



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Santos Minholo, Daniele; Nogueira Araujo, Ana Rita; Neves Almeida, Eduardo Fausto; Cavaleiro
Gomes, Éder Tadeu; Nóbrega Araújo, Joaquim
Análise química inorgânica de leite esimulação do reagente CFA-C
Eclética Química, vol. 27, núm. 1es, 2002, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42927106>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Análise química inorgânica de leite e simulação do reagente CFA-C

Analysis of inorganic constituents in milk and simulation of CFA-C reagent

Daniele Minholo Santos^I; Ana Rita Araujo Nogueira^{II}; Eduardo Fausto Almeida Neves^I; Éder Tadeu Gomes Cavalheiro^I; Joaquim Araújo Nóbrega^I

^IDepartamento de Química - UFSCar - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

^{II}Embrapa Pecuária Sudeste - EMBRAPA - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

RESUMO

Na análise de leite por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES) o produto comercial CFA-C, constituído por aminas terciárias, vêm sendo usado com sucesso como diluente em fase única. Devido ao custo do produto e possibilidades de contaminação durante o armazenamento, decidiu-se desenvolver um outro reagente de propriedades equivalentes ao referido produto. Testes qualitativos mostraram que o produto não contém ácido bórico nem EDTA. Em uma titulação potenciométrica de uma solução aquosa 10% v/v CFA-C com HCl obtiveram-se dois picos potenciométricos e deduziu-se que 90% do ácido foi consumido para neutralização da amina livre e 10% foi gasto para protonar um ânion de ácido fraco usado para formar um tampão de razão molar 10:1, do tipo R_3N/R_3NH^+ . Em uma simulação desse reagente preparou-se uma solução $6,06 \text{ mol L}^{-1}$ de monoetanolamina (MEA) e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ácido cítrico, triprótico, para formar um tampão do mesmo tipo, 10:1, baseado na propriedade do íon citrato em complexar $Ca(II)$. Outro tampão citrato mais diluído ($1,52 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparado usando trishidroximetilaminometano (TRIS), que é uma amina menos solúvel. Essas misturas foram caracterizadas por análise potenciométrica e termoanalítica. O comportamento desses novos tampões amina/citrato foi adequado e comparável ao produto comercial.

Palavras-chave: suspensões; leite; aminas; preparo de amostra; meio alcalino

ABSTRACT

Milk analysis can be successfully performed by dilution of samples with CFA-C, a commercial mixture of water-soluble tertiary amines, and measurements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). However, due to the costs of this reagent and contamination, the work here described investigated an alternative reagent that could be used instead of CFA-C. Qualitative analysis showed that the commercial mixture does not contain boric acid or EDTA. A potentiometric titration of a CFA-C 10% v/v aqueous solution using HCl as titrant showed two peaks and it was inferred that 90% of the acid was consumed for neutralization of free amines and the remaining 10% was consumed for protonation of an anion of a weak acid employed to generate a buffer R_3N/R_3NH^+ with the molar ratio 10:1. For simulating the CFA-C reagent, it was prepared a solution containing 6.06 mol L^{-1} monoethanolamine (MEA) plus 0.20 mol L^{-1} citric acid, triprotic, to form a buffer 10:1. The citrate anion is a good chelating ligand for Ca(II). An other citrate buffer was prepared (1.52 mol L^{-1}) using trishydroxymethylaminomethane (TRIS), which is an amine less soluble in water. These mixtures were characterized by potentiometric and thermal analysis. Both amine/citrate buffers presented a performance comparable to the commercial reagent.

Keywords: Milk; CFA-C; tertiary amines; ICP-OES

Introdução

O preparo de amostras freqüentemente envolve o uso de ácidos concentrados com propriedades oxidantes e/ou complexantes. Esses ácidos aquecidos causam uma digestão eficiente da amostra, porém exigem condições de trabalho que garantam a integridade do analista e a salubridade do ambiente de trabalho.

Procedimentos menos usuais envolvem o preparo de amostra em meio alcalino. Esses procedimentos são empregados para problemas analíticos mais restritos pois o meio alcalino favorece a hidrólise de cátions. Entretanto, em algumas situações esses procedimentos são convenientes pois exigem reduzida manipulação da amostra. Tratamento de amostras de leite em meio alcalino foi proposto por Stürup e Büchert¹⁰ os quais estudaram a determinação de cobre e iodo em amostras diluídas com uma mistura de hidróxido de potássio e hidróxido de tetrametilamônio empregando análise por injeção em fluxo (FIA) acoplada à espectrômetro de massa com plasma de argônio induzido (ICP-MS). Tentativas de determinar Al, As, Cr, Ni, Cd, Se e Pb não foram bem sucedidas devido à interferências poliatômicas ou a insolubilidade dos elementos em meio alcalino.

O reagente CFA-C foi utilizado com sucesso no tratamento de amostras de leite por Nóbrega *et al.*⁹ os quais determinaram Ca, K, Mg, Na, P e Zn por ICP-OES e Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr, e Zn por ICP-MS. As amostras foram diluídas na proporção

de 0,1 g / 10 mL de solução 10% v/v CFA-C ou 1,0 mL leite + 9,0 mL de solução 10% v/v CFA-C. Ajustou-se o pH da solução de CFA-C para 8 com HNO₃ conc.. Segundo os autores esse reagente dissociaria parcial ou totalmente as micelas da caseína e estabilizaria os cátions em fase líquida, pois após a diluição foram obtidas suspensões límpidas e incolores para amostras de leite desnatado. Soluções de referência foram preparadas em meio contendo 10% v/v CFA-C.

Gélinas *et al.*⁴ fizeram extrações de iodo a partir de vários materiais de referência, incluindo leite em pó integral e desnatado, com solução de CFA-C. Esses autores comentaram que esse reagente comercial contém trietanolamina e trietilenotetraamina e destacaram seu forte poder complexante.

Aleixo¹ estudou a determinação direta de Fe e Se em leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. As amostras de leite foram diluídas 1+19 v/v e 1+4 v/v para a determinação de Fe e Se, respectivamente, com solução 10% v/v CFA-C. Esse reagente foi empregado para facilitar a ação do amostrador automático, evitando o acúmulo de gordura no capilar do mesmo e melhorando a repetibilidade do sinal analítico.

Hua *et al.*⁵ analisaram amostras de leite diluídas com uma solução do reagente 10% v/v CFA-C por ICP-OES com visão radial, empregando como padrão interno uma solução 2,0 mg L⁻¹ Lu. Para confirmar a hipótese proposta por Nóbrega *et al.*⁹ relacionada com a dissociação das micelas de caseína, Hua *et al.*⁵ analisaram frações das proteínas do leite diluídas em água, em CFA-C ou digeridas. Os resultados obtidos confirmaram a atuação do reagente CFA-C na dissociação das micelas da caseína.

O procedimento de diluição das amostras de leite com o reagente CFA-C é simples, rápido e todo o tratamento da amostra até a medida pode ser feito em um mesmo frasco. Porém, devido aos custos do reagente, custos de importação e problemas de contaminação durante seu armazenamento, decidiu-se investigar a sua composição. Assim, buscou-se neste estudo preparar uma mistura de reagentes com propriedades semelhantes à da solução de CFA-C e que pudesse ser empregada para o tratamento de amostras de leite. Além disso, buscavam-se reagentes com baixo custo, disponíveis comercialmente e com alta pureza. As estratégias empregadas para investigar a composição do CFA-C foram titulações potenciométricas e ensaios qualitativos.

Materiais e métodos

Instrumentação

Titulações potenciométricas

Foram feitas titulações com medidas de potencial em função do volume de ácido adicionado à solução básica empregando-se um eletrodo de vidro da marca Digimed. Calibrou-se o eletrodo de vidro com soluções de hidrogenoftalato de potássio (pH 4,008) e borato de sódio (pH 9,180). As medidas de potencial foram feitas usando um pH-metro modelo B375 (Micronal, São Paulo, SP, Brasil)

Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram obtidas em um módulo TGA-2050 acoplado a um analisador térmico 2100, ambos TA Instruments (New Castle, DE, EUA). Os estudos termogravimétricos das soluções de CFA-C conc. e das misturas contendo monoetanolamina + ácido cítrico e trishidroximetilaminometano + ácido cítrico foram feitos utilizando um porta-amostra de Pt e atmosfera dinâmica de ar sintético (90 mL min^{-1}). Utilizando-se uma pipeta tipo Pasteur introduziu-se separadamente uma gota de cada uma das soluções no porta-amostra (15-25 mg). A razão de aquecimento escolhida para os experimentos de TG foi 5°C min^{-1} para evitar a crepitação das soluções dentro do forno da termobalança. A temperatura final foi de 600°C para garantir a limpeza do porta-amostra após o experimento de TG.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico DSC 2010, acoplado a um analisador térmico 2100, ambos TA Instruments. As medidas de DSC foram feitas utilizando-se razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min^{-1}) e massas de amostras da ordem de 6 mg. A temperatura máxima foi de 400°C em porta-amostra aberto de alumínio.

Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio

Foi empregado um espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido de argônio (ICP-OES, Varian, Mulgrave, Austrália) VISTA AX simultâneo com arranjo axial. A calibração do sistema ótico foi feita com solução padrão mista e para o alinhamento ótico utilizou-se uma solução contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn(II)}$. Os parâmetros instrumentais para as determinações de Al, Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Se e Zn utilizando-se o ICP-OES estão listados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Características instrumentais para as amostras por HPL-CLSD com eluição online	
Nome do método – Reagentes (M%)	1,2
Vazão da amostra (L min ⁻¹)	
– pH do plasma	10
– pH mobile	1,5
– pH do solvente	9,9
Tempo de injeção (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de lavagem (s)	1
Registador	2
Detector	com células em V
Fluxo de amostragem	Seventy-Setters
Lista de espectros (nm)	Al II 187,517 Ca II 285,407 Ca II 315,968 Ca II 319,912 Ca I 394,776 Fe II 279,856 Fe I 359,449 Mg I 379,379 Mn II 382,911 Mn II 402,602 Na I 358,936 P I 377,439 Pb II 369,364 Se I 346,536 Sr I 413,855

Reagentes e amostras

Foram utilizados ácidos sulfúrico (Carlo Erba, Itália), clorídrico (Mallinckrodt, México), cítrico (C₆H₈O₇, Synth, Diadema, SP, Brasil) e nítrico subdestilado (Carlo Erba), metanol (QM, Brasil), solução do reagente CFA-C (Spectrasol, Warwick, NY, EUA) e as aminas trishidroximetilaminometano (C₄H₁₁NO₃, TRIS, Synth) e monoetanolamina (C₂H₇NO, MEA, Nuclear, Brasil). As características químicas e físicas dessas aminas estão apresentadas na [Tabela 2](#).

Tabela 2- Características químicas e físicas e preço de alguns reagentes					
Composto	MEA ¹	THA ²	THF ³	THF ⁴	CFA-C ⁵
Características					
Formula	$\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$?
moléculas					
P. E. (°C)	170,8	270	324	296	196
pH ₀	4,8	5,8	6,2	—	?
Concentração	25% v/v pH=12,1 líquido espesso, absorve CO_2	1,2% v/v pH=10,4 sólido pó branco granuloso	1,5% v/v pH=10,5 líquido espesso	EE=14 líquido escuro	10% v/v pH=10,9 líquido viscoso
Preço	900 mL R\$ 14,00	604 g R\$ 109,00	500 g R\$ 84,00	604 g R\$ 105,00	400 mL 1000 g

1. marca comercial
2. análise por titulação com HNO_3
3. marca comercial
4. análise por titulação
5. CFA-C: solução estoque de deposição de metais THA e THF

Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado, todos produzidos pelo processo UHT, (ultra-high temperature) e do material de referência certificado de leite em pó integral NIST SRM 8435 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA) foram empregados.

Procedimentos

Preparação das soluções de referência

A partir de soluções estoque contendo individualmente 1000 mg L⁻¹ Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Se e Zn preparou-se uma solução intermediária multielementar contendo 20 mg L⁻¹ de cada um desses elementos.

Para a determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Se e Zn prepararam-se soluções de referência para obtenção da curva analítica em meio de solução de 10% v/v CFA-C e MEA. Ajustou-se o pH de cada solução para 8 com HNO_3 conc. subdestilado para evitar a cristalização da tocha de quartzo devido à contínua introdução de solução altamente alcalina. As soluções de referência foram preparadas a partir da solução multielementar descrita acima e de soluções estoque contendo individualmente os seguintes constituintes presentes como elementos maiores em leite: 1,0 g L⁻¹ de Ca, K, Mg e Na, 20,0 g L⁻¹ de Ca e 10,0 g L⁻¹ de K e P.

Utilizou-se água purificada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e solução 10% v/v de CFA-C ou MEA com pH ajustado para 8 como solução de limpeza entre sucessivas introduções de diferentes amostras. Essa etapa de limpeza é necessária para evitar o entupimento do nebulizador e do tubo central da tocha, o que poderia provocar a extinção do plasma. A introdução de soluções ou suspensões com alto teor de material orgânico pode causar a extinção do plasma.

Os frascos e vidrarias foram descontaminados em solução 10 % v/v HNO_3 durante 24 h e posteriormente lavados com água destilada e deionizada.

Preparação das misturas das aminas com ácido cítrico

a) Trishidroximetilaminometano + ácido cítrico ($1,52 \text{ mol L}^{-1} + 0,05 \text{ mol L}^{-1}$)

Misturaram-se uma massa de 0,48 g de ácido cítrico e uma solução saturada da amina TRIS ($2,0 \text{ g mL}^{-1}$). Com a adição do ácido, ocorreu a dissolução da amina formando-se uma solução límpida. O volume foi ajustado em um balão volumétrico para 50 mL com água. Devido à baixa solubilidade da TRIS ($0,55 \text{ g mL}^{-1}$ a 25°C ⁷) preparou-se a solução dessa mistura em uma concentração quatro vezes menor que a concentração da solução do reagente comercial CFA-C.

b) Monoetanolamina + ácido cítrico ($6,06 \text{ mol L}^{-1} + 0,20 \text{ mol L}^{-1}$)

Misturaram-se uma massa de 1,92 g de ácido cítrico dissolvido em água e MEA (18 mL). Completou-se o volume da mistura para 50 mL com água.

Diluição de amostras de leite com solução de aminas

Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado foram diluídas com as soluções contendo 20% v/v CFA-C e MEA na proporção de 1 + 1 v/v (1 mL leite + 1 mL solução de aminas). Utilizou-se essa concentração de amina para que a concentração final da solução diluída fosse 10% v/v. Anteriormente à diluição das amostras de leite ajustou-se o pH das soluções de aminas para 8 com HNO_3 conc. subdestilado. Para a mistura contendo TRIS, o mesmo fator de diluição foi adotado para uma solução 80% v/v da amina. Essa concentração foi utilizada visando obter soluções equimolares para as amostras de leite diluídas independentemente da mistura de aminas empregada.

O material certificado de leite em pó integral foi diluído na proporção de 0,2 g / 10 mL de solução contendo 10% v/v CFA-C ou MEA ou 40 % v/v TRIS.

Resultados e discussão

Estudo da composição do reagente CFA-C

Caracterização do reagente CFA-C: titulações potenciométricas

Titulou-se potenciometricamente 20,00 mL de solução 10% v/v CFA-C com solução $0,4778 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. A solução de HCl foi padronizada com uma solução padrão de

TRIS. Foram obtidas as curvas potenciométricas da titulação ($E \times V_{\text{HCl}}$, [Figura 1a](#)) e a curva da primeira derivada ($\Delta E/\Delta V \times V_{\text{HCl}}$, [Figura 1b](#)). Foram observados dois picos na curva da primeira derivada, apresentada na [Figura 1b](#). A formação desses 2 picos é um indicativo da formação de uma solução tampão entre uma amina (B) e seu ácido conjugado, que é a amina protonada (BH^+). Para a preparação dessa solução tampão é necessária a adição de um ácido à solução da amina, para a protonação da base. Podem ser empregados ácidos complexantes como por exemplo ácidos cítrico ou tartárico. O primeiro pico provavelmente refere-se a neutralização da base livre e o segundo pico à protonação do ânion.

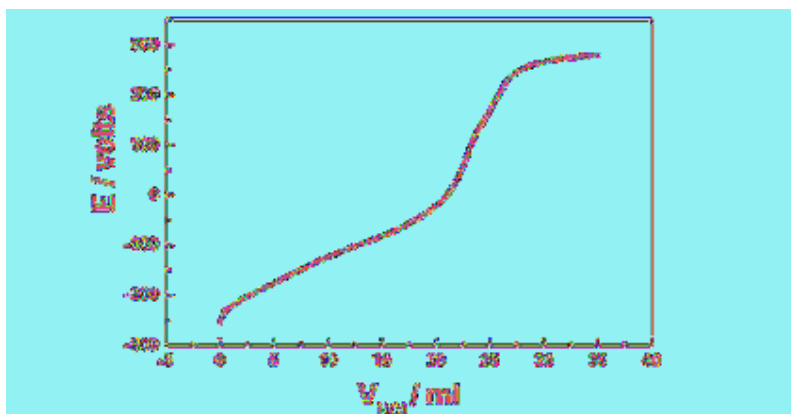


Figura 1a- Curva de titulação potenciométrica da solução 10% v/v CFA-C (titulado) com $0,4778 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (titulante)

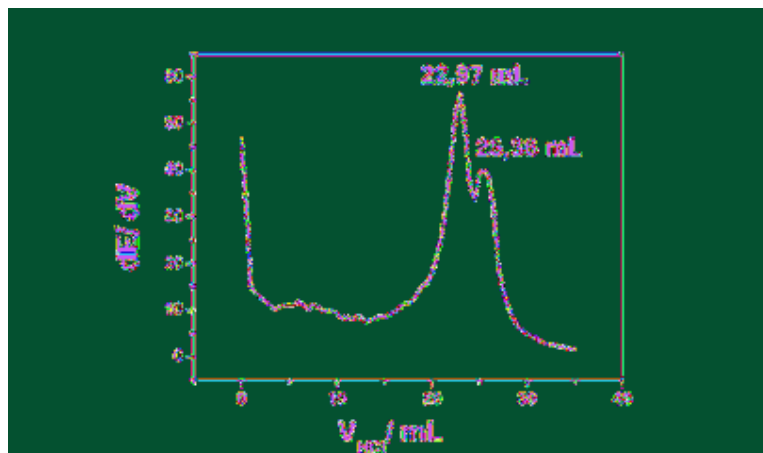


Figura 1b- Curva da primeira derivada da curva de titulação da solução 10% v/v CFA-C com $0,4778 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$

O volume de 25,36 mL HCl referente ao segundo pico corresponde à neutralização da base total (basicidade total: amina livre (B) + íon citrato). A concentração molar obtida para a solução 10 % v/v CFA-C é $0,6058 \text{ mol L}^{-1}$. Descontando-se do volume total de ácido gasto na titulação (25,36 mL) o volume de ácido referente ao primeiro pico tem-se o volume empregado para a neutralização da base protonada, supostamente citrato, e sua concentração. Então, a concentração da base protonada na solução diluída é $0,0571 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando-se o fator de diluição, a concentração do reagente CFA-C é $6,058 \text{ mol L}^{-1}$ e da base protonada total é $0,571 \text{ mol L}^{-1}$, que indica uma razão de 9,6 entre as concentrações da base e da base protonada.

Supondo a presença de ácido cítrico neste reagente, um ácido triprótico, sua concentração seria:

$$M = 0,571 \text{ mol L}^{-1} / 3 = 0,190 \text{ mol L}^{-1}.$$

Uma outra evidência da possível presença do íon citrato ou outro reagente com caráter ácido na mistura CFA-C foi o valor de pH de 10,9 observado no início da titulação. Para a concentração do CFA-C estabelecida por titulação ($6,058 \text{ mol L}^{-1}$) deveria ser observado um valor de pH mais alcalino que 10,9 se esse reagente fosse composto somente por aminas.

Caracterização do reagente CFA-C: ensaios qualitativos

Investigou-se a presença dos ácidos etilenodiaminotetraacético (EDTA) e bórico na composição do CFA-C fazendo-se ensaios qualitativos. Supostamente EDTA seria utilizado como agente complexante de vários metais e ácido bórico seria empregado para neutralizar HF, o qual é um reagente frequentemente utilizado para a decomposição de amostras contendo silicatos⁸.

Adicionou-se 1 mL de HCl conc. em 1 mL de CFA-C conc.. O pH final dessa mistura era ácido (pH = 1) e não ocorreu precipitação. Provavelmente, o EDTA não está presente neste reagente, pois a forma ácida de EDTA tem baixa solubilidade⁶.

Para investigar a presença de ácido bórico foi feito um teste de chama. Preparou-se em uma cápsula de porcelana uma mistura de H_2SO_4 conc. + metanol + CFA-C conc. e observou-se a coloração adquirida pela chama. Não foi observada chama de coloração verde, característica do composto volátil $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ⁶. Portanto, o ácido bórico também não está presente. Assim, provavelmente a neutralização do ácido fluorídrico seja realizada por aminas que compõem o reagente CFA-C.

A partir da concentração de CFA-C obtida por titulação, dos dois picos observados na curva da primeira derivada caracterizando um tampão e dos ensaios qualitativos, foram preparadas duas misturas de aminas e ácido cítrico. O ponto de ebulição fornecido pelo fabricante para a mistura CFA-C é de 105°C , assim pode-se supor que o reagente CFA-C é formado por alcanolaminas. Essas aminas podem formar pontes de hidrogênio e possuem um alto ponto de ebulição. Foram escolhidas a trishidroximetilaminometano (TRIS), reagente sólido que é utilizado como padrão primário, e a monoetanolamina (MEA), reagente líquido, que é disponível comercialmente a um baixo custo ([Tabela 2](#)).

As misturas de aminas com o ácido cítrico foram preparadas na mesma concentração estabelecida para o reagente CFA-C por titulação potenciométrica.

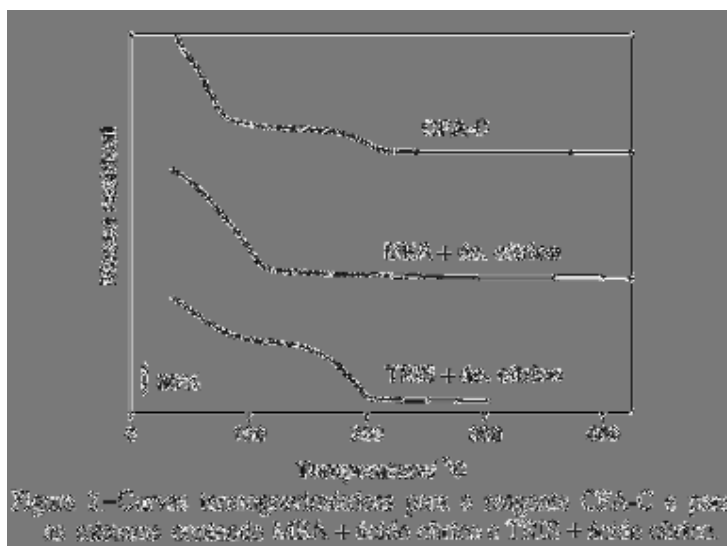
Caracterização das misturas preparadas

Foram feitas titulações potenciométricas e experimentos de TG e DSC para o CFA-C e para as misturas contendo MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico visando avaliar possíveis similaridades no comportamento.

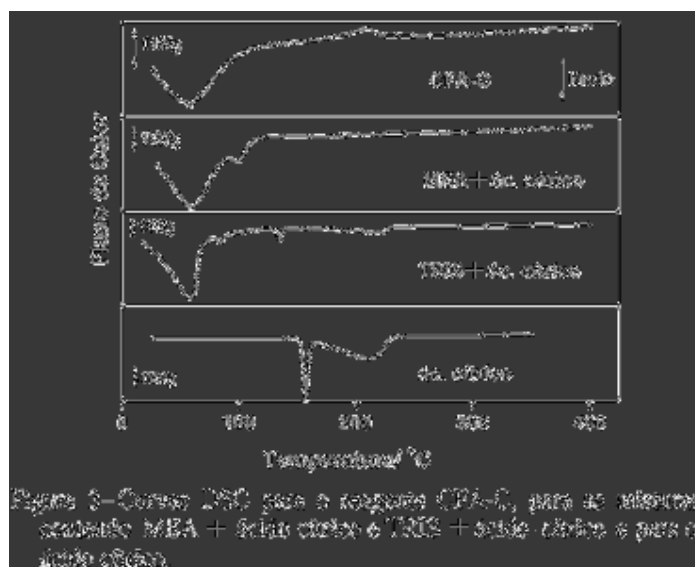
Titularam-se potenciometricamente as duas misturas preparadas com solução $0,4778 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Foram obtidas as curvas potenciométricas e suas respectivas curvas derivativas. Para a mistura contendo TRIS foi observado somente um pico na curva da primeira derivada. Foram observados dois picos na curva derivativa potenciométrica para a mistura contendo MEA, semelhante aos picos observados para a curva derivativa potenciométrica do reagente CFA-C.

Análise térmica

Foi feito estudo termogravimétrico para avaliar o comportamento térmico do reagente CFA-C. Pode-se observar pela curva TG, [Figura 2](#), que a decomposição térmica ocorreu em duas etapas e que a solução concentrada do reagente começa a perder água à temperatura ambiente. Brown² ressaltou que uma rápida perda de massa no início do experimento de TG é característica de dessorção ou secagem. A primeira etapa ocorreu entre $25\text{-}115^{\circ}\text{C}$, provavelmente referente à perda de água, com perda de massa de 43,5%. A segunda etapa, atribuída a um processo de decomposição, ocorreu no intervalo de $115\text{-}250^{\circ}\text{C}$ com resíduo de 5,2%.



Também foi feito um estudo de DSC para confirmar o processo de decomposição observado na curva TG e verificar a existência de fenômenos físicos sem perda de massa. O pico exotérmico em 209°C confirma esse evento ([Figura 3](#)). O primeiro pico endotérmico em $58,2^{\circ}\text{C}$ foi atribuído à perda de água. Os picos foram coerentes com as perdas de massa observadas na curva TG.



O estudo termogravimétrico da mistura de MEA + ácido cítrico, [Figura 2](#), apresentou uma única etapa entre 28-200°C observada na curva TG, com perda contínua de massa, provavelmente devido à volatilização da mistura. No entanto, a curva DSC apresenta vários eventos térmicos ([Figura 3](#)). O primeiro pico endotérmico em 59°C foi atribuído à perda de água. Segue-se um pico endotérmico em 100°C, correspondente à segunda perda de massa. Após, nota-se um pequeno pico em torno de 180°C referente à eventos térmicos observados na curva DTG entre 170-220°C.

O comportamento térmico da mistura de TRIS + ácido cítrico no experimento de TG com duas etapas de perda de massa é apresentado na [Figura 2](#). A primeira etapa ocorreu entre 30-121°C, com perda de massa de 77,8% e a segunda etapa ocorreu no intervalo de 121-246°C, praticamente sem resíduos no final do experimento. A curva DSC ([Figura 3](#)) apresenta uma série de picos endotérmicos associados aos processos descritos nas curvas TG. A perda de água foi representada pelo pico em 59°C, seguida de eventos endotérmicos em concordância com a curva DTG entre 75 e 100°C. O perfil DSC com pico a 135 °C sugere a presença do ácido cítrico na mistura, antes da decomposição. Para a confirmação dessa suposição foi feito um experimento de DSC com o ácido cítrico. Observou-se que o perfil da curva para o ácido é semelhante aos dois últimos picos observados na curva DSC para a mistura com a TRIS.

A curva DSC para o ácido cítrico mostra um pico endotérmico agudo representando a fusão em 157°C e energia equivalente a 191,3 J g⁻¹. Esse processo de fusão está coerente com o ponto de fusão (153°C) desse ácido⁷. Em seguida verifica-se um pico endotérmico largo em 213°C, correspondente à decomposição do ácido.

Comparando-se as curvas DSC para as misturas com MEA e TRIS pode-se observar que após a perda de água aparece somente um pico endotérmico para a mistura contendo MEA. Isso provavelmente está relacionado com a maior concentração da solução da mistura com essa amina.

Análise das amostras de leite por ICP-OES

Foi feito um estudo preliminar para estabelecer qual o fator de diluição adequado para introdução de amostras de leite por nebulização pneumática em um ICP-OES. Coni *et al.*³ mostraram que a introdução direta de amostras de leite não foi adequada e causou perdas de precisão e exatidão. Os experimentos mostraram que uma diluição 1 + 1 v/v é adequada para evitar problemas no processo de nebulização. Esse baixo fator de diluição é adequado para a determinação de elementos menores e diluições mais elevadas poderiam ser adotadas para determinação de constituintes maiores. Assim, amostras comerciais de leite foram diluídas na proporção 1 + 1 v/v (1 mL leite + 1 mL solução de MEA + ácido cítrico ou TRIS + ácido cítrico) e o material de referência certificado de leite em pó integral foi diluído na proporção de 0,2 g / 10 mL de solução de aminas. Apenas para comparação também fizeram-se experimentos usando CFA-C, porém os dados não foram apresentados pois a eficácia desse reagente já havia sido anteriormente demonstrada⁹.

Os resultados das análises por ICP-OES para o material de referência certificado diluído com as misturas contendo MEA e TRIS estão apresentados na Tabela 3. Aplicando-se o teste t-pareado demonstrou-se que as concentrações obtidas para Ca, K, Mg, Na e P no material de referência certificado diluído com as soluções das aminas foram concordantes com os valores certificados em um nível de confiança de 95% (Tabela 3). As concentrações obtidas para Ba, Cu, Fe, Mn e Zn no material de referência certificado diluído com as soluções das aminas também foram concordantes com os valores certificados em um nível de confiança de 95% (teste t-pareado, Tabela 3). Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado diluídas 1 + 1 v/v com as misturas propostas também foram analisadas com sucesso.

Tabela 3-Teores de constituintes importantes em material de referência certificado de leite em pó integral (leite 3487) diluído com solução de MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico

Constituintes	Leite em pó integral*		Valor certificado
	MEA	TRIS	
Ca (%)	0,954 ± 0,0004**	0,890 ± 0,004	0,922 ± 0,040
K (%)	1,05 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,204 ± 0,047
Mg (mg L ⁻¹)	869,2 ± 0,1	798,3 ± 4,2	814 ± 76
Na (%)	0,426 ± 0,003	0,376 ± 0,002	0,390 ± 0,040
P (%)	1,07 ± 0,01	0,971 ± 0,011	0,720 ± 0,040
Ba (mg L ⁻¹)	0,52 ± 0,02**	0,54 ± 0,01	0,58 ± 0,02
Cu (mg L ⁻¹)	0,01 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,09 ± 0,03
Fe (mg L ⁻¹)	1,75 ± 0,04	1,6 ± 0,1	1,8 ± 1,1
Mn (mg L ⁻¹)	0,136 ± 0,000	0,102 ± 0,004	0,17 ± 0,03
Zn (mg L ⁻¹)	23,8 ± 0,1	27,8 ± 0,6	28,6 ± 0,1

* leite integral 0,2 g / 10 mL solução MEA ou TRIS

** 0,000 ± desvio padrão (n=3)

Conclusões

As estratégias adotadas possibilitaram obter dados os quais viabilizaram a simulação do reagente comercial CFA-C. Duas misturas foram avaliadas: MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico. Ambas possibilitaram a diluição 1 + 1 v/v de amostras de leite com diferentes teores de gordura e a introdução das suspensões diluídas em um ICP-OES utilizando um nebulizador com ranhura em V. Não ocorreram problemas causados por impregnação de partículas de gordura no nebulizador ou na câmara de nebulização mesmo após uma sessão ininterrupta de trabalho de 8 h. Parâmetros importantes para avaliação do desempenho do ICP-OES, tais como limites de detecção e quantificação, intensidades dos sinais de fundo e concentrações equivalentes aos sinais de fundo, foram medidos e foram similares àqueles obtidos usando CFA-C. Dessa forma, pode-se concluir que as misturas propostas podem ser utilizadas como uma alternativa ao reagente CFA-C para o pré-tratamento de amostras de leite e, conseqüentemente, gastos de importação são eliminados e pode-se melhorar a qualidade do branco analítico, pois uma das misturas baseia-se no uso de um padrão primário, TRIS. Ressalte-se que não se procurou estabelecer um reagente com composição exatamente igual àquela do CFA-C; o que se buscou foi um reagente que possibilitasse fazer a mesma tarefa analítica com semelhantes figuras de mérito. Pode-se concluir que quaisquer uma das misturas avaliadas possibilitou atingir esse objetivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de doutorado concedida à D.M.S e bolsas de produtividade em pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro (Processo 98/10814-3). Os autores também são gratos aos comentários críticos e sugestões apresentados por M. Sc. Antônio R. Fiorucci (DQ / UFSCar).

Referências Bibliográficas

- 1 ALEIXO, P. C. *Determinação direta de Fe e Se em leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite*. São Carlos, 2000. 105p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos.
- 2 BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Londres: Chapman and Hall, 1988. p.17.
- 3 CONI, E.; STACCHINI, A.; CAROLI, S.; FALCONIERI, P. Analytical approach to obtaining reference values for minor and trace elements in human milk. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.5, p.581-586, 1990.
- 4 GÉLINAS, Y.; IYENGAR, G. V.; BARNES, R. M. Total iodine in nutritional and biological reference materials using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.362, p.483-488, 1998.

5 HUA, K. M.; KAY, M.; INDYK, H. E. Nutritional element analysis in infant formulas by direct dispersion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Food Chem.*, v.68, p.463-470, 2000.

6 JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. Vogel: análise química quantitativa. Tradução de Horácio Macedo. 5.ed, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992, p.47-51, 439.

7 LIDE, D. R. (Ed.). *Handbook of chemistry and physics*. 73.ed, Boca Raton: CRC Press, 1993.

8 NÓBREGA, J. A.; BARNES, R. M.; TATRO, M. E. *An overview of the use of water-soluble tertiary amines for sample preparation*. Manuscrito em fase final de redação.

9 NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M. Direct determination of major and trace elements in milk by ICP-OES and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.12, p.1243-1246, 1997.

10 TÜRUP, S.; BÜCHERT, A. Direct determination of copper and iodine in milk and milk powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.354, p.323-326, 1996.

Recebido em 05.12.2001

Aceito em 08.01.2002