

PRÁCTICA 1: DETERMINACIÓN DE HUMEDAD EN ALIMENTOS

Introducción

La determinación de humedad es una de las técnicas más importantes y de mayor uso en el procesado, control y conservación de los alimentos, puesto que la mayoría de los productos alimenticios poseen un contenido mayoritario de agua, así por ejemplo, la leche posee un 88%, el yogurt, entre un 80 y 90%, las carnes frescas (60-75%) y aún los llamados productos secos como las leguminosas o el arroz, alcanzan un contenido de humedad de hasta un 12%.

El contenido de humedad en un alimento es, frecuentemente, un índice de estabilidad del producto. Por otra parte, el control de la humedad es un factor decisivo en muchos procesos industriales tales como la molienda de cereales, el mezclado de productos sólidos finos, en la elaboración de pan, etc. Así mismo, en la evaluación de muchos procesos industriales es de gran importancia conocer el contenido de agua de los productos o materias primas para formular el producto y evaluar las pérdidas durante el procesado.

En esta práctica estudiaremos la determinación de humedad por:

- Métodos directos:
 - Métodos de secado
 - En estufa de aire
 - Por radiación infrarroja
 - Método químico: Karl Fisher
- Método indirecto: Refractometría

Tabla 1. Ventajas y limitaciones de los métodos usados para la medida de la humedad

PROCEDIMIENTO	PUNTOS FUERTES	PUNTOS DÉBILES
Estufa desecadora	Procedimiento de referencia. Se puede determinar varias muestras al mismo tiempo. Pesada posible de grandes cantidades de muestra.	Duración típica de la determinación del orden de horas. Posible descomposición de la muestra. Sustancias que se evaporan con el agua.
Desecación por infrarrojo	Tiempo de medición típico. Pesada posible de grandes cantidades de muestra. Fácil manejo, sencillez del método. Solución menos compacta.	Posible descomposición de la muestra. Sustancias que se evaporan con el agua.
Valoración Karl Fischer	Procedimiento de referencia preciso. Apropiado para análisis de trazas, detección del agua. Económico.	Adaptación de la técnica de trabajo a la muestra.
Refractometría	Método rápido. Bajo coste, móvil.	Solo apropiado para sustancias visibles.

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD MEDIANTE SECADO EN ESTUFA

Se determina la pérdida de peso de la muestra al someterla a calentamiento en estufa en condiciones determinadas

MUESTRAS

- Leche UHT
- Leche en polvo
- Harina de trigo

MATERIAL

- Balanza de precisión 0,1 mg como mínimo
- Desecador provisto de gel de sílice con indicador higrométrico
- Estufa de desecación a 102+/-2°C
- Cápsulas de desecación
- Arena y barilla

PROCEDIMIENTO

1. Secar la cápsula, arena (10 g) y barilla a 102+/-2°C secada durante 30 minutos
2. Situar la cápsula en el desecador y dejar que se enfríe a temperatura ambiente
3. Pesar la cápsula sin muestra (P1)
4. Colocar la muestra en la cápsula y pesar (P2)
 - Leche: 10 g de arena, varilla y 3 ml de leche
 - Leche en polvo o harina: 5 g
5. Introducir la cápsula en el desecador y llevarla a la estufa
6. Introducir la cápsula en la estufa de desecación y mantenerla 3-4 horas
7. Situar la cápsula en el desecador y dejar enfriar
8. Pesar la cápsula (P3)

Observaciones: Repetir la desecación hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no sea mayor de 0,5 mg.

CÁLCULOS

$$\text{Porcentaje humedad} = (M_1 - M_2) \frac{100}{M_1 - M_0}$$

Siendo:

M0 = Peso, en g, de la cápsula, varilla y arena

M1 = Peso, en g, de la cápsula, varilla y arena y muestra antes del secado

M2 = Peso, en g, de la cápsula, varilla, arena y muestra después del secado.

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD POR SECADO CON RADIACIÓN INFRARROJA

El secado por infrarrojos supone la irradiación de calor hacia el interior de la muestra que está siendo secada. Tal penetración de energía para evaporar la humedad de la muestra puede acotar significativamente el tiempo de secado necesario hasta los 10-25 minutos. Además la lámpara utilizada para suministrar calor a la muestra emite energía en la banda comprendida entre 3000 y 3500 nanómetros, donde absorben los enlaces de la molécula de agua.

Para la determinación la muestra se muele y se coloca sobre el plato de una balanza, exponiéndola a los rayos infrarrojos por un determinado tiempo. La diferencia entre el peso inicial y el final corresponde al agua que fue eliminada.

Funcionamiento del analizador por infrarrojos Kett:

- Ajustar a cero el equipo. Para ello la escala en la parte inferior del equipo debe estar en 0 y la aguja de la ventana de la derecha también debe marcar 0.
- En el platillo de la izquierda colocaremos una pesa de 5 g mientras que en el otro platillo (derecha) añadiremos cuidadosamente la muestra de leche en polvo hasta que ambos platillos se equilibren (la escala en la parte inferior del equipo debe estar en 0 y la aguja de la ventana de la derecha también debe marcar 0).
- Situar la lámpara sobre la muestra y encender. Debemos controlar la Tª: cuando ésta se mantenga constante no deberemos acercar más la lámpara. Si la Tª aumenta deberemos alejar la lámpara de la muestra para evitar su carbonización. No superar en ningún momento temperaturas superiores a 100 °C.
- Conforme la muestra va perdiendo peso deberemos ir compensando esta pérdida en la escala inferior ayudándonos del Reiter o caballero. Finalmente cuando esta pérdida no varíe leeremos el porcentaje de humedad en la escala.

Muestras

Leche en polvo
Harina de trigo

Resultados

% humedad de leche en polvo	% humedad de harina de trigo

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD POR REFRACTOMETRÍA

El índice de refracción de un aceite, un jarabe u otro líquido es una constante adimensional que se puede utilizar para describir la naturaleza del alimento. Cuando un haz de luz pasa de un medio a otro, y la densidad de ambos es distinta, entonces el haz de luz se desvía o se refracta.

El índice de refracción varía con la concentración del compuesto, la temperatura y la longitud de onda de la luz. Los instrumentos están diseñados para proporcionar una lectura al pasar un haz de luz de una longitud de onda específica a través de un prisma de vidrio hasta el interior de un líquido, la muestra. Siempre que se presenten los índices de refracción de fluidos normales, estos vienen precedidos por n_D^{20} un valor comprendido entre 1,3000 y 1,7000 donde D es la longitud de onda del haz de luz que normalmente es 590 nm, la línea de emisión del sodio.

El hecho de que el IR de una disolución aumente con la concentración ha sido explotado en el análisis del contenido total de sólidos solubles en los alimentos basados en hidratos de carbono tales como jarabes de azúcar, los productos de frutas y los productos de tomate. Debido a esta aplicación los refractómetros se calibran en °Brix (g de sacarosa/100 g de muestra). La humedad en los productos de azúcar líquidos y las leches condensadas se puede determinar utilizando un refractómetro y calculándola por diferencia respecto a la concentración de sólidos solubles.

Mientras que algunos refractómetros están diseñados sólo para proporcionar sus resultados en forma de índices de refracción, otros, están equipados con escalas calibradas para la lectura del porcentaje de sólidos, para el porcentaje de azúcares y otras similares, dependiendo de para que producto estén destinados. Con los instrumentos se suelen proporcionar tablas para la conversión de los valores y para compensar las diferencias de temperatura.

Funcionamiento del refractómetro

- Limpiar cuidadosamente con agua destilada el cristal donde depositaremos la muestra
- Ajustar a cero con agua destilada:
 - Añadir agua hasta cubrir la ventana y cerrar
 - Mirar por el ocular donde observamos dos ventanas, en la ventana superior veremos una zona clara y otra oscurecida y un aspa, el límite de separación entre ellas debe coincidir con la intersección del aspa. A la vez la aguja en la escala de sólidos solubles de la ventana inferior debe coincidir con el 0. Si esto no sucediese deberemos ajustar con el tornillo dispuesto la parte superior derecha del equipo.
- Abrir la ventana y limpiar cuidadosamente la muestra de agua
- Colocar la muestra a medir y cerrar
- Leer el índice de refracción y el % de sólidos solubles totales en la ventana inferior.

Muestras:

Zumo de naranja
Mosto de uva
Miel

Cálculos

- La humedad en las muestras se determina por diferencia:

$$\% \text{ humedad} = 100 - \% \text{ sólidos solubles totales}$$

Resultados

Miel	Zumo de naranja	Mosto de uva

En el caso de la miel se disponen de tablas que relacionan el índice de refracción (IR) con el porcentaje de humedad. ¿Coincide el % de la tabla con el que hemos calculado anteriormente por diferencia?

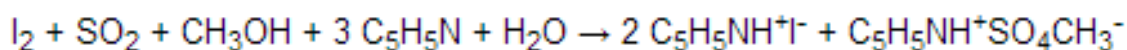
DETERMINACIÓN DE HUMEDAD POR EL MÉTODO DE KARL FISCHER (Valoración amperométrica)

La valoración Karl Fischer es el método de elección para la determinación del agua en alimentos bajos en humedad tales como las frutas y verduras secas, el chocolate, leche en polvo, el café tostado, los aceites y las grasas. El método es rápido, exacto y no utiliza calor.

El equipo de Karl Fischer que vamos a utilizar basa su funcionamiento en la técnica electroquímica de las valoraciones conocidas como amperométricas y más concreto en las de tipo de **PUNTO FINAL POR DESPOLARIZACIÓN**.

Para ello los electrodos de los que dispone el equipo se introducen dentro de una cubeta que contiene la muestra y un disolvente no acuoso, generalmente metanol anhidro. A continuación adicionamos, por medio de una bureta, el reactivo de Karl Fischer. El reactivo de Karl Fischer incluye en su formulación dióxido de azufre, una base (piridina) y yodo. La reacción que tiene lugar se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo (I₂) y el dióxido de azufre (SO₂) en un medio acuoso. Karl Fischer descubrió que esta reacción podía ser modificada para ser utilizada en la determinación de agua en un sistema no acuoso mediante un exceso de dióxido de azufre.

La reacción química que tiene lugar es la siguiente:

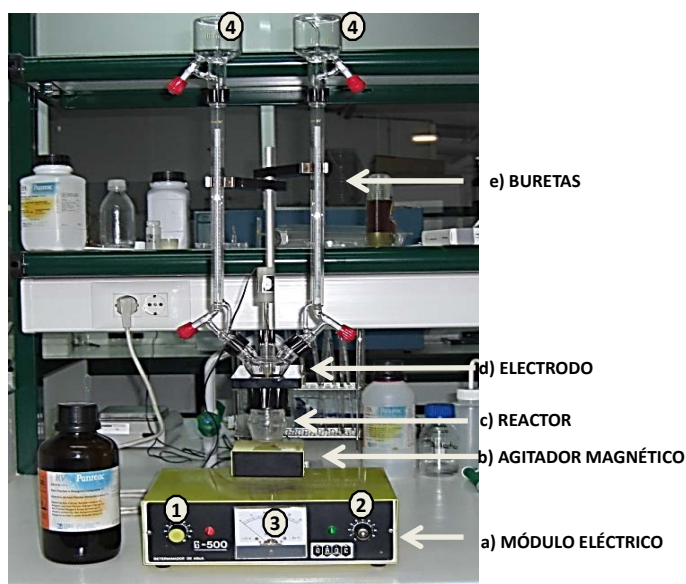


En esta reacción se consume agua. El agua y el yodo se consumen en la proporción 1:1. Una vez que el agua presente en la muestra se ha consumido la presencia de un exceso de yodo es detectada voltamperométricamente por los electrodos indicadores.

El reactivo tiene la propiedad de reaccionar rápidamente con el agua presente en la muestra, lo que hace que aparezca o desaparezca súbitamente una corriente en el galvanómetro en presencia o en ausencia del reactivo. Cuando se llega al punto final, cuando todo el agua ha sido consumida por el reactivo, se produce la despolarización de los electrodos y en consecuencia un fuerte paso de corriente a través de éstos que se mantiene durante un cierto tiempo.

El volumen del reactivo de KF necesario para alcanzar el punto final de la valoración es directamente proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra.

Equipo Karl Fischer:



I. Preparación del equipo:

1. Sacar por simple presión los frascos de reactivo y disolvente y rellenarlos con metanol absoluto y reactivo de KF, respectivamente.
2. Comprobar que las llaves estén cerradas.
3. Poner boca abajo los dos depósitos y secar con un papel de filtro la gota que pueda quedar en la punta y comprobar que no cae líquido.
4. Introducir por simple presión los depósitos llenos en sus buretas correspondientes.
5. Comprobar que las llaves de dosificación de las buretas estén perfectamente cerradas y abrir las llaves de relleno de los depósitos con el fin de llenar las buretas. Una vez llenas cerrar las llaves.
6. Quitar el vaso de reacción, para ello desplazar hacia un lado el agitador. Aflojar el tapón de rosca y retirar el vaso.
7. Sustituir el vaso de reacción por un vaso de precipitados con el fin de enrasar las dos buretas.
8. Volver a colocar el vaso de reacción.
9. Dosificar una cantidad de metanol dentro de la cubeta de reacción suficiente para que cubra las puntas del electrodo de platino.
10. Poner en marcha el aparato mediante el mando de mV, ajustar éste a un potencial determinado, alrededor de los 100 mV.
11. Poner en marcha el agitador magnético en agitación máxima.

II. Valoración de la cantidad de agua del metanol anhidro

1. Añadir 20 mL de metanol anhidro al recipiente de reacción, a través de la boca de entrada para las muestras.
2. Colocar la varilla agitadora magnética en el recipiente y poner en marcha el agitador magnético.
3. Girar la llave de paso de la bureta a la posición de llenado. Cerrar la llave de paso cuando el reactivo de KF alcance en la bureta el nivel deseado (en la posición 0,00 mL).
4. Valorar el agua del metanol anhidro por adición del reactivo de KF. El punto final de la valoración es aquel volumen de KF que conduce a una estabilización de la corriente (microamperios) en el vaso de reacción. Anotar el volumen gastado.

III. Valoración del reactivo de Karl Fischer:

El reactivo de KF se valora para determinar su equivalencia frente al agua. Normalmente, esto sólo es necesario llevarlo a cabo una vez al día, o cuando se cambie la partida del reactivo de KF.

1. Pesar, con una precisión de 1 mg, aproximadamente 0,15 g de acetato de zinc (PM 219,49).
2. Retirar la célula de conductividades del recipiente de reacción y, a continuación, transferir inmediatamente su muestra al recipiente de reacción, a través de la boca de carga de las muestras.
3. Añadir 20 mL de metanol anhidro al recipiente de reacción y cerrarlo.
4. Llenar la bureta con el reactivo de KF, valorar seguidamente el agua contenida en la muestra de acetato, como en el paso II4. Anotar el volumen de KF consumido (en mL).
5. Calcular el factor de equivalencia (KFReq) entre el reactivo de KF y el agua (la humedad), en mg(Agua)/mL(reactivo)

$$\text{KFReq} = (Z \times 0.1642) / A$$

donde:

Z = peso del acetato de zinc (mg)

A = mL del reactivo de KF necesarios para la valoración del acetato de zinc - mL del reactivo de KF necesarios para la valoración del metanol.

IV. Valoración de la muestra:

Preparar la muestra para el análisis y poner en el recipiente de reacción, tal y como se describe más abajo.

1. Hacer uso de una balanza analítica para pesar, aproximadamente, 0,2 g de la muestra y anotar el peso exacto (*S*) con 1mg de precisión.
2. Retirar la célula de conductividades del recipiente de reacción y, a continuación, transferir inmediatamente su muestra al recipiente de reacción, a través de la boca de carga de las muestras.
3. Añadir 20 mL de metanol anhidro al recipiente de reacción y cerrarlo.
4. Llenar la bureta y, a continuación, valorar el agua en la muestra como en el paso II4 de arriba. Anotar el volumen (en mL) del reactivo de KF consumido.

V. Datos y cálculos:

Calcular el contenido de humedad de la muestra:

$$\% \text{ de H}_2\text{O} = \frac{\text{KFReq} \times K_s}{S} \times 100$$

donde:

KFReq : equivalencia en agua del reactivo de KF (mg/mL)

Ks: mL de reactivo de KF consumidos en la valoración de la muestra - mL de reactivo de KF consumidos en la valoración del metanol

S: peso de la muestra (mg)