

DETERMINAÇÃO DE SÓDIO EM CACHAÇA POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA: EFEITO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA SOLUÇÃO***Junia Grazielle Pereira^a, Luiz Antonio Ramos^a, Éder Tadeu Gomes Cavalheiro^{a,*} e Joaquim de Araújo Nóbrega^b**^aInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense, 400 - CEP 13566-590, São Carlos - SP, Brasil^bDepartamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luis, km 235 – CEP 13565-905, São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 18/07/2017; aceito em 16/10/2017; publicado na web em 28/11/2017

DETERMINATION OF SODIUM IN CACHAÇA BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY: EFFECT OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLUTION. The use of samples from students quotidian can get their attention for teaching contents to be presented. We have already presented a series of simple experiments demonstrating the use of flame atomic emission spectrometry in the determination of cations in samples present in our day life. Here sodium is determined in cachaça (sugar cane spirit), a very popular Brazilian drink, to demonstrate the effect of matrix composition and its physico-chemical properties in the volume of sample nebulized in a flame photometer and consequently in analytical signals by using different ethanol:water solvent mixtures for calibration.

Keywords: atomic emission spectrometry; sodium; cachaça; instrumental analysis teaching; matrix effect.

INTRODUÇÃO

A aplicação de experimentos envolvendo amostras cotidianas e ressaltando a importância da química na vida diária, tem por objetivo estimular os alunos a participarem das aulas e atividades didáticas em geral, despertando seu interesse para os conteúdos, pelo fato de que a curiosidade dos alunos atrai sua atenção para o tema abordado, com consequências diretas no processo de aprendizagem, com aperfeiçoamentos inclusive no aspecto disciplinar nos níveis fundamental e médio.¹

Assim, a contextualização do conteúdo e a presença de aspectos como a interdisciplinaridade e multidisciplinaridade no processo de ensino são incentivadas pelos parâmetros curriculares nacionais (PCN) e, também, pelas Leis de Diretrizes e Bases da Educação (LDB), propostos com o objetivo de melhorar a qualidade das aulas e a participação dos alunos do ensino fundamental e médio, mas certamente também podem ser úteis no ensino superior.²

A introdução do contexto histórico também contribui para atrair a atenção dos alunos, se esse for apresentado de maneira que possa contribuir para o processo de ensino, podendo conter o desenvolvimento do processo científico em questão, seus erros e discussões.³

A teoria envolvida no presente trabalho é relativamente simples e acessível a alunos em início do curso de análise instrumental, servindo para demonstrar princípios básicos de análise dos métodos ópticos, usando amostras do cotidiano e que envolvam a inter e a multidisciplinaridade. Ela se encontra descrita em um trabalho anteriormente apresentado nessa mesma linha, no qual algumas considerações sobre um breve histórico do desenvolvimento da espectrometria atômica, processos que ocorrem durante a medida por espectrometria de emissão atômica, além de experimentos envolvendo a determinação de cloreto de sódio em soro fisiológico, de

lítio em formulações para controle de variações bruscas de humor, de cálcio em águas naturais e de íons de sódio e potássio em bebidas isotônicas foram apresentados.^{1,4}

Em um trabalho mais recente, a importância do preparo de amostras foi destacada usando a determinação de cálcio em cascas de ovos.²

Além de ser uma amostra presente no cotidiano, a cachaça representa um importante produto na economia brasileira, sendo largamente consumida pura, na forma de coquetéis (“drinks”) como as batidas e a caipirinha - o mais popular dentre eles - e vem ganhando também o mercado externo. Entretanto, se consumida em excesso pode trazer danos à saúde, tanto pelo álcool, como por outros constituintes. Assim, infere-se a importância do controle de qualidade da bebida, principalmente quanto à sua composição química. O sódio foi escolhido como analito, devido à possibilidade de sua determinação com a espectrometria de emissão atômica (também conhecida como “fotometria de chama”), uma técnica simples e de baixo custo, mas com significativa carga conceitual e aos problemas inerentes à saúde humana, quando a bebida contendo esse íon é ingerida em excesso.

Neste trabalho, dando continuidade a essa linha, é apresentada uma proposta didática para demonstrar o efeito da composição da matriz analítica, que afeta parâmetros físico-químicos como densidade, viscosidade e tensão superficial, na determinação de sódio em amostras de cachaça, uma solução hidroetanólica cuja diferença de densidade em relação às soluções aquosas provoca alteração na massa de amostra aspirada pelo espectrômetro, sob vazão constante, resultando em erro se os padrões não forem preparados em matriz semelhante à da amostra. Para corrigir esse efeito é preciso ajustar as propriedades físico-químicas das soluções analíticas de calibração. Bebidas alcoólicas destiladas, como a cachaça, podem ser utilizadas como amostras do cotidiano envolvendo esse conceito, ao se determinar íons nelas presentes.

Algumas considerações subsidiárias para a discussão da importância do analito (sódio) e da matriz (a cachaça), envolvendo alguns aspectos históricos, geográficos, econômicos, legais e de saúde, que representam a contextualização de ambos, também são apresentados.

*e-mail: cavalheiro@iqsc.usp.br

[†]Em homenagem ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco (21/03/1945 - 07/04/2016, In Memoriam), Prof. Titular do IQSC/USP, por sua dedicação ao desenvolvimento da Química no Brasil.

Subsídios para discussão sobre o tema

Considerações sobre o efeito das propriedades físico-químicas das soluções no sinal analítico, em espectroscopia de emissão atômica por chama

Rocha e Nóbrega⁵ apresentaram um artigo sobre o efeito das propriedades físico-químicas da solução no sinal analítico de absorvância de cobre e crômio em espectrofotometria de absorção atômica por chama. Os autores destacaram que os instrumentos sempre fornecerão resultados, mas a qualidade e confiabilidade dos mesmos devem ser avaliadas pelo operador, que, para tanto, precisa considerar os parâmetros experimentais e instrumentais envolvidos na análise.

O fenômeno da nebulização, que ocorre pela formação de um aerossol a partir da amostra aspirada em uma câmara no interior do instrumento, promove a inserção de gotículas da solução, contendo o analito, na chama, onde ocorre a atomização. Processo semelhante acontece nos fotômetros, que realizam as medidas de emissão atômica.

Os autores⁵ apontaram para a eficiência limitada da nebulização, que é afetada pela viscosidade, densidade e tensão superficial da amostra. Esses parâmetros influenciam a resposta analítica e podem gerar resultados imprecisos quando afetam as etapas de nebulização e atomização. Foi observado que a viscosidade mais elevada diminui a vazão de aspiração, promovendo diminuição na quantidade de analito aspirada, nebulizada e atomizada, resultando em menores sinais de absorvância.

Considerações sobre a cachaça

A cachaça, também conhecida como aguardente de cana ou pinga, é uma bebida alcoólica tipicamente brasileira. Segundo alguns autores, seu nome pode ter sido originado da língua ibérica – cachaza – ou vinho de borra, um vinho de qualidade inferior consumido em Portugal e Espanha. Pode ainda ser derivado de “cachaço”, que se refere ao porco, ou ao feminino “cachaça”, referente à porca; pois a carne dos porcos selvagens, encontrados nas matas do Nordeste brasileiro, apresentava consistência muito dura e a cachaça era utilizada para amolecê-la.⁶ Uma abordagem interessante sobre vários aspectos históricos, de produção e da composição da cachaça, foi apresentada por Pinheiro, Leal e de-Araújo, no periódico Química Nova na Escola.⁷

Ainda não se tem um registro histórico definitivo que aponte, indubitavelmente, onde seria o local exato da primeira destilação da cachaça. O cultivo da cana-de-açúcar com seus engenhos se disseminou pela colônia, tendo início na ilha de Fernão de Noronha, em 1504. O fato é que ela ocorreu no atual território brasileiro,

“(sic) ... em algum engenho do litoral, entre os anos de 1516 e 1532, sendo, portanto, o primeiro destilado da América Latina, antes mesmo do aparecimento do pisco peruano, da tequila mexicana e do rum caribenho”.^{8,9}

No Brasil colonial, consta que “cachaça” era o nome dado à primeira espuma que flotava na superfície do caldo de cana enquanto era fervido, durante a produção do açúcar. Essa espuma era oferecida aos animais ou descartada. Já a segunda espuma era consumida pelos escravos e pessoas de baixa renda, principalmente depois de fermentar, tendo também passado a ser conhecida como cachaça.⁶

Assim a cachaça é, sem dúvida, uma bebida de importância cultural, social e econômica para o Brasil, relacionando-se diretamente com o início da colonização portuguesa do país e à atividade açucareira, que tendo por base a mesma matéria-prima da cachaça, possibilitou a implantação dos primeiros estabelecimentos produtores da bebida.¹⁰ Sua história se confunde com a história do nosso país e reflete nossa diversidade étnica e cultural, pois sua criação se deu a partir da cana-de-açúcar, tendo como atores

“(sic)... o imigrante português e o escravo africano, que juntos, em uma Terra de Índios, criaram a bebida que reflete o modo de viver e o espírito descontraído do brasileiro”,¹¹

sendo consumida por todas as classes sociais, sem distinção de etnias e pelos estrangeiros que nos visitam.¹¹

O processo produtivo da cachaça pode ser resumido pelos seguintes estágios, envolvendo processos químicos relevantes frequentemente usados na preparação de outros alimentos e bebidas, que permitem explorar a interdisciplinaridade do tema: *preparação da matéria-prima, corte da cana-de-açúcar, transporte e armazenamento, extração do caldo e sua fermentação, destilação em alambique, geralmente de cobre, a partir do qual se obtém a cachaça, envelhecimento da mesma em tonéis de madeira e, finalmente, engarrafamento, distribuição e comercialização.*

A definição de cachaça é apresentada no Artigo 53, do Decreto nº 6.871, de 04/Junho/2009 da Legislação Brasileira, o qual estabelece que:¹²

“**A cachaça** é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de trinta e oito a quarenta e oito por cento em volume, a vinte graus Celsius (°C), obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro.”¹²

A cachaça é a bebida destilada mais consumida no Brasil, ficando atrás da cerveja, que é uma bebida fermentada. Alguns números expressam a grande importância econômica dessa bebida. Calcula-se que seu consumo anual seja da ordem de cinco vezes maior que o do uísque (348 milhões de litros) e da vodca (270 milhões de litros). Em números oficiais, pois ainda existe grande mercado informal, cuja qualidade não é submetida a nenhum controle, o Brasil conta com uma capacidade instalada de produção da ordem de 1,2 bilhão de litros anuais, sendo 70% cachaça industrial e 30% cachaça artesanal, proveniente de alambiques, envolvendo mais de 40 mil produtores, que fornecem material para 5 mil marcas. O setor gera cerca de 600 mil empregos, diretos e indiretos. Apenas a título de ilustração, até 2008 apenas 1% da produção nacional era exportada para 55 países, gerando receitas da ordem de 16,5 milhões de dólares. Os principais importadores são Alemanha, Estados Unidos, Reino Unido, Japão e França.^{13,14}

Por outro lado, o consumo, que chega aos 11,5 litros/habitante-ano, preocupa em relação à saúde, pois a ingestão de álcool, em excesso, pode trazer sérios problemas sendo responsável desde uma simples intoxicação aguda, uso nocivo ou abusivo, podendo levar à dependência psíquica e química.¹⁵

Segundo Lewis,¹⁶ o álcool etílico (CAS: 64-17-5), quando ingerido em altas doses, é um agente carcinogênico, que causa distúrbios do sono, alucinações, convulsões, mudanças nas atividades motoras, dor de cabeça e náuseas. Pode trazer problemas de infertilidade, além de efeitos nas dimensões corporais e dependência de drogas em neonatos, quando consumido pelas mães durante a gestação.

Portanto, o lema: “**APRECIE COM MODERAÇÃO**”, vale aqui e para qualquer outra bebida alcoólica.

O Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo muito contribuiu para o desenvolvimento da qualidade da cachaça, por meio do *Laboratório para o Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA-IQSC/USP)*, uma iniciativa dos Profs. Douglas Wagner Franco e Benedito dos Santos Lima Neto, iniciada em 1993,¹⁷ com o propósito de melhorar o produto, visando adequar padrões de qualidade para consumo interno e exportação,

agregando valor à bebida. Ao longo dos anos, muitos colaboradores se juntaram à iniciativa.

Além da formação de pessoal qualificado para o mercado e inúmeras publicações relevantes, os resultados desse trabalho trouxeram contribuições ao estabelecimento de normas e regulamentos firmados na Legislação do Estado de São Paulo e Federal. Um breve exemplo da contribuição deste laboratório é dado pelas referências,¹⁸⁻²⁴ mas há várias outras publicações resultantes desse trabalho, que podem ser encontradas na forma de citações da referência,¹⁷ assim como apresentação de seus colaboradores. Tais estudos envolvem aspectos de legislação, congêneres, contaminantes e aditivos, tipificação e envelhecimento.

A relevância da determinação de sódio²⁵

As amostras de cachaça utilizadas neste trabalho são amostras de fácil aquisição e manipulação, estando presentes no cotidiano dos alunos e podem servir para atrair sua atenção para o ensino do conteúdo de técnicas analíticas instrumentais envolvendo emissão atômica no âmbito da proposta didática deste trabalho. Em sua composição há diversos analitos de importância a serem controlados, visando tanto melhorar sua qualidade, quanto proteger a saúde dos consumidores. A importância do sódio para a saúde humana é descrita a seguir.

No meio biológico, o sódio é encontrado na forma do seu cátion (Na^+), cuja função é manter a eletroneutralidade celular e conservar a tonicidade, via pressão osmótica intracelular para que a célula não retenha quantidades excessivas de água, o que prejudica sua atividade.

Pode ser encontrado em fluidos extra e intracelulares nas concentrações de 0,01 e 0,15 mol L⁻¹, respectivamente. Isso se deve à bomba de sódio e potássio, que retira os íons sódio do interior das células através da liberação de energia da hidrólise de ATP.

Sendo a membrana celular semipermeável, permitindo o transporte por osmose, a entrada da glicose na célula está associada à entrada dos íons sódio pelo gradiente de concentração. Em seguida, o sódio é removido do meio intracelular pela bomba de sódio e potássio.

Para manter esse equilíbrio, deve-se ingerir uma quantidade de sódio compatível com essas concentrações. Assim, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda a ingestão diária de sódio proporcional àquela contida em 5 g de cloreto de sódio, NaCl (da ordem de 1,97 g de sódio, Na). Entretanto, no Brasil, o consumo médio chega a 12 g de cloreto de sódio/dia, mais que o dobro da quantidade máxima recomendada. Além disso, o sódio está presente naturalmente em alimentos e bebidas, devendo-se somar a essa quantidade aquela adicionada como condimento.

Segundo alguns autores, para cada 9 g de sal ingerido, o corpo retém, em média, 1 L de água,²⁶ isso porque o excesso de sal fica dissolvido no sangue, tornando-se necessário reter líquidos para diluir esse fluido, no sentido de manter o equilíbrio osmótico entre os meios extra e intracelular. A retenção de excesso de líquido obriga o coração a forçar a passagem de maior volume de sangue pelas artérias, o que é um dos fatores que contribuem para a hipertensão, razão pela qual o controle na ingestão de sódio é um parâmetro importante na nutrição humana. O aumento da pressão arterial pode levar a fissuras que favorecem depósitos de gordura, rompimento de vasos no caso de acidentes vasculares cerebrais (AVC) e até infarto do miocárdio, entre outros problemas.²⁷ Para saber mais sobre hipertensão, causas, definições e tratamentos, recomenda-se o primeiro fascículo da Revista Brasileira de Hipertensão, no seu volume 17, publicado em 2010²⁸ e informações da página da OMS na Internet.²⁹

Dessa forma, o controle de sódio em alimentos e bebidas é importante para controle da quantidade de sódio ingerida diariamente. A cachaça pode conter quantidades significativas de sódio, tornando-a uma matriz com relevância para estudo, quando se considera esse

elemento e considerando-se o elevado consumo da bebida em nosso país.

OBJETIVOS

Os objetivos desta proposta didática incluem:

- ✓ Desenvolver experimentos didáticos usando uma técnica instrumental de baixo custo, a fotometria de emissão atômica, para determinação de íons metálicos em amostras do cotidiano dos alunos.
- ✓ Demonstrar a interferência da composição do solvente (ou da matriz) e seus efeitos decorrentes dos parâmetros físico-químicos da solução resultante, na análise inorgânica, usando a determinação de sódio em cachaça como exemplo de uma matriz não aquosa.
- ✓ Apresentar amostras em um contexto de vida cotidiana e aspectos interdisciplinares das mesmas, antes das medidas propriamente ditas, visando chamar a atenção dos alunos para o conteúdo a ser abordado.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas usando água purificada em sistema Barnstead™ EasyPure® RoDi (Thermoscientific, D13321, resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) e os reagentes foram usados conforme recebidos, sem purificação prévia. Os principais reagentes usados foram NaCl (P.A., Mallinckrodt) e etanol (HPLC Grade, Tédia Brazil).

Para a preparação das soluções e suas diluições foram usados balões volumétricos de 10,0; 25,0; 100,0 mL, pipetas graduadas de 5,0 e 10,0 mL e micropipetas de 1000 μL , devidamente calibrados por pesagem de água, considerando-se a temperatura ambiente e a densidade, sendo as pesagens feitas em triplicata.

Equipamentos

As medidas foram realizadas usando um Espectrômetro de Emissão Atômica por Chama (Fotômetro de Chama), DIGMED, modelo DM-61 e acessórios.

Amostras de cachaça

As amostras de cachaça foram gentilmente cedidas pelo Laboratório para o Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA) do IQSC/USP e rotuladas como Amostras 1, 2 e 3. Essas amostras foram selecionadas considerando-se diversos aspectos físico-químicos, entre eles sua composição. No presente caso, focou-se no teor de sódio, com diferentes níveis de concentração, e no teor alcoólico que se encontrava entre $40 \pm 1 \%$ (v/v). Uma vez que se dispunha de amostras com teores de etanol similares, optou-se pelo uso da calibração externa com soluções analíticas para as determinações quantitativas. Entretanto, o procedimento de adições de padrão é recomendável quando se está trabalhando com amostras com maiores variações entre seus teores alcoólicos.

As cachaças utilizadas continham teores de sódio de 4,1; 12,1 e 13,1 mg L⁻¹, os quais foram determinados pelo laboratório que forneceu as amostras usando espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.³⁰

Segundo Reche,³⁰ o sódio, juntamente com outras espécies metálicas, pode ser incorporado às bebidas pela água e contaminações durante o processo de produção. Assim, as quantidades desse íon, na bebida, dependem, fortemente, da região produtora, do processo de produção, entre outros fatores, e varia significativamente. O autor

estudou um universo de 107 amostras de cachaça para tipificação, e usou sódio como um dos discriminantes da região de procedência da bebida, juntamente com outros compostos orgânicos (aldeídos, cetonas, carbamatos, ácido acético, álcoois e dimetilsulfeto) e inorgânicos (manganês, alumínio, cálcio, crômio, estrôncio, ferro, cádmio e potássio).

Nenhum tratamento prévio foi realizado com as amostras. Caso o intervalo de leitura não coincidissem com os das soluções de referência, essa deveria então ser diluída para que sua concentração estivesse adequada às soluções de calibração contendo sódio, nos diferentes meios. A curva analítica foi construída em meio de etanol:água 40% (%), considerando-se o teor alcoólico das amostras de cachaça a serem analisadas.

Preparação das soluções de calibração de Na⁺

Preparou-se uma solução estoque de sódio pesando-se 0,2922 g de NaCl, previamente seco em estufa por 24 h a 100 °C.³¹ O sal foi dissolvido em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água destilada. Essa solução pode ser considerada como padrão primário conforme vários autores,³¹ mas pode, alternativamente, ser padronizada pelos métodos clássicos de Mohr, Volhard ou Fajans, com base no teor de cloreto.^{32,33} Essa solução corresponde a uma concentração de NaCl 0,500 mol L⁻¹, equivalente a 1.150 mg/L Na⁺.

Preparo das soluções de etanol:água 10%, 40% e 50% (v/v)

Mediram-se os volumes necessários de etanol para o preparo das soluções de etanol:água 10%, 40% e 50% (v/v) de etanol, transferiu-se o volume para balões volumétricos de 100,0 mL e completou-se o volume com água destilada.

Preparo das soluções de referência de sódio e obtenção da curva analítica

Foram preparadas as soluções de referência de sódio por diluição a partir da solução padrão estoque, em concentrações de 2,00; 5,00; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 mg Na⁺ L⁻¹, medindo-se os volumes com a micropipeta, que foram transferidas para balões volumétricos de 25,0 mL, completando-se os volumes com as soluções 10, 40 e 50% de etanol (v/v). Sendo assim, três conjuntos de soluções foram preparados contendo diferentes concentrações de etanol, para cada referência.

Os sinais de emissão foram medidos em quintuplicata e determinaram-se a média e o desvio padrão para a solução de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da composição do solvente/matriz na resposta analítica em espectrometria de emissão atômica

O experimento proposto baseia-se em demonstrar o efeito do solvente ou matriz no sinal analítico de medidas de espectrometria de emissão atômica com chama. A composição da solução é importante nessa técnica, como será visto a seguir, pois afeta parâmetros físico-químicos como, densidade, viscosidade e tensão superficial, conforme foi visto na Introdução.

Um aspecto que deve ser considerado na análise instrumental com métodos de absorção e emissão atômica com chama envolve a introdução da amostra no nebulizador. A amostra, normalmente em fase aquosa, é aspirada até o nebulizador a uma vazão controlada e constante, de forma a suprir a chama com o analito e prevenir oscilações no sinal do detector por variação na quantidade de analito

presente na chama. Entretanto, se soluções com diferentes densidades, viscosidades e tensões superficiais são inseridas, a massa de analito que é atomizada na chama pode variar, levando a erros quantitativos se a calibração for feita com solução aquosa e o analito determinado em amostras não aquosas, por exemplo.

Desta forma, é importante que as soluções padrão e as amostras não apresentem variações marcantes de densidade, viscosidade e tensão superficial, pois tais parâmetros interferem intensamente na vazão da solução e, conseqüentemente, na massa de analito presente na chama. Uma forma de demonstrar tal efeito é o estudo de soluções aquosas e misturas de etanol/água, em diferentes proporções.

A demonstração do efeito da composição do solvente em soluções a serem analisadas por espectrometria de emissão atômica com chama pode ser feita medindo-se o sinal de soluções contendo íons sódio com concentração conhecida em meios com diferentes teores alcoólicos.

Um exemplo típico de resultado para este tipo de determinação pode ser visto na Figura 1, na qual soluções de calibração contendo Na⁺ com 10,0; 30,0; 50,0; e 80,0 mg/L em meio aquoso e hidroetanolícos contendo etanol 10% (v/v) e etanol 50% (v/v) foram inseridas no fotômetro de chama.

A Tabela 1 apresenta os valores de coeficiente linear, coeficiente angular e coeficiente de correlação das curvas analíticas apresentadas na Figura 1. Todas apresentam linearidade e passam pela origem. Entretanto, há significativa variação no coeficiente angular, parâmetro que representa a sensibilidade da determinação.

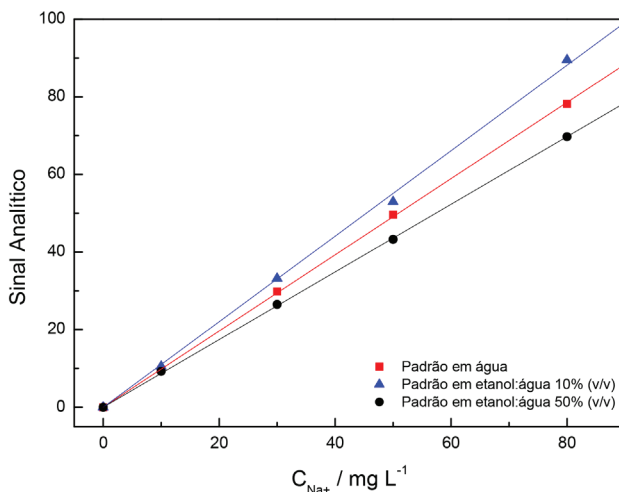


Figura 1. Curvas analíticas obtidas para Na⁺ em água e misturas de água/etanol contendo etanol 10% e 50% (v/v)

Tabela 1. Coeficiente linear, coeficiente angular e de correlação das curvas analíticas para íon sódio obtidas nas diferentes soluções hidroalcoólicas, com ajuste linear passando pela origem^a

Solução	Coeficientes da equação linear ^b		
	intercepto (a)	angular (b, mg ⁻¹ L)	correlação
Água	0	0,982	0,9999 ₃
água: etanol 10% (v/v)	0	1,10	0,9994
água: etanol 50% (v/v)	0	0,872	0,9999 ₆

^an = 4 pontos, medidas em quintuplicata. ^by = a + bx.

Pode-se observar que, ao adicionar 10% (v/v) de etanol, os sinais aumentaram em relação àqueles medidos em água. Isso pode ser explicado pela diminuição da tensão superficial, quando se adicionam quantidades relativamente pequenas de solventes em soluções

aquosas, o que permite a formação de gotículas com maior facilidade, aumentando a eficiência da atomização.⁴

Entretanto, para soluções etanol:água 1:1 (v/v), ou etanol 50% (v/v), ocorre queda de sinal devido à diminuição da densidade da solução, o que, sob vazão constante, faz com que menos massa de solução chegue até a chama, no mesmo intervalo de tempo, com conseqüente menor quantidade de íons sódio, compensando o efeito da tensão superficial observada na solução contendo 10% de etanol (v/v). Outro fator importante a considerar aqui é que soluções contendo 50% etanol (v/v) apresentam maior viscosidade que a água ou etanol puros e as demais misturas, levando, portanto, a menores taxas de aspiração.⁵

A densidade das soluções utilizadas é apresentada na Tabela 2.³⁴ No primeiro caso, etanol 10% (v/v), uma vez que a diferença de densidade não é tão significativa, o efeito da tensão superficial prevalece e o sinal aumenta. Já no segundo caso, com etanol 50% (v/v), prevalecem os efeitos da densidade e viscosidade.

Tabela 2. Densidades das misturas etanol/água a 20°C³³

Mistura etanol:água / % (v/v)	Densidade/ g mL ⁻¹
0	1,000
10,0	0,9865
40,7*	0,9485
50,6	0,9306

*semelhante à da cachaça.

Fica, assim, claramente demonstrado o efeito do solvente na análise por espectrometria de emissão atômica em relação aos efeitos da densidade, no transporte de solução e da tensão superficial na formação das gotículas. Assim, é preciso inserir as soluções de calibração em meio com características físico-químicas semelhantes às das da amostra.

Determinação de sódio nas amostras de cachaça

Como dito anteriormente, a cachaça é uma bebida que contém álcool e água em sua composição. Por legislação, cachaça é a bebida que contém entre 38-48% de etanol (v/v)¹² e, como foi visto acima, é preciso calibrar adequadamente o fotômetro de chama para determinações de íons metálicos nesse meio.

Nesse caso, para a determinação de sódio usando calibração externa foi necessário preparar soluções de calibração com concentrações conhecidas e em meio etanol-água com composição próxima à da amostra, já que se os padrões estiverem em solução aquosa haverá um erro no sinal, como demonstrado na Figura 1. Escolheu-se uma concentração de etanol 40% (v/v) para preparo dos padrões, considerando-se a semelhança com a matriz, lembrando que foram escolhidas amostras de cachaça contendo 40±1% de álcool (v/v), conforme descrito na parte experimental. A Figura 2 apresenta a curva analítica referente à calibração do fotômetro, em etanol 40% (v/v).

Depois de realizada a leitura das soluções analíticas de calibração, seguiram-se as leituras das amostras de cachaça. Os resultados

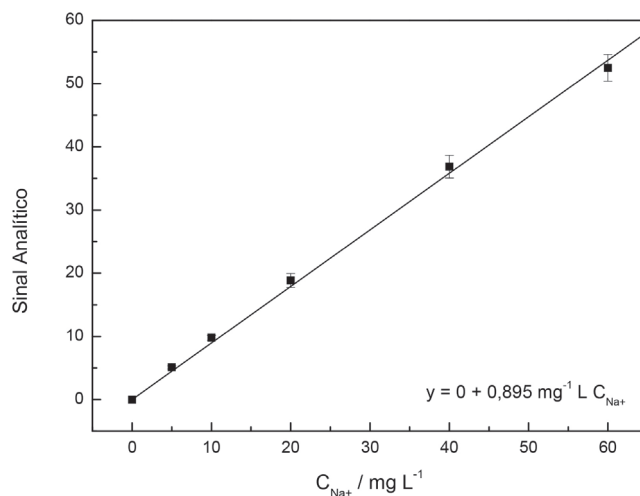


Figura 2. Curva analítica para sódio em etanol-água 40% (v/v), usando o fotômetro de chama. Cada ponto é a média de cinco determinações. Neste intervalo de concentração obteve-se uma relação linear apresentada como inserção na figura e $R^2 = 0,9993$, para $n = 5$ pontos

obtidos são apresentados na Tabela 3 e comparados com os valores de referência fornecidos pelo Laboratório para Desenvolvimento da Química da Aguardente - LDQA.

Os valores de intervalo de confiança calculados pelo teste t-Student evidenciam que, ao comparar os valores medidos e de referência, há concordância entre eles em um nível de confiança de 95%, pois esses intervalos incluem os valores de referência.³²

Essa concordância mostra a eficiência do procedimento de obtenção da curva analítica em meio hidroetanólico quando se consideram amostras de referência selecionadas em dois níveis diferentes de concentração, aproximadamente 4 e 13 mg L⁻¹ de Na⁺, e duas no mesmo nível de concentração, aproximadamente 13 mg L⁻¹.

CONSIDERAÇÕES DIDÁTICAS

Ao final do experimento os alunos teriam:

1. Assimilado informações multidisciplinares sobre o contexto histórico, geográfico, sociocultural, econômico e das questões de saúde, envolvendo a cachaça, uma bebida tipicamente brasileira de alto consumo em nosso país. Certamente há muito mais que pode ser encontrado na literatura;
2. Assimilado informações sobre a importância do sódio, enquanto analito e suas implicações na saúde humana. Assim como no caso da cachaça, essas informações podem ser complementadas por buscas na literatura e aprofundadas;
3. Efetuado medidas da concentração de padrões de íon sódio, em meios hidroalcoólicos, permitindo-lhes observar o efeito da composição da matriz, que afeta suas propriedades físico-químicas, aqui o solvente, na quantificação do analito, pois tais parâmetros influenciam a quantidade de analito efetivamente introduzida na chama. Isso lhes permite comparar os resultados obtidos para um

Tabela 3. Determinação de sódio nas amostras de cachaça comparados com os valores de referência (média ± desvio padrão, n = 5)

Amostra	Concentração Na ⁺ / mg L ⁻¹		Intervalo de confiança calculado ^b	erro relativo / %
	experimental ^a	referência		
1	3,9 ± 0,2	4,1	3,9 ± 0,2 ₅	-4,9
2	12,4 ± 0,3	12,8	12,4 ± 0,4	-3,1
3	12,6 ± 0,4	13,1	12,6 ± 0,5	-3,8

^amédia ± desvio padrão. ^btest t-Student, com 95% de confiança e n = 5³¹.

mesmo íon, em solventes diferentes;

- Realizados a determinação de um elemento importante na saúde humana em amostra comercial e comparado os resultados por eles obtidos, com aqueles obtidos por um laboratório de referência, considerando para isso as condições adequadas de análise, em virtude da matriz analítica;
- Discutido o valor real comparativamente ao valor de referência e realizado uma análise estatística para tal comparação.

CONCLUSÃO

Os experimentos desenvolvidos utilizando o fotômetro de chama envolvem conceitos sobre os princípios da espectrometria de emissão atômica, com aplicações a diversos tipos de amostra, conferindo a liberdade para explorar amostras encontradas no cotidiano dos alunos. A principal vantagem de se utilizar o fotômetro de chama é a simplicidade da instrumentação e o baixo custo, quando comparados a outras técnicas que envolvem instrumentação mais dispendiosa.

Esses experimentos envolvem uma quantidade considerável de conceitos, que incluem aspectos instrumentais, cálculo estequiométrico e estatístico, dentre outros.

O experimento do estudo da matriz ou solvente, desenvolvido para as amostras de cachaça, pode ser usado para mostrar aos alunos a importância da escolha do solvente no desenvolvimento de um método de análise. Além disso, as quantidades de sódio são geralmente rotuladas e tais valores podem ser comparados com os obtidos na análise, verificando a qualidade do produto e avaliando a equidade dos valores obtidos no experimento pelo teste de *t*-Student. Quando disponíveis, valores de referência ou até mesmo certificados podem ser usados para comparação entre métodos utilizados e os valores rotulados, permitindo valiosa discussão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Programas CNPq-PIBIC/USP (JGP fellowship) e PROCONTES-USP (LAR).

REFERÊNCIAS

- Okumura, F.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 832.
- Pereira, J. G.; Okumura, F.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1661.
- Denari, G. B.; Cavalheiro, E. T. G.; *Contribuições ao Ensino de Análise Térmica: Desenvolvimento Histórico e Experimentos*, RiMa Editora: São Carlos, 2016.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Niemann, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, Caracelli, I., trad., 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- Rocha, F. P. R.; Nóbrega, J. A.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 982.
- Cavalcante, M. S.; *A Verdadeira História da Cachaça*, Sá Editora: São Paulo, 2011.
- Pinheiro, P. C.; Leal, M. C.; de-Araújo, D. A.; *Quim. Nova Esc.* **2003**, *18*, 3.
- da-Silva, J. M.; *Cachaça, o mais Brasileiro dos Prazeres*, 2ª ed., Anhembi Morumbi: São Paulo, 2008.
- <http://www.ocachacista.com.br/>, acessada em novembro de 2017.
- Ceribeli, D. L.; da-Silva, D. F.; de-Queiroz, I. G.; Ferreira, C. L.; Coronel, D. A.; Lírio, V. S.; *Revista de Política Agrícola* **2010**, *XIX*, 21.
- <http://www.ibrac.net/index.php/o-ibrac/historico>, acessada em novembro de 2017.
- http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm, acessada em novembro de 2017.
- <https://www.cachacaexpress.com.br/estatistica>, acessada em novembro de 2017.
- <http://www.sebraemercados.com.br/oportunidades-para-a-cachaca-no-mercado-interno-e-externo>, acessada em novembro de 2017.
- <http://www.saudemental.net/alcoolismo.htm>, acessada em novembro de 2017.
- Lewis, G. R.; *1001 Chemicals in everyday products*, 2ª ed., Wiley: New York, 1999.
- da-Silva A. A.; Galinaro C. A.; Cardoso, D. R.; Lima-Neto, B. S.; Franco, D. W.; *A qualidade de destilados de cana de açúcar*. Em *Indústria de bebidas: Inovação, Gestão e Produção*; Venturini-Filho, W. G., ed.; Blucher: São Paulo, 2011, Vol. 3, cap. 17.
- Nascimento, R. F.; Cardoso, D. R.; Lima-Neto, B. S.; Franco D. W.; Farias, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 735.
- Cardoso, D. R.; Lima-Neto, B. S.; Franco, D. W.; do-Nascimento, R. F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 165.
- Sobrinho, L. G. A., Cappelini, L. T. D.; da-Silva, A. A.; Galinaro, C. A.; Buchviser, S. F.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 116.
- Galinaro, C. A.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1447.
- Odello, L.; Braceschi, G. P.; Seixas, F. R. F.; da-Silva, A. A.; Galinaro, C. A.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1839.
- Galinaro, C. A.; Franco, D. W. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 996.
- Serafim, F. A. T.; da-Silva, A. A.; Galinaro, C. A.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1412.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*, Edgard Blücher: São Paulo, 1996.
- <https://drauziovarella.com.br/hipertensao/sal-e-pressao-alta>, acessada em novembro de 2017.
- <http://www.minhavidia.com.br/saude/materias/15066-por-que-o-sodio-e-o-vilao-da-hipertensao>, acessada em novembro de 2017.
- Rev. Bras. Hipertens.* **2010**, *17*, pp. 1-64.
- <http://www.who.int/features/qa/82/en>, acessada em novembro de 2017.
- Reche, R. V.; *Dissertação de Mestrado*, IQSC/USP, São Carlos, 2006, 154 pp.
- Morita, T.; Assumpção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2007.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*; Bonapace, J. A. P.; Barcia, O. E., trad., 6ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- Baccan, N.; de-Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3ª ed., Blucher: São Paulo, 2001.
- Tablas Auxiliares Para El Laboratorio Químico*, Merck: Darmstadt, 1985.