T. STACE, 1966. Determination of optimum operating conditions in atomic absorption spectroscopy. Appl. Spectrosc., Bound Brook, 20(1):26-33.

CHAKRABARTI, C.L. e S.P. SINGHAL, 1969. Effect of complexing agents and organic solvents on the sensitivity of atomic-absorption spectroscopy technique. Spectrochim. Acta, Oxford, 24B(12) 663-677.

CHRISTIAN, G.D. e F.J. FELDMAN, 1970. Atomic absorption spectroscopy: Applications in Agriculture, Biology and Medicine. New York, Wiley-Interscience. 490 p.

DAGNALL, R.M. e T.S. WEST, 1964. Observations on the atomic absorption spectroscopy of lead in aqueous solution, in organic extracts and in gasoline. Talanta, London, 11:1553-1557.

ELWELL, W.T. e J.A.F. GIDLEY, 1962. Atomic absorption spectrophotometry. New York, MacMillan. 102 p.

FELDMAN, F.J., R.E. BOSSHART e G.D. CHRISTIAN, 1967. Sensitivity of manganese determination by atomic absorption spectrometry using four solvents. Anal. Chem., Washington, 39(10):1175-1177.

FELDMAN, F.J. e W.C. PURDY, 1965. The atomic absorption spectroscopy of chromium. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 33:273-278.

GEGIOU, D. e M. BOTSIVALI, 1975. Atomic absorption spectrophotometric determination of lead in beverages and fruit juices and of lead extracted by their action on glazed ceramic surfaces. Analyst, London, 900:234-237.

GIBSON, J.H., W.E.L. GROSSMAN e W.D. COOKE, 1963. Excitation process in flame spectrometry. Anal. Chem., Washington, 35(3):266-277.

GOUX, R., 1975. Petroleum products. In: PINTA, M. Atomic absorption spectrometry. Translated by K.M. Greenland and F. Lawson. London, Adam Hilger. p. 290.

HARRISON, W.W. e P.O. JULIANO, 1969. Effects of organic solvents on tin absorbance in an air-hydrogen flame. Anal. Chem., Washington, 41(8):1016-1021.

HOFFMAN, C.M., R.L. BRUNELLE, M.J. PRO e G.E. MARTIN, 1968. Determination of trace component distribution in illicit spirits by neutron activation analysis (NAA), atomic absorption (AA), and gas-liquid chromatography (GLC). J. Assoc. Off. Anal. Chem., Washington, 51(3):580-586.

INGLE Jr., J.D., 1974. Precision of atomic absorption spectrometric measurements. Anal. Chem., Washington, 46(14):2161-2171.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis, *1978.* Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis I, II, III. Spectrochim. Acta, Oxford, 33B(6):220-278.

LEMONDS, A.J. e B.E. McCLELLAN, 1973. Correlation of enhancement of atomic absorption sensitivity for selected metal ions with physical properties of organic solvents. Anal. Chem., Washington, 45(8): 1455-1460.

LOCKYER, R., J.E. SCOTT e S. SLADE, 1961. Enhancement of atomic absorption in the flame by organic solvents. Nature, Hants, 189(11): 830-831.

MÉRANGER, J.C. e E. SOMERS, 1968. Determination of heavy metals in wines by atomic absorption spectrophotometry. J. Assoc. Off. Anal. Chem., Washington, 51(4):922-925.

MEREDITH, M.K., S. BALDWIN e A.A. ANDREASEN, 1970. Determination of iron in alcoholic beverages. J. Assoc. Off. Anal. Chem., Washington, 53(1):12-16.

MONICK, J.A., 1968. Alcohols: their chemistry properties and manufacture. New York, Reinhold Book. 594 p.

PALACIO LLAMES, H., 1956. Fabricacion del alcohol. Barcelona, Salvat Editores. 735 p.

PANDAY, V.K. e A.K. GANGULY, 1970. The use of water-miscible organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 52:417-423.

PERKIN-ELMER, 1974. Model 306: Atomic absorption spectrophotometer. Norwalk.

PINTA, M., 1975. Determination of optimal analytical conditions. In: _____ . Atomic absorption spectrometry. Translated by K.M. Greenland and F. Sawson. London, Adam Hilger, p. 120-142.

POPHAM, R.E. e W.G. SCHRENK, 1968. Atomic absorption characteristics of germanium. Spectrochim. Acta, Oxford, 23B(8):543-551.

RAMÍREZ-MUÑOZ, J., 1968. Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic-absorption flame photometry. Amsterdam, Elsevier, 493 p.

RANN, C.S. e A.N. HAMBLY, 1965. Distribution of atoms in an atomic absorption flame. Anal. Chem., Washington, 37(7):879-884.

RIANDEY, C., 1975. Interference. In: PINTA, M. Atomic absorption spectrometry. Translated by K.M. Greenland and F. Lawson. London, Adam Hilger. p. 74.

ROBINSON, J.W., 1960. Effect of organic and aqueous solvents on flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 23:479-487.

ROBINSON, J.W. e L.J. KEVAN, 1963. Further observations in atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 28:170-175.

SACHDEV, S.L., J.W. ROBINSON e P.W. WEST, 1967. Effect of mixed organic solvents on atomic absorption spectrophotometry of refractory metals. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 37:156-163.

SCHALLIS, J.E. e H.L. KAHN, 1968. The place of the air-hydrogen flame in atomic absorption spectrophotometry. Atom. Absorpt. Newsl., Norwalk, 7(4):75.

SLAVIN, W., 1965. Applications of atomic absorption spectroscopy in the food industry. Atom. Absorpt. Newsl., Norwalk, 4(8):330-333.

SLAVIN, W., S. SPRAGUE e D.C. MANNING, 1963. The determination of calcium by atomic absorption spectrophotometry. Atom. Absorpt. Newsl. Norwalk, 15:1.8.

STRUNK, D.H. e A.A. ANDREASEN, 1967. Collaborative study using atomic absorption spectrophotometry for the determination of copper in alcoholic products. J. Assoc. Off. Anal. Chem., Washington, 50(2): 338-339.

STUPIELLO, J.P., W. BALBO e E.A. MARINO, (1973). Destilação. Piracicaba, COPERSUCAR. 131 p.

SZIVÓS, K., L. PÓLOS e E. PUNGOR, 1976. The effect of nebulizer parameters on the enhancement of flame spectrometric sensitivity by organic solvents. Spectrochim. Acta, Oxford, 31B(5):289-294.

THOMPSON, K.C. e R.J. REYNOLDS, 1978. Atomic absorption fluorescence and flame emission spectroscopy: A pratical approach. 2. ed., London, Charles Griffin, 319 p.

VARJU, M.E., 1972. The determination of copper, iron, and magnesium in alcoholic products using atomic absorption spectroscopy. Atom. Absorp. Newsl., Norwalk, 11(2):45.

WELZ, B., 1976. Atomic absorption spectroscopy. Translated by C. Skegg. New York, Verlag Chimie, 267 p.

WINEFORDNER, J.D., C.T. MANSFIELD e T.J. VICKERS, 1963. Atomization efficiency of total consumption atomizer-burners in flame photometry. Anal. Chem., Washington, 35(11):1607-1610.

ZEEMAN, P.B. e L.R.P. BUTLER, 1962. The determination of lead, copper and zinc in wines by atomic absorption spectroscopy. Appl. Spectrosc., Bound Brook, 16:120-124.