

CONTRÔLE QUANTITATIVO DE COBRE EM AGUARDENTES

FRANCISCO PEDUTI

Químico do Instituto Adolfo Lutz

O contrôlo quantitativo dos teores de cobre em aguardentes, produto de grande consumo em nosso país, tornou-se ultimamente uma determinação analítica obrigatória e indispensável.

Até há pouco tempo a constatação dêste metal nas aguardentes não era verificada especificamente. Pesquisava-se a presença do cobre, juntamente com outros metais tóxicos, como o zinco, o chumbo, o níquel, etc., porventura existentes no produto. Mais tarde, exigiram os nossos regulamentos que fôsem sendo eliminadas pouco a pouco, as aguardentes cortadas ou manipuladas e obtidas pelo desdobramento de álcool etílico. Foram surgindo então obrigatoriamente, aguardentes mais puras e mais genuínas, providas de distilação direta, como deveriam ser, e que apresentavam consequentemente, componentes secundários e teores de acidez mais ou menos sensíveis e naturais do produto. Entretanto, foi sendo notada a presença mais ou menos acentuada do cobre em quase tôdas as aguardentes, principalmente naquelas em que os caracteres organoléuticos indicavam prèviamente, a boa origem do produto. (A presença dêste metal nas aguardentes, é geralmente atribuída aos aparelhos de distilação, feitos quase sempre de cobre, os quais, com o uso constante, são atacados internamente, e requerem de vez em quando, nova e protetora estanhagem).

A pesquisa e dosagem dêste metal considerado tóxico, principalmente na forma assimilável em que se apresentava, passou pois a ser feita sistemáticamente em tôdas as amostras de aguardentes enviadas para análise, considerando-se como impróprios para o consumo todos os produtos cujas reações positivassem a presença do cobre.

Como, porém, o número de condenações avultasse dia a dia e as reclamações dos interessados fôsem numerosas e constantes, foi resolvido que se determinassem, de acôrdo com outras Legislações e após apurada observação, teores quantitativos máximos deste metal tóxico, nas aguardentes, uma vez que os nossos regulamentos sanitários, então em vigor, silenciavam completamente a êsse respeito.

Assim, ficou estabelecido no Regulamento Sanitário sôbre Gêneros Alimentícios um teor máximo de tolerância correspondente a 0,010 (dez miligramas) de cobre para cada litro de aguardente, levando-se em conta o fato de serem geralmente de cobre as serpentinas dos alambiques distilatórios, serpentinas estas que, por mais bem estanhadas e por mais rigorosamente asseadas que fôsem, ainda assim poderiam ser atacadas pela natural e mais ou menos acentuada acidez das aguardentes, durante o seu curso de resfriamento.

Ao recebermos a incumbência de analisar neste Instituto, bebidas fortemente alcoólicas, principalmente aguardentes, não encontramos uma técnica analítica, determinada ou oficializada para a determinação do cobre. Procurámos obter, então, um método que além de simples fôsse exato e perfeito. Para êste fim procedemos a uma grande série de determinações quantitativas dêsse elemento, seguindo em traços gerais, a seguinte técnica:

“Colocávamos o resíduo da distilação de 250 cm³ de aguardente numa cápsula de porcelana e a deixávamos em banho-maria, até que o conteúdo se evaporasse. Em seguida procedíamos à calcinação do resíduo no forno mufla e nas cinzas obtidas adicionávamos 3 cm³ de solução de ácido nítrico a 1:10. Após nova evaporação em banho-maria, juntávamos ao resíduo 2 cm³ de solução de ácido sulfúrico a 1:10, e finalmente, após terceira evaporação adicionávamos às cinzas, água amoniacal, até que o líquido tomasse uma coloração azul. Uma vez filtrado o líquido e elevado o volume a 20 cm³, procedíamos à comparação no colorímetro de Hellige, paralelamente com uma solução padrão”.

Os resultados analíticos obtidos com êste método, eram mais ou menos satisfatórios, dentro dos limites da diluição com que operávamos. Mas em diluições maiores, verificámos que o método até então empregado não fornecia os resultados desejados, pois que os colorímetros de que dispúnhamos não nos ofereciam então, possibilidades de concordância.

Além disto, devemos lembrar também que, nas determinações colorimétricas, para obter resultados ideais, o operador deve primeiramente acomodar-se a uma perfeita obscuridade, para depois proceder a uma série de 10 ou 12 determinações consecutivas do mesmo produto, afim de tirar destas determinações a média para os seus cálculos. E para que uma determinação colorimétrica seja rigorosamente exata, é necessário que se estabeleça um limite máximo e correlato entre a concentração das soluções a serem determinadas e a da solução padrão, não devendo essas concentrações, para serem perfeitas, ultrapassarem uma intensidade maior do que de 1 para 2. Além destes, outro fator de deficiência do método exposto, é a intensidade visual própria de cada pesquisador.

Procurámos pois, melhorar os resultados obtidos, operando com diluições mínimas. Mas, mesmo assim, trabalhando com todo o rigor da técnica, obtínhamos para um mesmo produto, variações finais de cerca de 0,0006 a 0,0008 décimos de miligrama para cada 1.000 cm³ de produto.

Com o fim de verificar qual a anormalidade do método citado, recebemos do nosso prezado Chefe da Sub-divisão, Dr. Bruno Rangel Pestana, uma série de 6 amostras de aguardentes cuja procedência ignorávamos. Nas primeiras determinações analíticas, percebemos que as amostras haviam sofrido prévia manipulação, mas, pondo de lado esta suposição, procedemos à análise completa de toda a série. Obtivemos resultados mais ou menos análogos, que variavam apenas em certas determinações dentro dos limites normais de variação, logicamente obtidos em determinações repetidas num mesmo produto. No caso do cobre, que é a questão que nos interessa no momento, procedemos à verificação, submetendo, por medida de precaução, o material padrão, a todas as manipulações e tratamentos dados às aguardentes até à comparação final. Os resultados obtidos variavam de 0,006 a 0,009 miligramas por litro de aguardente. Duas determinações deram 0,007, duas outras deram 0,009, outra acusou 0,008 e finalmente a última 0,006. Portanto nenhum dos dados obtidos, apesar de diversos, ultrapassava ou mesmo atingia o limite máximo legal de 0,010 que decretaria a condensação do produto. A variação em média, destas determinações, levando-se em conta as diluições procedidas, segue-se a um limite de 0,0003 miligramas por cento de aguardente.

Apesar desta variação mínima, reconhecemos a necessidade de serem obtidos dados ainda mais seguros, afim de evitar possíveis

chicanas e desculpas de comerciantes interessados nos produtos. Procurámos pois obter novos métodos que não apresentassem falhas e não suscitassem dúvidas. E assim surgiu uma série múltipla de processos gravimétricos, titrimétricos, colorimétricos e mesmo gasmétricos, uns melhores, outros piores, apresentando falhas e defeitos mais ou menos acentuados, outros mais trabalhosos e demorados, e como tais, desaconselháveis ao nosso caso.

Diante desta multiplicidade de métodos, preocupava-nos a escolha de um processo que aliasse uma perfeita exatidão a uma simples, rápida e prática execução, em vista do grande número de amostras a examinar. Nos processos titrimétricos, geralmente mais simples e mais rápidos não encontramos, infelizmente, para a dosagem dos sais de cobre, resultados satisfatórios. Os processos gravimétricos são geralmente bons, mas apresentam uma série de requisitos demorados: requerem taras de cápsulas, eliminação prévia e rigorosa de outros elementos, lavagens de precipitados, temperatura certa para aquecimento, oxidações, reduções, enfim, inúmeros requisitos trabalhosos, demorados e com margem para diferenças sensíveis quando se trabalha com quantidades mínimas.

Ao analisarmos de relance estes métodos, surge-nos à experimentação, uma série de micro-reações para pesquisa de quantidades mínimas de cobre. Dentre estas micro-reações pareceu-nos muito prática e sensível a que indicava como reagente indicador, o ácido oleico. Esta micro-reação foi por nós experimentada e seus resultados práticos, atentamente observados. A técnica operatória consiste em juntar-se uma ou duas gotas de ácido oleico à aguardente a ser examinada. Havendo presença de cobre, produzir-se-á uma coloração típica azul esverdeada, que se desenvolverá lentamente (um ou dois dias), mas cuja formação poderá ser ativada por ebulição ou mesmo, agitação. Este método, porém, exige dois cuidados.

- 1.º) evitar-se a formação de uma emulsão permanente;
- 2.º) manter-se o pH da solução entre 5 e 8.

Diante da perfeição desta reação em tôdas as nossas dosagens qualitativas, procurámos verificar se ela poderia ser empregada para dosagens quantitativas. Colocámos 100 cm³ de aguardente e adicionámos-lhe 2 cm³ de ácido oleico. Agitámos o conteúdo, e depois elevámos o volume a 200 cm³, com água destilada. Do ácido oleico que sobrenada no líquido, foi pipetado 1 cm³, o qual foi elevado a 10 cm³, com álcool absoluto. Entretanto, procedendo do

mesmo modo com soluções padrões, verificámos que o ácido oleico não apresentava intensidade proporcional de coloração. Portanto, tal processo de dosagem foi posto de lado. Todavia, este método, pela sua grande e segura sensibilidade de reação como índice prévio, foi adotado nos casos em que devemos dosar o cobre e selecionar as aguardentes isentas deste tóxico.

Para esta prova preliminar, adotamos a seguinte marcha analítica: colocamos 10 cm⁵ de aguardente num tubo de ensaio e adicionamos-lhe 0,5 cm³ de ácido oleico. Agitamos bem o conteúdo e juntamos-lhe 10 cm³ de água destilada. Em seguida levamos o tubo ao banho-maria e observamos a coloração da camada de ácido oleico que sobrenada no líquido. Colorações levemente amareladas indicam ausência de cobre; colorações levemente azul-esverdeadas indicam traços deste metal; colorações azul-esverdeadas mais acentuadas e mais típicas indicam a presença de maior quantidade desse elemento. Quando são obtidas colorações perceptíveis, há necessidade de ser dosado, quantitativamente, o cobre existente.

Continuando nossas pesquisas à procura de um método prático e seguro, procedemos a uma série de experiências numa célula foto elétrica, de fabricação da General Electric, e os resultados foram os mais satisfatórios possíveis. Procurámos primeiramente obter uma solução padrão, dissolvendo em 1.000 cm³ de água destilada, 3 grs. 928 de sulfato de cobre (SO₄Cu 5H₂O), diversas vezes cristalizado. Obtida esta solução padrão inicial, em que cada cm³ corresponde a 0,001 gr. de cobre metálico, procedemos ao preparo de uma série de diluições testemunhas, de 0,001 gr. a 0,020 gr. por cento de cobre, para a devida leitura na célula foto elétrica.

Para obtê-las, dissolvemos um número X de cm³ em água, e adicionámos-lhe em seguida 2 cm⁵ de amônia a 25%, completando com água destilada o volume de 100 cm³, em balão aferido.

Finalmente, procedemos às leituras no comparador e verificámos que as mesmas não eram proporcionais nas diluições de 0,001 a 0,007, isto é, apresentavam um pequeno desvio não proporcional. Entretanto, constatámos que as leituras entre 0,007 a 0,020 eram perfeitamente proporcionais e abrangiam justamente os limites extremos e ideais do nosso caso.

Organizámos então uma tabela compreendendo as diluições de 0,007 a 0,020 gr.% de cobre.

CONTROLE QUANTITATIVO DE COBRE EM AGUARDENTES 221

TABELA DE LEITURA PARA DOSAGEM DO COBRE EM AGUARDENTES,
EMPREGANDO-SE A CÉLULA FOTO ELETRICA GENERAL ELECTRIC

Indicação da célula	Quantidade de cobre em mgrs. por 100 cm.
77,0	0,020
78,0	0,019
79,0	0,018
80,0	0,017
81,0	0,016
82,0	0,015
83,0	0,014
84,0	0,013
85,0	0,012
86,0	0,011
87,0	0,010
88,0	0,009
89,0	0,008
90,0	0,007

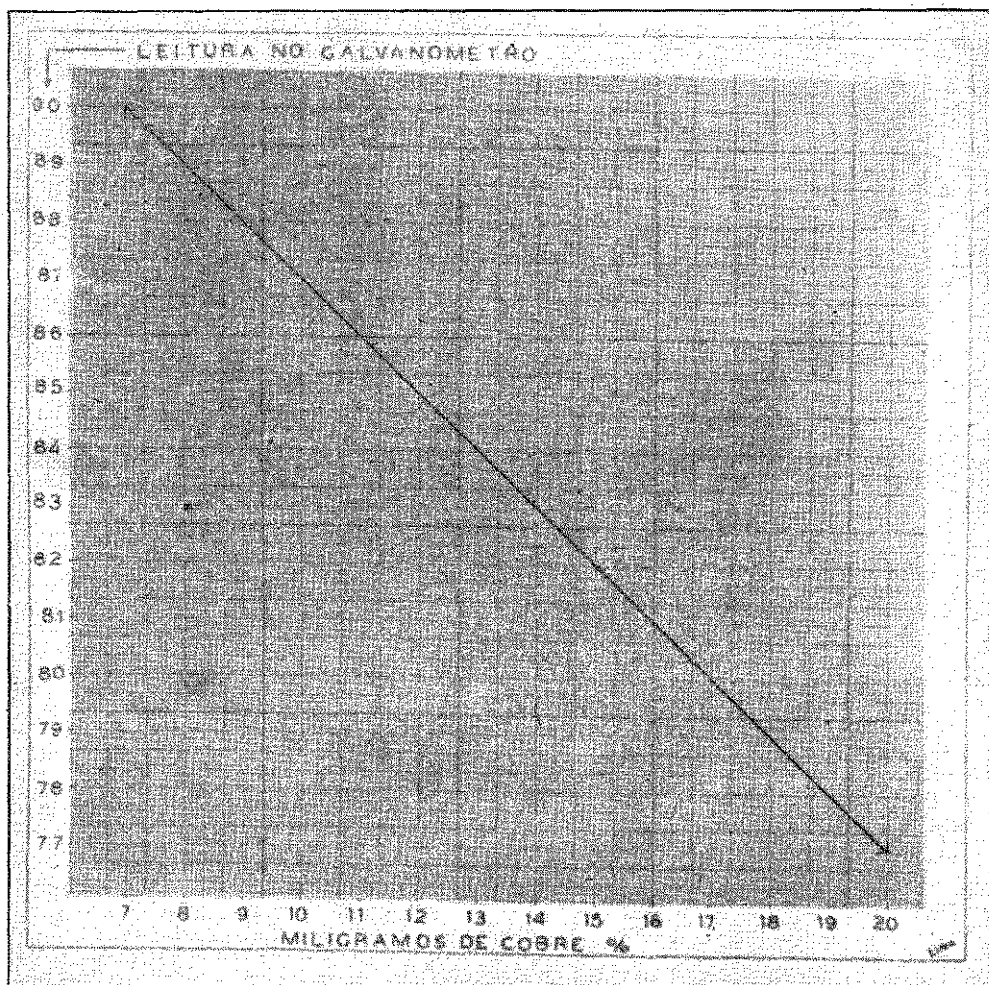
Obtida esta tabela, iniciámos a experimentação de seus resultados em aguardentes, empregando a seguinte técnica analítica:

Colocámos 500 cm³ de aguardente numa cápsula de porcelana e deixamos em banho-maria, até que o conteúdo se evaporasse. Em seguida procedemos à calcinação do resíduo, primeiramente com chama fraca, depois em forno mufla, a uma temperatura de 500° C., mais ou menos.

Após prévio resfriamento, umedecemos as cinzas com 2 cm³ de solução de H₂SO₄ a 10%, e colocamos a cápsula no banho-maria, onde permaneceu durante 30 minutos. Depois aquecemos o resíduo com chama fraca, até não haver mais despreendimento de fumaças brancas, e em seguida tratámo-lo com 2 cm³ de solução de H₂SO₄ a 10%. Aquecemos então o líquido lentamente, e depois o filtramos em papel de filtro tendo o cuidado de lavar o resíduo e o filtro com pequenas porções de água destilada, num total de 15 cm³ mais ou menos. Ao líquido adicionámos 2 cm³ de solução de amônia e o filtramos novamente, lavando depois o filtro com pequenas porções de água destilada, até completar o volume de 25 cm³, em balão aferido. Procedemos em seguida à comparação na célula foto elétrica, e dividimos o resultado correspondente da tabela, por 2, para obtermos a quantidade exata do cobre em 1.000 cm³ de aguardente.

O fenômeno então observado na célula merece ser lembrado. E' o fenômeno da absorção da luz pelos meios fluidos que consiste

essencialmente na diminuição da intensidade do feixe luminoso transmitido, sem variação de direção. Quando um feixe de luz monocromático coincide sobre a superfície de um sistema absorvente, a intensidade da luz que penetra no sistema, diminui à medida que penetra no meio, formando uma curva, como a seguinte configuração.



Tôdas as medidas obtidas por êste processo, estão de acôrdo com a lei de Lambert, que especifica efetuar-se esta lei segundo uma outra lei exponencial. Assim teremos em função da absorção de X:

$$10 = a X \text{ sendo } a \text{ o coeficiente de absorção.}$$

Obtidos resultados tão satisfatórios com êste método, quisemos verificar os teores de cobre contido nas mesmas amostras padrões a que já nos referimos e com as quais havíamos obtido resultados um tanto discordantes. Tomámos três destas amostras, com as quais havíamos obtido no colorímetro de Hellige, 0,006, 0,007 e 0,008 gr. de cobre por 1.000 e procedemos rigorosamente de acôrdo com a técnica indicada. Verificámos então, com satisfação, que a célula acusava 0,007 gr. para tôdas as amostras, provando que as mesmas eram iguais, e ao mesmo tempo confirmando a rigorosa exatidão do método empregado.

Para finalizar esta exposição, queremos relatar a percentagem limitada de condenações de aguardentes contendo cobre, nestes dois últimos anos de quotidianos e ininterruptos trabalhos analíticos.

Num total de mais de 600 amostras de aguardentes analisadas, condenámos 26 por conterem teores de cobre acima de teor máximo fixado pelo Regulamento Sanitário, em vigor; 179 amostras apresentavam teores abaixo de 0,010 e acima de 0,003, e 244 apresentavam-se isentas dêste metal.

Ao apresentarmos êste modesto e despretencioso trabalho, temos apenas em mira concorrer com pequena parcela para a melhora de nossa técnica analítica, pois, estudando métodos mais práticos e mais exatos, é que poderemos aperfeiçoar os nossos trabalhos e dotá-los de mais eficiência e rendimentos. E' êste o nosso dever: zelar pela saúde pública e engrandecer o nome e a tradição do nosso Instituto.