

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE AGRONOMIA



ALGUNOS METODOS PARA DETERMINAR HUMEDAD EN
LABORATORIO DE NUTRICION

S E M I N A R I O

(OPCION II-A)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO AGRONOMO ZOOTECNISTA

P R E S E N T A

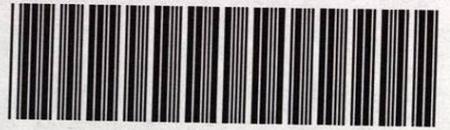
MARIO AYALA GUTIERREZ

T
TX531
AD
C. 1

DICIEMBRE, 1986

ALG

T
TX531
A9
C-1



1080060907

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE AGRONOMIA



ALGUNOS METODOS PARA DETERMINAR HUMEDAD EN
LABORATORIO DE NUTRICION

S E M I N A R I O

(OPCION II A)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO AGRONOMO ZOOTECNISTA

P R E S E N T A

MARIO AYALA GUTIERREZ

MARIN, N.L.

DICIEMBRE, 1986

006974 *GA*

T
TX531

A9



Biblioteca Central
Maena Solidaridad

F. tesis



040.636

FA 23

1986

CS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE AGRONOMIA



ALGUNOS METODOS PARA DETERMINAR HUMEDAD EN
LABORATORIO DE NUTRICION

S E M I N A R I O

(OPCION II-A)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO AGRONOMO ZOOTECNISTA

P R E S E N T A

MARIO AYALA GUTIERREZ

MARÍN, N. L.

DICIEMBRE, 1986

EN AGRADECIMIENTO A

D I O S

Por haberme dado la vida y orientarme hacia esta bonita profesion de agrónomo que es la ciencia de la vida, pidiendole que me ayude a poner mis conocimientos al servicio de -- los demás.

LA SMA. VIRGEN MARIA

Por su amor y agradable compañía.

A MIS PADRES

ALFREDO AYALA PEÑA

MARIA DE LA LUZ GUTIERREZ DE AYALA

Como un humilde tributo a tanto esfuerzo y sacrificio hechos por mi a lo largo de 25 años.

En agradecimiento a esa mano tendida y palabra de apoyo que siempre me brindaron.

A MIS HERMANOS

Ma. GUADALUPE AYALA DE C. Y JOSE ANGEL CISNEROS

ALFREDO AYALA GUTIERREZ Y MARTHA DE LA GARZA DE AYALA

RODOLFO

ALBERTO

Por su testimonio de buenos hijos y hermanos.

A MIS SOBRINOS

FABIAN

PEPITO

ALFREDITO

A MI NOVIA

MA. IMELDA SUAREZ B.

Por su amor y apoyo moral ayudando de esta manera a que permanezca en mi el espíritu de superación.

AL ING. FELIPE DE J. CARDENAS G.

Por su amistad y desinteresada ayuda en la
realización de éste trabajo.

A MIS MAESTROS Y COMPAÑEROS

A FAMILIARES Y AMIGOS

A LA SRITA. CONNIE NARVAEZ

Por su amistad e inapreciable ayuda que
me brindo a lo largo de mis estudios profesinales

Agradeciendole su ayuda en mecanografiar -
éste trabajo.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
LITERATURA REVISADA	4
Humedad	4
Definiciones	5
"tal como ofrecido" o "secado al aire"	5
"tal como recolectado"	6
"parcialmente seco"	6
"muestra seca" o "base seca"	7
Principales métodos para estimar humedad	14
i. Métodos de secado	14
i.1. Método de la estufa de aire	18
i.2. Método de la estufa de vacío	21
i.3. Método del aparato de vacío T y M	23
i.4. Método del aparato rápido de Carter-Simmons	25
i.5. Secado con ácido sulfúrico	28
i.6. Liofilización	29
Algunas notas sobre las determinaciones en estufa	30
ii. Métodos de destilación directa	32
ii.1. Destilación directa con tolueno	32
ii.2. Método de Brown-Duvel	37
iii. Métodos eléctricos	41
iv. Métodos químicos	41
iv.1. Método de carburo calcico	41
iv.2. Método de valorización de Karl Fichser	42

	PAGINA
RESUMEN	49
BIBLIOGRAFIA	55

INDICE DE ESQUEMA, FIGURAS Y TABLAS

		PAGINA
ESQUEMA		
1	Medidas para analizar la muestra. "tal como ofrecida" o "tal como recolectada"	11
FIGURA		
1	Velocidad de pérdida de humedad en harina de trigo a varias temperaturas de secado.....	16
2	Gráfica del aumento en la pérdida de humedad con el aumento de la temperatura de secado..	17
3	Cápsula de humedades con pico y varilla agitadora terminada en forma de pisón.....	21
4	Desecador de vacío.....	29
5	Aparato para medir humedad con un solvente - inmisible.....	35
6	Receptor Eidwel - Sterling.....	35
7	Erown - Duvel.....	39
8	Aparato Et1 Karl Fischer.....	46
TABLA		
3.1	Temperaturas aproximadas de una muestra de - 5 gr. en el platillo de la balanza del aparato T y M en varias posiciones.....	25
4.1.	Condiciones recomendadas para el secado de - varios productos alimenticios en el horno de Carter-Simmons.....	26

INTRODUCCION

El objetivo más importante del análisis de alimentos es obtener información de su probable valor nutritivo sin hacer largas y costosas pruebas de alimentación, con animales vivos.

Los alimentos de origen vegetal varían de composición de un año a otro, según las estaciones, los distritos, las plantas y según las distintas partes de una misma planta: alimentos derivados de tejidos animales pueden mostrar variaciones similares. (Abrams, 1965).

El contenido de agua de los alimentos es de primordial importancia para el nutricionista y el ganadero. A pesar de que el agua es indispensable para todo ser viviente, no contiene ningún nutrimento. Es relativamente pesada en comparación con la materia orgánica. Por este motivo el agua contenida en los alimentos para ganado diluye su valor nutritivo por unidad de peso y aumenta el costo neto de los nutrimentos, si no se toma alguna medida para compensar su presencia. Para evitar pérdida en los alimentos almacenados, es necesario mantener la humedad aún nivel inferior al crítico (aproximadamente 10%). De lo contrario el alimento se deteriora o se --

pierde totalmente por la acción del moho o la combustión espontánea. (Bateman, 1970).

Todos los alimentos cualquiera que haya sido su método de industrialización a que hayan sido sometidos contienen agua en mayor o menor grado, varían entre un 60 y un 95% en los alimentos naturales. En los tejidos vegetales y animales, puede decirse que existe en dos formas "agua libre" y "agua ligada" o agua combinada (o bound). (Bateman, 1970).

El agua libre o absorbida, que es la forma predominante, se libera con gran facilidad y es estimada en la mayor parte de los métodos usados para el cálculo del contenido en agua. El agua ligada se halla combinada o absorbida. Se encuentra en los alimentos como agua de cristalización (en los hidratos) o ligada a las proteínas y a las moléculas de sacáridos y absorbidas sobre la superficie de las partículas coloidales. Estas formas requieren para su eliminación en forma de vapor un calentamiento de distinta intensidad. Parte de la misma permanece ligada al alimento incluso a temperatura que lo carbonizan. Así pues, la frase « % de agua » apenas significa nada a menos que se indique el método de determinación usado.

Existen algunos métodos especialmente, la titulación de Karl Fischer que determinan el contenido en agua por medio de

una reacción estequiométrica, pero la mayor parte de los habitualmente usados implica la deshidratación de la muestra hasta peso constante, a determinadas temperaturas y presiones. En el transcurso de estos métodos pueden formarse hidratos, lo que dificulta más la eliminación del agua por volatilización. Existen otros métodos que se basan en la destilación, directa o -- azeotrópica con un disolvente inmiscible. (Bateman, 1970).

LITERATURA REVISADA

La humedad (agua) de la muestra se elimina por medio de la evaporación inducida por calor, por congelamiento, por destilación de un líquido inmiscible o por titulación. La cantidad de muestra residual, convertidos a porcentaje después del secado, se considera como el contenido(%) de materia seca total o materia seca parcial según sea el procedimiento, por ejemplo: nunca se debe usar el peso verde de un forraje para reportar los rendimientos. Hay muchos factores que afectan el peso verde, tales como la lluvia o el sereno, la edad de la planta, el riego o una lluvia reciente, todos los cuales pueden introducir errores enormes en los datos sobre rendimientos. Una carga de forraje recién cortado, pesado en la madrugada después de una lluvia nocturna pueden tener un contenido hasta del 40% más de agua que un forraje pesado tres horas más tarde. Sería inútil sin duda, medir la producción del forraje con base en su peso verde.

Es entonces que la materia seca refleja una cantidad medible que se puede utilizar para comparar muestras en cualquier época del año, o humedades relativas diferentes. Es por eso -- que esta materia seca debe ser la base para todos los datos reportados. (Bateman, 1970).

Loyden, (1970) coincide con Bateman al decir que todos los análisis en el formato de composición de alimentos se deben reportar en base seca (100 % de materia seca).

El objeto es de obtener información necesaria para lo siguiente:

- A) Determinar la materia seca de la muestra en base.
 - 1. Tal como ofrecido
 - 2. Tal como recolectado
- B) Preparar las muestras para el análisis químico.
- C) Reportar el resultado del análisis químico en base seca.

Definiciones

"tal como ofrecido" o "secado al aire"

Se refiere al estado en que se encuentra el alimento cuando lo consume el animal, es decir que el peso del material seco esta en equilibrio con el aire ambiente.

En vista de que el contenido de agua del aire varía de un lugar a otro y de un momento a otro, el "peso seco" del aire también varía. Morrison, (1959) al establecer sus normas se baso en la suposición de que los granos secos contienen un 10% de humedad, y calculó sus tablas sobre esta base. Aunque dan resultados satisfactorios para cálculos aproximados estan lejos de ser adecuados para el laboratorio de nutrición en un ambiente con humedad relativa de alrededor del 20%, el material puede permanecer seco con sólo el 3 o 4 % de humedad. En

el IICA (Turrialba, Costa Rica) en un cuarto de secado artificialmente, en donde la humedad relativa se mantiene aproximadamente al 45%, las muestras secadas tienen una humedad constante de $5 \pm .5\%$. En la misma localidad, en donde la humedad ambiente alcanza el 100% relativo, todos los días, algunas muestras de alimentos no permanecen lo suficientemente secas para mantenerse libres del moho. La humedad se absorbe hasta representar del 15 - 20% de la muestra. (Loyden, 1982; Bateman, 1970).

EL "termino tal como recolectado" se emplea para materiales que generalmente no se utilizan para la alimentación animal como por ejemplo, orina, heces, etc.

Muestra "Parcialmente seco"

Se refiere a una muestra del material original recibida en el laboratorio en estado "tal como ofrecido" o "como recolectado" que haya sido sometido al secamiento en estufa generalmente con aire forzado a una temperatura generalmente bajo 60°C o bajo congelación y luego equilibrada con la humedad ambiente.

Después de este tratamiento, la muestra por lo general va a contener más de 88% de materia seca. Esto se hace con el objeto de analizarla y conservarla adecuadamente. El análisis -- que se le corre a ésta muestra, se reporta como muestra "par-

cialmente seco". A su vez a ésta muestra se le debe determinar la materia seca total sometiendo a una temperatura de 105°C, con el objetivo de transformar los análisis químicos subsecuentes de la misma, a "base seca" o libre de humedad. Este análisis corresponde al porcentaje de materia seca contenida en la muestra "parcialmente seca" (Loyden, 1982).

"Muestra seca" o "Base seca"

Se refiere a una muestra del material original, secada a 105°C hasta que toda la humedad haya sido eliminada.

En vista de que puede variar considerablemente la cantidad verdadera de materia seca en muestras "secadas al aire" se acostumbra determinar la materia seca de acuerdo con su peso; así misma se reporta en terminos de peso.

La materia seca reportada por peso permite la comparación de muestras de distintos laboratorios o de diversos años y de diferentes alimentos.

La porción de materia seca es la que contiene los nutrientes. Por lo tanto si se conoce la cantidad de un constituyente en relación con la materia seca, se puede comparar alimentos con características físicas muy divergentes. De otra manera ¿como se compararía la cantidad de protefna suministrada por la harinolina con la cantidad suministrada por la leche fluida? .

Todo constituyente debe reportarse como un porcentaje de la materia seca, indicandolo claramente como tal. Es de especial importancia indicar sobre que base se ha calculado, en el caso de información técnica que se va a distribuir sobre agricultores y extensionistas. (Harris, 1978).

Para mayor conveniencia y facilidad, es corriente utilizar muestras secadas al aire para el análisis, convirtiendo en seguida los resultados a base seca por medio de una operación matemática. Veamos un ejemplo para darnos cuenta de la importancia de reportar los datos en base seca.

Las dos muestras de maíz usadas se tomaron de una sola muestra original, la cual se dividió, para analizar una inmediatamente y almacenar la otra en un cuarto seco con el fin de analizarla una vez que hubiese alcanzado el equilibrio con el aire. La muestra que no se conservo en el cuarto seco fue destruida por el moho en el curso de 15 días.

Los resultados del análisis proximal de muestra secadas al aire son los siguientes:

	MATERIA SECA	CENIZAS	PROTEINAS	EXTRACTO ETHEREO	FIERA	E.L.N
MUESTRAS DE CUARTO SECO	94.5	4.5	7.3	4.4.	6.5	71.8
MUESTRAS DE AMBIENTE	88.0	4.2	6.8	4.1	6.1	66.8

Como se verá, podría creerse que se habían analizado dos alimentos totalmente diferentes. Además, no existe ninguna base para establecer una comparación lógica.

A continuación se detalla el procedimiento matemático que se requiere para convertir los datos a base seca.

	MUESTRA CUARTO SECO	MUESTRA DE AMBIENTE
CENIZA	$4.5 \times \frac{100}{94.5} = 4.8\%$	$4.2 \times \frac{100}{88.0} = 4.8\%$
PROTEINA	$7.3 \times \frac{100}{94.5} = 7.7\%$	$6.8 \times \frac{100}{88.0} = 7.7\%$
EXTRACTO ETEREO	$4.4 \times \frac{100}{94.5} = 4.7\%$	$4.1 \times \frac{100}{88.0} = 4.7\%$
FIBRA	$6.5 \times \frac{100}{94.5} = 6.9\%$	$6.1 \times \frac{100}{88.0} = 6.9\%$
E. L. N.	$71.8 \times \frac{100}{94.5} = \frac{76.0\%}{100.1\%}$	$66.8 \times \frac{100}{88.0} = \frac{75.9\%}{100\%}$

El 0.1% adicional en la muestra del cuarto seco se debe a que se ha redondeado el número. En la práctica, el extracto libre de nitrógeno no se calcula sino hasta que los otros análisis no estén convertidos a base seca, lo que eliminan automáticamente las diferencias provenientes de números redondeados. El E.L.N. es igual a 100 menos, el total de ceniza, proteína, extracto etéreo y fibra.

Una vez convertido a base seca, el análisis indica claramente que ha excepción del contenido de agua, las muestras son

iguales. Si las muestras hubiesen sido distintas, se observarían otras diferencias. Estas muestras se reportan como sigue:

	BASE SECA					E.L.N.
	MATERIA SECA	CENIZA	PROTEINA	EXTRACTO ETHEREO	FIBRA	
MUESTRA DE CUARTO SECO	94.5	4.8	7.7	4.7	6.9	75.9
MUESTRA DE AMBIENTE	88.0	4.8	7.7	4.7	6.9	75.9

Se puede notar que la línea debajo de "base seca" se extiende sólo sobre "ceniza", "proteína", "extracto etereo", "fibra" y "E.L.N.", lo que indica que dichas sustancias nutritivas se analizaron en términos de base seca "materia seca" refiriéndose a la materia seca de la muestra original. Bateman (1970).

Como se explica en las definiciones, existen básicamente -- dos clases de muestra: (1) aquellas suficientemente secas que permiten la molienda y análisis inmediato (contienen más del 88% de materia seca y (2) aquellas que necesitan secarse parcialmente o darles un tratamiento especial (contienen menos del 88% de materia seca).

El esquema (1) muestra la forma de manipular estas dos clases de muestras. En este esquema se asume que todas las muestras con un contenido menor de 88% de materia seca se deben secar --

parcialmente antes de ser analizadas. Sin embargo, el químico - debe usar su propio criterio y decidir si el secamiento parcial de la muestra puede afectar los resultados finales del análisis. Si fuera así, entonces se deben tomar las medidas para analizar la muestra en base "tal como ofrecido" o "tal como recolectado".

E s q u e m a 1

M U E S T R A

"tal como ofrecido" o "tal como recolectado"

Si la muestra contiene más de 88% de materia seca.

Moler la muestra en un tamíz de 1mm. (para el análisis de elementos menores).

Analice la muestra para los componentes deseados. Determine la materia seca total de la muestra a 105°C.

El resultado dará el contenido de - materia seca en la muestra "tal como ofrecido" o "tal como recolectado"

Este valor puede emplearse para -- calcular el rendimiento de materia seca por hectárea.

Si la muestra contiene menos de 88% de materia seca.

Determine % de materia seca parcial en la muestra "tal como ofrecido".

- a) Séquela en estufa con aire caliente forzado a 60°C o por congelación.
- b) Deje la muestra equilibrarse con la humedad del aire.
- c) Pese la muestra.

Este análisis se reporta como % de materia seca parcial de la muestra "tal como ofrecido" o "tal como recolectado.

Muela la muestra inmediatamente -- usando un tamíz de 1mm (para el -- análisis de elementos menores).

Determine el % de materia seca a - temperatura de 105°C. El resultado que se obtiene se reporta como contenido de materia seca en la -- muestra "parcialmente seca".

Para calcular el contenido de materia seca en la muestra "tal como -- ofrecido" o "tal como recolectado" = % de materia seca parcial en muestra "tal como ofrecido" x % de materia seca de muestra "parcialmente seco" X 100.

Analice la muestra para los componentes que no se afectan con el secado.

Para reportar los datos en base seca, es necesario hacer las correcciones tal y como se describen en la siguiente formula.

a) Conversión de la muestra "tal como ofrecido" a:

$$\text{Base seca} = \frac{\text{Valor de la muestra en } \%, \text{ Mg/kg; etc.} \times 100}{\% \text{ de materia seca en muestra "tal como ofrecido"}}$$

b) Conversión de la muestra "parcialmente seco" a:

$$\text{Base seca} = \frac{\text{Valor de la muestra en } \%, \text{ Mg/kg, etc.} \times 100}{\% \text{ de materia seca en muestra "parcialmente seco"}}$$

c) Para obtener porcentaje de materia seca total en muestra "parcialmente seco".

$(\text{peso de la muestra seca } (105^{\circ}\text{C}) + \text{recipiente} - \text{peso del recipiente} \times 100)$.

peso de la muestra en base "parcialmente seco"

Nota: Cuando la muestra "parcialmente seco" se equilibra con la humedad del aire, se hace necesario conducir otra determinación de materia seca para convertirla a base de materia seca total.

- d) Para obtener la materia seca total en muestra "tal como ofrecido" o "tal como recolectado" cuando:
- Se conoce el contenido de materia seca parcial en una muestra como la del ensilaje o forraje frescos.
 - Se conoce el contenido de materia seca total en la muestra "parcialmente seco".

$$\frac{\% \text{ de materia seca parcial de la muestra "tal como ofrecido" o "tal como recolectado" (a)}}{100} \times \frac{\% \text{ de materia seca total en muestra "parcialmente seco" (b)}}{100} \times 100$$

= Materia seca total de muestra "tal como ofrecido" o "tal como recolectado".

(Harris, 1978 y Loyden, 1982)

Sin embargo, a veces es difícil la determinación exacta del contenido total de agua. En la práctica es suficientemente apropiado cualquier método que proporcione una buena repetibilidad con resultados comparables, siempre que ese mismo procedimiento se siga estrictamente en cada ocasión.

También son válidos ciertos métodos especialmente rápidos siempre que los resultados se contrasten con los obtenidos mediante algún otro procedimiento más convencional.

Los métodos principales para la estimación de la humedad y de los sólidos totales pueden clasificarse bajo alguno de los siguientes métodos.

- i) Métodos de secado, en los cuales el agua se elimina por el calor o por agentes desecantes.
- ii) Métodos de destilación directa.
- iii) Métodos eléctricos rápidos.
- iv) Métodos químicos

(Pearson 1976)

(i) Métodos de secado

Son los métodos más comunes para valorar el contenido de humedad en los alimentos; se calcula el porcentaje en agua por la pérdida en peso debida a su eliminación por calentamiento bajo condiciones normalizadas.

Aunque estos métodos dan buenos resultados que pueden interpretarse sobre bases de comparación, es preciso tener presente que:

- a) Algunas veces es difícil eliminar por secado toda la humedad presente.
- b) A cierta temperatura el alimento es susceptible de descomponerse con lo que se volatilizan otras sustancias.

Además de agua

- c) También pueden perderse materias volátiles aparte del agua.

En los cereales, las pérdidas de peso debidas a la volatilización aumentan conforme se incrementa la temperatura de secado (figs. 1 y 2).

En la figura 1, se aprecia que puede alcanzarse a cada temperatura un valor máximo. Los diferentes valores máximos alcanzados se explican fácilmente considerando que ha una determinada temperatura de secado los cereales contienen agua libre. Aunque la proporción de agua ligada disminuye con el aumento de la temperatura de secado, es muy difícil eliminar toda la humedad de la muestra. Lo más probable es, como puede verse en la figura 2, que la harina se descomponga a 180°C como señala la discontinuidad de la recta.

Según Nelson y Hulett' citados por Pearson (1976), se obtiene el <<verdadero>> contenido en agua por extrapolación de la recta a 250°C, pero actualmente se considera que tales valores son bajos. La velocidad de la pérdida de humedad se puede aumentar por secado a presión reducida. El secado a vacío es muy útil en los casos de alimentos que se descomponen a temperatura relativamente bajas. Por ejemplo: los alimentos que contienen mucha azúcar y los productos frutícolas es preferible -

secarlos en una estufa de vacío a 70°C.

Si el alimento es relativamente rico en otras sustancias volátiles, como las especies, la proporción de constituyentes que interfieren es regularmente constante y los resultados son suficientes exactos con propósitos comparativos.

Otro método alternativo consiste en secar la sustancia en un desecador a vacío.

Figura 1. Velocidad de pérdida de humedad en harina de trigo a varias temperaturas de secado

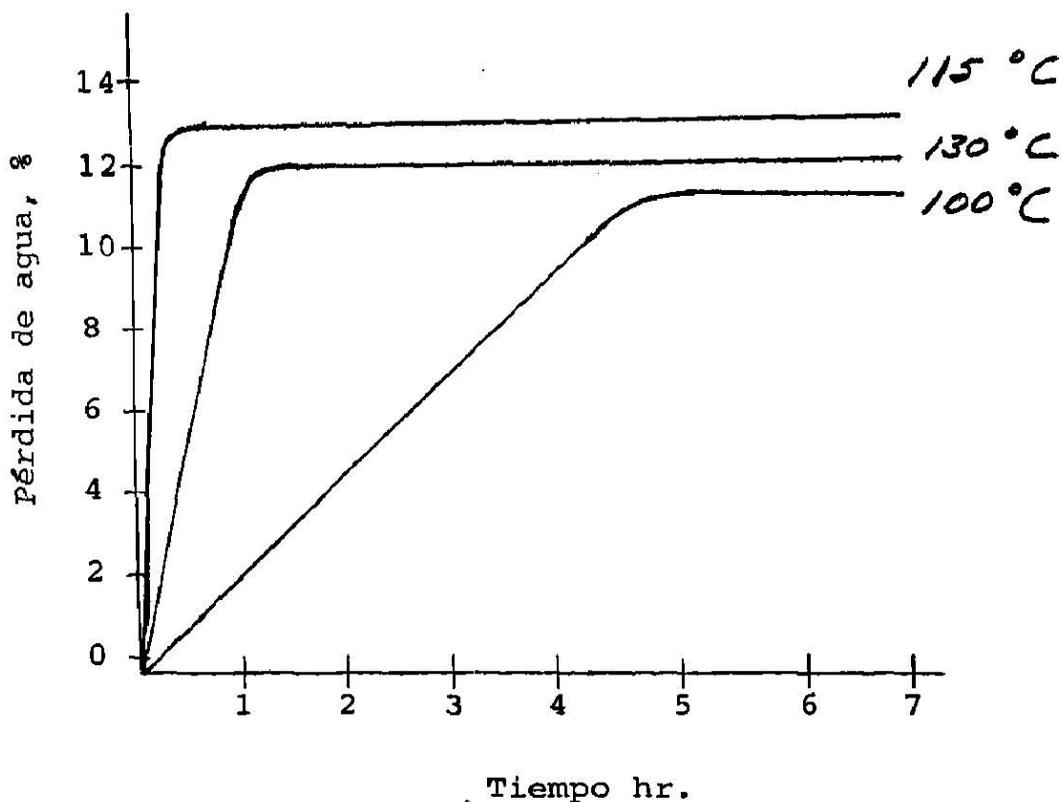
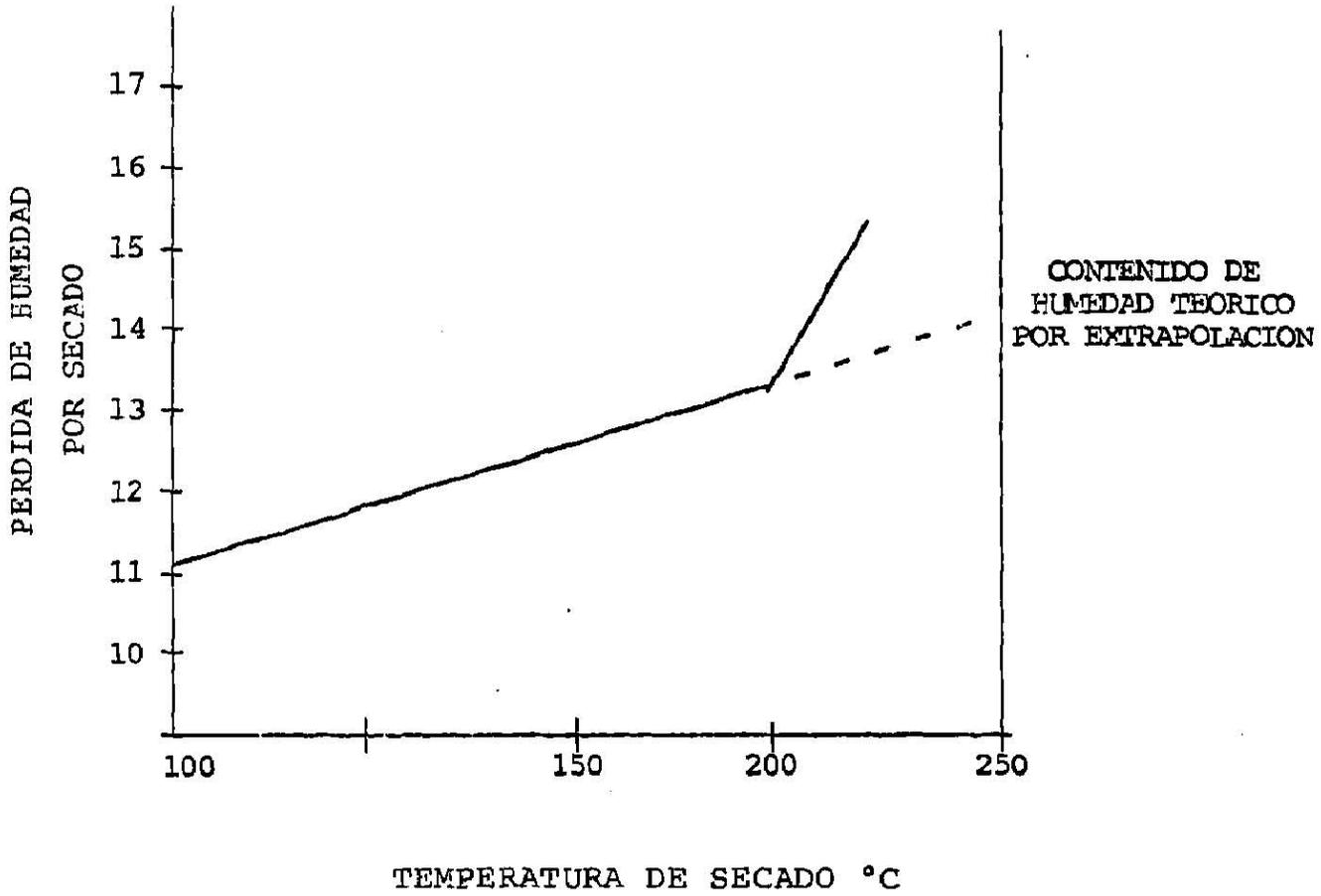


Figura 2. Gráfica del aumento en la pérdida de humedad con el aumento de la temperatura de secado (Pearson 1976)



METODO i.1**Método de la Estufa de Aire**

Este método consiste en someter las muestras exactamente pesadas, a la acción del calor en la estufa de aire durante el tiempo necesario para eliminar completamente la humedad.

Este método es de uso muy general por la facilidad con -- que se lleva a cabo, sin embargo, no es el más exacto ya que -- los productos orgánicos sometidos a la acción del calor sufren, a veces, un exceso de calentamiento con la pérdida subsiguiente de peso la cual sumada a la debida al agua nos da una cantidad mayor de la real. (Villarreal 1971)

Material

- 1.- Cajas de aluminio con o sin tapadera. También pueden ser usados crisoles de porcelana o aluminio.
- 2.- Estufa con corriente de aire forzado.
- 3.- Espatula de acero inoxidable.
- 4.- Pinzas para crisol o cajas.
- 5.- Desecador con gel de sílice o cloruro de calcio.
- 6.- Balanza analítica.

Procedimiento

- 1.- Lavar los crisoles o cajas con agua y detergente.
- 2.- Enjuagarlas con agua destilada y después con eter.
- 3.- Secarlas en la estufa a 100 - 105°C hasta peso constante (1-2 hrs. aproximadamente).
- 4.- Enfriarlas en el desecador.
- 5.- Pesarlas en la balanza analítica.
- 6.- Pesar con precisión de 1 mg.

De 1 - 1.5 gr. (Leslie 1977), 2 - 10 gr. (Bateman 1970),
de muestra.
- 7.- Colocar la caja o crisol con la muestra en la estufa a 100 - 105°C durante 4 horas .

Bateman(1970), nos dice de 2 - 3 horas a una temperatura de 98 - 100°C.

El A.O.A.C. (1975), nos dice que a 130° \pm 3°C durante 1 hr.
- 8.- Sacar los crisoles, para el caso de cajas, taparlas, y colocarlos en un desecador para enfriar.
- 9.- Pesar las cajas o crisoles en la balanza analítica.
- 10.- Si se va a determinar extracto etereo dejar las muestras en un desecador.
- 11.- Efectuar calculos.

Peso constante de la caja o crisoles + muestra = peso inicial, caja o crisoles.

Peso inicial - Peso final = Peso del agua.

$$\frac{(\text{peso del agua})}{\text{peso de la muestra}} = \% \text{ de humedad}$$

$$100 - \% \text{ de humedad} = \% \text{ de materia seca}$$

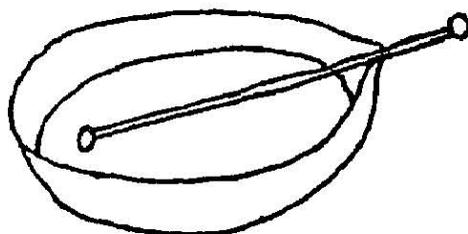
Notas

- a) Para el caso de cajas puede añadirse arena para conseguir - una mayor superficie de secado, también puede utilizarse un pizon (fig. 3) para facilitar la disgregación de la muestra
- b) Es conveniente que la estufa disponga de un ventilador interno para conseguir una distribución uniforme de la temperatura y facilitar el secado. El ventilador debe desconectarse siempre que se abra la puerta.
- c) Las muestras solidas deben pulverizarse finamente.
- d) Hagase todas las manipulaciones con las pinzas.

Pearson (1976), A.O.C.A. (1975); Lodydes (1978).

Villarreal (1971); Bateman (1970); Fisher (1977); Jacobs (1982); Jiménez (1976).

Figura 3.



Cápsula de humedades con pico y varilla agitadora,
terminada en forma de pisón.

Método i.2

Método de la estufa de vacío.

Este método es el más indicado para todos aquellos compuestos orgánicos e inorgánicos que sean susceptibles de descomponerse por la acción del calor como la D-fructosa.

Consiste en calentar las muestras en la estufa de vacío, a presión reducida, bajando considerablemente el punto de ebullición del agua, que escape de las muestras a una menor temperatura con la que se evita el error que se comete por el exceso de calentamiento que sufren las muestras en la estufa de aire sometida a la presión ordinaria. (Villarreal, 1971).

M a t e r i a l

- 1.- Cápsula metálica con tapadera o crisoles.
- 2.- Estufa de vacío con bomba para mantener la presión a 100 mm. de hg., además de un termómetro.
- 3.- Balanza analítica.
- 4.- Desecador.
- 5.- Pinzas.

Procedimiento

Pesese con una precisión de 1 mg de 2 - 10 grs. de muestra según su extracto seco, en una cápsula metálica de fondo plano provista de una tapa que ajuste hermeticamente, o crisoles de porcelana o aluminio, previamente tarada y desecada a 98-100°C.

Introduzca la cápsula, aflojando la tapa o el crisol según sea el caso, a una estufa de vacío conectada a una bomba capaz de mantener en ella un vacío parcial equivalente a 100 mm (o menos) de mercurio, equipada con un termómetro que penetre en la cámara de la estufa hasta las proximidades de la cápsula que -- contiene la muestra.

Abrase la llave de la estufa de vacío para admitir una -- corriente de aire (aproximadamente dos burbujas por segundo) -- deshidratado haciendole pasar a través de ácido sulfurico. - --

Mantenerse la muestra de 4 - 6 horas en la estufa de 60 - 70°C. Cierrese el vacío y dejese entrar cuidadosamente aire a la cama ra de la estufa. Tapese la cápsula en el caso de que sea cápsula, retirese y metase inmediatamente al desecador. Pesese tan pronto como alcance la temperatura ambiente. Devuelvase a la estufa, quitesele la tapa y continuese la desecación durante una hora. Repitase la operación hasta que la pérdida de peso entre 2 períodos de desecación sucesivos no exceda de 2 - 3 mgr.

Cálculos

Son similares al método anterior

Fisher (1977); Jacobs (1982); Pearson (1976); A.O.A.C. (1975)

Método i.3

Utilizando el aparato de vacío T y M.

Por calentamiento mediante infrarrojos y a vacío, es posible eliminar la humedad libre de muestras pulverizadas simples en menos de 15 min. En el T y M vacuum Moisture Tester, la muestra se deseca sobre el platillo de una balanza de torsion, que se hace girar hasta llevar la cruz de la balanza a la posición cero, una vez que se ha completado el secado. Se lee directamente - la humedad sobre un tambor que se lleva luego a la posición -- cero.

Se levanta la cubierta y se suelta el platillo de la balanza pulsando la palanca central. Se coloca una pesa de - -

5 gr. sobre el platillo, se coloca el tambor en el 0% y se mueve la planca del cero hasta que el fiel de la balanza coincide con el índice fijado. Se bajan la cubierta y la manija. Se conecta el aparato a un generador de vacío, se gira el botón de vacío a la posición <<on>> <<si>> y el conmutador al calor apropiado (Tabla 3.1.)

La posición 3 ($\bar{=}$ 100°C) es la adecuada para la mayoría de los alimentos. Durante el calentamiento se comprueba que la muestra no se queme mirando por la ventana de observación. Se gira el tambor, de modo que el fiel de la balanza coincida con el índice fijado y se lee directamente en la escala el porcentaje de humedad pérdida después de que se haya alcanzado el equilibrio o al cabo de un tiempo predeterminado de calentamiento (por ejem. 15 min.)

Los investigadores deben tomar lecturas a intervalos de 1 minuto y después dibujar una gráfica relacionando porcentaje de humedad pérdida versus tiempo.

Tabla 3.1. Temperaturas aproximadas de una muestra de 5 gr. en el platillo de la balanza del aparato T y M - en varias posiciones.

NUMERO DE CONTROL DE CALOR	TEMPERATURA °C
1	50
2	75
3	100
4	120
5	140
6	160
7	190
8	220
9	250
10	280
11	290

(Pearson 1976)

Método i.4.

Utilizando el aparato rápido de Carter - Simmons.

Este método para determinar humedad es muy aconsejable para el control industrial cuando, como es el caso de los cereales, tienen que examinarse varias series de muestras juntas.

El horno tiene un túnel de secado, de 20.3 cm de largo 7.3 cm de ancho y 5.0 cm de alto con portezuelas encozadas en cada extremo que permiten el paso a su través de las cápsulas especiales. Los hornos tienen capacidad para 3 cápsulas (cada una de 6.3 cm de diámetro) y durante el secado cada cápsula permanece períodos iguales en cada una de las 3 posiciones. Las condiciones aplicables a los cereales (secado durante 15 minutos a -- 155°C) se indican en el siguiente procedimiento.

Sin embargo, con otros alimentos se pueden aplicar diferentes condiciones (Tabla 4.1.)

Tabla 4.1. Condiciones recomendadas para el secado de varios productos alimenticios en el horno de Carter-Simmons.

A L I M E N T O S	PESO DE MUESTRA (gr)	TEMPERATURA °C	TIEMPO DE SECADO MIN. *
Harinas, cereales, almidones	5	155	15
Azúcar	5	130	9
Mantequilla margarina	3	130	12
Leche desecada	10	130	15
Sal	5	155	9
Productos de carne y pescado	5	135	30

* Un tercio de este tiempo se consume en cada posición del túnel.

Procedimiento

Se colocan en el túnel cápsulas Carter-Simmons numeradas y tapadas, conteniendo cada una aproximadamente 5 gr. de harinas de trigo y se ajusta la temperatura del horno a 155°C (tabla 4.1.). Si fuera necesario realizar algún ajuste de temperatura se hace girar el tornillo (en sentido contrario a las manecillas del reloj para aumentar la temperatura) situado --

debajo de la cubierta del interruptor automático de la parte superior. Mientras se calienta el horno Carter-Simmons, se secan las cápsulas y sus tapaderas en una estufa convencional -- (a 100°C) como en el método de secado con estufa. Después se dejan enfriar las cápsulas en un desecador. En cada caso se pesan las cápsulas secadas sobre sus tapas secas. Invertidas y después se pesan en cada una de ellas $5 \pm .005$ de muestra. Se colocan las tapas en un desecador en el mismo orden en que -- saldrán las cápsulas del horno. Se pasan por la portezuela -- la primera cápsula pesada (sin tapa) más su contenido, se desprecia la cápsula de <<blanco>> que sale y se coloca en operación el reloj de control. Exactamente 5 minutos después de introducir la primera cápsula pesada, se mete la muestra siguiente.

Se continúan introduciendo las muestras de 5 gr. cada 5 minutos (rechazando de nuevo las cápsulas en <<blanco>> que salgan) y de este modo cada cápsula y su contenido se secan exactamente durante 15 minutos exactos. Se colocan la tapa apropiada sobre cada cápsula emergente conteniendo la muestra pesada, se transfiere a un desecador, se enfría y se pesa y -- se calcula la pérdida en peso como un % del peso de muestra original.

La temperatura más baja recomendada para los productos alimenticios es 120°C, la cual normalmente es demasiado alta para las sustancias con mucho contenido de azúcar. (Person 1976).

Método 1,5

Secado con ácido sulfúrico

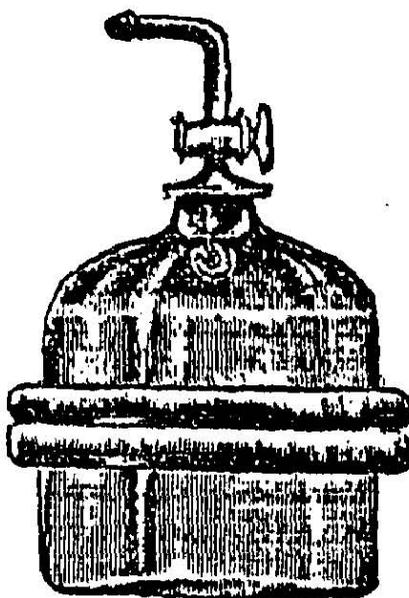
El secado con ácido sulfúrico es lento y tedioso, pero a pesar de eso debe ser usado cuando determinaciones exactas son -- requeridas.

Procedimiento

Pesar dentro de una cápsula, previamente tarada de metal con tapa, 2-4 gr. de material. Coloque la cápsula destapada en un desecador de vacío, fig. 4, conteniendo 200 ml. de ácido sulfúrico fresco. Cause el vacío en el desecador por medio de una bomba de vacío. De vueltas al desecador 4 o 5 veces durante las primeras 12 hrs. Después de 24 hrs. abra el desecador, provocando que el aire entre y forme burbujas de ácido sulfúrico. La cubierta es recolocada y la cápsula pesada. Repita este procedimiento usando ácido sulfúrico fresco hasta que el peso sea prácticamente constante.

El porcentaje de humedad es calculada directamente.

Figura 4.



Desecador de vacío

(cortesía de Eimer y Amed)

Jacobs (1968)

Método i.6.

Liofilización

Es el mejor procedimiento de secar muestras de forraje - - para análisis posteriores. Involucra dos etapas, la primera consiste en una congelación de la muestra en vacío con la consiguiente sublimación del agua, luego en la segunda etapa se - aplica calor (siempre en vacío) para terminar el secado. Aquí

se seca la muestra totalmente sin daño alguno a sus otros componentes químicos. Desgraciadamente el equipo de liofilización es demasiado costoso. (Prácticas I.N.C.A.P.)

Algunas notas sobre las determinaciones en estufa.

1.- Los productos con un elevado contenido en azúcares y las carnes con un alto contenido en grasa,

Deben deshidratarse en estufa de vacío a temperaturas que no excedan de 70°C, liberando agua.

2.- Los métodos de deshidratación en estufa son inadecuados para productos como las especies ricas en sustancias volátiles distintas del agua.

3.- La eliminación del agua de una muestra requiere que la presión parcial de agua en la fase de vapor sea inferior a la que alcanza en la muestra, de ahí que sea necesario cierto movimiento del aire; en una estufa de aire se logra abriendo parcialmente la ventilación y en las estufas de vacío dando entrada a una lenta corriente de aire seco.

4.- La temperatura no es igual en los distintos puntos de la estufa, de ahí la conveniencia de colocar el bulbo del termómetro en las proximidades de la muestra. Las variaciones pueden alcanzar hasta más de 3 grados en los tipos antiguos, en los que el aire se mueve por convección. Las estufas más modernas de éste tipo están equipadas con eficaces sistemas de ~~temo~~ estabilización y sus fabricantes afirman que la temperatura de las distintas zonas, no varía en más de 1°C.

Muchos productos son, tras su deshidratación, bastante higroscópicos, es preciso por ello colocar la tapa de manera que ajuste tanto como sea posible inmediatamente después de abrir

la estufa y es necesario también pesar la cápsula tan pronto como alcance la temperatura ambiente, para esto puede precisarse hasta una hora si se utiliza un desecador de vidrio, Smith y Mitchel -- han puesto de manifiesto que ciertos productos deshidratados son más higroscópicos que los utilizados en el propio desecador y que toman agua incluso cuando la cápsula se encuentra tapada. Algunos agentes deshidratantes pueden regenerarse siguiendo las directrices de la casa suministradora. La selección del deshidratante a usar ofrece gran importancia.

El ácido sulfúrico concentrado, el sulfato de cobre anhidro y el cloruro cálcico granular, son poco eficaces.

El sulfato cálcico anhidro, el perclorato bórico anhidro, y el óxido de calcio recientemente incinerado y el pentóxido de -- fósforo anhidro son bastante más eficaces que los anteriores.

Entre los mejores se encuentra el ácido sulfúrico concentrado hervido, pero es corrosivo y por lo tanto peligroso.

6.- La reacción de pardeamiento que se produce por interacción entre los aminoácidos y los azúcares reductores libera agua -- durante la deshidratación y se acelera a temperaturas elevadas. Los alimentos ricos en proteínas y azúcares reductores deben, por ello, desecarse con precaución, de preferencia en una estufa de vacío.

- 7.- Ocasionalmente se utilizan estufas de aire forzado para acortar el tiempo de deshidratación hasta peso constante.
- 8.- El residuo deshidratado de las determinaciones de agua se puede utilizar para la determinación de grasa (extracto etéreo) y si la muestra era de 2 grs, para la determinación de fibra bruta. (Jiménez 1976)

ii) Métodos de destilación directa

Método ii.1

Destilación directa con tolueno

Los métodos de destilación directa para la determinación de humedad implican la destilación a reflujo de los alimentos con un líquido inmiscible con el agua menos denso que ella y normalmente con un punto de ebullición más elevado. (Pearson 1976)

Hay tres tipos de determinación directa de la materia seca:

- 1.- La destilación directa de un líquido inmiscible con un punto de ebullición alto.
- 2.- La destilación directa con un líquido inmiscible, de punto de ebullición bajo.
- 3.- La destilación a reflujo con un líquido inmiscible.

Este último es el más usado, sobre todo en estudios de nutrición. También hay varias modificaciones de este sistema. Algunas especifican el uso de solventes con gravedad específica - -

inferior a la del agua como tolueno y xileno, en otras se emplean solventes con gravedad específica mayor que la del agua.

Toda determinación con solvente está sujeta a dos errores: A la descomposición de la muestra con formación de agua y A una recuperación incompleta del agua debido a formación de emulsiones o la adherencia del agua a los lados del condensador y del tubo de recepción. Es improbable que ocurra descomposición, a menos que se emplee un solvente de alto punto de ebullición y se caliente mucho. Sin embargo, es necesario cuidar de que toda el agua se recoja en el receptor.

El receptor y el condensador deben estar químicamente limpios para evitar la formación de gotitas en las paredes del condensador, lo cual se evita si se limpia con una solución de dicromato, se enjuaga con alcohol, y se seca el horno cada vez que se terminó una determinación y antes de comenzar otra nueva. Se debe tener cuidado de eliminar el alcohol del receptor y del condensador antes de colocarlo en el horno.

Debe evitarse el uso de tapones de hule, a menos que se protejan contra el contacto con los solventes por medio del glicerol o silicon. (Bateman 1970).

El primer solvente utilizado fue el xileno (p. eb 137-150°C), pero se ha observado que su punto de ebullición es lo suficien-

temente alto como para descomponer algunos de los constituyentes normales de los alimentos.

Fetzer y Kirks, compararon las destilaciones con tolueno y benceno de varios productos alimenticios, y recomendaron el uso de benceno con los productos termolabiles.

Tanto la A.O.A.C. y la A.S.T.A. han adoptado este método -- para la determinación del contenido en agua de las especies, utilizando tolueno (La A.S.T.A.) utiliza benceno para las especies ricas en azúcares. (Jiménez 1976).

El método de destilación más frecuentemente utilizado, es el método de Eidwel-Sterling (Fig. 5). El cuál mide el volumen de agua (liberada por la muestra, que al ser calentada forma una emulsión de hidrocarburo-agua en el matraz (C), se recolectan en un tubo especial (A) en donde debido a la temperatura inferior se rompe la emulsión para caer en el colector (B). El agua más densa cae a la parte inferior de (B) donde se mide su volumen, el solvente se refluye (C). (Bateman(1970); Pearson(1976); Jiménez (1976); Jacobs (1968); Pomerans (1971),

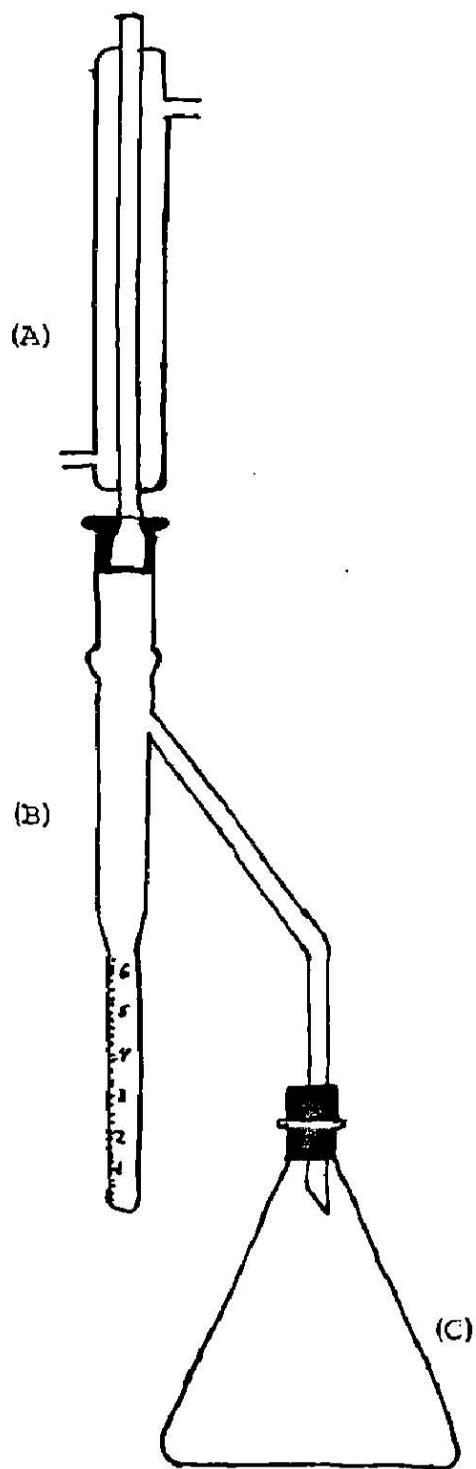


Fig. 5 Aparato para medir humedad con un solvente immiscible.

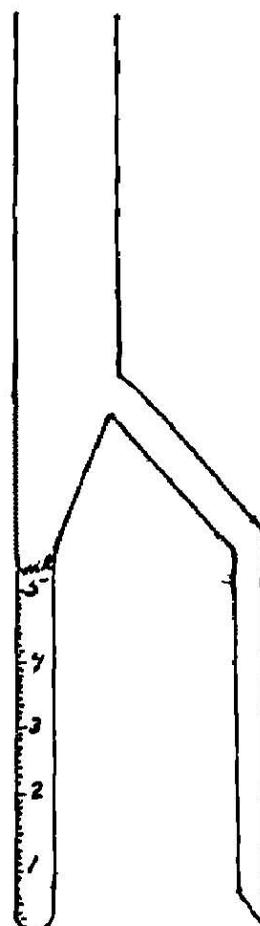


Fig. 6 Receptor Bidwel Sterling

Cortesía de Aparatos Científicos de Vidrio

E q u i p o

- 1.- Matraz bola o erlenmeyer de 250 ml.
- 2.- Condensador liebigh con tubo recto por lo menos 50 cm. de largo y 1 cm de ancho.
- 3.- Receptor Bidwell-Sterling (Fig. 6)
- 4.- Cepillo redondo para tubo (con alambre de cobre).
- 5.- Placa calentadora con agitador mecánico.

R e a c t i v o s

- 1.- Solución de limpiar cromica $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$.
- 2.- Alcohol étilico 95% C_2H_5OH .
- 3.- Tolueno $C_6H_5CH_3$ peso molecular 92.14.
- 4.- Arena limpia y seca (secarla durante 12 hrs. por lo menos a $110^\circ C$).

P r o c e d i m i e n t o

- 1.- Limpie el aparato con $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ enjuagandolo con agua y secandolo con alcohol.
- 2.- Cuando se vea que la muestra llegará al punto de ebullición con violencia, échele arena seca hasta formar una capa delgada en el matraz.
- 3.- Pese la muestra y colóquela en la matraz. Use suficiente -- para rendir 2-5 ml. de agua.
- 4.- Añada bastante tolueno (Benceno, xileno o heptano, (Pearson, 1976), hasta cubrir completamente la muestra.
- 5.- Conecte el matraz al tubo del brazo y al condensador.
- 6.- Llene el tubo recipiente con tolueno por medio del tubo del condensador.
- 7.- Abra la llave del agua del refrigerante.

- 8.- Caliente la muestra hasta que hierva.
- 9.- Ajuste el calor para destilar 2 gotas por segundo.
- 10.- Aumente hasta 4 gotas por segundo cuando casi toda el agua esté en el recipiente.
- 11.- Lave el condensador con tolueno cuando le parezca que toda el agua esté destilada.
- 12.- Continué la destilación por algunos minutos para ver si aumenta la cantidad del agua. El tiempo total de la determinación generalmente no es más de una hora.
- 13.- Lave con tolueno como en el paso 11.
- 14.- Si el agua continua en el tubo, limpie el tubo con cepillo redondo saturado con tolueno.
- 15.- Lavelo con tolueno mientras lo cepilla.
- 16.- Deje el tubo recipiente llegar a la temperatura del cuarto, más o menos 1 hora.
- 17.- Cepille todas las gotas de agua abajo con el alambre de cobre envuelto en una banda de hule.
- 18.- Lea el volumen del agua y reporte como porcentaje del agua.
- 19.- Efectuar calculos:

$$\frac{\text{* gr de agua}}{\text{gr de la muestra}} \times 100 = \% \text{ humedad}$$

A.O.A.C. (1970), Pearson(1976), Jiménez (1976)

* Se asume que el volumen de agua es equivalente a gr.
Jacobs (1968).

Método ii.2

Método de Erown - Duvel

Para el cuál se diseño un aparato especial (Fig. 7) puede ser considerado como una variación del método de solvente inmiscible.

Fue originalmente diseñado para la determinación de humedad en grano pero ha sido adoptado para la determinación de humedad en vegetales, especies y similares.

Procedimiento

Un peso conocido de muestra suficiente como para que rinda 20 ml. de agua es colocado en un frasco de destilación de 1 lto. diseñado especialmente, con base redonda, con cuello pequeño y a un lado un tubo con dos bandas que ajuste en un condensador vertical. Cerca de 150 ml. de aceite mineral con un flashpoint de 200-205°C y una viscosidad de 10-15 (Engler) es añadido. El frasco es tapado con un tapón de caucho llevando un termómetro graduado de 0-200°C, especial, ajustese de tal modo que solo se sumerga en la capa de aceite.

El frasco de destilación es conectado a un condensador de aire, que mide cerca de 34 cm de largo y 6-7 cm de diámetro, y que esta rodeado por un tanque de agua helada. Bajo la punta del condensador es colocado un cilindro graduado de 25 ml. el cual actúa como receptor, el frasco de destilación es colocado con una flama hasta que el aceite alcance una temperatura -

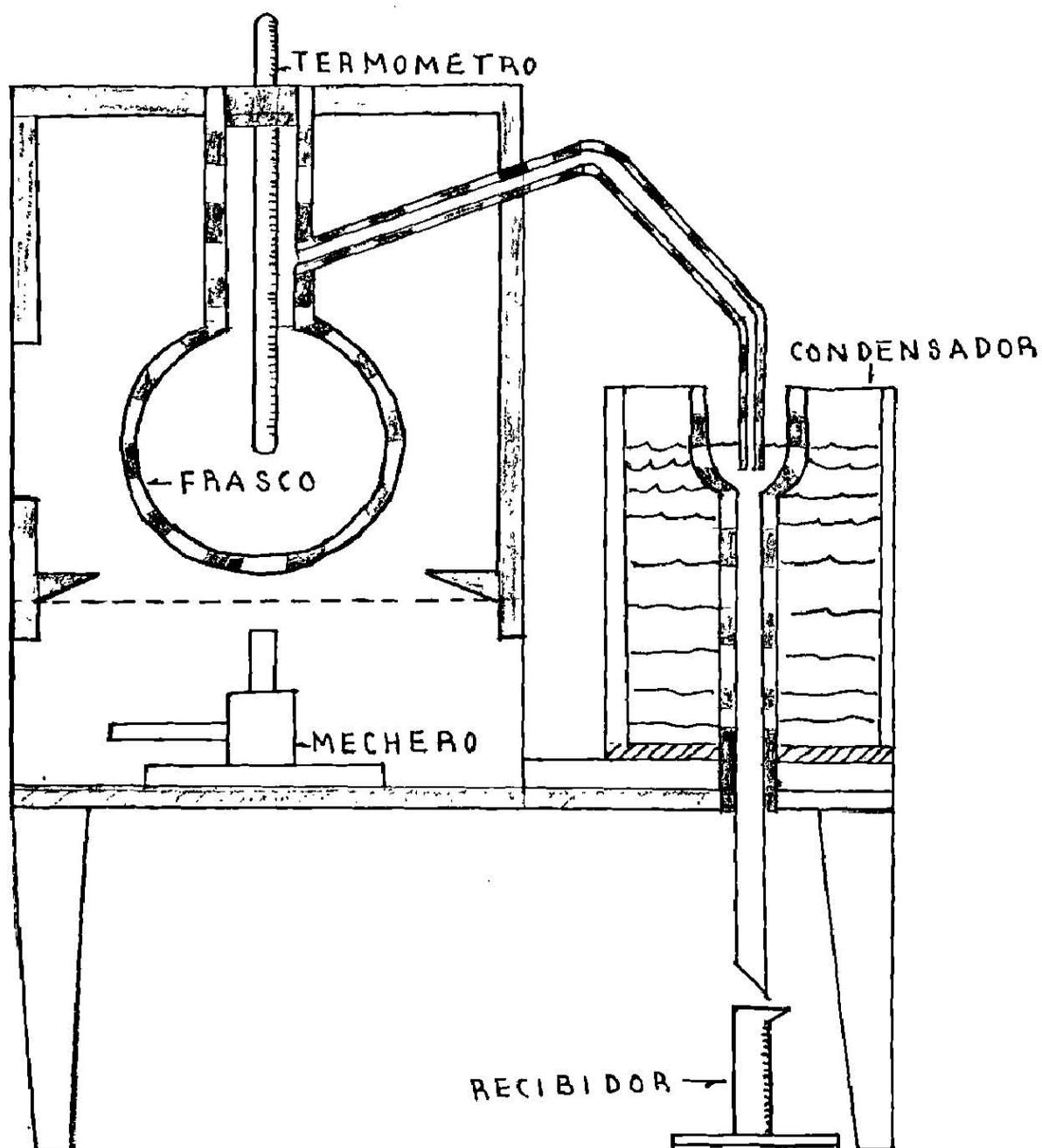


Fig. 7 Aparato especial para medir humedad
Brown - Duvel

apropiada para que el material empiece a ser probado en 20 minutos.

Usualmente 100 gr. son calentados a 190°C pero para el trigo 180°C es usado. El calor es retirado, y se deja que el frasco empiece a gotear agua dentro del tubo graduado. Esto generalmente requiere de 4-6 minutos.

El volumen de agua en el cilindro es leída y la humedad calculada.

(Pomeranz 1971, Kramer 1973-74, Jacobs 1968)

Ventajas de este método de destilación directa.

- 1.- Se trata de una determinación directa no de una pérdida de peso.
- 2.- No hay efecto de la humedad durante el secado o la pesada.
- 3.- No hay oxidación.
- 4.- No hay pérdidas de las sustancias volátiles.
- 5.- Las reacciones químicas producidas por el calor son reducidas.

Desventajas.

- 1.- Mide el agua que produce la descomposición de la muestra.
- 2.- Hay una recuperación incompleta del agua debido a la formación de emulsiones o a la adherencia del agua a los lados del condensador y el tubo de recepción.
- 3.- No es aconsejable para pequeñas cantidades de agua.

Algunas notas sobre el procedimiento de destilación con disolvente.

- 1.- Diversos investigadores han recomendado usar los siguientes disolventes;

Disolventes

Tetraclouro de carb.	P. ebul.	77°C
Benceno	" "	80°C
Metilciclohexano	" "	100°C
Tolueno	" "	111°C
Tetracloroetileno	" "	121°C
Xileno	" "	137-140°C

- 2.- La American Spice Trade Association (ASTA) en sus métodos oficiales de análisis recomienda el uso de benceno en lugar de tolueno, con productos tales como pimientos rojos (chile en polvo o paprika), cebollas deshidratadas, ajos deshidratados, etc. que son ricos en azúcares y otras sustancias que pueden descomponerse, liberando agua a la temperatura de ebullición del tolueno. Por ejemplo la levulosa comienza a descomponerse a 70°C.
- 3.- Es preciso limpiar la totalidad del aparato, cada vez que se utilice, con ácido sulfuro dicromato, enjuagarlo bien -- primero con agua y luego con alcohol y finalmente secarlo.
- 4.- Debe calibrarse el receptor o colector por sucesivas destilaciones con tolueno de cantidades de agua medidas con precisión. Las lecturas deben aproximarse en centesimas de mililitro.
- 5.- Existen diversas modificaciones de tubo colector original. La elección de uno u otro depende del volumen de agua que se espera recoger, del grado de precisión requerido y de la facilidad con que el disolvente refluya el frasco de destilación, además de otros factores. (Jiménez 1976)

iii) Métodos electricos

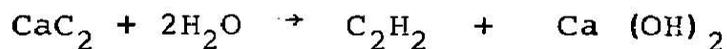
La proporción de agua presente en los alimentos afecta a cierta propiedad eléctrica, lo cual sirve como fundamento para la estimación rápida de la humedad en materiales como harina, almidón, trigo y maíz. Se han designado aparatos adecuados -- para efectuar determinaciones rápidas (aproximadamente un minuto). Las propiedades eléctricas utilizadas son la constante dieléctrica que es 80 para el agua siendo mucho mayor que la mayoría de las sustancias secas y así en los alimentos húmedos aumenta la constante dieléctrica conforme crece la humedad. Y la conductividad (o la resistencia) que disminuye rápidamente al descender el contenido de agua. Los aparatos de medida se calibran con auxilio de muestras de contenido de humedad conocida. (Pearson, 1976; Ayers, 1970).

iv) Métodos químicos

Existen dos métodos químicos para la determinación de humedad.

iv.1 a) El método de carburo calcico.

El cual ha tenido algun uso en el análisis de aliento, esta basado en la reacción de carburo calcico con agua para producir acetileno.



Este método ha sido usado para la determinación en harina, mantequilla y jugo de frutas.

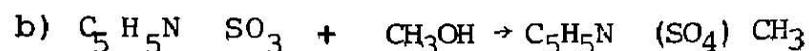
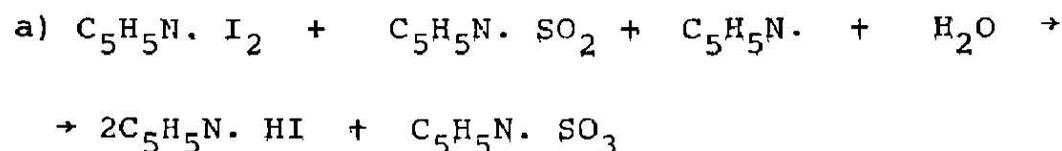
La cantidad de acetileno y humedad pueden ser estimadas determinando el peso perdido por la muestra después de la reacción y del escape del acetileno también puede ser determinado por la presión medida en un sistema cerrado o atrapando el volumen y midiendo su volumen. (Pearson 1970, Jacobs 1968)

iv.2. b) El método de valorización de Karl Fischer.

Es el método químico más comunmente usado para la determinación de agua en los alimentos, utilizando el reactivo Karl Fischer.

Este reactivo (Descubierto en 1936 por Karl Fischer) consta de iodo, dióxido de azufre, piridina y un disolvente que puede ser metanol o metilicelosoolve.

Las reacciones implicadas son las siguientes:



En la práctica la ecuación no es exactamente estequiométrica y el reactivo fischer debe normalizarse frente a un peso de agua conocido.

Habitualmente se utiliza un exceso de dióxido de azufre, -- piridina y metanol (o de otros compuestos que contengan grupos hidroxilo) de manera que la fuerza del reactivo venga determinada por la concentración de iodo. El reactivo más frecuentemente utilizado consiste en una disolución metanólica del resto de los componentes de la relación:



El reactivo de Karl Fischer es un poderoso deshidratante -- por lo que tanto la muestra como el reactivo deben protegerse contra la humedad del aire cualquiera que sea la técnica usada.

Las titulaciones pueden efectuarse visual o electrométricamente, en su forma más simple es el propio reactivo el que actúa como indicador. La disolución muestra mantiene un color amarillo canario mientras haya agua, que cambia luego a amarillo cremato y finalmente a pardo en el momento de producirse el viraje. La titulación visual es, sin embargo menos precisa que las que utilizan procedimientos electrométricos para determinar el punto final.

En el método siguiente se utiliza el aparato de Bairdy .. Tatlock Ltd (Btl).

Debido a la sensibilidad del método y de los reactivos debe prestarse especial atención a los aspectos siguientes:

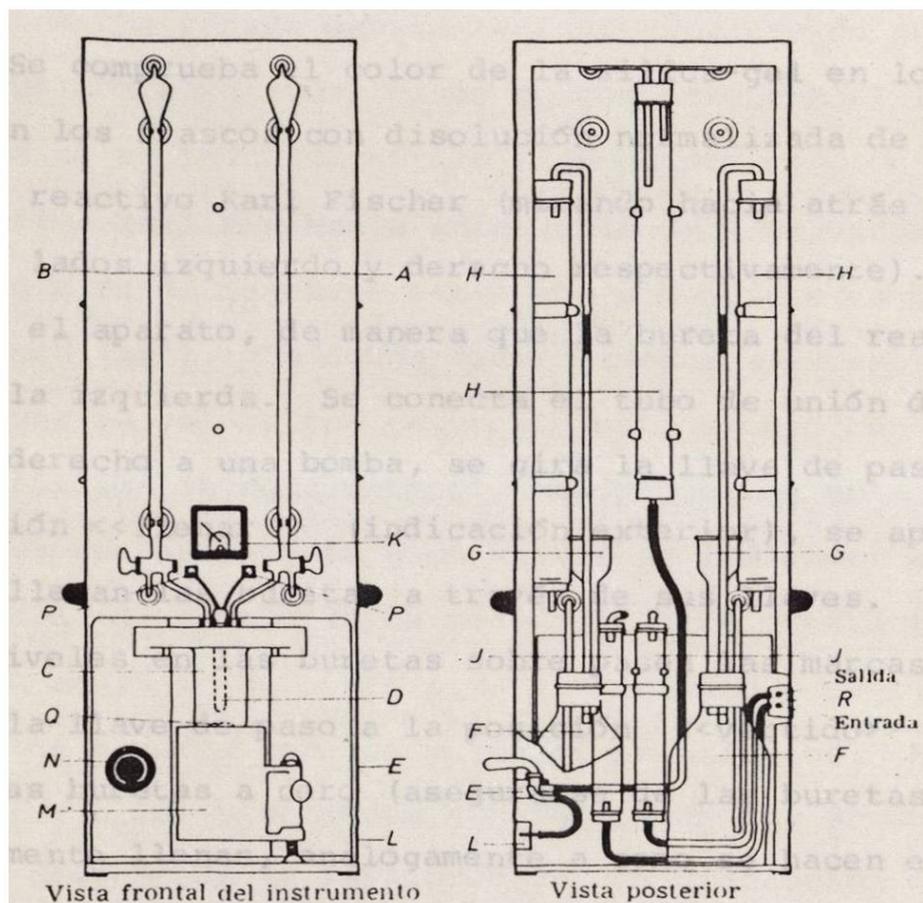
- a) La humedad atmosférica debe excluirse del reactivo Fischer y del disolvente de extracción.
- b) Los tubos de secado del aparato se rellenarán con un agente desecante eficaz.
- c) Si el agua de la muestra se ha de extraer por calentamiento a reflujo, el líquido no se debe someter más que a un calentamiento suave.

Determinación de la humedad con el aparato electrométrico Btl de Karl Fischer (fig.8).

R e a c t i v o s

Reactivo Karl Fischer.

Se disuelven 63 gr. de iodo en 110 ml de piridina anhidra y se introduce la disolución en una mezcla frigorífica. Se pasa lentamente dióxido de azufre agitando continuamente hasta que el peso aumenta a 32 gr. Se deja la mezcla en reposo durante 30 minutos y a continuación se diluye a 500 ml con metanol anhidro. [1 ml. de solución = 5 mg de agua aproximadamente]. El reactivo debe normalizarse diariamente la adición de yoduro de piridino ayuda a estabilizar el reactivo. Disolución normalizada de agua-metanol. Se prepara una disolución conteniendo 5 mgs de agua por ml de metanol anhidro.



Vista frontal del instrumento

Vista posterior

FIG. 8 — Aparato Karl Fischer para la determinación electroquímica de la humedad.

A y B, buretas de 25 ml; C, vaso recipiente de valoración; D, electrodo doble de platino; E, llave de control de vacío; F, frascos de reactivos; G, embudos para el relleno de los frascos; H, tubos desecadores grandes; J, tubos desecadores pequeños; K, indicador de punto final; L, tobera de vacío; M, agitador magnético; N, control de la velocidad de agitación; P, conexiones del electrodo; Q, varilla agitadora; R, tobera para nitrógeno seco. (Por cortesía de Baird and Tatlock [London] Ltd.)

Llenado de buretas.

Se gira el aparato hasta poner de frente su parte posterior.

Se comprueba el color de la sílica-gel en los tubos. Se cargan los frascos con disolución normalizada de metanol-agua y con reactivo Karl Fischer (mirando hacia atrás del aparato a los lados izquierdo y derecho respectivamente). Se gira de nuevo el aparato, de manera que la bureta del reactivo KF quede a la izquierda. Se conecta el tubo de unión de vacío del lado derecho a una bomba, se gira la llave de paso hasta la posición <<llenar >> (indicación exterior), se aplica succión y se llenan las buretas a través de sus llaves. Se deja que los niveles en las buretas sobre pasen las marcas de cero, se gira la llave de paso a la posición <<vertido >> y se enrasan las buretas a cero (asegurarse de las buretas están completamente llenas, análogamente a como se hacen en las buretas convencionales).

Nota: Cuando se utilice la bomba de vacío, la llave de paso de la bureta no debe girarse hasta la posición vertido mientras la llave de paso de control del vacío está en la posición llenado.

Normalización del reactivo Karl Fischer.

Se secan el vaso de valorización, el agitador y el electrodo empleando acetona y una corriente de aire. Se llenan las dos buretas, se ajustan a cero y se conectan a la red eléctrica. --

Se coloca en posición el vaso conteniendo un agitador y se pasa una corriente lenta de nitrógeno a través del tubo de entrada de la izquierda. Se añaden al recipiente de valoración 20 ml de disolución normalizada de agua metanol desde la bureta correspondiente. La escala deberá indicar <<exceso de agua>> (suponiendo que los electrodos estén en contacto con el líquido). Se conecta el agitador magnético y se añaden porciones de 1 ml de - - reactivo Karl Fischer a intervalos de 2 segundos. Se continúa - la adición de reactivo hasta que se obtiene un color permanente de iodo (kml). La aguja deberá indicar <<exceso de Fischer>> . Después se valora por retroceso este exceso con la disolución -- normalizada de agua metanol, añadiendo una gota por segundo hasta que una nueva gota hace volver el indicador a la posición - - <<exceso de agua>> (o da una desviación constante junto a <<exceso de agua>> - se suministra un reostato para ajustar la desviación de acuerdo con los voltajes principales. El ajuste se debe hacer con los electrodos sumergidos en los productos de la reacción después de la revaloración con disolución de agua). Se anota el volumen total añadido de disolución normalizada de agua-metaanol (w ml.).

Se acorta el paso de nitrógeno y se limpian y se secan por dos veces el vaso y el agitador.

Suponiendo que la solución normalizada agua-metanol, contiene exactamente 5 mg de agua por ml, 1 ml del reactivo Karl Fischer $\equiv \frac{5w}{K}$ mg de agua.

Alternativamente, se pesan por diferencia alrededor de --
0.1 gr. de agua en el vaso de valoración y se procede como se --
han indicado anteriormente.

En este procedimiento, los electrodos no se introducen en el
líquido durante las primeras etapas de la valoración.

Determinación de la humedad en muestras de alimentos.

Se pesa exactamente y con rapidez en el vaso de valoración
una cantidad conveniente (equivalente a 20 ml del reactivo Fis-
cher) de muestra molida, evitando totalmente tanto un secado in-
debido como una captación de humedad. Se añaden 10 ml de meta-
nol anhidro y se pone al vaso de valoración un refrigerante de -
aire largo, seco. Se calienta el vaso mediante una manta calo-
rífica o una placa-caliente (modificada aislando la mitad de la
superficie de calentamiento o con una chapa de madera dura para
que si la temperatura de la placa caliente es de 130°C, la de --
la superficie aislada sea de 70°C). Se calienta el líquido a --
ebullición y se mantiene 15 min. hirviendo reposadamente. Se co-
loca el vaso conteniendo el extracto en el aparato, se pasa por
nitrógeno a su través y se valora con el reactivo Fischer y por
retroceso con disolución normalizada de agua-metanol (como en la
normalización). Se efectúa una determinación en blanco con 10 ml
del metanol empleado.

R E S U M E N

La humedad de la muestra se elimina por medio de la evaporación inducida por calor, congelamiento, destilación o por titulación siendo el contenido residual el porcentaje de materia seca ya sea total o parcial.

Por ejemplo: nunca se debera reportar los rendimientos de un forraje en base a su peso verde debido a que éste puede variar como consecuencia de efectos internos y externos como lluvia, -- riego, edad de la planta condición física de la planta etc.

Es entonces que la materia seca refleja una cantidad medible. Además todos los autores coinciden en que todos los datos informativos acerca de un alimento deben estar reportados en -- base a su contenido de materia seca.

El objetivo es el siguiente:

a) Determinar la materia seca de la muestra en base:

1) Tal como ofrecida.

Que se refiere al estado en el cual se encuentra el alimento a la hora de consumirlo el animal.

2) Tal como recolectado.

Son materiales que generalmente no se utilizan en la alimentación animal tal como heces, orina etc.

b) Y aquellas que necesitan secarse parcialmente o darles un tratamiento especial (contienen menos del 88% de materia seca).

Para reportar los datos en base seca, es necesario hacer las correcciones correspondientes como hacer la conversión de "tal como ofrecido" a base seca o "parcialmente seco" a base seca.

Sin embargo a veces es difícil la determinación exacta del contenido de humedad. En la práctica cualquier método que proporcione una buena repetibilidad con resultados comparables es aceptable.

También son válidos ciertos métodos especialmente rápidos - siempre que los resultados se contrasten con los obtenidos mediante algún otro método más convencional.

Los métodos principales para la estimación de la humedad y de los sólidos totales pueden clasificarse bajo alguno de los siguientes métodos.

i) Métodos de secado.

En los cuales el agua se elimina por el calor o por agentes desecantes.

ii) Métodos de destilación directa

iii) Métodos eléctricos rápidos

iv) Métodos químicos

i) Métodos de Secado.

Son los más comunes y consiste en eliminar el agua por calentamiento bajo condiciones normalizadas.

Dentro de estos métodos están.

i.1) Método de la estufa de aire.

Que consiste en someter las muestras pesadas a la acción del calor en la estufa de aire.

i.2) Método de la estufa de vacío.

Es el más recomendable para aquellos productos susceptibles a descomponerse debido a la acción del calor.

Consiste en calentar las muestras en la estufa de vacío a una presión reducida, bajando considerablemente el punto de ebullición del agua que escapa de las muestras a una menor temperatura.

i.3) Utilizando el aparato rápido de Carter-Simón.

Este método es muy aconsejable para el control industrial, cuando, (como en el caso de los cereales), tienen -- que examinarse varias series de muestras juntas.

Consiste en un horno con capacidad para 3 cápsulas -- Carter-Simmons que se introducen por un período de 15 min. a una temperatura de 155°C. Se sacan dejándose enfriar en un desecador para después pesarse.

i.4) Utilizando el aparato de vacío T y M.

Por calentamiento mediante infrarrojos y a vacío, elimina la humedad libre de muestras pulverizadas simples en menos de 15 min.

i.5) Secado con ácido sulfúrico.

Es lento y tedioso sin embargo debe ser usado cuando de terminaciones exactas son requeridas.

Consiste en un desecador de vacío al cual se le añaden 200 ml de ácido sulfúrico fresco, se introduce la muestra se cierra el desecador posteriormente se provoca el vacío, y a las 24 hrs. se saca y se pesa la muestra esto se hace varias veces con ácido sulfúrico fresco, hasta peso constante.

i.6) Liofilización.

Es el mejor procedimiento de secar muestras de forrajes para análisis posteriores.

Consiste en congelar la muestra a vacío con la consiguiente sublimación del agua después se aplica calor (también a vacío) para terminar el secado. Desgraciadamente es muy caro.

ii) Métodos de Destilación Directa.

Implican la destilación a reflujo de los alimentos con un líquido inmiscible en agua menos denso que ella y normalmente con un punto de ebullición más elevado.

La determinación con solvente esta sujeta a dos errores.

- a) A la descomposición de la muestra con formación de agua.
- b) Recuperación incompleta del agua debido a la formación de ebulliciones o a la adherencia del agua a los lados del condensador y del tubo de recepción.

Aunque el primer solvente utilizado fue Xileno , la A.O.A.C. y la A.S.T.A. han adpotado la destilación con tolueno.

ii) Destilación con Tolueno.

El método más frecuentemente utilizado es el de Bidwell-Sterling. El cual mide el volumen de agua liberada por la muestra que al ser calentada forma una solución de hidrocarburo-agua en el matraz, se recolectan en un tubo especial en donde se condensa y caen al colector midiendo el volumen de agua. El solvente refluye al matraz.

ii.2) Método Brown-Duvel

Puede considerarse una modificación del método anterior. Para este método se diseñó un aparato especial el cual consiste de un frasco redondo con cuello corto con un tubo a un lado que va y desemboca a un condensador, sumergido en un tanque de agua fría, saliendo por de bajo de éste y dejando caer el agua en un colector graduado para ser medida.

iii) Método Eléctricos Rápidos.

Se basa en las propiedades eléctricas que tienen los alimentos afectados por la cantidad de agua presente en ellos.

Las propiedades eléctricas utilizadas con la constante dieléctrica que es 80 para el agua, siendo mucho mayor que la mayoría de las sustancias secas. La conductividad que disminuye rápidamente al descender el contenido de agua.

Los aparatos de medida se calibran con auxilio de muestras de contenido de humedad conocida.

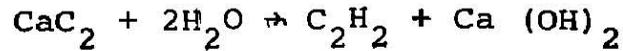
iv) Métodos Químicos.

Existen dos métodos.

a) El método de carburo calcico.

Ha tenido algún uso en el análisis de alimento. Esta basado en la reacción de carburo calcico con agua para

producir acetileno:



La cantidad de acetileno y humedad pueden ser estimados determinando el peso pérdido por la muestra después de la reacción y del escape del acetileno.

b) Método de valoración de Karl Fischer.

Es el método químico más usado para determinar agua en los alimentos, utilizando el reactivo Karl Fischer. - Este reactivo consta de iodo, dióxido de azufre y un disolvente que puede ser metanol o metil celosolve.

La fuerza del reactivo proviene de la concentración de iodo.

El reactivo Fischer es un poderoso deshidratante por lo que, tanto el reactivo como la muestra deben protegerse se contra la humedad.

La titulación puede efectuarse visual o electrometricamente.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- ABRAMS, J.T. 1965. Nutrición Animal y Dietética Veterinaria. Editorial Acribia. Zaragoza, España.
- 2.- ASSOC. OFFIC. AGR. CHEMISTS, 1975. Official Methods of Analysis of the Assoc. Agr. Chemists. 12th Edition. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, D.C.
- 3.- AYRES, G. H. 1978. Análisis Químico. Editorial Karla. México.
- 4.- BATEMAN, J.V. 1970. Nutrición Animal. Editorial Herrero Hermanos. México, D.F.
- 5.- CHURCH, D.C., POND, W.G. 1982. Basic Animal Nutrition and Feeding. Ed. John Willey and Sons. U.S.A.
- 6.- CUEVAS, B. Prácticas I.N.C.A.P. Escuela de Biología. Universidad Autónoma de Nuevo León. México.
- 7.- CULLISON, A.E. 1979. Feed and Feeding, 2nd. Edition Ed. by Publishing Company, Inc. Reston, Virginia, U.S.A.
- 8.- EARLE, R.L. 1969. Ingeniería de los Alimentos. Editorial.

- 9.- HALL, C.W. 1972. Processing Equipment for Agricultural - - Products. The Avi Publishing Company, Westport Connecticut, U.S.A.
- 10.- HARRIS, L.E. 1978. Nutrition Research Techniques for Domestic and Wild Animals. Animal Science Department, U.T.A.H. Estate University Logan, U.T.A.H.
- 11.- HART, F.L., FISHER, H.J. 1977. Análisis Moderno de los Alimentos. Editorial Acribia.
- 12.- JACOBS MARRIS, B. 1968. The Chemical Analysis of Food and Food Products. Third Edition. Robert E. Krieger Publishing Co. Inc.
- 13.- JIMENEZ, O.S.V. 1976. Métodos de Análisis Bromatológicos. Torreon, Coah. México.
- 14.- KRAMER, AMIHU., TWIGG, B.A. 1973. Quality Control for the Food Industry. 3rd, Edition. The Avi. Publishing - - Company, Inc. Westport, Connecticut. U.S.A.
- 15.- LEES, R. 1975. Analytical and Quality Control Methods for the Food Manufacturer and Buyer.

- 16.- LOYDEN, L.M. 1982. Laboratorio de Bromatología, Departamento de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Universidad Autónoma de México.
- 17.- MATZ, S.A. 1965. Water in Foods. The Avi. Publishing Company Inc. Westport, Connecticut. U.S.A.
- 18.- MEYER, L.H. 1978. Food Chemistry. The Avi Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut. U.S.A.
- 19.- MORRISON, B.F. 1965. Alimentos y Alimentación de Ganado. Editorial Hispano Americana.
- 20.- PEARSON, A. 1973. Laboratory techniques in food analysis. National College of food technology, University of Reading, Weybridge, Surrey. London and Boston Butterworths.
- 21.- PFOST, H. B. 1976. Feed Manufacturing Technology. Ed by Diane Pickering Advertising Kansas. Estate University, U.S.A.
- 22.- SCHNEIDER, E.H. 1975. The evaluation of Feeds. The University of Georgia Press. Editorial Atehnas.

- 23.- SCHNEIDER, B.H. 1975. The Evaluation of Feeds The University of Georgia Press, Editorial Atehans.
- 24.- TEJEDA, I. 1985. Manual de Laboratorio para Análisis de Ingredientes utilizados en la nutrición animal. Editado por Patronato de Apoyo a la Investigación y Experimentación Pecuaria en México. A.C.
- 25.- VILLARREAL, L.Q. 1971. Análisis de Alimentos Utilizados en Nutrición Animal. Facultad de Agronomía, Universidad Autónoma de Nuevo León. México.
- 26.- WOODMAN, A.G. 1941. Food Analysis. 4th Edition McGraw-Hill Book Company, Inc.

