

O COBRE EM AGUARDENTES BRASILEIRAS: SUA QUANTIFICAÇÃO E CONTROLE

Benedito S. Lima Neto, Cícero Wellington B. Bezerra, Lisianias R. Polastro, Patricia Campos, Ronaldo F. Nascimento, Sandra M.B. Furuya, Douglas Wagner Franco

Laboratório para o Desenvolvimento da Química de Aguardente (L. D. Q. A.) - Departamento de Química e Física Molecular - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - Cx. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 22/10/93; cópia revisada em 2/2/94

Copper concentration in seventy-three representative samples of the brazilian sugar-cane spirit: "aguardente" has been determined through atomic absorption technique. The average Cu(II) concentration found is 4.19 mg/L. Based on the Cu(II) - N₃ - py or Cu(I) - N₃ reactions two simple fast and reliable methods to estimate the copper concentration in freshly distilled "aguardente" are proposed.

Keywords: brazilian sugar-cane spirit; copper concentration; atomic absorption technique.

INTRODUÇÃO

O emprego de alambiques de cobre é ainda muito difundido na produção de destilados¹⁻⁶. As razões para seu uso são muito controversas, sendo que alguns autores atribuem ao cobre o papel de catalisador durante o processo de destilação da aguardente²⁻⁶.

Quando a aguardente é fermentada e destilada em recipientes que não possuem cobre em sua constituição, por exemplo recipientes de vidro ou inox, o produto final contém compostos sulfurados sendo a bebida resultante de baixa qualidade organoléptica.

Durante o processo de destilação forma-se o "azinhavre", [CuCO₃Cu(OH)₂], nas paredes internas dos alambiques de cobre^{1,2,4}. Este composto é dissolvido pelos vapores alcoólicos ácidos, contaminando o destilado^{1,2,4}.

A presença de cobre em elevadas concentrações na aguardente é altamente indesejável do ponto de vista da saúde^{1-3,7} daí ser de fundamental importância para sua liberação ao consumo, o conhecimento dos teores deste metal.

Este trabalho relata os resultados das análises de cobre em 74 amostras de aguardentes nacionais, das mais diversas procedências. Comparação destes teores são feitos com os resultados obtidos das análises de algumas bebidas importadas. Também são sugeridos procedimentos simples e rápidos para avaliação do teor de cobre em amostras de aguardentes durante o processo de destilação.

PARTE EXPERIMENTAL

Análise Quantitativa de Cobre

As análises foram efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro HITACHI, modelo Z-8100, lâmpada de cátodo-ôco, intensidade 7,5 mA, comprimento de onda (λ) 324,8 nm, fluxo de gás 2,2 L/min e chama de ar-acetileno.

As análises foram realizadas por aspiração direta da amostra, empregando-se o método da adição múltipla de padrões, a volume constante (10,0 mL), com a finalidade de minimizar os efeitos da variação de matriz.

A solução estoque de 1000 mg/L de cobre foi preparada pela dissolução do metal em ácido nítrico diluído e titulada com EDTA¹⁰.

Foram preparadas, por diluição da solução estoque, duas séries de soluções-trabalho de concentrações 20,0; 40,0 e 60,0 mg/L e 50,0; 100,0 e 150,0, respectivamente, e empregadas de acordo com a faixa de concentração de Cu (II) nas amostras. As curvas de calibração foram obtidas pela adição de 1,0 mL das soluções-trabalho a três balões volumétricos de 10,0 mL contendo 9,0 mL da amostra. O mesmo procedimento foi dado ao branco, só que ao invés do padrão, adicionou-se 1,0 mL de água deionizada. A região de linearidade da curva de calibração se estendeu até 20 mg/L de Cu(II). Todas as análises foram feitas em triplicatas, de acordo com a literatura.^{8,9}

Os valores dos coeficientes de correlação das curvas de calibração ($C_{Cu(II)}$ versus A) foram todos bem próximos, quando não iguais, da unidade. A incerteza nas determinações foi inferior a 2% e o limite de detecção igual a 0,001 mg/L.

Amostras Analisadas

As caninhas analisadas representam as principais regiões produtoras e consumidoras do país. Foram selecionadas aguardentes "tradicionalistas", além das marcas sugeridas por diversos apreciadores. Foram elas:

Adabo (SP), Armazem Vieira (SC), Asa Branca (MG), Azuladina (AL), Bagageira (CE), Barci (SP), Benedito G. Guaraci (PR), Boazinha (MG), Bonanza (RS), "Bosco"-UNESP (SP), Box 32 (SC), Cambará (PR), Caninha da Roça (SP), Caninha Km 58 (SP), Chave de ouro (CE), Caranguejo e Caranquejo Export (CE), Catedral (SP), Cavalinho Branco (SP), Caxias B. Gonçalves (RS), 51 (SP), Colinese (MA), Colonial (CE), Coqueiro (RJ), Correinha - Rótulo de Prata (MG), Cristalina (MG), Curvelo (SP), ESALQ (SP), Executivo (SP), Fazenda Izabela (SP), Fazenda P. Alegre (SP), Fim de Século (RJ), Ganyvit (SP), Havana (MG), Herr Blumenau (SC), Jacarezinho (MA), Jamel (SP), Januária (MG), Lua Cheia (MG), Luiz Alves (SC), Malosso I. (SP), Mangueira (PI), Maranhão (MA), Marquesi (SP), Marília (SP), Massayo (AL), Murin Mirim (RN), 91 (MS), Nega Fulô (RJ), Ninom (RS), Oncinha (SP), Palmelina (MG), Pedregulho (SP), Periquita (PI), Piraquara (MG), Pitú (PE), Praianinha (RJ), Rainha (PB), Rohil (SP), Salineira (MG), Sapupara (CE), Santa Terezinha (ES), S. Francisco (RJ), Sertaneja (SP), Sertãozinho (SP), 61 (PR), Trinca-3 (CE), 29 (SP), Vamos Nessa (RJ), Velho Barreiro (SP), Vila Velha (SP), Ypioca ouro e Ypioca Prata (CE), Zuliani (SP).

As bebidas importadas foram as seguintes:

Bagaceira (Portugal), Brandy Gran Duque D'Alba (Espanha), Jim Beam (U.S.A.), Cognac Courvoisier (França), Pisco Control (Chile), Rum Negrita (França), Vodka Smirnoff (USA), Johnnie Walker (Escócia), Tequila Souza (México), Steinhager Schlichte (Alemanha), Grappa di Malvasia (Itália), Vodka Pyccar (Russia).

Teste semi-quantitativo para Cu(II)

A concentração de Cu(II) na amostra pode ser estimada por comparação visual entre a intensidade de coloração da amostra desconhecida e as intensidades de uma série de soluções padrões de íons Cu(II). Estes padrões, são preparados a partir da diluição da solução estoque de cobre(II) e submetidos ao mesmo tratamento que a amostra.

O tratamento envolve a adição de solução de azoteto de sódio ou de soluções de azoteto de sódio e de piridina (py), na aguardente. Tanto o azoteto de sódio (ALDRICH, 99,0%), como a piridina (MERCK, 99,5%), podem ser utilizados sem nenhum tratamento prévio. Caso a piridina apresente uma coloração amarelada, convém destilá-la após refluxo de 2h em KOH, e para o NaN_3 , recomenda-se a recristalização em etanol.

A julgar pelos estudos de equilíbrio descritos na literatura¹¹⁻¹³ para o sistema Cu(II)- N_3^- , no primeiro caso, a coloração laranja avermelhada que se desenvolve, deve-se principalmente à presença da espécie $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ com máximo de absorção à 427 nm e absorvidade molar de $6,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. No segundo caso, que envolve o sistema Cu(II) - N_3^- - py com absorção máxima em 409 nm e absorvidade molar $4,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, a definição da espécie responsável pela coloração amarelo canário é bem mais difícil devido à complexidade do sistema. Os dados de equilíbrio químico disponíveis na literatura¹⁴ referem-se basicamente à espécies mistas de composição $[\text{Cu}(\text{py})_z(\text{N}_3)_x]^+$, sendo $z = 1; 2; 3; 4$. Nas condições experimentais utilizadas ambas as concentrações, de azoteto de sódio e piridina foram de aproximadamente 0.50M. Levando-se em conta que as constantes de formação das espécies $[\text{Cu}(\text{N}_3)_i]^{2-i}$ e $[\text{Cu}(\text{py})_j]^{+2}$ são de mesma ordem de grandeza¹¹⁻¹⁴ é provável que as espécies predominantes nas condições experimentais em que os testes foram realizados, apresentem uma composição do tipo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_x(\text{py})_z]^{2-x}$, onde $x; z \geq 2$.

Para a realização dos testes de comparação, escolher seis tubos de ensaios, os mais semelhantes possíveis. Em cinco destes tubos adicionar água e álcool etílico (isentos de cobre e ferro) e solução aquosa de cobre de modo a se obter as concentrações do metal e graduação alcoólica desejadas em um volume total de 10 mL. Em seguida, adicionar 0,50 mL de piridina pura e 2,50 mL da solução de azoteto de sódio ($\approx 5,0\text{M}$). Recomenda-se as seguintes concentrações de Cu(II) nas soluções padrão: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mg/L. Opcionalmente o teste pode ser efetuado apenas com a solução de azoteto de sódio ao invés de soluções de azoteto de sódio e piridina. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos com soluções padrão de cobre nas concentrações de 0,50; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0 mg/L. Transferir 10,0 mL da aguardente recém destilada para o sexto tubo de ensaio e, em seguida, adicionar pela ordem e com agitação, 0,50 mL de piridina concentrada e 2,5 mL de uma solução aquosa de NaN_3 ($\approx 5,0 \text{ M}$). A solução rapidamente desenvolverá a coloração, a qual será estável por mais de 1 hora. A comparação pode ser efetuada observando-se os tubos de ensaio na vertical (soluções mais diluídas) ou na horizontal.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A legislação brasileira determina que a concentração máxima de cobre permitida¹⁵ seja de 5 mg/L. Dentro do universo de bebidas nacionais, 26% apresentam-se acima deste valor.

Nas amostras analisadas (ver Tabela I) foi encontrada uma concentração de íons Cu(II) de até 14,30 mg/L. Consideran-

Tabela I. Teores de Cu (II) nas aguardentes nacionais.^(a)

Aguardentes	Cu(II) (mg/L)	Aguardentes	Cu(II) (mg/L)
**Amostra 01	3,35	*Amostra 38	0,34
Amostra 02	2,22	*Amostra 39	6,44
Amostra 03	2,41	Amostra 40	2,50
**Amostra 04	1,24	Amostra 41	2,38
*Amostra 05	2,42	Amostra 42	1,59
Amostra 06	6,75	Amostra 43	3,34
Amostra 07	1,37	Amostra 44	2,41
Amostra 08	1,82	Amostra 45	5,47
Amostra 09	2,62	Amostra 46	0,30
Amostra 10	3,18	Amostra 47	2,40
*Amostra 11	4,17	*Amostra 48	2,53
Amostra 12	4,80	Amostra 49	3,22
**Amostra 13	1,69	**Amostra 50	ND
*Amostra 14	9,04	Amostra 51	1,19
Amostra 15	8,17	Amostra 52	1,43
Amostra 16	3,53	Amostra 53	2,42
*Amostra 17	11,3	**Amostra 54	3,76
*Amostra 18	7,89	**Amostra 55	2,02
Amostra 19	3,91	Amostra 56	2,74
*Amostra 20	2,57	Amostra 57	10,98
*Amostra 21	2,59	Amostra 58	0,65
**Amostra 22	5,70	Amostra 59	11,89
Amostra 23	5,79	Amostra 60	13,64
Amostra 24	0,86	Amostra 61	3,73
Amostra 25	2,59	Amostra 62	6,06
Amostra 26	4,54	Amostra 63	7,92
Amostra 27	6,10	Amostra 64	13,98
*Amostra 28	2,06	Amostra 65	3,94
*Amostra 29	1,20	Amostra 66	5,32
Amostra 30	3,94	**Amostra 67	0,27
*Amostra 31	14,3	**Amostra 68	1,32
Amostra 32	2,46	**Amostra 69	1,00
Amostra 33	8,01	**Amostra 70	4,07
Amostra 34	3,95	*Amostra 71	3,05
Amostra 35	3,17	*Amostra 72	3,55
Amostra 36	9,04	*Amostra 73	4,05
Amostra 37	1,93	**Amostra 74	5,77

(a) A ordem numérica não corresponde à ordem alfabética listada no texto.

* Aguardentes artesanais

** Aguardentes para exportação

ND - não detectado ($\leq 0,001 \text{ mg/L}$)

do-se todas as 74 amostras, o conteúdo médio de cobre pode ser estimado como sendo de 4,19 mg/L.

A Tabela II, apresenta o valor médio de cobre em aguardentes de alguns estados brasileiros. Nota-se que dois estados apresentam teores médios superiores ao permitido pela legislação.

As aguardentes com destino também ao mercado exterior foram as que apresentaram menores concentrações de cobre (0,01 - 5,70 mg/L, concentração média 2,13 mg/L). Nas aguardentes para consumo interno, detectou-se $C_{\text{Cu(II)}}$ na faixa $\leq 0,01$ a 14,30

Tabela II. Teores médios de cobre nas aguardentes de alguns estados brasileiros.

Estado	Cu(II), ppm	Estado	Cu(II), ppm
SP	3.6	SC	3.2
CE	3.4	PR	3.2
RJ	6.2	MA	8.1
MG	3.8	RS	4.7

mg/L. Dentre elas, as aguardentes artesanais (produzidas por pequenos produtores e comercializadas sem marca definida) apresentaram a maior concentração média de cobre: 4,96 mg/L.

A origem dos íons Cu(II) na aguardente, assim como os métodos para sua eliminação ou redução a níveis toleráveis, já foram bastante discutidos na literatura¹⁻⁶, e assim os resultados acima são, provavelmente, devidos a inexistência de qualquer controle químico durante todo o processo de produção. As amostras oriundas de produtores que possuem laboratórios químicos em suas indústrias foram as que apresentaram os mais baixos teores.

A Tabela III apresenta, para efeito de comparação, os índices de cobre de algumas bebidas importadas. Nestas, o conteúdo médio de Cu(II) é de 1,10 mg/L. Nota-se que embora os processos de produção destas bebidas envolvam recipientes de cobre^{3,5,6}, o teor deste metal nestas bebidas é bem inferior à da nossa média nacional e mesmo à dos nossos produtos destinados à exportação.

Tabela III. Teores de Cu (II) nas bebidas importadas^(b).

BEBIDAS	Cu(II) (mg/L)	BEBIDAS	Cu(II) (mg/L)
Amostra 1	0.12	Amostra 7	2.57
Amostra 2	0.20	Amostra 8	0.13
Amostra 3	0.08	Amostra 9	2.35
Amostra 4	ND	Amostra 10	1.57
Amostra 5	0.07	Amostra 11	1.18
Amostra 6	4.59	Amostra 12	0.17

^(b) A ordem numérica não corresponde à ordem alfabética listada no texto.

A presença de cobre em pequenas concentrações até 5 mg/L, não deve constituir fator de alarde para os que consomem até 100-120 mL de aguardente diariamente (4 doses). Em verdade o organismo necessita de cobre em pequenas quantidades¹⁶⁻¹⁹. O conteúdo^{17,18} de cobre de um ser humano de setenta quilos é de aproximadamente 80-120 mg, sendo sua presença na proteína ceruloplasmina¹⁶⁻¹⁹, que possui atividade do tipo ferroxidase, fundamental para o transporte de ferro pela enzima transferina. Daí, é comum a presença de sais de cobre em medicamentos polivitamínicos²⁰ com sais minerais, na concentração de até 3 mg/comprimido, com dose diária de 1 comprimido. A ingestão diária de cobre sugerida para manter seu balanço no organismo é de 2mg para adultos¹⁹.

A presença do Cu(II) em altas concentrações na aguardente poderia ser facilmente evitada com a existência de um controle químico na planta de produção, aliás como é previsto pela lei¹⁵. Este controle deve ser constante e não apenas durante o processo de autorização de produção e concessão da "marca". Temos conhecimento de produto comercial cuja única análise química foi efetuada a mais de quatro décadas.

A metodologia de produção da aguardente nos pequenos e médios produtores é de caráter artesanal. Existem hábitos arraigados e metodologias empíricas, que às vezes dão resultados positivos. Entretanto na grande maioria carecem de fundamentos técnicos e envolvem operadores sem qualquer conhecimento da química do processo de produção de aguardente e mesmo de qualquer rudimento de processo fermentativo.

Com relação ao controle de qualidade da aguardente, testes simples de caráter quantitativo e mesmo semi-quantitativo, para componentes indesejáveis na aguardente, devem ser desenvolvidos e colocados à disposição dos produtores. Neste sentido, por exemplo, a presença de íons Cu(II) pode ser facilmente controlada durante a produção por teste que faz uso das reações¹¹⁻¹⁴, Cu(II)-N₃ e Cu(II)-N₃-Py. Estes se encontram descritos na parte experimental deste trabalho e permitem ao técnico de produção estimar o conteúdo de cobre em aguardente, na faixa de 1,0 a 9,0 mg/L com 90% de acerto com incerteza de $\pm 1,0$ mg/L, (ou 100% de acerto com incerteza de $\pm 2,0$ mg/L). A reação Cu(II)-N₃-py proposta¹³ em meio acetônico, para a determinação quantitativa de Cu(II), pode também ser utilizada para o meio alcoólico. Ainda que tais procedimentos não substituam o método oficial, sugerido pelo Ministério da Agricultura¹⁵, são particularmente interessantes por fornecerem vias alternativas simples e de fácil manuseio, acessíveis aos pequenos produtores, que possibilitam não só o controle do metal durante a produção, mas também no produto final. Estão em andamento no nosso laboratório, estudos visando estabelecer testes rápidos, simples e acessíveis para as principais impurezas da aguardente. Os resultados serão relatados em um futuro próximo. Por outro lado, a análise final do teor de cobre deve ser quantitativa, e realizada em laboratórios especializados. A técnica de espectroscopia de absorção atômica é altamente recomendada para este fim. Sendo uma excelente opção ao método oficial de análise¹⁵, o qual consiste na determinação colorimétrica de cobre após a extração das cinzas da bebida com ácido sulfúrico. O método aqui empregado nas determinações quantitativas é caracterizado por ser simples na preparação da amostra, e de baixo limite inferior de detecção em relação ao proposto pelo Ministério da Agricultura¹⁵.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às Indústrias Müller de Bebidas Ltda., CAPES, CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Lucena, V.G.; *Brasil Açucareiro*, (1959), 6, 14.
2. Faria, J.B.; Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, SP (1982).
3. Duncan, P.S.; *Science of Technology of Wishkies*, Longman Scientific & Technical, (1989).
4. Faria, J.B.; Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, SP, (1989).
5. Lafon, R. et al; *Le Cognac*, J.B. Maillier et fils, Paris, (1964).
6. Ventutini, N.; *La mia grappa: tutto quello che bisogna sapere per fare e sceglieri la grappa migliore*, Padova, MEB, (1987).
7. Goyer, R.A.; *Toxics Effects of Metals in: Toxicology the Basic Science of Poison*, Macmillan Publishing Company, New York.
8. Strunk, D.H. e Andreasen, A.A.; *Journal of the A.O.A.C.* (1967), 50, 338.
9. Fernandes, E.A.N., Dissertação de Mestrado, ESALQ, USP, Piracicaba, SP, (1981).
10. Flaschla, H.A., *EDTA Titrations and Introduction to Theory and Praticce*, Compton Printing Ltd, Londres, (1967).
11. Neves, E.F.A.; Oliveira, E. e Sant'Agostinho, L.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), 87, 143 e referências.

12. Neves, E.F.A.; Oliveira, E. e Santos, E.; *Talanta*, (1980), 27, 609 e referências.
13. Andrade, J.F., Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo, (1981).
14. Neves, E.F.A. e Peters, M.P.; *Polyhedron* (1990), 9, 1257.
15. Ministério da Agricultura, Complementação de Padrões de Identidade e Qualidade para Destilados Alcoólicos, Brasília, Portaria no. 371, Doc. de 18/09/74.
16. Fiabane, A.M. e William, D.R.; *The Principles of Bio-Inorganic Chemistry*, Chemical Society Monographs, (1974), 31, 81.
17. Douglas, B.E.; Mc Daniel, H.; De Alexander, J.J., *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1985), 744.
18. Ochiai, Ei Ichiro, *Bioinorganic Chemistry*, Allyn and Becon Inc., Boston, (1977).
19. Shamberger, R.J.; *Beneficial Effects of Tracs Elements in: Toxicity of Heavy Metals in the Environment*, New York, Marcel Dekker, Inc., vol. 2 (1978).
20. Conteúdo de cobre por comprimido: Supradin (CIBA) -1mg; Megavim 75 (Jamilson) - 1 mg; UNICAPT (Upjon) = 1mg; Teragram-M (SQUIBB) - 2mg; Stresstab (Prodome) - 3mg.

Publicação financiada pela FAPESP