

# Espectrofotometria de absorção atômica e emissão de chama

Luiz Antenor Rizzon | Magda Beatris Gatto Salvador

A espectrofotometria de absorção atômica e a emissão de chama são dois princípios analíticos utilizados para a determinação dos elementos minerais do vinho. Em princípio, os metais alcalinos – potássio, sódio, lítio e rubídio – são determinados por emissão de chama, enquanto os demais – cálcio, magnésio, manganês, ferro, cobre e zinco – são determinados por absorção atômica.

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 deriva o termo fotometria.

O átomo é formado por um núcleo cercado de elétrons. Cada elemento químico possui um número específico de elétrons que estão relacionados com o núcleo atômico e que, juntamente com ele, conferem 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 e o 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 vinho.

A nuvem de átomos necessária para as medições em absorção atômica é obtida submetendo a amostra de vinho a uma determinada energia térmica para dissociar os compostos químicos em átomos livres. A aspiração da amostra de vinho 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 vinhos.

## Potássio

### Definição

O potássio é o cátion mais importante do vinho. A sua concentração é fundamental para determinar a estabilidade em relação ao bitartarato de potássio. O teor nos mostos 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).

## Equipamento

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<sup>-1</sup>, preparar os padrões de 30 mg L<sup>-1</sup>, 60 mg L<sup>-1</sup>, 90 mg L<sup>-1</sup>, 120 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup>, completando o volume com água deionizada.

## Procedimento

O vinho deve ser diluído na proporção de 10% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

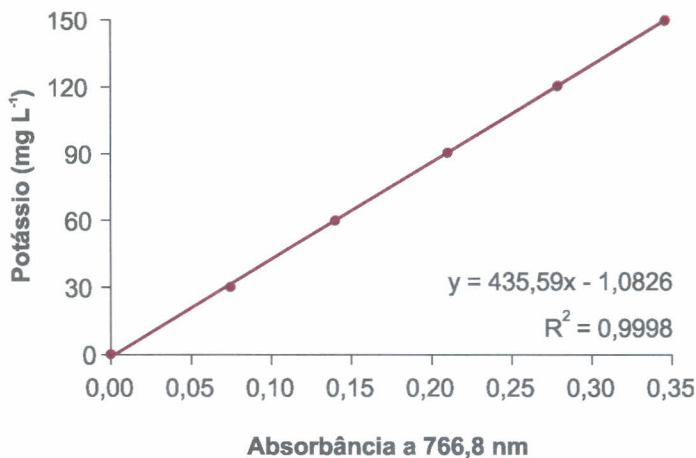
## Modo operatório

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.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em mg L<sup>-1</sup>, multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de potássio normalmente encontrado no vinho varia entre 400 mg L<sup>-1</sup> e 1.500 mg L<sup>-1</sup>.





**Figura 1.** Curva de calibração para determinação do potássio.

## Sódio

### Definição

O sódio é um elemento mineral encontrado nos vinhos. O seu teor está sempre relacionado com o local de procedência da uva. Assim, vinhedos localizados em regiões próximas ao mar apresentam vinhos com teor de sódio mais elevado em relação àqueles de regiões mais afastadas. Vinhos de regiões mais secas também apresentam teores de sódio mais elevados do que os de outras regiões mais úmidas. Outros fatores que concorrem para aumentar o teor de sódio nos vinhos são os produtos enológicos utilizados, principalmente as bentonites.

### Princípio do método

Espectrofotometria de emissão de chama.

### Reagente

Padrão de sódio com concentração definida (NaCl).

## Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica.

## Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 589,0 nm.
- Abertura da fenda (*slit*): 0,2 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

## Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de sódio de 10 mg L<sup>-1</sup> preparar os padrões de 0,4 mg L<sup>-1</sup>, 0,8 mg L<sup>-1</sup>, 1,2 mg L<sup>-1</sup>, 1,6 mg L<sup>-1</sup> e 2,0 mg L<sup>-1</sup>, completando o volume com água deionizada.

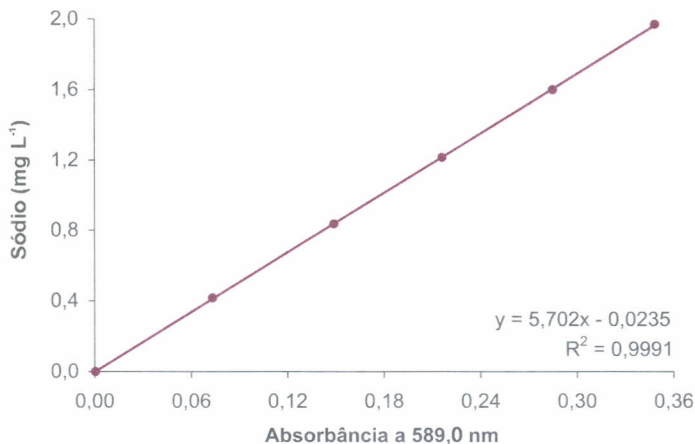
## Procedimento

O vinho deve ser diluído na proporção de 10% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

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.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em mg L<sup>-1</sup>, multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de sódio normalmente encontrado no vinho varia entre 5 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 2.** Curva de calibração para determinação do sódio.

## Cálcio

### Definição

O cálcio está sempre presente nos vinhos. Seu teor é consequência das condições do solo, do tratamento dos mostos com carbonato de cálcio, da utilização de certos agentes filtrantes. A conservação em recipientes de concreto armado e a utilização de certas bentonites são fatores que favorecem o aumento do teor de cálcio nos vinhos.

### Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

### Reagente

Padrão de cálcio com concentração definida ( $\text{CaCl}_2$ ) e óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) para absorção atômica – solução a 2,5% contendo 8% de ácido clorídrico. Completar com água deionizada.

## Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica.

## Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 422,7 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<sup>-1</sup> de cálcio, preparar padrões de 1 mg L<sup>-1</sup>, 2 mg L<sup>-1</sup>, 3 mg L<sup>-1</sup>, 4 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 6 mg L<sup>-1</sup>, adicionando 10% da solução de óxido de lantano a 2,5% e completando o volume com água deionizada.

## Procedimento

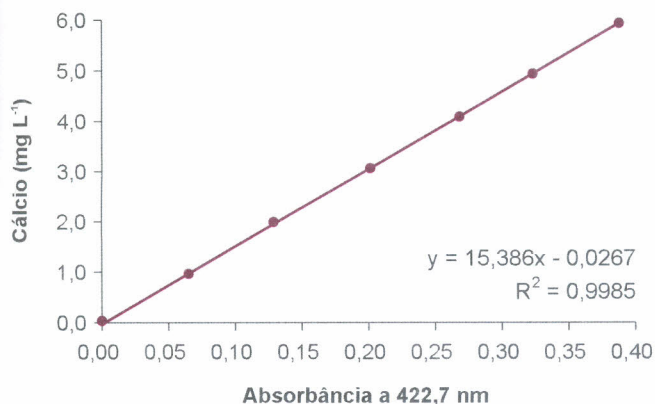
O vinho deve ser diluído na proporção de 4% em balão volumétrico contendo 20% da solução de óxido de lantano. Completar o volume com água deionizada.

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 Figura 3.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em mg L<sup>-1</sup>, multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de cálcio normalmente encontrado no vinho varia entre 60 mg L<sup>-1</sup> e 110 mg L<sup>-1</sup>.





**Figura 3.** Curva de calibração para determinação do cálcio.

## Magnésio

### Definição

A concentração de magnésio nos vinhos está relacionada com o solo, com agentes filtrantes, com a conservação em recipientes de concreto armado, com o tratamento com resinas pela concentração de álcool no vinho e com outros constituintes, como, no caso, tartaratos e sulfatos. O pH, o tempo e a temperatura de conservação também exercem uma influência no teor de magnésio dos vinhos.

### Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

### Reagente

Padrão de magnésio em concentração definida ( $\text{MgCl}_2$  em 6% HCl).

## Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica.

## Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda: 285,2 nm (ultravioleta).
- Abertura da fenda: 0,7 nm.
- Chama: ar e acetileno (oxidante).

## Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de 20 mg L<sup>-1</sup> de magnésio, preparar os padrões de 0,2 mg L<sup>-1</sup>, 0,4 mg L<sup>-1</sup>, 0,6 mg L<sup>-1</sup>, 0,8 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 mg L<sup>-1</sup>, completando o volume com água deionizada.

## Preparo da amostra

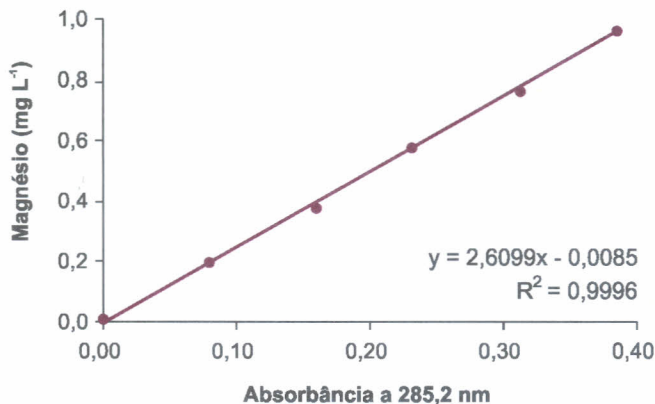
O vinho deve ser diluído na proporção de 1% com água deionizada, fazendo com que a concentração fique nos limites da curva.

## Procedimento

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.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em mg L<sup>-1</sup>, multiplicando o valor encontrado na curva padrão pelo fator de diluição da amostra. O teor de magnésio normalmente encontrado no vinho varia entre 50 mg L<sup>-1</sup> e 90 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.** Curva de calibração para determinação do magnésio.

## Manganês

### Definição

O manganês está presente em todos os vinhos, em pequenas quantidades. Normalmente, os vinhos tintos apresentam teores mais altos desse cátion, uma vez que é encontrado em percentagem mais elevada na semente. Alguns produtos fitossanitários utilizados para controlar as doenças das videiras podem aumentar a sua concentração nos vinhos.

### Princípios do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

### Reagente

Padrão de manganês com concentração definida ( $\text{MnCl}_2$ ).

### Equipamento

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

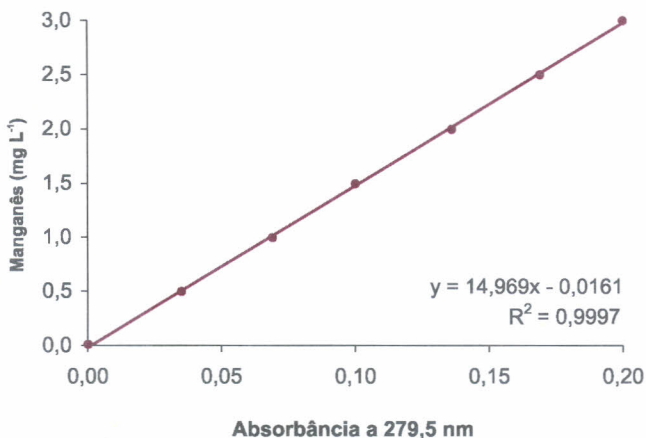
A partir de uma solução de 100 mg L<sup>-1</sup> de manganês, preparar os padrões de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 1,5 mg L<sup>-1</sup>, 2,0 mg L<sup>-1</sup>, 2,5 mg L<sup>-1</sup> e 3,0 mg L<sup>-1</sup>, completando o volume com água deionizada.

### Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

### Procedimento

A partir dos padrões estabelecidos e da sua leitura no aparelho, traçar a curva, colocando os valores obtidos na absorvância 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  $\text{mg L}^{-1}$ , conforme leitura na curva padrão. O teor de manganês normalmente encontrado no vinho 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 vinhos e participa dos processos de turvação e oxidação quando em concentrações elevadas.

### Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

### Reagente

Padrão de ferro com concentração definida ( $\text{FeCl}_2$ ).

### Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica.

### Parâmetros de operação do aparelho

- Comprimento de onda:  $248,3 \text{ nm}$  (ultravioleta).
- Abertura de fenda:  $0,2 \text{ nm}$ .
- Chama: ar e acetileno (oxidante).



## Preparo da curva padrão

A partir de uma solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro, preparar os padrões de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , completando o volume com água deionizada.

## Procedimento

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.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em  $\text{mg L}^{-1}$ , conforme a leitura na curva padrão. O teor de ferro normalmente encontrado no vinho varia entre traços e  $15 \text{ mg L}^{-1}$ .

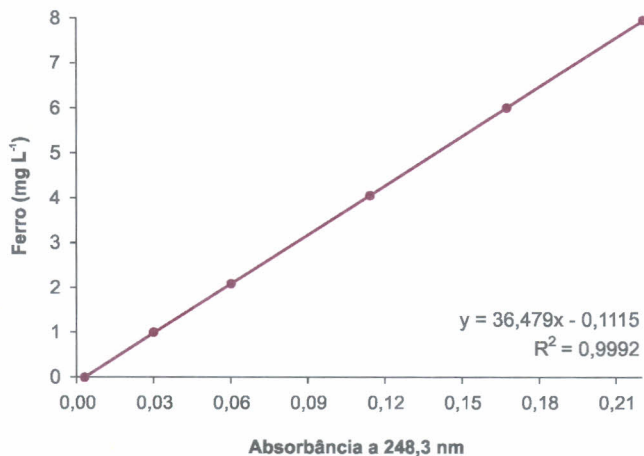


Figura 6. Curva de calibração para determinação do ferro.

## Cobre

### Definição

O teor de cobre participa dos processos de turvação e oxidação dos vinhos. A concentração depende dos tratamentos fitossanitários utilizados na videira ou do contato do vinho com materiais e recipientes que contêm cobre. Durante a fermentação alcoólica, as leveduras fixam e precipitam a maior parte do cobre existente no mosto.

### Princípio do método

Espectrofotometria de absorção atômica.

### Reagente

Padrão de cobre com concentração definida ( $\text{CuCl}_2$ ).

### Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica.

### Parâmetros de operação do aparelho

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

### Preparo da curva padrão

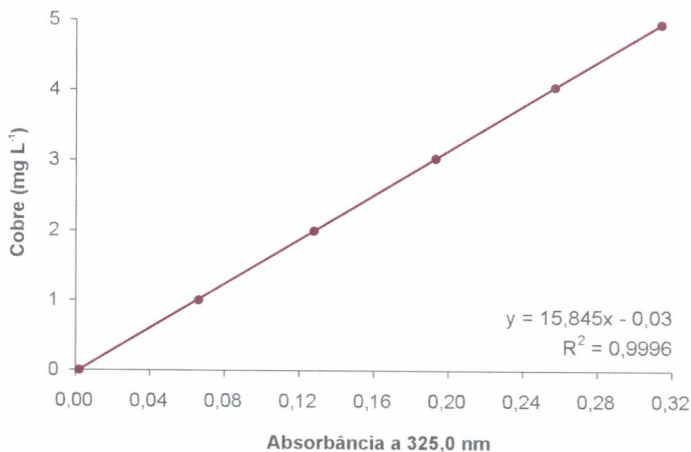
A partir de uma solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cobre, preparar os padrões de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , completando o volume com água deionizada.

## Preparo da amostra

A amostra é lida diretamente.

## Procedimento

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.



**Figura 7.** Curva de calibração para determinação do cobre.

## Cálculo do resultado

O resultado é expresso em mg L<sup>-1</sup>, conforme a leitura na curva padrão. O teor de cobre normalmente encontrado no vinho varia entre traços e 5 mg L<sup>-1</sup>.

## Zinco

### Definição

O zinco é encontrado nos vinhos em níveis muito baixos e um aumento eventual pode ser consequência do contato com certos mate-

riais galvanizados ou de certas ligas com esse metal. Alguns produtos fitossanitários utilizados na videira podem contribuir para aumentar o teor de zinco nos vinhos.

### **Princípio do método**

Espectrofotometria de absorção atômica.

### **Reagente**

Padrão de zinco com concentração definida ( $\text{ZnCl}_2$ ).

### **Equipamento**

Espectrofotômetro de absorção atômica.

### **Parâmetros de operação do aparelho**

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

### **Preparo da curva padrão**

A partir de uma solução de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de zinco, preparar padrões de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , completando o volume com água deionizada.

### **Preparo da amostra**

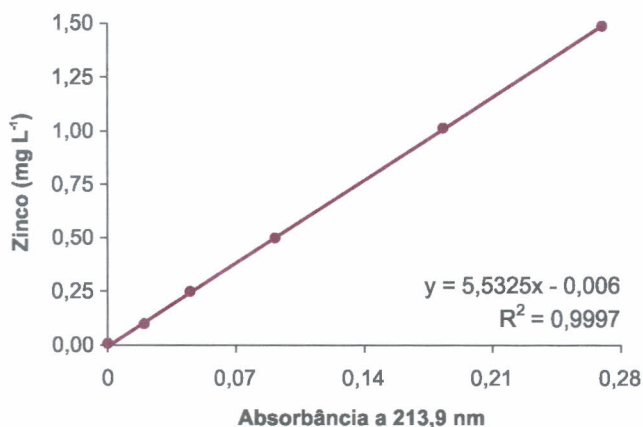
A leitura é feita diretamente na amostra.

## Procedimento

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.

## Cálculo do resultado

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



**Figura 8.** Curva de calibração para determinação do zinco.

## Lítio

### Definição

Lítio é um cátion que está sempre presente nos vinhos 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 desse solo. Esse elemento apresenta um certo valor discriminante para a diferenciação dos vinhos das várias regiões vitícolas. Para outros



autores, a sua presença, em maior quantidade em alguns vinhos, seria considerada como uma poluição, adicionada por meio da sacarose no momento da correção do mosto.

### **Princípio do método**

Espectrofotometria de emissão de chama.

### **Reagente**

- Padrão de lítio com concentração definida (LiCl).
- Hidróxido de potássio.

### **Equipamento**

Espectrofotômetro de absorção atômica.

### **Parâmetros de operação do aparelho**

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

### **Preparo da curva padrão**

A partir de uma solução de 1 mg L<sup>-1</sup> de lítio, preparar os padrões de 5 µg L<sup>-1</sup>, 10 µg L<sup>-1</sup>, 15 µg L<sup>-1</sup>, 20 µg L<sup>-1</sup> e 25 µg L<sup>-1</sup>, adicionando-se 20% do volume de uma solução de hidróxido de potássio a 10 g L<sup>-1</sup> e completando o volume com água deionizada.

### **Preparo da amostra**

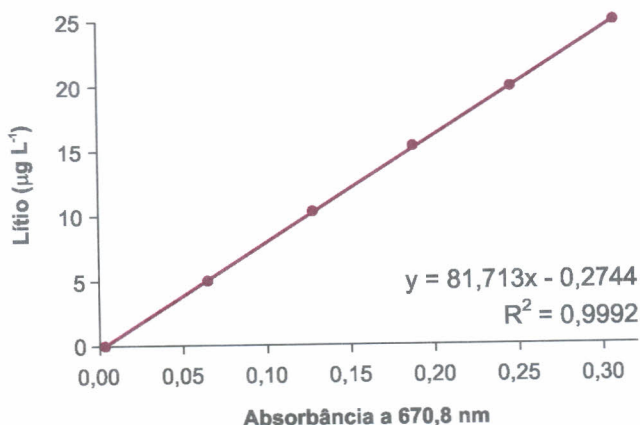
A amostra é lida diretamente.

## Procedimento

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.

## Cálculo do resultado

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



**Figura 9.** Curva de calibração para determinação do lítio.

## Rubídio

### Definição

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

## **Princípio do método**

Espectrofotometria de emissão de chama.

## **Reagentes**

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

## **Equipamento**

Espectrofotômetro de absorção atômica.

## **Parâmetros de operação do aparelho**

- 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<sup>-1</sup>, preparar os padrões de 1 mg L<sup>-1</sup>, 2 mg L<sup>-1</sup>, 4 mg L<sup>-1</sup> e 6 mg L<sup>-1</sup>, adicionando 10% de uma solução de hidróxido de potássio a 10 g L<sup>-1</sup> e completando o volume com água deionizada.

## **Preparo da amostra**

A amostra é lida diretamente.

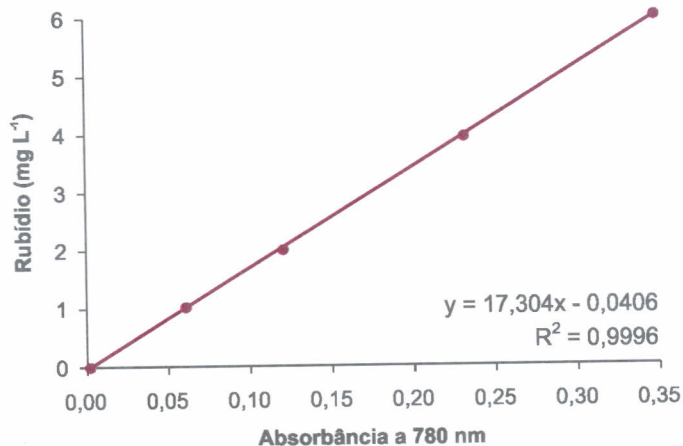
## **Procedimento**

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.

### Cálculo do resultado

O resultado é expresso em  $\text{mg L}^{-1}$ , conforme a leitura na curva. Os teores de rubídio normalmente encontrado nos vinhos variam entre traços e  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 10.** Curva de calibração para determinação do rubídio.