



## Eclética Química

versão impressa ISSN 0100-4670

Eclet. Quím. v.27 n.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200006>

### Análise química inorgânica de leite esimulação do reagente CFA-C

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

Daniele Minholo Santos<sup>I</sup>; Ana Rita Araujo Nogueira<sup>II</sup>; Eduardo Fausto Almeida Neves<sup>I</sup>; Éder Tadeu Gomes Cavalheiro<sup>I</sup>; Joaquim Araújo Nóbrega<sup>I</sup>

<sup>I</sup>Departamento de Química - UFSCar - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

<sup>II</sup>Embrapa Pecuária Sudeste - EMBRAPA - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

#### Meu SciELO

Serviços cus

#### Serviços Person

##### Artigo

Artigo em XM

Referências

Como citar e

Curriculum S

Tradução au

Enviar este a

##### Indicadores

##### Links relacionad

##### Bookmark

#### RESUMO

Na análise de leite por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES) o pro CFA-C, constituído por aminas terciárias, vêm sendo usado com sucesso como diluente em fas custo do produto e possibilidades de contaminação durante o armazenamento, decidiu-se dese reagente de propriedades equivalentes ao referido produto. Testes qualitativos mostraram que contém ácido bórico nem EDTA. Em uma titulação potenciométrica de uma solução aquosa 10<sup>-4</sup> HCl obtiveram-se dois picos potenciométricos e deduziu-se que 90% do ácido foi consumido p; da amina livre e 10% foi gasto para protonar um ânion de ácido fraco usado para formar um t molar 10:1, do tipo R<sub>3</sub>N/R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>. Em uma simulação desse reagente preparou-se uma solução monoetanolamina (MEA) e 0,20 mol L<sup>-1</sup> ácido cítrico, triprótico, para formar um tampão do me baseado na propriedade do íon citrato em complexar Ca(II). Outro tampão citrato mais diluído preparado usando trishidroximetilaminometano (TRIS), que é uma amina menos solúvel. Essa caracterizadas por análise potenciométrica e termoanalítica. O comportamento desses novos t 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 reagent containing 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 describes an alternative reagent that could be used instead of CFA-C. Qualitative analysis showed that the mixture does not contain boric acid or EDTA. A potentiometric titration of a CFA-C 10% v/v acid solution using HCl as titrant showed two peaks and it was inferred that 90% of the acid was consumed by free amines and the remaining 10% was consumed for protonation of an anion of a weak acid 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  $6.06 \text{ mol L}^{-1}$  monoethanolamine (MEA) plus  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  citric acid, triprotic buffer 10:1. The citrate anion is a good chelating ligand for Ca(II). An other citrate buffer was prepared ( $0.20 \text{ mol L}^{-1}$ ) using trishydroxymethylaminomethane (TRIS), which is an amine less soluble in water. Both amine/citrate buffers were characterized by potentiometric and thermal analysis. Both amine/citrate buffers presented properties 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 complexantes. Esses ácidos aquecidos causam uma digestão eficiente da amostra, porém exigem 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. Entretanto, em algumas situações esses procedimentos são convenientes pois exigem reduzido volume de amostra. Tratamento de amostras de leite em meio alcalino foi proposto por Stürup e Büchert que estudaram a determinação de cobre e iodo em amostras diluídas com uma mistura de hidróxido de tetrametilamônio empregando análise por injeção em fluxo (FIA) acoplada à espectrometria de massa com plasma de argônio induzido (ICP-MS). Tentativas de determinar Al, As, Cr, Ni, Cd, Pb, bem sucedidas devido à interferências poliatômicas ou a insolubilidade dos elementos em meio ácido.

O reagente CFA-C foi utilizado com sucesso no tratamento de amostras de leite por Nóbrega e colaboradores que determinaram Ca, K, Mg, Na, P e Zn por ICP-OES e Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr, e Zn em amostras foram diluídas na proporção de 0,1 g / 10 mL de solução 10% v/v CFA-C ou 1,0 mL de solução 10% v/v CFA-C. Ajustou-se o pH da solução de CFA-C para 8 com  $\text{HNO}_3$  conc.. Segundo os autores o reagente dissociaria parcial ou totalmente as micelas da caseína e estabilizaria os cátions em solução. Após a diluição foram obtidas suspensões límpidas e incolores para amostras de leite desnatado e a referência foram preparadas em meio contendo 10% v/v CFA-C.

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

Aleixo<sup>1</sup> estudou a determinação direta de Fe e Se em leite por espectrometria de absorção atômica por atomização eletrotérmica em forno de grafite. As amostras de leite foram diluídas 1+19 v/v e 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 a reprodutibilidade do sinal analítico.

Hua *et al.*<sup>5</sup> analisaram amostras de leite diluídas com uma solução do reagente 10% v/v CFA-C com visão radial, empregando como padrão interno uma solução 2,0 mg L<sup>-1</sup> Lu. Para confirmar a proposta por Nóbrega *et al.*<sup>9</sup> relacionada com a dissociação das micelas de caseína, Hua *et al.*<sup>5</sup> analisaram frações das proteínas do leite diluídas em água, em CFA-C ou digeridas. Os resultados obtidos com 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 volume da amostra até a medida pode ser feito em um mesmo frasco. Porém, devido aos custos do reagente, da importação e problemas de contaminação durante seu armazenamento, decidiu-se investigar alternativas. Assim, buscou-se neste estudo preparar uma mistura de reagentes com propriedades semelhantes à do CFA-C e que pudesse ser empregada para o tratamento de amostras de leite. Além disso, buscou-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 amostra empregando-se um eletrodo de vidro da marca Digimed. Calibrou-se o eletrodo de vidro com soluções de ácido hidrogenoftálico 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 Instruments (New Castle, DE, EUA). Os estudos termogravimétricos das soluções de CFA-C contendo monoetanolamina + ácido cítrico e trishidroximetilaminometano + ácido cítrico foram feitos em um porta-amostra de Pt e atmosfera dinâmica de ar sintético (90 mL min<sup>-1</sup>). Utilizando-se um Pasteur introduziu-se separadamente uma gota de cada uma das soluções no porta-amostra (razão de aquecimento escolhida para os experimentos de TG foi 5°C min<sup>-1</sup> para evitar a crepitação dentro do forno da termobalança. A temperatura final foi de 600°C para garantir a limpeza do forno após o experimento de TG.

#### **Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As curvas DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico DSC 2010, acoplado a um analisador de calorimetria TA Instruments. As medidas de DSC foram feitas utilizando-se razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> e atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>) 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, Mulgrave, Austrália) VISTA AX simultâneo com arranjo axial. A calibração do sistema ótico foi feita com padrão misto e para o alinhamento ótico utilizou-se uma solução contendo 5,0 mg L<sup>-1</sup> Mn(II). Os elementos instrumentais para as determinações de Al, Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Se e Sr no ICP-OES estão listados na [Tabela 1](#).

Tabela 1—Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP-OES com visão axial

Fonte de rádio-freqüência (kW)	1,3
Vazão de argônio (L min <sup>-1</sup> )	
- gás do plasma	15
- gás auxiliar	1,5
- gás do nebulizador	0,8
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (s)	1
Replicatas	3
Nebulizador	com ranhura em V
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Linhas espectrais (nm)	Al II 167,017 Ba II 455,407 Ca II 317,936 Cd II 214,442 Cu I 324,758 Fe II 238,203 K I 766,498 Mg I 285,209 Mn II 257,611 Mo II 202,032 Na I 589,586 P I 177,432 Pb II 220,354 Se I 196,025 Zn I 213,858

### Reagentes e amostras

Foram utilizados ácidos sulfúrico (Carlo Erba, Itália), clorídrico (Mallinckrodt, México), cítrico (Diadema, SP, Brasil) e nítrico subdestilado (Carlo Erba), metanol (QM, Brasil), solução do reagente (Spectrasol, Warwick, NY, EUA) e as aminas trishidroximetilaminometano (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>, TRIS, S monoetanolamina (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO, MEA, Nuclear, Brasil). As características químicas e físicas dessas apresentadas na [Tabela 2](#).

Tabela 2- Características químicas e físicas e preço de algumas aminas

Composto\	MEA <sup>1</sup>	TRIS <sup>2</sup>	TEA <sup>3</sup>	TRIE <sup>4</sup>	CFA- <sup>5</sup>
Característica					
Fórmula molecular	HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	?
P. E. (°C)	170,8	220	335	266	105
pK <sub>b</sub>	4,6	5,9	6,2	—	?
Comentário	25% v/v: pH=12,1 higroscópico, absorve CO <sub>2</sub>	1,2% v/v: pH=10,4: sólido padrão primário	1,5% v/v: pH=10,5 higroscópico	PH=14 líquido corrosivo	10% v/v pH=11 líquido viscoso
Preço	500 mL: R\$ 18,00	500 g: R\$ 106,00	500 g R\$ 84,00	500 g: R\$ 105,00	500 mL: US\$ 10,00

1. monoetanolamina

2. trishidroximetilaminometano

3. trietanolamina

4. trietilenotetraamina

5. CFA-C: mistura comercial supostamente contendo TEA e TRIE

Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado, todos produzidos pelo processo de ultra-pasteurização (ultra-high temperature) e do material de referência certificado de leite em pó integral NIST 980 (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<sup>-1</sup> Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se e Zn preparou-se uma solução intermediária multielementar contendo 20 mg L<sup>-1</sup> 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 cada solução para pH 8 com HNO<sub>3</sub> conc. subdestilado para evitar a cristalização da tocha de quartzo durante a 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<sup>-1</sup> de Ca, K, Mg e Na, 20,0 g L<sup>-1</sup> de K e P.

Utilizou-se água purificada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e solução 10% v/v 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, o que poderia provocar a extinção do plasma. A introdução de soluções ou suspensões com alto teor orgânico pode causar a extinção do plasma.

Os frascos e vidrarias foram descontaminados em solução 10 % v/v HNO<sub>3</sub> 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 mol L<sup>-1</sup> + 0,05 mol L<sup>-1</sup>)

Misturaram-se uma massa de 0,48 g de ácido cítrico e uma solução saturada da amina TRIS (1,52 mol L<sup>-1</sup>) em 10 mL de água destilada.

adição do ácido, ocorreu a dissolução da amina formando-se uma solução límpida. O volume fr balão volumétrico para 50 mL com água. Devido à baixa solubilidade da TRIS ( $0,55 \text{ g mL}^{-1}$  a 2 preparou-se a solução dessa mistura em uma concentração quatro vezes menor que a concen 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). Comq 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 solu 20% v/v CFA-C e MEA na proporção de 1 + 1 v/v (1 mL leite + 1 mL solução de aminas). Utili concentração de amina para que a concentração final da solução diluída fosse 10% v/v. Anter diluição das amostras de leite ajustou-se o pH das soluções de aminas para 8 com  $\text{HNO}_3$  conc. Para a mistura contendo TRIS, o mesmo fator de diluição foi adotado para uma solução 80% v concentração foi utilizada visando obter soluções equimolares para as amostras de leite diluíd 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 solu 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 m solução de HCl foi padronizada com uma solução padrão de TRIS. Foram obtidas as curvas pot titulação ( $E \times V_{\text{HCl}}$ , [Figura 1a](#)) e a curva da primeira derivada ( $DE/DV \times V_{\text{HCl}}$ , [Figura 1b](#)). Foran picos na curva da primeira derivada, apresentada na [Figura 1b](#). A formação desses 2 picos é u formação de uma solução tampão entre uma amina (B) e seu ácido conjugado, que é a amina Para a preparação dessa solução tampão é necessária a adição de um ácido à solução da amin protonação da base. Podem ser empregados ácidos complexantes como por exemplo ácidos cít O primeiro pico provavelmente refere-se a neutralização da base livre e o segundo pico à prot

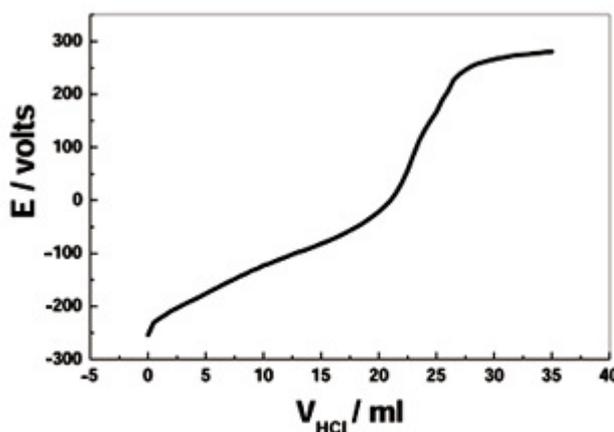


Figura 1a– Curva da titulação potenciométrica da solução 10% v/v CFA-C (titulado) com  $0,4778 \text{ mol L}^{-1}$  HCl (titulante)

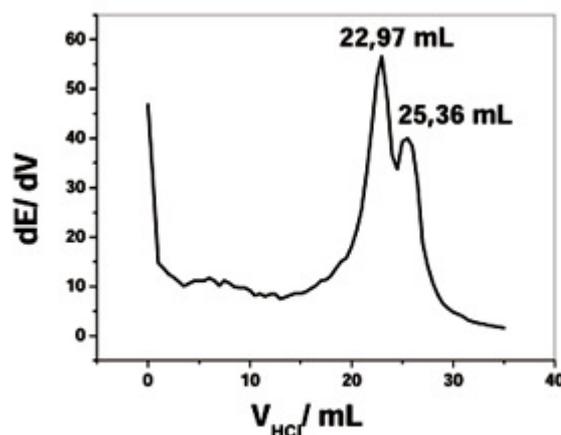


Figura 1b-Curva da primeira derivada da curva de titulação da solução 10% v/v CFA-C com 0,4778 mol L<sup>-1</sup> HCl

O volume de 25,36 ml HCl referente ao segundo pico corresponde à neutralização da base total: amina livre (B) + íon citrato). A concentração molar obtida para a solução 10 % v/v CF, L<sup>-1</sup>. Descontando-se do volume total de ácido gasto na titulação (25,36 mL) o volume de ácido primeiro pico tem-se o volume empregado para a neutralização da base protonada, supostamente concentração. Então, a concentração da base protonada na solução diluída é 0,0571 mol L<sup>-1</sup>. (C fator de diluição, a concentração do reagente CFA-C é 6,058 mol L<sup>-1</sup> e da base protonada total 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 ser

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

Uma outra evidência da possível presença do íon citrato ou outro reagente com caráter ácido foi o valor de pH de 10,9 observado no início da titulação. Para a concentração do CFA-C esta titulação (6,058 mol L<sup>-1</sup>) deveria ser observado um valor de pH mais alcalino que 10,9 se esse composto somente por aminas.

### Caracterização do reagente CFA-C: ensaios qualitativos

Investigou-se a presença dos ácidos etilenodiaminotetraacético (EDTA) e bórico na composição fazendo-se ensaios qualitativos. Supostamente EDTA seria utilizado como agente complexante e ácido bórico seria empregado para neutralizar HF, o qual é um reagente frequentemente utilizado na decomposição de amostras contendo silicatos<sup>8</sup>.

Adicionou-se 1 mL de HCl conc. em 1 mL de CFA-C conc.. O pH final dessa mistura era ácido (ocorreu precipitação. Provavelmente, o EDTA não está presente neste reagente, pois a forma baixa solubilidade<sup>6</sup>.

Para investigar a presença de ácido bórico foi feito um teste de chama. Preparou-se em uma c porcelana uma mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. + metanol + CFA-C conc. e observou-se a coloração a chama. Não foi observada chama de coloração verde, característica do composto volátil B(OCH ácido bórico também não está presente. Assim, provavelmente a neutralização do ácido fluoríd 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 caracterizando um tampão e dos ensaios qualitativos, foram preparadas duas misturas de ami O ponto de ebulição fornecido pelo fabricante para a mistura CFA-C é de 105°C, assim pode-se reagente CFA-C é formado por alcanolaminas. Essas aminas podem formar pontes de hidrogê alto ponto de ebulição. Foram escolhidas a trishidroximetilaminometano (TRIS), reagente sólido como padrão primário, e a monoetanolamina (MEA), reagente líquido, que é disponível comer baixo custo ([Tabela 2](#)).

As misturas de aminas com o ácido cítrico foram preparadas na mesma concentração estabele

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 MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico visando avaliar possíveis similaridades no comporta

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

### Análise térmica

Foi feito estudo termogravimétrico para avaliar o comportamento térmico do reagente CFA-C, pela curva TG, [Figura 2](#), que a decomposição térmica ocorreu em duas etapas e que a solução reagente começa a perder água à temperatura ambiente. Brown<sup>2</sup> ressaltou que uma rápida perda de massa no início do experimento de TG é característica de desorção ou secagem. A primeira etapa ocorreu entre  $25-115^{\circ}\text{C}$ , 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  $115-250^{\circ}\text{C}$  com resíduo de

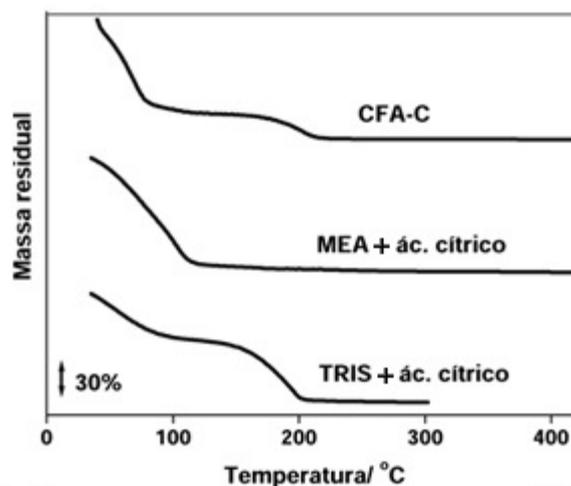


Figura 2—Curvas termogravimétricas para o reagente CFA-C e para as misturas contendo MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico.

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

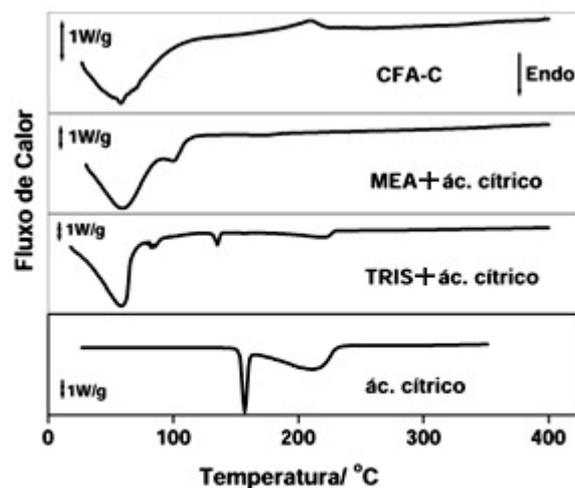


Figura 3—Curvas DSC para o reagente CFA-C, para as misturas contendo MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico e para o ácido cítrico.

O estudo termogravimétrico da mistura de MEA + ácido cítrico, [Figura 2](#), apresentou uma única perda de massa 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 em 59°C foi atribuído à perda de água. Segue-se um pico endotérmico em 100°C, correspondente à perda de massa. Após, nota-se um pequeno pico em torno de 180°C referente a eventos térmicos 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 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 de perda de massa. A perda de água foi representada pelo pico em 59°C, seguida de eventos endotérmicos em 100°C e 135°C 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 com o ácido cítrico. Observou-se que o perfil da curva para o ácido é semelhante aos dois últimos picos da curva DSC para a mistura com a TRIS.

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

Comparando-se as curvas DSC para as misturas com MEA e TRIS pode-se observar que após a perda de massa aparece somente um pico endotérmico para a mistura contendo MEA. Isso provavelmente está relacionado à 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 introduzir amostras de leite por nebulização pneumática em um ICP-OES. Coni *et al.*<sup>3</sup> mostraram que a introdução de amostras de leite não foi adequada e causou perdas de precisão e exatidão. Os experimentos realizados com uma diluição 1 + 1 v/v é adequada para evitar problemas no processo de nebulização. Esse fator de diluição é adequado para a determinação de elementos menores e diluições mais elevadas podem ser adotadas para determinação de constituintes maiores. Assim, amostras comerciais de leite foram analisadas na proporção 1 + 1 v/v (1 mL leite + 1 mL solução de MEA + ácido cítrico ou TRIS + ácido cítrico). Um material de referência certificado de leite em pó integral foi diluído na proporção de 0,2 g / 10 mL de solução. 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 demonstrada<sup>9</sup>.

Os resultados das análises por ICP-OES para o material de referência certificado diluído com a solução 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

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 aminas também foram concordantes com os valores certificados em um nível de confiança t-pareado, Tabela 3). Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado diluídas em misturas propostas também foram analisadas com sucesso.

Tabela 3—Teores de constituintes inorgânicos em material de referência certificado de leite em pó integral (SRM 8435) diluído com solução de MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico

Elementos	Leite em pó integral*		Valor certificado
	MEA	TRIS	
Ca (%)	0,984 + 0,0004**	0,896 ± 0,014	0,922 ± 0,049
K (%)	1,52 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,363 ± 0,047
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	863,2 ± 0,3	728,5 ± 4,6	814 ± 76
Na (%)	0,430 ± 0,003	0,375 ± 0,002	0,356 ± 0,040
P (%)	1,07 ± 0,01	0,921 ± 0,011	0,780 ± 0,049
Ba (mg L <sup>-1</sup> )	0,52 ± 0,02**	0,64 ± 0,01	0,58 ± 0,23
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	0,31 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,46 ± 0,08
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	1,78 ± 0,04	1,5 ± 0,1	1,8 ± 1,1
Mn (mg L <sup>-1</sup> )	0,154 ± 0,004	0,102 ± 0,004	0,17 ± 0,05
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	29,6 ± 0,1	27,8 ± 0,5	28,0 ± 3,1

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

\*\* média ± desvio padrão (n=2)

## Conclusões

As estratégias adotadas possibilitaram obter dados os quais viabilizaram a simulação do reagente CFA-C. Duas misturas foram avaliadas: MEA + ácido cítrico e TRIS + ácido cítrico. Ambas com diluição 1 + 1 v/v de amostras de leite com diferentes teores de gordura e a introdução das mesmas em um ICP-OES utilizando um nebulizador com ranhura em V. Não ocorreram problemas causados pela impregnação de partículas de gordura no nebulizador ou na câmara de nebulização mesmo após ininterrupta de trabalho de 8 h. Parâmetros importantes para avaliação do desempenho do ICP-OES, como limites de detecção e quantificação, intensidades dos sinais de fundo e concentrações equivalentes de fundo, foram medidos e foram similares àqueles obtidos usando CFA-C. Dessa forma, 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 analítica, pois uma das misturas baseia-se no uso de um padrão primário, TRIS. Ressalta-se que procurou estabelecer um reagente com composição exatamente igual àquela do CFA-C; o que possibilitasse fazer a mesma tarefa analítica com semelhantes figuras de mérito que quaisquer uma das misturas avaliadas possibilitou atingir esse objetivo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela 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 atomização eletrotérmica em forno de grafite*. São Carlos, 2000. 105p. Dissertação (Mestrado Universidade Federal de São Carlos. [ [Links](#) ]
- 2 BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Londres: Chapman 1988. p.17. [ [Links](#) ]
- 3 CONI, E.; STACCHINI, A.; CAROLI, S.; FALCONIERI, P. Analytical approach to obtaining reference 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 using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.362, p.483-488, 1998. [ [Links](#) ]
- 5 HUA, K. M.; KAY, M.; INDYK, H. E. Nutritional element analysis in infant formulas by direct inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Food Chem.*, v.68, p.463-468, 2000. [ [Links](#) ]
- 6 JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. Vogel: análise química quantitativa. Horácio Macedo. 5.ed, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992, p.47-51, 439. [ [Links](#) ]
- 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 sample preparation*. Manuscrito em fase final de redação. [ [Links](#) ]
- 9 NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M. Direct determination of major 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 solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, v.362, p.323-326, 1996. [ [Links](#) ]

Recebido em 05.12.2001

Aceito em 08.01.2002



Todo o conteúdo do periódico, exceto onde está identificado, está licenciado sob uma [Licença](#)

**Eclética Química**

**Instituto de Química / UNESP  
14801-970 Araraquara SP Brazil  
Tel.: +55 16 3301-9636/3301-9631**



[ecletica@iq.unesp.br](mailto:ecletica@iq.unesp.br)