

DETERMINACION DE FOSFORO, POTASIO Y CALCIO EN LECHE, UTILIZANDO EL METODO «TECNICAS RAPIDAS PARA ANALISIS DE SUELO» DE MARINO J. R. ZAFFANELLA ¹

POR NICOLAS C. A. SANCHEZ ²

I. INTRODUCCION

La valoración cuantitativa de los elementos minerales de la leche, siguiendo las marchas analíticas clásicas, es un trabajo complejo y oneroso. Su realización sólo es posible en laboratorios bien dotados de elementos y personal especializado, que no están al alcance de los que habitualmente se dedican a los estudios sobre la leche.

Desde el punto de vista industrial es útil conocer los porcentajes de componentes minerales de la leche, en particular su tenor en Ca y P. Para ello es necesario disponer de marchas analíticas de fácil ejecución y exactitud suficiente, adaptables a pruebas de rutina en los laboratorios de los establecimientos de lechería.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

En un trabajo de Have y Mulder (¹) se describe el uso de un fotómetro de llama en la determinación de valores de Ca, K y Na, en leche y queso. Los valores obtenidos por dicho método encierran

¹ Trabajo realizado en la Cátedra de Industrias Agrícolas de Lechería, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Plata.

² Ingeniero Agrónomo, Ayudante-Diplomado interino de la Cátedra de Industrias Agrícolas de Lechería. El autor agradece a los profesores titular y adjunto de la cátedra, Ingenieros Julio L. Mulvany y Julio C. Ocampo, las sugerencias formuladas durante la realización y redacción del trabajo, al profesor Ingeniero Rubén H. Molfino y personal de la Cátedra de Edafología por su cooperación, y al Licenciado Químico, profesor adjunto de Química General, Héctor Ainciburu, por su valiosa colaboración en los cálculos y determinaciones finales.

estrecha similitud con los alcanzados con los métodos clásicos. Con referencia al Ca, se destaca la conveniencia de usar el método complexométrico, por ser sencillo y exacto.

Para la valoración de Calcio, Pien (2) presenta los métodos propuestos por el grupo de trabajo de la Comisión Internacional de Análisis de Leche. Ellos son: 1) determinación directa en leche; 2) mineralización por vía seca; y 3) mineralización nitroperclórica. Después de examinar las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos, propone la valoración del Ca por el método analítico siguiente:

- 1) Defecación tricloro-acética;
- 2) Separación del Ca al estado de oxalato;
- 3) Titulación del oxalato de Calcio por permanganimetría.

Si bien el método del espectrofotómetro de llama es sencillo, requiere naturalmente un equipo no frecuente en el laboratorio de rutina.

En lo referente al método descrito por Pien, tampoco es fácilmente practicable en el laboratorio de la fábrica.

Zaffanella (3) desarrolló una técnica rápida para análisis de suelo, aplicando un principio de colorimetría, que en su material original da óptimos resultados.

III. FINALIDAD DEL TRABAJO

La finalidad del presente trabajo es ensayar la posibilidad de adaptar las técnicas rápidas de Zaffanella al análisis de los componentes minerales de la leche.

Si consideramos por un razonamiento de similitud, que tanto en leche como en tierra encontramos componentes semejantes, sería factible su valoración en leche, previo los ajustes necesarios del método citado.

IV. OBTENCION DE MUESTRAS

Las muestras utilizadas se obtuvieron en la Central de Lechería "Inverlac" y del tambo de la Facultad de Agronomía de La Plata, realizando su extracción en forma personal. Se eligieron distintos

tambos proveedores y las determinaciones se hicieron siempre sobre muestras del mismo origen, en la cátedra de Edafología, con la cooperación de su personal.

V. DESARROLLO

a) Método utilizado:

Se siguió el método desarrollado en "Técnicas rápidas para el análisis de suelo" de Marino J. R. Zaffanella (3).

Las cenizas obtenidas por incineración se disuelven con solución de extracción Morgan; se filtra y en el líquido filtrado se hacen las determinaciones de P, K y Ca. Los valores fueron establecidos por comparación con escalas de tenor conocido en esos elementos.

b) Material:

Muestras de leches obtenidas de acuerdo a lo expuesto más arriba, y en la parte analítica el indicado en la publicación citada (3).

c) Reactivos:

El detalle de reactivos según Zaffanella (3), es el siguiente:

1) Solución de extracción Morgan:

Acetato de sodio ($\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): 100 g.

Acido acético glacial ($\text{CH}_3\text{-COOH}$): 30 cc.

Agua destilada (H_2O) c.s.h.: 1000 cc.

2) Para Fósforo:

A) Reactivo molibdicó:

I) Acido sulfúrico concentrado (SO_4H_2): 280 ml. Agua destilada (H_2O): 470 ml.

II) Molibdato de amonio [$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$]: 25 g. Agua destilada (H_2O): 200 ml.

Preparación: Calentar II) a 60°C , aproximadamente, para activar la solubilización; una vez en frío verter I) sobre II), llevar a litro y guardar en frasco de buen vidrio color castaño.

B) Cloruro estañoso ($\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,25 g.

Acido clorhídrico (ClH) al 10 %: 10 ml.

Observación: este reactivo debe prepararse en pequeña cantidad al momento del análisis, porque se altera rápidamente.

C) Agua destilada (H_2O).

Escala:

I) Preparación de las soluciones:

A) Solución de reserva

Fosfato monopotásico (KPO_4H_2): 0,959 g.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observaciones: 1) 1 ml de esta solución contiene, con buena aproximación 2.000 gammas de P_2O_5 .

2) Guardar en botella de vidrio incoloro.

3) Como preservativo pueden agregarse 5 gotas de cloroformo.

B) Solución de trabajo:

Solución de reserva: 2,5 ml.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observación: 1 ml de esta solución contiene, aproximadamente, 20 gammas de P_2O_5 .

3) Para Potasio:

A) Solución de formaldehida (CH_2O) al 40 %.

B) Alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), de 95°.

C) Reactivo cobaltinitrito-sódico:

a) Nitrato cobaltoso [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$]. 6,25 g.

b) Nitrito de sodio (NaNO_2): 75 g.

c) Acido acético glacial ($\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$): 5 ml.

d) Agua destilada (H_2O), c.s.h.: 250 ml.

Preparación: colocar a) y b) en un matraz aforado de 250 ml; agregar d) hasta llenar aproximadamente medio matraz; agregar c) y agitar suavemente para facilitar el escape de gas. Cubrir el matraz con el embudo y dejar reposar en lugar ventilado hasta el día siguiente.

Llevar entonces a volumen, filtrar y envasar en botella color castaño, guardada en nevera.

Escala:

I) Preparación de las soluciones.

A) Solución de reserva:

Cloruro de potasio (KCl): 7,915 g.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observación: 1 ml de esta solución contiene (c.b.a.), 20.000 gammas de K_2O .

B) Solución de trabajo:

Solución de reserva: 2,5 ml.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observación: 1 ml de esta solución contiene aproximadamente, 200 gammas de K_2O .

4) Para Calcio:

A) Alcohol etílico (C_2H_5OH), de 95°.

B) Oxalato de amonio ($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) en solución acuosa saturada.

C) Gelatina glicerinada:

I) Gelatina pura: 1 g.

Agua destilada (H_2O): 100 ml.

II) Glicerina pura ($C_3H_8O_3$): 100 ml.

Preparación: agregar la gelatina al agua; calentar hasta disolución; agregar II) en caliente y batir.

Observación. Este reactivo no es indispensable; contribuye a mantener por más tiempo los cristales en suspensión.

D) Agua destilada (H_2O).

Escala:

A) Solución de reserva:

Acetato de calcio [$Ca(CH_3 \cdot COO)_2 \cdot H_2O$]: 15,708 g.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observación: 1 ml de esta solución contiene, con buena aproximación, 20.000 gammas de CaO .

B) Solución de trabajo:

Solución de reserva: 25 ml.

Solución extractiva de Morgan, c.s.h.: 250 ml.

Observación: 1 ml de esta solución contiene, con buena aproximación, 2.000 gamas de CaO.

d) Modo operatorio:

5 gramos de muestra de leche pesada en cápsula de porcelana, se lleva a Baño María 3-4 horas a sequedad. Se coloca en estufa a 500-550° C 2-3 horas, hasta cenizas blancas. Se comenzó trabajando con dilución 1 : 4 como lo especifica el método adoptado, hasta encontrar la dilución conveniente. Esta resultó de 1 : 1000, logrando así que no se modifiquen las escalas comparativas preparadas para suelo y respetar la relación utilizada en suelo-solución extractiva 1 : 4. Luego se agregan 40 cc de solución extractiva de Morgan. Se agita suavemente con una varilla de vidrio, tratando de disolver todas las cenizas. Se deja reposar 10-15 minutos y se filtra. Del filtrado se toman las cantidades correspondientes para valorar los elementos como se detalla a continuación:

Fósforo:

0,10 ml de filtrado, se completa a 1 ml agregando 0,90 ml de solución extractiva de Morgan. Se añaden 10 ml de agua destilada, 1 ml de reactivo Sulfo-molibdico y 2 gotas de cloruro estañoso. Se agita, se deja reposar 15 minutos, realizando luego la comparación con la escala de valores conocidos.

Potasio:

0,25 ml del filtrado, se completa a 1 ml con 0,75 ml de solución extractiva de Morgan. Se agregan 5 ml de alcohol etílico 95° y 1 ml de cobalto nitrito de sodio. Se agita, se deja en reposo 10 a 15 minutos y se procede a valorar comparando con la escala correspondiente.

Calcio:

A 2 ml del filtrado, se agregan 5 ml de alcohol etílico 95°, 1 ml de oxalato de amonio y 10 ml de Gelatina. Se agita, se deja en re-

poso 10 " 15 minutos y se compara con la escala correspondiente para su valoración.

Cálculo para obtener los valores:

En los 3 casos se procedió de la siguiente forma:

40 ml S. extractiva de Morgan 5 gramos de leche.

X ml filtrado = x gramos de leche.

$$x = \frac{\text{ml filtrado} \times 5}{40}$$

x gramos de leche X gammas del elemento según escala

$$1.000 \text{ g leche} = \frac{1000 \times \text{gammas encontradas}}{\text{Cant. leche según cant. tam. filtrado}} = \text{mg } ^0/_{00}$$

Se realizaron 40 determinaciones de los elementos a dosar cuyos resultados figuran en los cuadros 1, 2 y 3.

CUADRO 1

Procedencia de las muestras	Valores encontrados, mg/l		
	P	K	Ca
Tambo N° 24.....	1010	2564	400
» 25.....	960	2844	1200
» 26.....	960	2884	1200
» 27.....	860	2343	400
» 29.....	1120	1281	1200
» 30.....	320	1602	400
Conjunto Facultad.....	1280	1927	1200
Tambo N° 2.....	960	160	1200
» 5.....	720	—	400
» 13.....	1280	160	400
» 61.....	1280	—	1200
Conjunto Facultad.....	1200	320	1200

CUADRO 2

Procedencia de las muestras	Valores encontrados, mg/l		
	P	K	Ca
Tambo N° 1.....	960	2564	400
» 3.....	880	2343	400
» 5.....	720	2564	400
» 24.....	960	2343	400
» 25.....	960	2343	400
» 26.....	640	2343	400
» 2.....	1040	2343	400
» 5.....	800	2343	400
» 36.....	1200	2564	1200
» 61.....	1120	2564	1200
Conjunto Facultad.....	800	2343	1200

CUADRO 3

Procedencia de las muestras	Valores encontrados, mg l		
	P	K	Ca
Tambo N° 2.....	640	2564	400
» 13.....	800	3846	1200
» 36.....	640	1281	1200
» 24.....	888	1602	400
» 26.....	800	1602	400
» 27.....	720	2564	1200
» 24.....	720	1281	400
» 26.....	1120	1281	3200
» 27.....	800	1602	400
» 30.....	1200	1923	400
» 38.....	960	1602	400
» 61.....	1200	1281	1200
Conjunto Facultad.....	1280	320	1200

Como ensayo de referencia se realizó con una misma muestra de cenizas, el análisis según el método de Zafanella, el fotométrico de llama y el método complexométrico, estos dos últimos en colaboración con la Cátedra de Química Orgánica. Por los mismos se quiso llegar a una comparación cierta.

Se obtuvo el siguiente resultado:

Potasio :

Fotómetro de llama	Método utilizado en suelo
1.320 mg/litro	2.564 mg/litro

Calcio :

Método complexométrico	Método utilizado en suelo
1.240 mg/litro	500 mg/litro

Fósforo :

Los valores encontrados siguiendo el método de Zaffanella, difieren de los valores promedios para este elemento en la leche.

VI. ANALISIS DE RESULTADOS

Después de las distintas pruebas realizadas, el método seguido no resulta práctico como determinación inmediata de elementos constituyentes de cenizas en leche, debido a que tratándose de un procedimiento de visualización colorimétrica, existen variaciones de apreciación personal en la determinación de datos ciertos, los que sólo pueden considerarse aproximados.

Por otra parte los valores obtenidos no concuerdan con los encontrados en los métodos de referencia citados, debido posiblemente a:

- Escalas comparativas de valores amplios, especialmente para Ca;

- Variaciones de apreciación personal en la visualización comparativa con la escala.

VII. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, no es aplicable a cenizas de leche el método rápido ensayado, por las consideraciones expuestas en el análisis de esos resultados.

RESUMEN. — Se experimentó la posibilidad de aplicar a la leche una técnica rápida de evaluación de K, Ca y P utilizada en suelos y debido a Zaffanella.

De acuerdo con los resultados obtenidos y comparados con los encontrados usando métodos exactos, se comprobó que el método seguido no resulta práctico para la determinación rápida de esos componentes minerales de la leche.

SUMMARY. — Determination of the phosphorus, potassium and calcium with milk, using the method « Quick techniques for the analysis of soils » by Marino J. R. Zaffanella, by NICOLAS C. A. SÁNCHEZ. — The possibility of applying to milk a rapid technique of K, Ca and P evaluation used in soils and due to Zaffanella, was experimented.

According to the results obtained and compared with the others found with more exact analytical methods, was verified that the used method is no practical for the rapid determination of these milk mineral constituents.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. HAVE, A. J. v. d. and MULDER, H. (1956). *Flame photometric estimations of Na, K, and Ca. in milk and cheese*. XIV Congreso Internacional de la leche y sus derivados. V. III, P. II, p. 688-92, Roma 1956.
2. PIEN, JEAN. (1948). *Dosage du Calcium dans le lait*. — *Le Lait*, 48 ; 433-444.
3. ZAFFANELLA, MARINO J. R. *Técnicas rápidas para análisis del suelo*. Publicación N° 46 del Ministerio de Agricultura y Ganadería de la Nación. Instituto de Suelos y Agrotecnia. *Revista de Investigaciones Agrícolas* T. X, N° 1/1956.