

6.3.4.4. Diluir para 50 mL com água. Misturar e deixar em repouso por 10 minutos;

6.3.4.5. Critério de aceitação: A turbidez, caso exista, não é superior a observada na solução contendo 3,0 mL de ácido sulfúrico 0,02 M.

6.3.5. Limite de cádmio^b

NOTA: para o preparo de todas as soluções aquosas e para lavar as vidrarias antes do uso, utilizar água passada através de uma resina de troca iônica de leito misto, de ácido forte e de base forte. Selecionar todos os reagentes que tenham o mais baixo conteúdo de cádmio, chumbo e níquel possível, e armazenar todas as soluções reagentes em frascos de vidro de borossilicato. Limpar as vidrarias antes de usar, imergindo em ácido nítrico 8 N quente por 30 minutos e lavando com água deionizada.

6.3.5.1. Preparo das soluções

6.3.5.1.1. Solução modificadora de matriz

6.3.5.1.1.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.5.1.2. Branco

6.3.5.1.2.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.5.1.3. Solução padrão

6.3.5.1.3.1. Pesar, com exatidão, cerca de 20,625 mg de nitrato de cádmio tetraidratado e transferir para um balão volumétrico de 100 mL;

6.3.5.1.3.2. Dissolver, completar o volume com branco e homogeneizar (solução P1);

6.3.5.1.3.3. 1,0 mL da solução (P1)/ branco q.s.p. 100 mL (solução P2);

6.3.5.1.3.4. 1,0 mL da solução (P2)/ branco q.s.p. 100 mL (solução P3);

6.3.5.1.3.5. 4,0 mL da solução (P3)/ branco q.s.p. 10 mL;

6.3.5.1.3.6. Homogeneizar (cf = 0,00825 µg/mL de nitrato de cádmio tetraidratado, equivalente a 0,0030 µg/mL de cádmio).

6.3.5.1.4. Solução amostra estoque

6.3.5.1.4.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.5.1.5. Solução amostra estoque diluída

6.3.5.1.5.1. Transferir 1,0 mL da solução amostra estoque para um balão volumétrico de 10 mL;

6.3.5.1.5.2. Diluir, completar o volume com branco e homogeneizar.

6.3.5.1.6. Solução amostra 1

6.3.5.1.6.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque diluída e 1,0 mL de branco;

6.3.5.1.6.2. Adicionar 50 µL de solução modificadora de matriz e homogeneizar.

6.3.5.1.7. Solução amostra 2

6.3.5.1.7.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque diluída, 0,5 mL de solução padrão e 0,5 mL de branco;

6.3.5.1.7.2. Adicionar 50 µL de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,00075 µg/mL de cádmio).

6.3.5.1.8. Solução amostra 3

6.3.5.1.8.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque diluída e 1,0 mL de solução padrão;

6.3.5.1.8.2. Adicionar 50 µL de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,0015 µg/mL de cádmio da solução padrão).

NOTA: reservar o restante da solução amostra estoque para os testes de Limite de chumbo e Limite de níquel.

6.3.5.2. Procedimento

6.3.5.2.1. Zerar o equipamento com o branco;

6.3.5.2.2. Determinar as absorvâncias da solução padrão e das soluções amostra na linha de emissão de cádmio de 228,8 nm, utilizando espectrofotômetro de absorção atômica equipado com forno de grafite (GFAA), com uma lâmpada de catodo-oco de cádmio e um tubo pirolítico com plataforma, utilizando o programa de temperatura recomendado pelo fabricante do GFAA ou aquele apresentado pela Tabela 1;

6.3.5.2.3. Plotar as absorvâncias obtidas com as soluções amostra 1, 2 e 3 versus a concentração de cádmio, em µg/mL, fornecida pela solução padrão;

6.3.5.2.4. Traçar a linha reta que melhor ajuste os três pontos, utilizando o método dos mínimos quadrados, e extrapolar a linha até interceptar o eixo das concentrações para o lado negativo;

6.3.5.2.5. A partir do intercepto, determinar a concentração, em µg/mL, de cádmio na solução amostra 1;

6.3.5.2.6. Calcular a concentração, em ppm, de cádmio da amostra utilizando a seguinte equação:

$$\text{Cádmio (ppm)} = \frac{C}{Te} \times F$$

Onde:

C: concentração de cádmio na solução amostra 1, em µg/mL;

Te: massa de estearato de magnésio pesada para o preparo da solução amostra estoque, em g;

F: fator de diluição da amostra, 200.

Tabela 1

	Temperatura (°C)	Tempo de rampa (segundos)	Tempo de espera (segundos)
Secagem	110	10	20
Incineração	600	10	30
Atomização	1800	0	5

NOTA: como alternativa, o software do equipamento pode ser utilizado para o cálculo do teor de cádmio na amostra. Para qualquer uma das formas de cálculo, o coeficiente de correlação (r) do gráfico deve ser no mínimo 0,995.

6.3.5.3. Critério de aceitação: No máximo 3 ppm.

6.3.6. Limite de chumbo^b

NOTA: para o preparo de todas as soluções aquosas e para lavar as vidrarias antes do uso, utilizar água passada através de uma resina de troca iônica de leito misto, de ácido forte e de base forte. Selecionar todos os reagentes que tenham o mais baixo conteúdo de cádmio, chumbo e níquel possível, e armazenar todas as soluções reagentes em frascos de vidro de borossilicato. Limpar as vidrarias antes de usar, imergindo em ácido nítrico 8 N quente por 30 minutos e lavando com água deionizada.

6.3.6.1. Preparo das soluções

6.3.6.1.1. Solução modificadora de matriz

6.3.6.1.1.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.6.1.2. Branco

6.3.6.1.2.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.6.1.3. Solução padrão

6.3.6.1.3.1. Pesar, com exatidão, cerca de 15,98 mg de nitrato de chumbo e transferir para um balão volumétrico de 100 mL;

6.3.6.1.3.2. Dissolver, completar o volume com branco e homogeneizar (solução P1);

6.3.6.1.3.3. 1,0 mL da solução (P1) / branco q.s.p. 100 mL (solução P2);

6.3.6.1.3.4. 1,0 mL da solução (P2) / branco q.s.p. 10 mL (solução P3);

6.3.6.1.3.5. Homogeneizar (cf = 0,1598 µg/mL de nitrato de chumbo, equivalente a 0,100 µg/mL de chumbo).

NOTA: preparar e armazenar quaisquer soluções de nitrato de chumbo em vidraria livre de sais de chumbo solúveis.

6.3.6.1.4. Solução amostra estoque

6.3.6.1.4.1. Proceder conforme teste de Limite de Níquel.

6.3.6.1.5. Solução amostra 1

6.3.6.1.5.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque e 1,0 mL de branco;

6.3.6.1.5.2. Adicionar 50 μ L de solução modificadora de matriz e homogeneizar.

6.3.6.1.6. Solução amostra 2

6.3.6.1.6.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque, 0,5 mL de solução padrão e 0,5 mL de branco;

6.3.6.1.6.2. Adicionar 50 μ L de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,025 μ g/mL de chumbo da solução padrão).

6.3.6.1.7. Solução amostra 3

6.3.6.1.7.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque e 1,0 mL de solução padrão;

6.3.6.1.7.2. Adicionar 50 μ L de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,05 μ g/mL de chumbo da solução padrão).

6.3.6.2. Procedimento

6.3.6.2.1. Zerar o equipamento com o branco;

6.3.6.2.2. Determinar as absorbâncias da solução padrão e das soluções amostra na linha de emissão de chumbo de 283,3 nm, utilizando espectrofotômetro de absorção atômica equipado com uma lâmpada de catodo-oco de chumbo e um tubo pirolítico com plataforma, utilizando o programa de temperatura recomendado pelo fabricante do GFAA ou aquele apresentado pela Tabela 1;

6.3.6.2.3. Plotar as absorbâncias obtidas com as soluções amostra 1, 2 e 3 versus a concentração de chumbo, em μ g/mL, fornecida pela solução padrão;

6.3.6.2.4. Traçar a linha reta que melhor ajuste os três pontos, utilizando o método dos mínimos quadrados, e extrapolar a linha até interceptar o eixo das concentrações para o lado negativo;

6.3.6.2.5. A partir do intercepto, determinar a concentração, em $\mu\text{g/mL}$, de chumbo na solução amostra 1;

6.3.6.2.6. Calcular a concentração, em ppm, de chumbo da amostra utilizando a seguinte equação:

$$\text{Chumbo (ppm)} = \frac{C}{Te} \times F$$

Onde:

C : concentração de chumbo na solução amostra 1, em $\mu\text{g/mL}$;

Te : massa de estearato de magnésio pesada para o preparo da solução amostra estoque, em g;

F : fator de diluição da amostra, 20.

NOTA: Como alternativa, o software do equipamento pode ser utilizado para o cálculo do teor de chumbo na amostra. Para qualquer uma das formas de cálculo, o coeficiente de correlação (r) do gráfico deve ser no mínimo 0,995.

6.3.6.3. Critério de aceitação: No máximo 10 ppm.

6.3.7. Limite de níquel^b

NOTA: para o preparo de todas as soluções aquosas e para lavar as vidrarias antes do uso, utilizar água passada através de uma resina de troca iônica de leito misto, de ácido forte e de base forte. Selecionar todos os reagentes que tenham o mais baixo conteúdo de cádmio, chumbo e níquel possível, e armazenar todas as soluções reagentes em frascos de vidro de borossilicato. Limpar as vidrarias antes de usar, imergindo em ácido nítrico 8 N quente por 30 minutos e lavando com água deionizada.

6.3.7.1. Preparo das soluções

6.3.7.1.1. Solução modificadora de matriz

6.3.7.1.1.1. Pesar 2,0 g de fosfato de amônio monobásico, 100 mg de nitrato de magnésio e transferir para um balão volumétrico de 10 mL;

6.3.7.1.1.2. Dissolver, completar o volume com água e homogeneizar ($cf = 200,0 \text{ mg/mL}$ de fosfato de amônio monobásico e 10 mg/mL de nitrato de magnésio).

NOTA: Como alternativa, pode ser utilizada uma solução modificadora de matriz apropriada recomendada pelo fabricante do espectrofotômetro.

6.3.7.1.2. Branco

6.3.7.1.2.1. Ácido nítrico/ água (1 : 4).

6.3.7.1.3. Solução padrão

6.3.7.1.3.1. Pesar, com exatidão, cerca de 24,77 mg de nitrato de níquel hexaidratado e transferir para um balão volumétrico de 100 mL;

6.3.7.1.3.2. Dissolver, completar o volume com branco e homogeneizar (solução P1);

6.3.7.1.3.3. 1,0 mL da solução (P1) / branco q.s.p. 100 mL (solução P2);

6.3.7.1.3.4. 1,0 mL da solução (P2) / branco q.s.p. 10 mL;

6.3.7.1.3.5. Homogeneizar (cf = 0,2477 µg/mL de nitrato de níquel hexaidratado, equivalente a 0,050 µg/mL de níquel).

6.3.7.1.4. Solução amostra estoque

6.3.7.1.4.1. Transferir 0,100 g da amostra para uma bomba de digestão ácida de politetrafluoretileno (PTFE) e adicionar 2,5 mL de ácido nítrico;

6.3.7.1.4.2. Fechar e vedar a bomba de acordo com as instruções de operação do fabricante;

6.3.7.1.4.3. Aquecer a bomba em forno a 170°C por 3 horas;

6.3.7.1.4.4. Resfriar a bomba devagar à temperatura ambiente;

6.3.7.1.4.5. Abrir a bomba, cuidadosamente, em uma capela, pois gases corrosivos podem ser expelidos;

6.3.7.1.4.6. Transferir o resíduo para um balão volumétrico de 10 mL, diluir com água e homogeneizar.

NOTA: quando manusear uma bomba de digestão ácida, se informar devidamente a respeito da segurança e instruções de operação. Cuidadosamente, seguir as instruções do fabricante da bomba sobre cuidados e manutenção da mesma. Não utilizar bombas revestidas ou liners que foram usados com ácido clorídrico devido à contaminação gerada pela corrosão do revestimento de metal pelo ácido.

6.3.7.1.5. Solução amostra 1

6.3.7.1.5.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque e 1,0 mL de branco;

6.3.7.1.5.2. Adicionar 50 μL de solução modificadora de matriz e homogeneizar.

6.3.7.1.6. Solução amostra 2

6.3.7.1.6.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque, 0,5 mL de solução padrão e 0,5 mL de branco;

6.3.7.1.6.2. Adicionar 50 μL de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,0125 $\mu\text{g/mL}$ de níquel).

6.3.7.1.7. Solução amostra 3

6.3.7.1.7.1. Misturar 1,0 mL de solução amostra estoque e 1,0 mL de solução padrão;

6.3.7.1.7.2. Adicionar 50 μL de solução modificadora de matriz e homogeneizar (cf = 0,025 $\mu\text{g/mL}$ de níquel).

6.3.7.1.8. Procedimento

6.3.7.1.9. Zerar o equipamento com o branco;

6.3.7.1.10. Determinar as absorvâncias das soluções padrão e amostra na linha de emissão de níquel de 232,0 nm, utilizando espectrofotômetro de absorção atômica equipado com uma lâmpada de catodo-oco de níquel e um tubo pirolítico com plataforma, utilizando o programa de temperatura recomendado pelo fabricante ou aquele apresentado pela Tabela 1;

6.3.7.1.11. Plotar as absorvâncias obtidas com as soluções amostra 1, 2 e 3 versus a concentração de níquel, em $\mu\text{g/mL}$, fornecida pela solução padrão;

6.3.7.1.12. Traçar a linha reta que melhor ajuste os três pontos, utilizando o método dos mínimos quadrados, e extrapolar a linha até interceptar o eixo das concentrações para o lado negativo;

6.3.7.1.13. A partir do intercepto, determinar a concentração, em $\mu\text{g/mL}$, de níquel na solução amostra 1;

6.3.7.1.14. Calcular a concentração, em ppm, de níquel da amostra utilizando a seguinte equação:

$$\text{Níquel (ppm)} = \frac{C}{Te} \times F$$

Onde:

C : concentração de níquel na solução amostra 1, em $\mu\text{g/mL}$;

Te : massa de estearato de magnésio pesada para o preparo da solução amostra estoque, em g;

F : fator de diluição da amostra, 20.

NOTA: Como alternativa, o software do equipamento pode ser utilizado para o cálculo do teor de níquel na amostra. Para qualquer uma das formas de cálculo, o coeficiente de correlação (r) do gráfico deve ser no mínimo 0,995.

6.3.7.2. Critério de aceitação: No máximo 5 ppm.

6.3.8. Perda por dessecação^a

6.3.8.1. Proceder conforme POP DIFIQ MG 003;

6.3.8.2. Determinar em 1 g da amostra, dessecar a amostra em 105 °C até peso constante;

6.3.8.3. Critério de aceitação: No máximo 6,0 %.

6.3.9. Conteúdo relativo de ácido esteárico e de ácido palmítico^b

6.3.9.1. Condições de análise

6.3.9.1.1. Cromatógrafo: a gás;

6.3.9.1.2. Detector: MS;

6.3.9.1.3. Coluna: sílica fundida, contendo composto de polietilenoglicol (30 m x 0,53 mm – 1 μm);

6.3.9.1.4. Gás de arraste: hélio;

6.3.9.1.5. Fluxo: 2,4 mL/min;

6.3.9.1.6. Volume de injeção: 1 μL ;

6.3.9.1.7. Sistema de injeção: splitless;

6.3.9.1.8. Temperatura do injetor: 220°C;

6.3.9.1.9. Temperatura do detector: 260°C.

6.3.9.2. Programa de temperatura

Temperatura inicial (°C)	Rampa (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tempo de espera na temperatura final (min)
70	-	70	2
70	5	240	5

6.3.9.3. Preparo das soluções

6.3.9.3.1. Solução amostra

6.3.9.3.1.1. Pesar, com exatidão, cerca de 100,0 mg da amostra, e transferir para um pequeno erlenmeyer equipado com um condensador de refluxo adequado;

6.3.9.3.1.2. Adicionar 5,0 mL de uma solução preparada dissolvendo-se 14 g de trifluoreto de boro em 100 mL de metanol, homogeneizar e refluxar por 10 minutos até completa dissolução;

6.3.9.3.1.3. Adicionar 4 mL de n-heptano cromatográfico pelo condensador e refluxar por 10 minutos;

6.3.9.3.1.4. Esfriar, adicionar 20 mL de solução de cloreto de sódio saturada, agitar e deixar as fases se separarem;

6.3.9.3.1.5. Passar a camada do n-heptano por 0,1 g de sulfato de sódio anidro (previamente lavado com n-heptano cromatográfico) para um frasco adequado;

6.3.9.3.1.6. Transferir 1,0 mL da solução para balão volumétrico de 10 mL, diluir com n-heptano cromatográfico e homogeneizar.

6.3.9.3.2. Solução de adequabilidade do sistema

6.3.9.3.2.1. Pesar cerca de 50,0 mg de padrão de ácido esteárico e de padrão de ácido palmítico para um pequeno erlenmeyer equipado com um condensador de refluxo adequado;

6.3.9.3.2.2. Adicionar 5,0 mL de uma solução preparada dissolvendo-se 14 g de trifluoreto de boro em 100 mL de metanol, homogeneizar e refluxar por 10 minutos até completa dissolução;

6.3.9.3.2.3. Adicionar 4 mL de n-heptano cromatográfico pelo condensador e refluxar por 10 minutos;

6.3.9.3.2.4. Esfriar, adicionar 20 mL de solução de cloreto de sódio saturada, agitar e deixar as fases se separarem;

6.3.9.3.2.5. Passar a camada do n-heptano por 0,1 g de sulfato de sódio anidro (previamente lavado com n-heptano cromatográfico) para um frasco adequado;

6.3.9.3.2.6. Transferir 1,0 mL da solução para balão volumétrico de 10 mL, diluir, completar o volume com n-heptano cromatográfico e homogeneizar.

6.3.9.4. Adequabilidade do sistema

A adequabilidade do sistema cromatográfico deverá atender os requisitos a seguir:

6.3.9.4.1. Solução de adequabilidade do sistema

6.3.9.4.1.1. Tempos de retenção relativos: 0,9 para palmitato de metila e 1,0 para estearato de metila;

6.3.9.4.1.2. Resolução, R , entre os picos do palmitato de metila e do estearato de metila: mínimo 5,0;

6.3.9.4.1.3. Desvio padrão relativo para resposta da área dos picos do palmitato e do estearato na replicata de 6 injeções: máximo 3,0 %;

6.3.9.4.1.4. Desvio padrão relativo para resposta da razão da área dos picos do palmitato e do estearato na replicata de 6 injeções: máximo 1,0 %.

6.3.9.4.2. Procedimento

6.3.9.4.2.1. Injetar cerca de 1 μ L das soluções de adequabilidade do sistema e amostra;

6.3.9.4.2.2. Registrar os cromatogramas e medir as respostas de todos os picos de ésteres de ácidos graxos;

6.3.9.4.2.3. Calcular a porcentagem de ácido esteárico na fração de ácidos graxos do estearato de magnésio através da seguinte equação:

$$\text{Ácido esteárico (\%)} = 100 \times \frac{A}{B}$$

Onde:

A : área do pico de estearato de metila obtido no cromatograma da solução amostra;

B : soma das áreas de todos os picos de ésteres de ácidos graxos obtidos no cromatograma da solução amostra.

6.3.9.4.2.4. Calcular a porcentagem de ácido palmítico na fração de ácidos graxos do estearato de magnésio através da seguinte equação:

$$\text{Ácido palmítico (\%)} = 100 \times \frac{A}{B}$$

Onde:

A: área do pico de palmitato de metila obtido no cromatograma da solução amostra;

B: soma das áreas de todos os picos de ésteres de ácidos graxos obtidos no cromatograma da solução amostra.

6.3.9.5. **Critério de aceitação:** O pico do estearato compreende não menos que 40 %; e a soma dos picos do estearato e de palmitato não é menor que 90 % da área total dos picos de ésteres de ácidos graxos no cromatograma.

6.4. Teor^a

6.4.1. Pesar 0,5 g da amostra em um balão de 250 mL e adicionar 50 mL da mistura, de igual volumes, de butanol e etanol anidro, 5 mL de amônia concentrada, 3 mL do tampão de cloreto de amônio pH 10, 30 mL de edetato de sódio 0,1 M e 15 mg do indicador mordant black 11 triturado (Negro de eriocromo);

6.4.2. Aquecer a 45-50°C até a solução ficar clara e titular com sulfato de zinco 0,1 M até a cor mudar de azul para violeta;

6.4.3. Realizar a titulação com o branco. 1 mL do edetato de sódio 0,1M corresponde a 2,431 mg de magnésio;

6.4.4. Critério de aceitação: Limite: 4 a 5% de magnésio.

6.5. Teste Microbiológico

6.5.1. Proceder conforme POP DIMIC 011 e registrar no RQ DIMIC 073.