

Um método de fluorescência simples, seletivo, sensível e reprodutível para análise de íons cianato em destilados.

Thiago H. K. Ohe* (PG), Alexandre A. da Silva (PQ), Felipe A. T. Serafim (PG), Thaís S. Rocha (IC), Flávio S. de Godoy (IC), Douglas W. Franco (PQ)

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.

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

Palavras Chave: análise de cianato, cachaça, uretana.

Introdução

Devido à sua propriedade carcinogênica, a presença da uretana ou carbamato de etila (CE), em alimentos e bebidas, é mundialmente controlada. Existe em todo o país uma preocupação com a melhoria da qualidade da aguardente de cana (cachaça), cuja exportação foi de cerca de $9,8 \times 10^6$ litros em 2011.¹ Assim é importante compreender a gênese do CE, para prevenir ou reduzir a sua presença nesta bebida. Estudos anteriores^{2,3} sugerem que íons OCN^- e CN^- , assim como os seus correspondentes ácidos, são importantes precursores do CE em cachaças.

Com base na fluorescência do produto da reação entre o ácido antranílico e o íon cianato⁴ (Figura 1) é proposto um método sensível, seletivo e reprodutível para a análise de íons cianato em meio aquo etanólico e na presença de excesso de íons cianeto. Foi estudado a influência do pH, teor alcoólico e possíveis interferentes na análise de íons cianato.

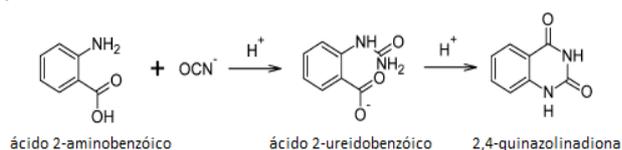


Figura 1 – Reação de derivatização do íon cianato.⁴

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico ou cromatográfico. A água utilizada foi previamente destilada e a seguir deionizada por um sistema Milli-Q da Millipore. As soluções aquo etanólicas foram preparadas utilizando o sistema tampão ácido acético/acetato de sódio. Alíquotas de 3,0 mL das soluções aquo etanólicas contendo KOCN foram misturadas com 3,0 mL de uma solução 0,010 M de ácido 2-aminobenzóico. A solução obtida foi acondicionada em frascos de vidro (envoltos com papel alumínio) e aquecidas a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se a esta solução 6,0 mL de uma solução de ácido clorídrico (4,1 M). Esta última solução foi aquecida a $75 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 10 minutos. A solução final foi resfriada a temperatura ambiente e analisada em um espectrômetro de fluorescência.

Resultados e Discussão

Para as medidas de fluorescência foram utilizados $\lambda_{\text{exc}} = 310$ e $\lambda_{\text{em}} = 410$ nm. O efeito da presença de íons de hidrogênio nas medidas de emissão foi avaliada nas faixas de pH 3,5, 4,5 e 5,5. A influência da concentração de etanol foi estudada em misturas de água e etanol na faixa de 0% a 70% de etanol. Foi investigado o efeito da presença, em concentrações 1000 vezes superiores as do cianato, dos sais: KCN, NaSCN, NaCl, NaNO_3 e Na_2SO_4 . Os limites de detecção e quantificação são respectivamente, $2,2 \times 10^{-7}$ e $6,7 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} , nas melhores condições de análise (pH = 4,5, 40% de etanol). Nesta última condição experimental, $5,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} de íons cianato pode ser determinado em um único experimento com 95% de confiança, com a incerteza de $\pm 0,13 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} . Não interferiram nas determinações (desvio inferior a 3%) os íons de cianeto, tiocianato, cloreto, nitrato e sulfato em concentrações até 1000 superiores as dos íons cianato.

Conclusões

O método proposto é sensível, seletivo e reprodutível para análises de íons cianato em meio aquo etanólico e adequado para concentrações de íons cianato na faixa de $6,7 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} .

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Serafim, F. A. T. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 1506-1514.

² Da Silva, A. A.; Ohe, T. H. K.; Franco, D. W. *Quim. Nova.* **2013**, 8, 1101-1103.

³ Zimmerli, B.; SCHLATTER, J. *Mutat. Reas.* **1991**, 259, 325.

⁴ Guilloton, M.; Karst, F. *Anal. Biochem.* **1984**, 149, 291-295.