

Determinações analíticas efetuadas por meio da espectrofotometria de absorção e emissão atômica

Luiz Antenor Rizzon | Magda Beatris Gatto Salvador

Introdução

A espectrofotometria de absorção atômica e emissão de chama são dois princípios analíticos utilizados para a determinação dos elementos minerais do mosto e do suco de uva. Em princípio, a concentração dos metais alcalinos potássio, sódio, lítio e rubídio é determinada por emissão de chama, enquanto a dos demais (cálcio, magnésio, manganês, ferro, cobre e zinco) é determinada por absorção atômica (LACASTA, 1982; PERKIN-ELMER, 2000; TEDESCO et al., 1995).

As técnicas espectrofotométricas baseiam-se na mobilidade dos elétrons periféricos dos átomos-elétrons de valência. Essa mobilidade é determinada pelas leis da física quântica. Ao retornar ao estado de equilíbrio, os átomos liberam a energia armazenada na forma de raios eletromagnéticos – fótons, de onde se deriva o termo fotometria.

O átomo é formado por um núcleo – composto por prótons e nêutrons – cercado de elétrons. Cada elemento químico possui um número específico de elétrons que está relacionado com o núcleo atômico e que, juntamente com ele, confere uma estrutura orbital que é única para cada elemento. Os elétrons ocupam posições orbitais em uma forma pré-estabelecida e ordenada. A configuração mais estável e de menor valor magnético é conhecida como estado fundamental, além de ser a configuração orbital normal do átomo.

Quando é aplicada uma certa energia ao átomo, os elétrons mais periféricos são promovidos a um orbital menos estável e passam para o estado excitado. Nesse estado menos estável, o átomo imediatamente e espontaneamente retornará à sua configuração fundamental. O elétron, por sua vez, retornará ao seu orbital inicial, estável, e emitirá energia radiante equivalente à quantidade inicialmente absorvida no processo de excitação.

O comprimento de onda da energia radiante emitida será diretamente relacionada à transição eletrônica produzida, posto que cada elemento químico possui uma estrutura eletrônica única que o caracteriza. Portanto, o comprimento de onda da luz emitida é específico para cada elemento.

Assim, o processo de excitação e de retorno ao estado fundamental é comum tanto na absorção atômica como na emissão de chama. Por essa razão, a energia absorvida no processo de excitação e a emitida no retorno ao estado fundamental podem ser medidas e utilizadas para fins analíticos.

Na emissão atômica, a amostra é submetida a uma alta energia com o objetivo de produzir átomos no estado excitado aptos a emitir luz. A fonte de energia geralmente é uma chama. A técnica de emissão é utilizada para determinar a quantidade de um elemento presente na atmosfera; para isso, mede-se a intensidade de luz emitida no comprimento de onda do elemento a se analisar. A intensidade da emissão é proporcional ao número de átomos do elemento presente.

A absorção atômica corresponde à energia que o átomo absorve ao passar para o estado excitado, em um determinado comprimento de onda. A luz que é a fonte de excitação do átomo é simplesmente uma forma específica de energia. A característica de interesse nas medidas por absorção atômica é a intensidade de luz, o comprimento de onda ressonante que é absorvido quando a luz passa através de uma nuvem atômica. Segundo o número de átomos existentes na passagem da luz, a intensidade da luz absorvida aumenta proporcionalmente. O uso de

fontes especiais de luz (lâmpadas de cátodo oco) e a seleção cuidadosa do comprimento de onda permitem determinar quantitativamente o elemento específico presente no mosto ou no suco de uva.

A nuvem de átomos necessária para as medições em absorção atômica é obtida submetendo-se a amostra de mosto ou de suco de uva a uma determinada energia térmica, para dissociar os compostos químicos em átomos livres. A aspiração da amostra de mosto ou suco de uva em uma chama alinhada com o raio de luz emitido pela lâmpada de cátodo oco é utilizada no processo. A facilidade e a rapidez que possibilitam efetuar determinações precisas tornam a técnica de absorção atômica uma das metodologias mais aptas para a determinação dos elementos minerais em mostos e sucos de uva.

Potássio

Definição

O potássio é, quantitativamente, o cátion mais importante do mosto e do suco de uva. O teor nos mostos e no suco de uva é consequência da cultivar de videira e da evolução das condições climáticas, especialmente por ocasião da colheita.

Princípio do método

Espectrofotometria de emissão de chama.

Reagente

Padrão de potássio com concentração definida (KCl).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 766,8 nm.
- Abertura da fenda: 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de potássio de 1 g L^{-1} , preparar os padrões de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$, $60,0 \text{ mg L}^{-1}$, $90,0 \text{ mg L}^{-1}$, $120,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $150,0 \text{ mg L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

O mosto ou o suco de uva deve ser diluído na proporção de 10% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e as concentrações na abscissa, conforme a Figura 1.

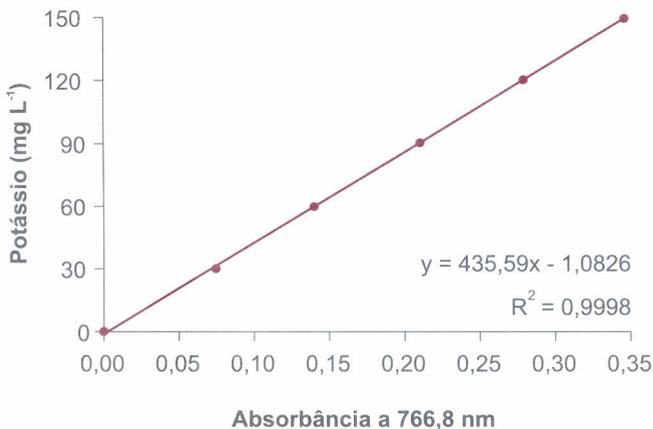


Figura 1. Curva de calibração para determinação do potássio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de potássio normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre 400 mg L^{-1} e 1.500 mg L^{-1} .

Sódio

Definição

O sódio é um elemento natural encontrado no mosto e no suco de uva. O seu teor está muito relacionado com o local de procedência da uva. Assim, vinhedos localizados em regiões próximas ao mar apresentam mostos e sucos de uva com teor de sódio mais elevado em relação àqueles de regiões mais afastadas. Mostos e sucos de uva de regiões mais secas também apresentam teores de sódio mais elevados do que os de outras regiões mais úmidas.

Princípio do método

Espectrofotometria de emissão de chama.

Reagente

Padrão de sódio com concentração definida (NaCl).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: $589,0 \text{ nm}$.

- Abertura da fenda: 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de sódio de 10 mg L^{-1} , preparar os padrões de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

O mosto ou o suco de uva deve ser diluído na proporção de 10% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no trabalho, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e as concentrações na abscissa, conforme a Figura 2.

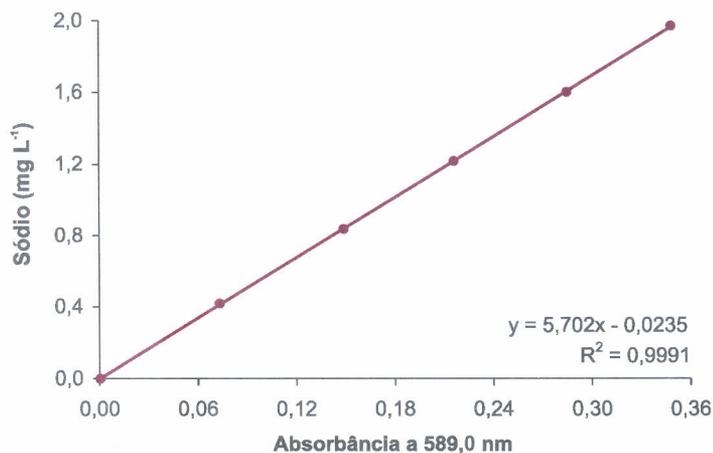


Figura 2. Curva de calibração para determinação do sódio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de sódio normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre 5 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} .

Cálcio

Definição

É importante o conhecimento da concentração de cálcio nos mostos e sucos de uva, uma vez que seu teor está relacionado com a precipitação do tartarato de cálcio, que acontece lentamente, geralmente após o seu engarrafamento. O teor de cálcio nos mostos e sucos de uva é consequência das condições do solo, do tratamento dos mostos com carbonato de cálcio, da utilização de certos agentes filtrantes.

Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagente

Padrão de cálcio com concentração definida (CaCl_2), óxido de lantânio (La_2O_3) para absorção atômica – solução a 2,5% contendo 8% de ácido clorídrico –, completar com água deionizada.

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 422,8 nm.

- Abertura da fenda: 0,7 nm.
- Chama: ar e acetileno (reductor).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 100 mg L^{-1} de cálcio, preparar padrões de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $6,0 \text{ mg L}^{-1}$, adicionando 10% da solução de óxido de lantânio a 2,5% e completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

O mosto ou o suco de uva deve ser diluído na proporção de 4% em balão volumétrico contendo 20% da solução de óxido de lantânio. Completar o volume com água deionizada.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e as concentrações na abscissa, conforme a Figura 3.

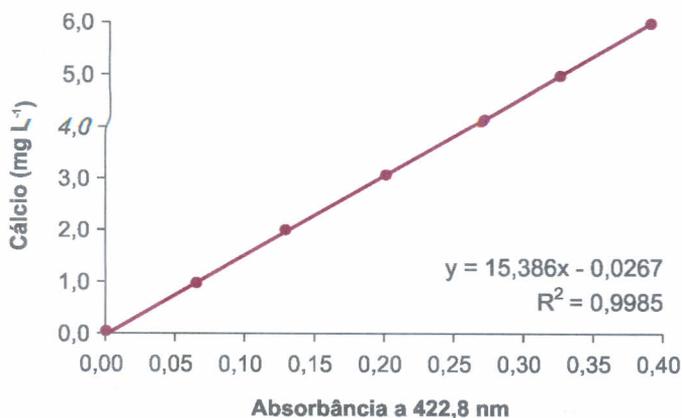


Figura 3. Curva de calibração para determinação de cálcio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de cálcio normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre 60 mg L^{-1} e 110 mg L^{-1} .

Magnésio

Definição

A concentração do magnésio no mosto ou no suco de uva está relacionada com o solo, com agentes filtrantes e com a conservação em recipientes de concreto armado. O pH, o tempo e a temperatura de conservação, também exercem uma influência no teor de magnésio dos mostos e nos sucos de uva.

Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagente

Padrão de magnésio em concentração definida (MgCl_2 em HCl a 6%).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação atômica

- Comprimento de onda: $285,2 \text{ nm}$.
- Abertura da fenda: $0,7 \text{ nm}$.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 20 mg L^{-1} de magnésio, preparar os padrões de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, $0,6 \text{ mg L}^{-1}$, $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

O mosto ou o suco de uva deve ser diluído na proporção de 1% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e a concentração de magnésio na abscissa, conforme a Figura 4.

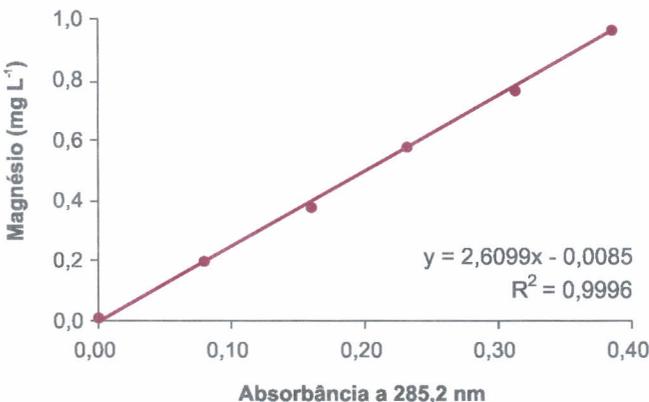


Figura 4. Curva de calibração para determinação do magnésio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de magnésio normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre 50 mg L^{-1} e 90 mg L^{-1} .

Manganês

Definição

O manganês é encontrado em todos os mostos e sucos de uva em pequenas quantidades. Alguns produtos fitossanitários utilizados para controlar as doenças das videiras podem aumentar a sua concentração nos mostos e nos sucos de uva.

Princípios do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagente

Padrão de manganês com concentração definida (MnCl_2).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento da onda: 279,5 nm.
- Abertura da fenda: 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 100 mg L^{-1} de manganês, preparar os padrões de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$, $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e as concentrações de sódio na abscissa, conforme a Figura 5.

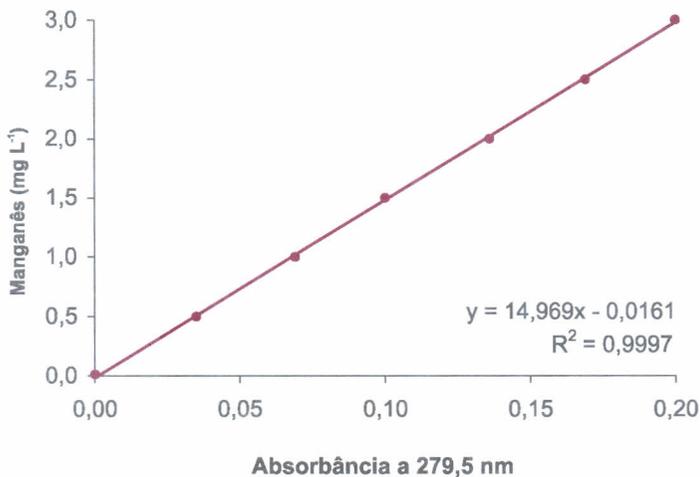


Figura 5. Curva de calibração para determinação do manganês.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , conforme leitura na curva padrão. O teor de manganês normalmente encontrado no mosto e no suco de uva varia entre $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Ferro

Definição

O ferro é um cátion encontrado em todos os mostos e sucos de uva. É importante conhecer sua concentração, uma vez que participa dos processos de turvação e oxidação quando em concentrações elevadas. Teores elevados de ferro nos mostos e sucos de uva se devem ao contato com materiais e equipamentos que contenham esse mineral.

Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagente

Padrão de ferro com concentração definida (FeCl_2).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 248,3 nm.
- Abertura de fenda: 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 100 mg L⁻¹ de ferro, preparar os padrões de 1,0 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹, 6,0 mg L⁻¹ e 8,0 mg L⁻¹, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da leitura no aparelho, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e a concentração de ferro na abscissa, conforme a Figura 6.

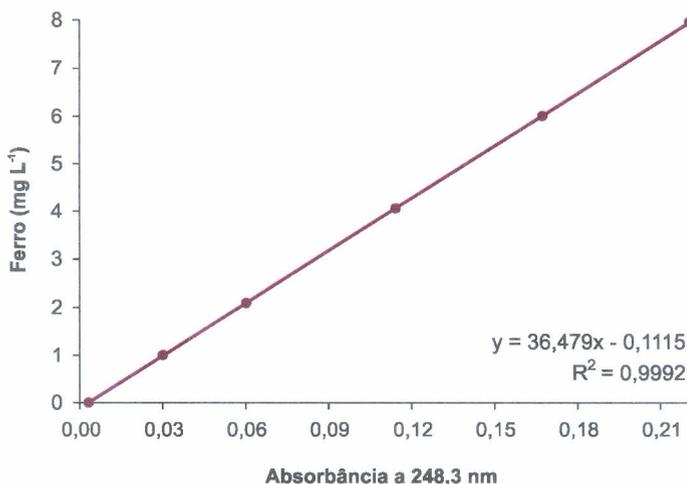


Figura 6. Curva de calibração para determinação do ferro.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , conforme a leitura na curva padrão. O teor de ferro normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre traços e 15 mg L^{-1} .

Cobre

Definição

O teor de cobre nos mostos e nos sucos de uva está relacionado com os processos de turvação e oxidação dos mesmos. A sua concentração pode estar relacionada com os tratamentos fitossanitários utilizados na videira ou do contato do mosto ou do suco de uva com materiais e recipientes que contêm cobre.

Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagentes

Padrão de cobre com concentração definida (CuCl_2).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 325 nm.
- Abertura da fenda: 0,7 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 100 mg L^{-1} de cobre, preparar os padrões de 0,5 mg L^{-1} , 1,0 mg L^{-1} , 2,0 mg L^{-1} , 3,0 mg L^{-1} , 4,0 mg L^{-1} e 5,0 mg L^{-1} , completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e a concentração de cobre na abscissa, conforme a Figura 7.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , conforme a leitura na curva padrão. O teor de cobre normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre traços e 5 mg L^{-1} .

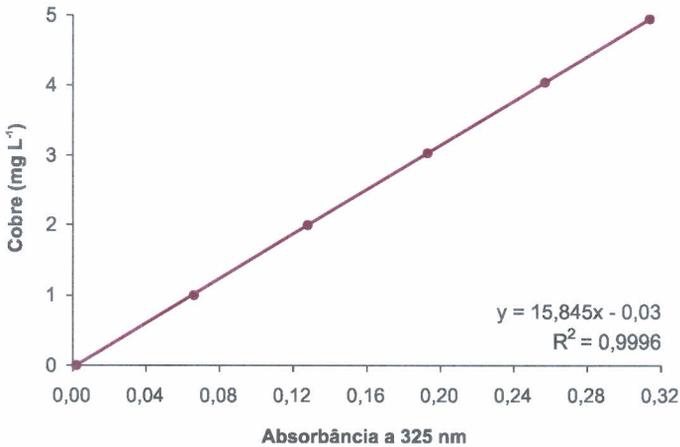


Figura 7. Curva de calibração para determinação do cobre.

Zinco

Definição

O zinco é encontrado nos mostos e nos sucos de uva em níveis muito baixos e um aumento eventual pode ser consequência do contato com certos materiais galvanizados ou de certas ligas com esse metal. Alguns produtos fitossanitários utilizados na videira podem contribuir para aumentar o teor de zinco nos mostos e nos sucos de uva.

Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

Reagente

Padrão de zinco com concentração definida (ZnCl_2).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 213,9 nm.
- Abertura de fenda: 0,7 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 10 mg L^{-1} de zinco, preparar padrões de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A leitura é feita diretamente na amostra.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva colocando os valores da absorbância na ordenada e as concentrações na abscissa, conforme a Figura 8.

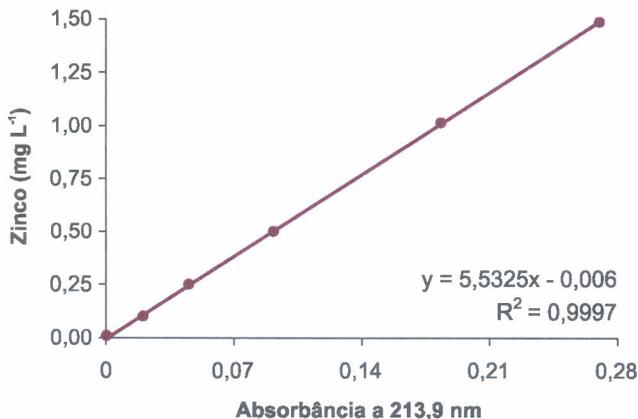


Figura 8. Curva de calibração para determinação do zinco.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L^{-1} , conforme leitura na curva padrão. O teor de zinco, normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva, varia entre $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Lítio

Definição

Lítio é um cátion que está sempre presente no mosto e no suco de uva em pequenas quantidades ($\mu\text{g L}^{-1}$). Segundo alguns autores, a sua presença estaria relacionada com o tipo de solo onde é cultivada a videira e com o pH dele. Esse elemento apresenta um certo valor discriminante para a diferenciação dos mostos das várias regiões vitícolas.

Princípio do método

Espectrofotometria de emissão de chama.

Reagente

Padrão de lítio com concentração definida (LiCl).

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: $670,8 \text{ nm}$.
- Abertura da fenda: $0,2 \text{ nm}$.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 1 mg L^{-1} de lítio, preparar os padrões de $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $15,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $20,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $25,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, adicionando-se 20% do volume de uma solução de hidróxido de potássio a 10 g L^{-1} e completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e a concentração na abscissa, conforme a Figura 9.

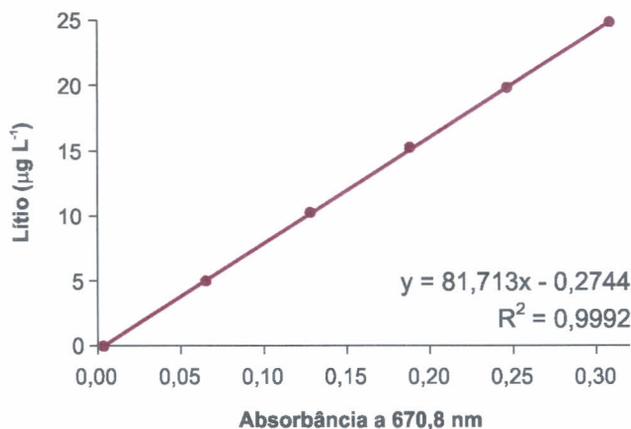


Figura 9. Curva de calibração para determinação do lítio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$, conforme a leitura na curva padrão. O teor de lítio normalmente encontrado no mosto ou no suco de uva varia entre traços a $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Rubídio

Definição

O rubídio é um metal do grupo dos alcalinos terrosos encontrado em todos os mostos e nos sucos de uva sempre em pequenas quantidades. Em alguns casos, esse elemento tem sido útil para diferenciar mostos provenientes de diferentes regiões vitícolas.

Princípio do método

Espectrofotometria de emissão de chama.

Reagente

- Padrão de rubídio com concentração definida.
- Hidróxido de potássio.

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Parâmetros de operação do espectrofotômetro

- Comprimento de onda: 780 nm.
- Abertura da fenda: 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 100 mg L⁻¹ de rubídio, preparar os padrões de 1,0 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹ e 6,0 mg L⁻¹, adicionando 10% de uma solução de hidróxido de potássio a 10 g L⁻¹ e completando o volume com água deionizada.

Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

Modo operatório

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no espectrofotômetro de absorção atômica, traçar a curva, colocando os valores obtidos da absorbância na ordenada e a concentração de rubídio na abscissa, conforme a Figura 10.

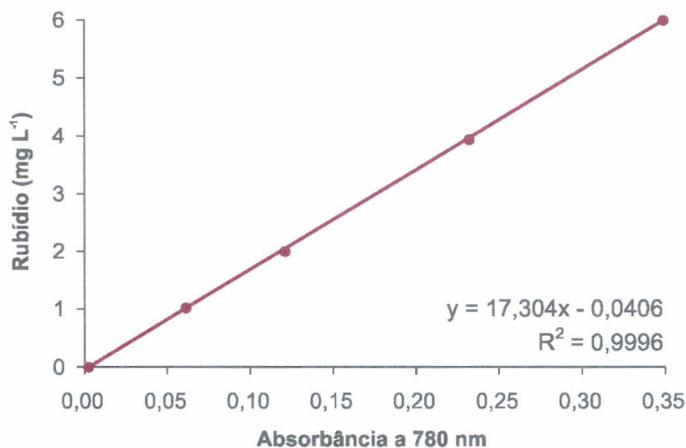


Figura 10. Curva de calibração para determinação do rubídio.

Cálculo da concentração

O resultado é expresso em mg L⁻¹, conforme a leitura na curva. Os teores de rubídio normalmente encontrados nos mostos e nos sucos de uva variam entre traços e 8 mg L⁻¹.