

Sobre a determinação do extracto secco no leite

POR

A. Cardoso Pereira

Chefe da 3.ª Secção do Laboratorio Geral de analyses Chimico-fiscaes

As *Instrucções regulamentares para a Fiscalisação do leite e dos lacticínios*, approvadas por decreto de 14 de setembro de 1900, que ainda estão em vigôr, em virtude do disposto no § 2.º do art. 20 do Decreto de 22 de julho de 1905, mandam fazer o extracto secco no leite pelo seguinte processo:

«—O *extracto secco*: emprega-se a estufa de SOXHLET com solução concentrada de glycerina, permittindo uma seccagem rapida a 103º até 104º, com ventilação energica. Nas capsulas tarradas com a respectiva tampa deitam-se 10 cc. do leite bem misturado, e peza-se com a tampa, mette-se a capsula sem tampa na estufa já aquecida, deixa-se evaporar durante quarenta e cinco minutos e peza-se de dez a dez minutos até ao pezo constante. O extracto secco exprime-se em grammas por 100 grammas de leite».

Estes preceitos analyticos divergem um pouco dos correntemente seguidos na Allemanha, na Austria, na Suissa e nos Estados Unidos.

Na Allemanha são aconselhados para a determinação do extracto secco do leite um dos tres processos seguintes ⁽¹⁾:

1. Determinal-o conjunctamente com a gordura pelo processo de ADAM;
2. Evaporar 10-12 gr. de leite, com substancias absorventes apropriadas e seccar a 105º pouco mais ou menos até pezo constante;

N. B.—Podem-se empregar capsulas chatas de nickel e a estufa de SOXHLET carregada com glycerina. N'este caso é conveniente empregar 5-10 gr. de leite.

⁽¹⁾ *Vereinbarungen und Beurteilung von Nahrungs und Genussmittel, etc.; Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker von BUJARD u. BAIER* 2.ª edição, p. 114-115

3. Calculo pela formula de FLEISCHMANN.

No *Codex alimentarius* austriaco ⁽¹⁾ diz-se simplesmente que se deve evaporar o leite com substancias absorventes apropriadas e seccar a 105° C.

Observa o *Codex alimentarius* que a comparação com a formula de FLEISCHMANN indica que os resultados são approximados 0,1—0,3 gr.

O *Manuel suisse des denrées alimentaires*, publicado em 1879, em nome da Sociedade dos chimicos analysts suissos, diz:

«Para a determinação do residuo secco do leite pezam-se pouco mais ou menos 10 gr. de leite n'um recipiente fechado, evaporam-se á seccura, com ou sem addição d'uma substancia absorvente apropriada, e seccam-se a 103° C. até pezo constante».

Nos Estados Unidos ⁽²⁾ aconselha-se o seguinte processo: seccar a 100° até pezo constante 3 gr. approximadamente de leite com ou sem addição de 15 ou 30 gr. d'areia ⁽³⁾.

Precisei no inverno passado de comparar alguns d'estes processos entre si e com as cifras obtidas pela determinação com a formula de FLEISCHMANN ⁽⁴⁾, no decurso d'outras investigações de que fallarei mais tarde aos leitores d'esta *Revista*. É claro que essas investigações comparativas se poderiam, aliaz sem proveito, multiplicar, variando a temperatura, a quantidade do leite empregado, o emprego das chamadas substancias absorventes, etc.

⁽¹⁾ Apud o livro publicado o anno passado em Bruxellas com o titulo: *De l'unification internationale des methodes d'analyse des substances alimentaires*. Documents, 1.^{er} vol.

⁽²⁾ *Methods of the Analysis by the Association of official agricultural Chemists*, edited by H. W. WILLY, 1899. Cit. no livro: *De l'unification*, etc., mencionado na nota anterior.

⁽³⁾ Limitei-me, no texto, como se vê, a mencionar processos officiaes. No decurso do artigo cito, porém, alguns tratadistas cujas obras pude ter á mão.

⁽⁴⁾ BUJARD E BAIER, loc. cit. p. 115.

Sobre este interessantissimo e importante ponto especial, da determinação theorica do extracto secco do leite, publicarei opportunamente um estudo especial, onde me reportarei ás publicações originaes de FLEISCHMANN, que obsequiosamente me foram indicadas pelo DR. BAIER e que são as duas seguintes: a primeira publicada com o titulo: *Über die Beziehungen welche zwischen den spezifischen Gewicht der Milch einerseits und dem procentischen Gehalt derselben an Fett und Trockensubstanz andererseits bestehen*, no *Journal für Landwirtschaft*. XXX Bd., 1882, p. 293, de collaboração com o DR. AUGUST MORGEN e mais tarde em 1885 no mesmo jornal, Bd. XXXIII, p. 251, sob o titulo: *Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Milch*.

Emquanto á temperatura, não empreguei outra que não fosse a mesma das *Instrucções officiaes*, isto é, 103°—104°. E pelo que respeita á quantidade do leite, invariavelmente sequei 5 cc., pesados (10 cc. no proc. off. port.). Além de pedra-pomes e areia, ainda ensaiei o acido acetico e o acido butyrico ⁽¹⁾.

Em todas as amostras determinei a gordura pelo methodo de GERBER ⁽²⁾ e a densidade pelo picnometro ⁽³⁾.

Os resultados obtidos nas minhas investigações vão indicados nos quadros seguintes:

A.—LEITES GORDOS ⁽⁴⁾

N.º de ordem	Gordura	Extracto calculado	Processo official portuguez	5 cc. de leite pes. + 7,5 gr. de pedra-pomes	5 cc. de leite pes. + 30 gr. de areia	5 cc. de leite pes. + algumas gottas d'acido butyrico
1	5,95	14,374	14,498 (+ 124 mgr.)	—	—	—
2	4,92	13,641	13,505 (- 136 mgr.)	—	—	—
3	4,00	13,164	—	13,268 (+ 104 mgr.)	—	—
4	4,05	13,274	—	—	—	13,413 (+ 139 mgr.)
5	4,01	13,189	12,978 (- 211 mgr.)	—	—	—
6	3,80	12,929	—	—	13,249 (+ 300 mgr.)	—
7	3,85	11,196	—	11,195 (- 1 mgr.)	—	—

⁽¹⁾ A. D. RICHMOND, *Dairy Chemistry*, Londres, 1899, p. 70.

⁽²⁾ GERBER, *Traité pratique du controle du lait*, etc., tr. fr., Berne, 1903, p. 45 e seg.

⁽³⁾ Em grande parte pelo modelo de KRÜSS, *Spezielle Methoden der Analyse*, Hamburg u. Leipzig, 1892, p. 6. Cf. o artigo que sob o titulo: *Ein neues Modell eines Pyknometers für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch*, publiquei a p. 204 d'esta *Revista*, (3.º anno, n.º 6, 1907).

⁽⁴⁾ Os numeros dos quadros são medias de 5 determinações parallelas, para cada amostra (total: 55 determ.).

B. — LEITES MAGROS

N.º de ordem	Gordura %	Extracto calculado	Processo official portuguez	5 cc. de leite pes. + 30 gr. de areia	5 cc. de leite pes. + algumas gottas d'acido acetico
8	1,8	10,449	10,322 (- 127 mgr.)	--	--
9	2,4	11,603	—	11,595 (- 8 mgr.)	---
10	2,4	11,668	11,682 (+ 14 mgr.)	—	—
11	2,95	11,474	—	—	11,543 (+ 169 mgr.)

Pela inspecção d'este quadro tira-se a seguinte primeira conclusão, que é quasi intuitiva, mas que em todo o caso não vem indicada nos tratadistas, e vem a ser que a dosagem do extracto secco nos leites gordos discorda mais consideravelmente do extracto calculado, do que a mesma determinação nos leites magros. Era d'esperar, pois que nos leites gordos fórma-se uma pellicula que impede a completa e rapida seccagem do leite. É mesmo para evitar a formação d'essa pellicula que se emprega o acido acetico ou acido butyrico. Mesmo empregando-se uma substancia absorvente (pedra-pomes, etc.), não é possivel, em geral, abaixar as differenças para 14 e 8 mgr. como, com o proprio methodo official portuguez, se obtem com os leites magros. No emtanto, foi com a pedra-pomes que obtive cifras mais concordantes nos leites gordos, e provavelmente os obteria tambem nos leites magros, se tivesse ensaiado o processo com esta especie de leites.

Mas ha um outro elemento importante na determinação, e que vem a ser o *tempo necessario para a fazer*. Especialmente para leites gordos, o processo official portuguez é extremamente e inutilmente moroso. Na investigação n.º 1 (com leite de 5,93 % de gordura) gastaram-se 8 horas para obter o pezo constante (sem contar o tempo perdido em deixar arrefecer as capsulas), o que se poderia obter, com toda a precisão e muitissimo mais rapidamente, em $\frac{1}{2}$ hora, se tanto, empregando a pedra-pomes

ou a areia (1). Empregando uma substancia absorvente e 5 cc. de leite, pezados, como recommenda SOXHLET, é com effeito uma admiravel propriedade do modelo de invenção do sabio professor de Munich (2) de se poder fazer a seccagem, rapidamente, em 20 minutos, pouco mais ou menos (3).

Durante as minhas investigações verifiquei um facto que mostra bem que as *Instrucções officiaes* foram propostas e redigidas por pessoa instruida experimentalmente e com pratica de analyses d'esta ordem, não se tendo, portanto, limitado a copiar preceitos analyticos dos livros. Com effeito, empregando-se os 10 cc. de leite, pezados, de leite, sem absorvente, como mandam as *Instrucções officiaes*, é ao fim precisamente de $\frac{3}{4}$ d'hora que a temperatura da estufa chega outra vez á temperatura inicial. Simplesmente a seccagem não é completa ao fim d'este tempo, como empregando a pedra-pomes ou a areia.

Tambem observei que a seccagem se faz mais depressa (pelo menos é o que se póde concluir das minhas investigações) quando se deixam estar as capsulas duas ou tres horas seguidas na estufa, do que pezando-as (depois da primeira seccagem a 103° C.) de 10 em 10 m., como mandam as *Instrucções*.

Parecia-me, portanto, que as *Instrucções officiaes*, deveriam

(1) IANKE (cit. por CHR. BARTHEL, *Die Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten*, Leipzig, 1907, p. 37) diz que se obtêm os mesmos resultados empregando ou não substancias absorventes. O leitor vê quanto é inexacta, ou pelo menos exclusiva, esta affirmacão cotejando-a com o trabalho de SOXHLET e com os meus proprios resultados.

(2) SOXHLET, Trockenapparat (*Zeit. für ang. Chemie*, 1891, n.º 12, 15 junho). SOXHLET, como é sabido, aconselha, n'esta sua memoria, o emprego d'uma sol. concentrada de sal. A glycerina que é preferivel á sol. de sal, foi a primeira vez aconselhada em publico pelo Prof. DR. SEUBERT, de Tübingen (a mesma revista e mesmo anno, n.º 8), ainda que já usada, antes da publicação de SEUBERT, por MÜLLER, (mesma revista e mesmo anno, p. 270), no Laboratorio de Chimica analytica e technica da Escola Polytechnica de Brunswick.

(3) É preciso não esquecer que esta vantagem da estufa de SOXHLET só se manifesta com substancias porosas. D'ahi a absoluta necessidade de empregar a pedra pomes ou a areia. A p. 367 da sua memoria SOXHLET indica o emprego de 7 gr. de pedra pomes em pó e na p. seguinte 7,5 gr. Não me parece haver necessidade de pezar rigorosamente os 7 gr. ou os 7,5 gr.; o que é preciso, evidentemente, é que haja quantidade bastante para absorver os 5 gr. de leite. A minha propria experiencia mostrou-me ser preciso empregar 5 gr. e não 10 de leite.

ser modificadas, na parte relativa á determinação do extracto secco do leite, pouco mais ou menos da seguinte fórma :

«*Extracto secco do leite.*—Emprega-se a estufa de SOXHLET, carregada com glicerina e regulada a 103° C. Em capsulas de nickel ou de vidro, chatas, proprias para a estufa, deita-se uma quantidade de pedra-pomes, previamente calcinada, sufficiente para cobrir completamente, e na espessura d'alguns millimetros, o fundo da capsula (quantidade correspondente pouco mais ou menos aos 7,5 gr. aconselhados por SOXHLET); peza-se a capsula com a pedra-pomes e a tampa; espalham-se sobre a pedra-pomes 5 cc. do leite medidos com uma pipetta e peza-se de novo; mettem-se as capsulas na estufa, sem tampa, e ahi se deixam estar até que a temperatura, que se abaixára, suba de novo a 103°. Em geral 20 m. são sufficientes».

Preparados œnologicos

POR

J. Salgado

I.—PÓ ANTI-ACIDO

Não ha muito tempo foi apresentado no Laboratorio Municipal uma substancia para tratar a acidez dos vinhos, com a seguinte rubrica :

Poudre anti-acide pour enlever la verdeur et l'acidité des vins blancs et rouges.

Este pó estava encerrado em caixa cylindrica de lata de 1 kgr.; e n'uma etiqueta verde estava indicado o modo de emprego como se segue :

«O nosso *pó anti-acido*, empregado na dose de 65 gr. por hectolitro, destroe 1 gr. de acidez; a dose geralmente necessaria é de 150 a 200 gr. por hectolitro; mas operando assim, os vinhos os mais verdes, os mais acidos, tornam-se absolutamente commerciaveis (marchands). Basta diluir o nosso pó *n'uma pouca de agua fria*, deitar o soluto no vinho a tratar, e de fustigar bem, para misturar; e alguns dias depois trasfegar. A dose póde ser augmentada sem inconveniente».

A analyse d'esta substancia deu o seguinte resultado :

É um pó de côr cinzenta, macio, leve, descriminando-se no seio d'elle pontos brancos. E alguma coisa, mas não muito, caustico quando deitado na lingua.

Aquecido na lamina de platina, fica, depois de algum tempo, branco, sem experimentar fusão apparente. O residuo é atacado pelos acidos com grande effervescencia, ficando o liquido um pouco amarellado (presença de pequenas porções de ferro).

O pó dissolve-se em parte na agua, e o soluto é nitidamente alcalino.

Evaporado o soluto a banho-maria, cobre-se de uma pellicula branca, e torna-se insolúvel pela maior parte, dando um residuo branco, que dá effervescencia quando tratado pelo acido chlorhydrico. Este liquido chlorhydrico dava a côr alaranjada nitida á chamma. O soluto, pois, continha cal, que se carbonatava durante a evaporação. A parte d'este residuo que se dissolveu, evaporado de novo á secura, depositou nova porção de carbonato de calcio, que se dissolvia nos acidos com effervescencia, como a anterior; e o liquido que, depois d'este segundo tratamento se obtinha, era muito ao de leve alcalino, e não deixava por evaporação senão um residuo insignificante, que só muito fugazmente corava, embora se acidulasse com acido chlorhydrico; eram de certo vestigios de calcio e sodio.

O residuo insolúvel, que ficava do tratamento do pó pela agua, é mais escuro que o pó primitivo; dissolve-se em parte promptamente, e com grande effervescencia, no acido chlorhydrico, deixando um residuo de carvão em pó fino e leve. O soluto chlorhydrico continha cal.

Para determinar o poder anti-acido d'este pó, tornou-se 1 gr., que depois de bem misturado para o tornar o melhor possivel homogeneo, foi diluido em agua, de modo a fazer o volume de 100 c³.

De ensaios concordantes resultou que era necessario gastar 21 c³ de acido chlorhydrico normal N para a sua neutralisação. D'estes ensaios alcalimetricos conclue-se, pois, que 1 gr. de pó neutralisa $21 \times 0,049$ gr. de acido sulfurico, isto é, 1 gr. de acidez, expressa em acido sulfurico.

É uma proporção bastante inferior á indicada no rotulo, pois

que ahi se diz que para obter o mesmo resultado bastaria empregar 0,65 gr. de pó.

O *pó anti-acido* é, pois, constituido por *cal*, em parte carbonatada, e carvão.

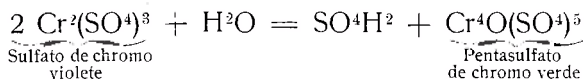
(*Continúa*).

Revista dos jornaes

SEYEWETZ e POIZAT.—**Apparelho continuo para a preparação do oxygenio puro utilisavel na analyse organica.**—O aparelho utiliza a reacção do permanganato de potassio sobre a agua oxygenada; n'um funil de torneira deita-se o permanganato de potassio, 25 gr., agua 500 c³; acido sulfurico concentrado, 50 c³; n'um frasco em que tem de cahir este liquido, a agua oxygenada a 10 vol., 500 c³. Assim se obtem cerca de 10 l. de oxygenio.—(*C. R.*, t. CXLIV, n.º 2, de 14-1-907, p. 86-87).

VIGNON.—**Tinturaria e ionisação.**—As experiencias do auctor mostram a influencia de dissociação electrolytica na tintura directa n'um banho; esta ionisação das materias corantes é fortemente augmentada pela diluição (salvo para o acido picrico); mas sobretudo pela elevação de temperatura. Foram ensaiadas a roccelina, o *orangé II*, a fuchsin e o acido picrico.—(*C. R.*, t. CXLIV, n.º 2, de 14-1-907, p. 81-83).

COLSON (ALBERT).—**Sobre os sulfatos chromicos condensados.**—De accordo com os trabalhos de RECOURA (*Ann. de chim. et de phys.*, 7.ª série, t. IV, 1895), os solutos de *sulfato chromico violete* tornam-se verdes, em consequencia de uma condensação, representada pela equação seguinte:



Pelo mesmo modo se explica a mudança de violete para verde do alumen de chromo, pelo aquecimento.