

Sonnia Esther Barzola Miranda
Héctor Zumbado Fernández

MANUAL TEÓRICO PRÁCTICO DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO DE LOS ALIMENTOS





**MANUAL TEÓRICO PRÁCTICO
DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO
DE LOS ALIMENTOS**

Autores:

**Sonnia Esther Barzola Miranda
Héctor Zumbado Fernández**

MANUAL TEÓRICO PRÁCTICO DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO DE LOS ALIMENTOS

Autores.

Sonnia Esther Barzola Miranda

Héctor Zumbado Fernández

Docente de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo



Primera edición: noviembre 2018

© Universidad Técnica Estatal de Quevedo 2018

© Ediciones Grupo Compás 2018

ISBN: 978-9942-33-073-4

Diseño de portada y diagramación: Grupo Compás

Este texto ha sido sometido a un proceso de evaluación por pares externos con base en la normativa del editorial.

Quedan rigurosamente prohibidas, bajo las sanciones en las leyes, la producción o almacenamiento total o parcial de la presente publicación, incluyendo el diseño de la portada, así como la transmisión de la misma por cualquiera de sus medios, tanto si es electrónico, como químico, mecánico, óptico, de grabación o bien de fotocopia, sin la autorización de los titulares del copyright.

Guayaquil-Ecuador 2018

Cita.

Barzola, S, Zumbado, H, (2018) Manual teórico práctico de análisis volumétrico de los alimentos , Editorial Grupo Compás, Guayaquil Ecuador, 100 pag

PRÓLOGO

El presente libro: Análisis Volumétrico de los Alimentos, está dirigido a profesionales y estudiantes de las especialidades de Alimentos, Agroindustriales, Químicos, etc. El aprendizaje de la Química se concreta en el laboratorio, donde el poseedor de los conocimientos pone en juego su intuición, su creatividad, sus destrezas, su curiosidad y tantas otras cualidades personales que lo llevarán a realizar un buen trabajo.

Esta publicación, tiene un marcado carácter didáctico, fruto de la experiencia de los autores en la docencia de la Química, a nivel de la Enseñanza Universitaria. El capítulo 1 se inicia con una reseña sobre los campos de aplicación de los métodos volumétricos al análisis de los alimentos y la revisión de algunos conceptos importantes, seguidos de los fundamentos generales del análisis volumétrico, clasificación de los métodos volumétricos de análisis y ejemplos de preparación de disoluciones. El capítulo 2 se dedica por entero a la presencia de técnicas experimentales de análisis volumétrico, incluyendo la importancia de las determinaciones analíticas que se describen. Esto hace que la comprensión de los conceptos fundamentales de Análisis Volumétrico de los Alimentos sea más asequible y comprensible para los estudiantes, puesto que los conceptos teóricos se van exponiendo y resolviendo paulatinamente a través de los temas que se plantean. Este procedimiento de adquisición y comprensión de los conceptos fundamentales de la Química Analítica es un proceso que hace mucho más factible y asequible la comprensión de la Disciplina.

Sometemos pues, nuestro trabajo, a la consideración de los principales interesados: los estudiantes, y a la de todos aquellos profesionales que deseen aportar sus opiniones o sugerencias sobre su forma y contenido, las cuales agradecemos anticipadamente y atenderemos con especial interés.

Los Autores

Índice

Capítulo 1. El análisis volumétrico en alimentos	2
1.1. Química analítica. Definición y clasificación de los métodos de análisis.....	2
1.2. Aplicación de los métodos volumétricos al análisis de los alimentos.....	3
1.3. Revisión de algunos conceptos importantes.....	5
1.3.1. Cantidad de sustancia, masa molar y unidades de masa y volumen	5
1.3.2. Cálculos estequiométricos.....	7
1.3.3. Electrolitos	8
1.3.4. El equilibrio químico	8
1.3.5. Ácidos y bases	9
1.3.6. Constante del producto de solubilidad	10
1.3.7. Cálculo de la masa molar del equivalente	12
1.3.7.1. En reacciones de neutralización.....	12
1.3.7.2. En reacciones de oxidación-reducción.....	13
1.3.7.3. En reacciones de precipitación y formación de complejos.....	14
1.3.8. Formas de expresar la concentración en química analítica cuantitativa.....	14
1.4. Fundamentos generales del análisis volumétrico	24
1.5. Clasificación de los métodos volumétricos de análisis	27
1.6. Preparación de disoluciones	28
1.6.1. Métodos de estandarización de disoluciones	37
1.7. Ejercicios.....	40
Bibliografía.....	44
Capítulo 2. Técnicas experimentales de análisis volumétrico	45
2.1. Observaciones generales sobre el trabajo en un laboratorio de química analítica	45
2.1.1. Limpieza y rotulación del material de laboratorio	46
2.1.2. Seguridad en el laboratorio.....	46
2.1.3. Libreta de laboratorio	48
2.2. Experiencias de laboratorio	49
2.2.1. Preparación y estandarización de una solución de hidróxido de sodio 0,1 N	49
2.2.2. Determinación de acidez total valorable en alimentos	52
2.2.2.1. Determinación de la acidez total valorable en carne y productos cárnicos	56
2.2.3. Preparación y estandarización de una solución de ácido clorhídrico 0,1 N.....	58
2.2.4. Determinación de proteínas totales por el método Micro Kjeldahl	60
2.2.5. Determinación de cloruro de sodio en alimentos	65

2.2.5.1. Determinación de cloruro de sodio por el método de Mohr	66
2.2.5.2. Determinación de cloruro de sodio por el método de Volhard	69
2.2.6. Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio 0,1 N	73
2.2.7. Determinación del contenido de etanol en jugos	76
2.2.8. Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio 0,1 N	79
2.2.9. Determinación de calcio en leche	82
2.2.10. Preparación y estandarización de una solución de sal disódica de ácido etilen diamino tetracético 0,01 N	85
2.2.11. Determinación de la dureza total en aguas de proceso	88
Bibliografía	91
ANEXOS	92
Anexo 1. Masas atómicas de los elementos de la tabla periódica	92
Anexo 2. Constantes de disociación de algunos ácidos	95
Anexo 3. Constantes de disociación de algunas bases	97
Anexo 4. Constantes del producto de solubilidad de algunos precipitados	98
Anexo 5. Potenciales normales de electrodo de algunos pares redox	100

1 Análisis volumétrico en alimentos

1 | Análisis volumétrico en alimentos

1.1. LA QUÍMICA ANALÍTICA DE LOS ALIMENTOS. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS.

Para poder realizar el análisis químico de los alimentos, hay que auxiliarse de una de las más antiguas e importantes de las ramas de la química: “la química analítica”, la cual brinda las herramientas necesarias para poder determinar quiénes son las sustancias que están presentes en los alimentos y en qué cantidades ellas se encuentran. Así, la química analítica puede definirse como la rama de la química que se ocupa de la identificación y cuantificación de un componente químico en una sustancia dada.

De esta definición se deriva que la química analítica se divide en dos grandes campos de actuación: el análisis cualitativo, cuyo objeto es identificar cuáles son los componentes que están presentes en una muestra, y el análisis cuantitativo, a través del cual se determina cuánto hay de cada componente en la muestra evaluada.

Para cumplimentar cualquiera de estos objetivos (cualitativos o cuantitativos), el procedimiento del cual se vale la química analítica se denomina *método analítico*. El *método analítico* puede definirse como el conjunto de operaciones físicas y químicas que permite identificar y/o cuantificar un componente químico, al cual se denomina “*analito*” en el sistema material que lo contiene, al cual se le denomina “*matriz*”. Así por ejemplo, en la determinación de vitamina C en muestras de naranjas de diferentes variedades, las naranjas constituyen la “matriz” en la cual se desea determinar la vitamina C, que en este caso es el “analito”.

Atendiendo a las características del procedimiento analítico y del principio general en el cual se fundamenta la determinación, los métodos de análisis químico pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos clásicos y métodos instrumentales

Métodos químicos clásicos: Son los métodos más antiguos e involucran generalmente la aplicación de una reacción química en la que interviene el constituyente que se desea determinar.

Métodos instrumentales: Constituyen un conjunto de procedimientos basados en la medición instrumental de alguna propiedad físico-química del sistema estudiado.

Ambos grupos de métodos pueden emplearse con fines cuantitativos. Sin embargo, el contenido de este manual estará centrado únicamente en el estudio de los

aspectos más relevantes de los métodos volumétricos, los cuales se encuentran dentro de la clasificación de métodos químicos clásicos¹.

1.2. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS AL ANÁLISIS DE LOS ALIMENTOS

La caracterización de los alimentos proviene de los resultados de los diferentes ensayos a que puede someterseles utilizando diferentes métodos de evaluación, los cuales pueden agruparse en función de los objetivos que persigan y los principios en que se fundamentan. Así, la evaluación de los alimentos involucra tres tipos de análisis: análisis físico-químico, análisis microbiológico y análisis sensorial.

El análisis volumétrico se encarga de la determinación de la composición química, es decir, la cuantificación de muchas sustancias presentes en un alimento y que determinan su calidad.

Precisamente el control de la calidad es una de las aplicaciones más importantes de la química analítica en la industria de los alimentos. Hoy en día, ningún producto sale al mercado sin antes ser sometido a un riguroso control de calidad que garantice su aceptación para ser comercializado. En los alimentos el control de calidad constituye una etapa más del proceso productivo y adquiere una particular importancia por la relación existente entre la alimentación y la salud. Por otra parte el control de calidad en la industria de los alimentos permite encontrar las fallas y los errores en el proceso de fabricación y en lo que respecta a las materias primas, almacenamiento, transportación, etc, proponiendo medidas eficaces para disminuir o eliminar estos errores.

El control de calidad no se circunscribe solo al producto final sino que también deben controlarse rigurosamente la materia prima y el producto durante el propio proceso de elaboración. Así por ejemplo, en la fabricación de yogurt, la leche que se emplea como materia prima debe poseer determinados niveles de acidez, proteínas y grasas que es necesario controlar. Luego durante el proceso de elaboración es indispensable determinar el porcentaje de acidez expresado como ácido láctico, puesto que niveles entre 0.6 y 0.8 % indican el momento de detener la fermentación. Precisamente la determinación de acidez se realiza empleando métodos volumétricos de análisis.

Debe señalarse que las determinaciones químicas que se realizan a los alimentos como parte del control de calidad así como los límites en que deben encontrarse los componentes que se cuantifican están normadas en documentos técnicos y dependen del tipo de alimento.

Otra importante aplicación de la química analítica en el campo de los alimentos está dirigida a estudios de almacenamiento y conservación. Durante la etapa de

¹ Para obtener más información sobre los métodos químicos clásicos véase: Zumbado, H. *Análisis Químico de los Alimentos. Métodos clásicos*. Ed. Felix Varela. La Habana, Cuba, 2006.

almacenamiento, los alimentos pueden sufrir transformaciones que involucren cambios en su composición química con la consecuente aparición de productos indeseables que afectan su conservación y por ende su aptitud para el consumo. Así, la efectividad de un nuevo envase o método de conservación y/o almacenamiento, puede ser evaluada a través de la determinación cualitativa o cuantitativa de ciertas sustancias. Por ejemplo, la presencia de peróxidos en los aceites y grasas comestibles, es indicativo de la ocurrencia de procesos oxidativos en los lípidos que imposibilitan su consumo. Por otra parte, el incremento del contenido de azúcares reductores en mermeladas y compotas puede ser resultado de procesos hidrolíticos que sufre el almidón por acción de enzimas secretadas por microorganismos. En ambos casos, las determinaciones de estos componentes (peróxidos y azúcares reductores) se realiza empleando métodos volumétricos, y constituyen una medida de la estabilidad del producto, bajo las condiciones de conservación y almacenamiento.

En la tabla 1 aparecen algunas aplicaciones de los métodos volumétricos de análisis en diferentes matrices alimentarias.

Tabla 1. Algunas aplicaciones de los métodos de análisis volumétrico.

TÉCNICA ANALÍTICA	TIPO DE MÉTODO
Determinación de acidez total valorable en alimentos	Volumetría de Neutralización
Determinación de caseína en leche	
Determinación de proteínas totales por el método Kjeldahl	
Determinación del índice de acidez en aceites y grasas comestibles	
Determinación del índice de saponificación en aceites y grasas comestibles	
Determinación de ésteres totales en rones y aguardientes	
Determinación de amonio en aguas	Volumetría de Precipitación
Determinación de cloruro de sodio en alimentos por el método de Mohr	
Determinación de cloruro de sodio en productos cárnicos por el método de Volhard	
Determinación del índice de yodo en aceites y grasas comestibles	Volumetría REDOX
Determinación del índice de peróxidos en aceites y grasas comestibles	
Determinación de calcio en leche	

TÉCNICA ANALÍTICA	TIPO DE MÉTODO
Determinación del índice de permanganato en vinos	
Determinación de azúcares reductores en rones	
Determinación del índice de oxidación en vinagres	
Determinación de etanol en jugos	
Determinación de la dureza total en aguas de proceso	Volumetría de formación de complejos
Determinación de calcio en vinos	

1.3. **CONCEPTOS A CONSIDERAR PREVIO AL ESTUDIO DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO**

El estudio de los métodos volumétricos de análisis requiere del constante uso de una serie de conceptos que el estudiante debe haber aprendido en cursos precedentes y debe revisar con frecuencia. Entre estos conceptos se encuentran: cálculos estequiométricos, tipos de electrolitos, disoluciones y sus propiedades, carácter ácido - base de las sustancias, unidades de masa y volumen, formas de expresar la concentración y la conversión entre ellas, leyes del equilibrio químico, y otros, algunos de los cuales serán repasados brevemente.

1.3.1. **Cantidad de sustancia, masa molar y unidades de masa y volumen**

Las unidades de masa atómica constituyen una escala relativa de las masas de los elementos. Pero, debido a que los átomos tienen masas tan pequeñas, no es posible diseñar una balanza para pesarlos utilizando unidades calibradas de masa atómica. En cualquier situación real, se manejan muestras macroscópicas que contienen una enorme cantidad de átomos. Por consiguiente, es conveniente tener una unidad especial para describir una gran cantidad de átomos. La idea de tener una unidad para describir un número particular de objetos no es nueva. Por ejemplo, el par (2 objetos) y la docena (12 objetos) son unidades de uso común. Los químicos miden a los átomos y las moléculas en moles.

En el Sistema Internacional de Unidades (SI), el *mol* es *la cantidad de una sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay exactamente en 12 g (o 0,012 kg) del isótopo de carbono-12*. El número real de átomos en 12 g de carbono-12 se determina experimentalmente. Este número se denomina *número de Avogadro* (N_A) en honor del científico italiano Amadeo Avogadro. El valor comúnmente aceptado es $6,022 \times 10^{23}$.

La masa molar de un compuesto (en gramos) es numéricamente igual a su masa molecular (en unidades de masa atómica, uma). Por ejemplo, la masa molecular del agua es 18.02 uma, por lo que su masa molar es 18.02 g. Nótese que 1 mol de agua pesa 18.02 g y contiene $6,022 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O , al igual que 1 mol de carbono contiene $6,022 \times 10^{23}$ átomos de carbono.

La masa molar de una molécula se expresa en g/mol y se calcula por la suma de las masas atómicas de los átomos que la forman. Así por ejemplo el cloruro de sodio (NaCl) posee una masa molar de 58,5 g/mol que se deriva de la suma de las masas atómicas de Na ($\cong 23$) y Cl ($\cong 35,5$).

En general, es necesario multiplicar la masa atómica de cada elemento por el número de átomos de ese elemento presente en la molécula y sumar todos los elementos. Entonces, para el caso del ácido sulfúrico (H₂SO₄), teniendo en cuenta que las masas atómicas de sus elementos son: H= 1, S $\cong$ 32 y O= 16, su masa molar podría calcularse como $2 (1) + 32 + 4 (16) = 98$ g/mol.

Las unidades de masa que se utilizan son las que corresponden al Sistema Métrico Decimal, o sea, gramo (g), miligramo (mg), microgramo (μ g), nanogramo (ng), etc. Igualmente, se aplican las de volumen: litro (L), mililitro (mL), microlitro (μ L), nanolitro (nL), etc.

En la tabla 2 se relacionan algunas de las conversiones de unidades de masa y volumen más utilizadas en análisis químico cuantitativo.

Tabla 2. Conversiones de unidades de masa y volumen más utilizadas en análisis químico cuantitativo

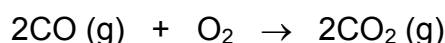
Conversiones entre unidades de masa
1 kilogramo (kg) = 10^3 g
1 miligramo (mg) = 10^{-3} g
1 microgramo (μ g) = 10^{-6} g = 10^{-3} mg
1 nanogramo (ng) = 10^{-9} g = 10^{-6} mg = 10^{-3} μ g
1 picogramo (pg) = 10^{-12} g = 10^{-9} mg = 10^{-6} μ g = 10^{-3} ng

Conversiones entre unidades de volumen
1 mililitro (mL) = 10^{-3} L
1 microlitro (μ L) = 10^{-6} L = 10^{-3} mL
1 nanolitro (nL) = 10^{-9} L = 10^{-6} mL = 10^{-3} μ L
1 picolitro (pL) = 10^{-12} L = 10^{-9} mL = 10^{-6} μ L = 10^{-3} nL

1.3.2. Cálculos estequiométricos

Para interpretar una reacción en forma cuantitativa es necesario aplicar el conocimiento de las masas molares y el concepto de mol. La *estequiometría* es el estudio cuantitativo de reaccionantes y productos en una reacción química.

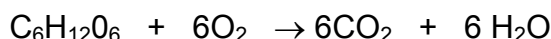
Independientemente de que las unidades utilizadas para los reactivos (o productos) sean moles, gramos, litros (para los gases) u otras unidades, para calcular la cantidad de producto formado en una ecuación se utilizan moles. Este método se denomina *método del mol*, que significa que *los coeficientes estequiométricos en una reacción química se pueden interpretar como el número de moles de cada sustancia*. Por ejemplo, la combustión del monóxido de carbono en el aire produce dióxido de carbono:



Para los cálculos estequiométricos esta ecuación puede leerse como: "2 moles de monóxido de carbono gaseoso se combinan con 1 mol de oxígeno gaseoso para formar 2 moles de dióxido de carbono gaseoso".

Veamos un ejemplo:

Los alimentos que se ingieren son degradados, o desdoblados, en el cuerpo para proporcionar la energía necesaria para el crecimiento y para otras funciones. Una ecuación general global para este complejo proceso representa la degradación de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) a dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), según:



Si una persona consume 856 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ durante cierto periodo, ¿cuál es la masa de CO_2 producida?

Para dar respuesta a esta interrogante es necesario conocer las masas molares de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y del dióxido de carbono (CO_2), las cuales son 180,2 g/mol y 44,01 g/mol respectivamente.

Teniendo en cuenta la ecuación balanceada de la degradación de la glucosa, se sabe que un mol de glucosa produce 6 moles de dióxido de carbono y que cada mol de este último posee una masa de 44,01 g. entonces puede plantearse:

1 mol de CO_2 representa 44,01 g
6 moles de CO_2 representan X g

$$X \text{ g} = \frac{6 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot 44,01 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = 264,06 \text{ g } \text{CO}_2$$

o sea 1 mol de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), al producir 6 moles de dióxido de carbono (CO_2), producirá 264,06 g de este gas, por lo tanto 180,2 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (correspondientes a 1 mol de este compuesto) producirán 264,06 g de CO_2 .

Entonces si se consumieron 856 g de glucosa puede plantearse:

180, 2 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ producen 264, 06 g CO_2

856 g $C_6H_{12}O_6$ producirán X g CO_2

$$X \text{ g } CO_2 = \frac{856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \cdot 264,06 \text{ g } CO_2}{180,2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 1254,4 \text{ g } CO_2$$

Debido a que un mol de $C_6H_{12}O_6$ produce seis moles de CO_2 y la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ es cuatro veces mayor que la de CO_2 es lógico esperar que la masa de CO_2 formado sea mayor que 856 g. Por tanto, la respuesta 1254,4 g de CO_2 es razonable.

1.3.3. Electrolitos

Los electrolitos son sustancias que se disocian más o menos completamente en sus iones cuando se disuelven en agua. Los electrolitos fuertes están virtualmente disociados por completo, mientras que los débiles se encuentran presentes en disolución tanto disociados como en forma molecular.

Ejemplos de electrolitos fuertes:

- los ácidos inorgánicos (perclórico, nítrico, clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico)
- los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos
- casi todas las sales inorgánicas (excepto los halogenuros, cianuros y tiocianatos de cadmio, zinc y algunos otros)

Ejemplos de electrolitos débiles:

- Algunos ácidos inorgánicos (fosfórico, bórico, carbónico)
- Algunos hidróxidos inorgánicos (amonio, la mayoría de los hidróxidos de metales divalentes y trivalentes, etc.)
- La mayoría de los ácidos orgánicos
- Haluros, cianuros y tiocianatos de mercurio, zinc y cadmio

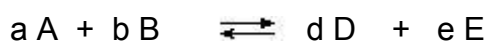
1.3.4. El equilibrio químico

Dada la importancia que presenta el equilibrio químico en el análisis químico cuantitativo, será necesario retomar este concepto en múltiples oportunidades durante el desarrollo de los diferentes métodos volumétricos. De ahí, que a continuación serán repasados algunos aspectos esenciales.

En primer lugar, debe tenerse siempre presente que las reacciones químicas no son absolutamente completas sino que se desarrollan hasta que la relación entre las concentraciones de cantidad de sustancia entre los productos y reaccionantes es constante. Esta relación numérica, llamada *constante de equilibrio*, es de gran importancia práctica en el estudio y aplicación de los métodos cuantitativos de análisis.

Si se tiene en cuenta que en los métodos clásicos de análisis químico cuantitativo se desarrolla, generalmente, una reacción química que involucra directa o indirectamente al analito, y que debe asegurarse que tales reacciones ocurran de la forma más completa posible para garantizar resultados que realmente reflejen la cantidad del mismo presente en la muestra, todo lo relacionado con el alcance del equilibrio químico de tales reacciones resulta de sumo interés para el analista.

Debe entonces tenerse presente que, si se considera como ecuación general de un sistema en equilibrio:



donde A y B son los reaccionantes; C y D, los productos de la reacción y las letras minúsculas, sus respectivos coeficientes estequiométricos, la constante de equilibrio deberá ser expresada según:

$$K_{eq} = \frac{[c(D)]^d [c(E)]^e}{[c(A)]^a [c(B)]^b}$$

en la cual, para el caso concreto de las reacciones que ocurren en fase gaseosa, deberán aparecer las presiones parciales de los gases participantes.

Las expresiones de las constantes de equilibrio para las diferentes reacciones permiten predecir la dirección en que ocurre una reacción y en qué medida está favorecida esa dirección, pero no ofrecen información sobre la velocidad con que se desarrollará hasta alcanzar la condición de equilibrio. El valor numérico de la constante de equilibrio dependerá de la temperatura, y es independiente del camino por el cual el equilibrio ha sido alcanzado.

Como ya se ha mencionado antes, al estudiar los diferentes tipos de reacciones de interés en el análisis cuantitativo, deberán tomarse en cuenta todos estos aspectos.

1.3.5. Ácidos y bases

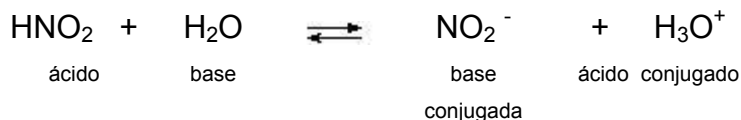
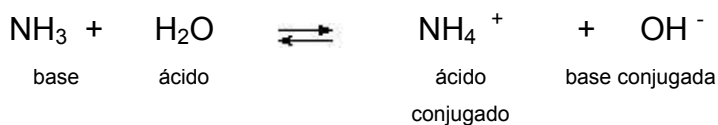
El concepto del comportamiento ácido – base de una sustancia dada en disolución, fue propuesto por Brönsted y Lowry en el año 1923. Tal concepto expresa lo siguiente:

“...un ácido es una sustancia capaz de ceder un protón y una base es una sustancia que puede aceptar un protón. Para ello, deberá estar presente un aceptor o donador de protones respectivamente”.

Este concepto incluye que cada ácido tiene asociada una base conjugada y cada base, un ácido conjugado.

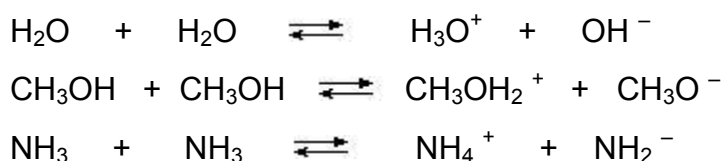
Muchos disolventes son aceptores o dadores de protones y por tanto inducen el comportamiento ácido o básico en solutos disueltos en ellos.

El agua es un disolvente anfiprótico típico, capaz de comportarse como dador o aceptor de protones en dependencia del soluto presente, lo cual puede ejemplificarse según:



Puede observarse que un ácido, después de ceder un protón, se convierte en su base conjugada, la que a su vez se comporta como aceptora de protones (ácido) para volver a la forma ácida original. Similarmente ocurre con la base y su ácido conjugado.

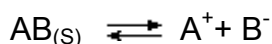
A su vez, el agua es un disolvente anfiprótico, o sea, sufre su propia disociación o autoprotólisis, para formar un par de especies iónicas mediante una reacción ácido – base. Otros ejemplos de disolventes anfipróticos lo constituyen el metanol y el amoníaco.



Para el caso del agua, el catión producido se denomina “ión hidronio”. Esta es la especie más estable de todas las que pueden formarse por enlaces covalentes del protón con los pares de electrones no compartidos del oxígeno, por lo que se utiliza para simbolizarlas a todas. No obstante, en ocasiones se prefiere utilizar el símbolo H^+ para simplificar la expresión de las ecuaciones en las que intervienen estos protones.

1.3.6. Constante del producto de solubilidad

Si se considera una disolución acuosa de una sal poco soluble AB, el equilibrio de esta reacción puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Donde $\text{AB}_{(\text{s})}$ representa la fase sólida.

Esto es un equilibrio dinámico que existe entre un compuesto de escasa solubilidad y sus iones en disolución, mediante el cual la sal poco soluble $\text{AB}_{(\text{s})}$ está sometida a un constante proceso de disolución, así como de formación. Como las velocidades de estos dos procesos son iguales en el estado de equilibrio, el sistema no experimenta ningún cambio apreciable en su composición, siendo constante la concentración de los iones en la disolución. Así pues, el equilibrio entre la sal $\text{AB}_{(\text{s})}$ y sus iones puede describirse mediante la siguiente expresión:

$$K_{eq} = \frac{c(A^+) \times c(B^-)}{c(AB_{(s)})}$$

en la que las concentraciones se expresan como concentraciones de cantidad de sustancia.

Ahora bien, esta fórmula puede simplificarse si se tiene en cuenta que la posición de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido, es decir, la cantidad de precipitado presente no afecta las concentraciones de las disoluciones saturadas puesto que su concentración (más exactamente actividad) es constante, o sea, para este caso: $c(AB_{(s)}) = \text{constante}$.

Entonces puede escribirse:

$$K_{eq} \times c(AB_{(s)}) = K_{ps} = c(A^+) \times c(B^-)$$

La constante de equilibrio (K_{eq}) se denomina constante del producto de solubilidad (K_{ps}) y puede definirse como “el valor (máximo y constante) del producto de las concentraciones de los iones en disolución en equilibrio con su precipitado”.

Cuando la sustancia poco soluble es del tipo A_yB_z , entonces:

$$K_{ps} = c(A)^y \times c(B)^z$$

Nótese que la constante del producto de solubilidad (algunos autores la representan también con la letra S) define la condición de equilibrio en términos de concentración de los iones en disolución que proceden del sólido. Nótese además que el valor de K_{ps} se define para cada precipitado como “máximo y constante”, de lo que se deduce que un precipitado comenzará a formarse en una disolución, una vez que el producto de las concentraciones de sus iones en disolución alcance o supere el valor numérico de la K_{ps} y que no ocurrirá precipitación en las disoluciones en que este producto sea numéricamente inferior al valor de K_{ps} del sólido.

Así por ejemplo para el caso del NaCl:



$$K_{ps \text{ AgCl}} = c(Cl^-) \times c(Ag^+) = 1,8 \times 10^{-10}$$

En una disolución que contenga iones Cl^- a una determinada concentración y a la cual se adiciona una disolución que contenga iones Ag^+ ; el precipitado de $AgCl$ no comenzará a formarse hasta tanto el producto de las concentraciones de los iones Cl^- y los iones Ag^+ ($c(Cl^-) \times c(Ag^+)$) en disolución, no alcance el valor de $1,82 \times 10^{-10}$. A partir de este momento la sucesiva adición de iones Ag^+ contribuirá al incremento de la cantidad de precipitado de $AgCl_{(s)}$, pero el producto de las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ será siempre de $1,8 \times 10^{-10}$. De ahí que el valor de K_{ps} se defina como “máximo y constante”.

Es de vital importancia comprender que la K_{ps} se aplica solamente a una disolución saturada que está en contacto con un exceso de sólido sin disolver. Los valores

numéricos de la Kps dependen de la temperatura. Una relación de estos valores para diferentes precipitados, puede observarse en el anexo 4.

La gran utilidad de la Kps radica en que permite calcular la concentración de un ión en disolución en equilibrio con su precipitado si se conoce la concentración del otro ión, lo cual constituye una importante herramienta en análisis químico cuando se desea deducir el orden en que precipitan varios iones presentes en una disolución.

1.3.7. Cálculo de la masa molar del equivalente

La masa molar del equivalente de una sustancia resulta de dividir su masa molar $M(x)$ entre su número de equivalencia (z^*) en la reacción dada, así, lo primero que debe establecerse de forma precisa es el tipo de reacción (o secuencia de reacciones) en la que participa esa sustancia, es decir, si se trata de una reacción de neutralización, precipitación, formación de complejos o de oxidación-reducción, debido a que, frecuentemente, un mismo compuesto puede participar en más de un tipo de reacción química y por lo tanto puede presentar más de una masa molar del equivalente.

1.3.7.1. En reacciones de neutralización.

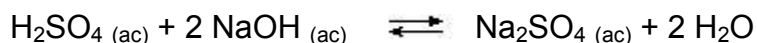
La masa molar del equivalente de una sustancia que participa en una reacción de neutralización es la masa molar que reacciona con, o suministra, un mol de ión hidronio (hidrógeno reemplazable).

Las masas molares del equivalente del ácido clorhídrico y del hidróxido de sodio coinciden con sus masas molares, por cuanto poseen un hidrógeno o hidroxilo reactivos, respectivamente. Igualmente ocurre con el ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), que posee un sólo hidrógeno ácido.

El hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), es una base fuerte que contiene dos grupos hidroxilos los cuales no se pueden diferenciar en reactividad por cuanto la base reacciona con dos iones hidrógeno en una reacción ácido-base. En este caso, su masa molar equivalente será la mitad de su masa molar.

En disoluciones acuosas, el ácido sulfúrico presenta una disociación incompleta de su segundo ión hidrógeno. Sin embargo, el ión hidrógeno sulfato es suficientemente ácido como para considerar que ambos iones hidrógeno participan en todas las reacciones de neutralización acuosas.

Entonces, para la reacción:



la masa molar del equivalente de cada uno de las sustancias se calcula de la siguiente forma:

$$M\left(\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{z^*}\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2}$$

$$M\left(\frac{\text{NaOH}}{z^*}\right) = \frac{M(\text{NaOH})}{1}$$

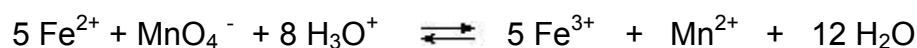
$$M\left(\frac{Na_2SO_4}{z^*}\right) = \frac{M(Na_2SO_4)}{2}$$

La situación se torna más compleja cuando los reaccionantes contienen dos o más iones hidronio o hidroxilo con marcada diferencia entre sus constantes de disociación. En estos casos, la definición del número de equivalencia (z^*) requiere del conocimiento de la etapa de neutralización que se está llevando a cabo. Tal es la situación que se presenta con el ácido fosfórico (H_3PO_4), para el cual se tiene en cuenta sólo la neutralización de los dos primeros protones (en 2 etapas de neutralización, respectivamente), ya que no es posible prácticamente la neutralización del tercer ión hidrógeno. Por tal motivo, la masa molar del equivalente del ácido fosfórico, no puede considerarse automáticamente como un tercio de su masa molar, pues será igual a la masa molar cuando ocurre la disociación del primer ión hidrógeno, e igual a la mitad de su masa molar, cuando también ocurre la disociación del segundo.

1.3.7.2. En reacciones de oxidación-reducción

En este tipo de reacciones, la masa molar del equivalente de una sustancia es la masa molar que está directa o indirectamente implicada en la transferencia de un electrón (un mol de electrones), y se calcula dividiendo el número de moles de la sustancia en cuestión por el número total de electrones que se intercambian en una reacción dada. Este cálculo nunca debe realizarse a partir de las medias reacciones de oxidación o reducción, sino a partir de la representación de la ecuación global.

Por ejemplo, para la reacción que ocurre entre el permanganato de potasio ($KMnO_4$) y una sal de hierro (II),



las masas molares del equivalente para las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} , serían:

$$M\left(\frac{Fe^{2+}}{z^*}\right) = M\left(\frac{Fe^{3+}}{z^*}\right) = M\left(\frac{5M(Fe^{3+})}{5}\right) = M\left(\frac{M(Fe^{3+})}{1}\right)$$

Para este cálculo se tiene en cuenta que en la reacción intervienen 5 moles de Fe^{2+} o Fe^{3+} y, además, se intercambian en total 5 electrones.

Para el ión permanganato,

$$M\left(\frac{MnO_4^-}{z^*}\right) = \frac{M(MnO_4^-)}{5}$$

De igual forma se calcula la masa molar del equivalente para el ión Mn^{2+} , según:

$$M\left(\frac{Mn^{2+}}{z^*}\right) = \frac{M(Mn^{2+})}{5}$$

Al igual que en las reacciones de neutralización, la masa molar de un agente oxidante o reductor puede variar de una reacción a otra. Por ejemplo, el propio permanganato de potasio puede presentar cuatro reacciones redox diferentes frente

a agentes reductores, en dependencia de las condiciones en que se desarrollen las mismas, dando lugar a diferentes productos de reducción (MnO_2 , Mn^{2+} , y otros).

1.3.7.3. En reacciones de precipitación y de formación de complejos

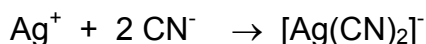
En estos tipos de reacciones, la masa molar del equivalente de una sustancia es la cantidad de sustancia que contiene o reacciona con un mol de un catión monovalente, o con medio mol de uno divalente, o con un tercio de uno trivalente, etc. Para un catión, se calcula dividiendo su masa molar entre su número de oxidación y, en el caso de una sustancia que reacciona con este catión, dividiendo su masa molar entre el mismo número de oxidación del catión.

En esta definición, el número de equivalencia siempre se establece con el catión que está directamente implicado en la reacción, que no tiene que ser necesariamente el mismo catión que forma parte del compuesto cuya masa molar del equivalente se está calculando.

Por ejemplo, para una reacción de precipitación en la que interviene el nitrato de plata (AgNO_3), las masas molares del equivalente para el ión Ag^+ y para el AgNO_3 , se calculan según:

$$M\left(\frac{\text{Ag}^+}{z^*}\right) = \frac{M(\text{Ag}^+)}{1} \quad \text{y} \quad M\left(\frac{\text{AgNO}_3}{z^*}\right) = \frac{M(\text{AgNO}_3)}{1}$$

En el caso de las reacciones de formación de complejos el análisis es similar. Por ejemplo, en la reacción



el catión Ag^+ es monovalente y, sin embargo, dos iones cianuro se combinan con él. De aquí que la masa molar del equivalente del complejo se calcula dividiendo la masa molar del ión complejo entre uno.

Existe un caso especial cuando se forman complejos entre los iones metálicos (con número de coordinación igual o inferior a 6) y ligandos como el ácido etilendiamino tetracético (EDTA) u otros similares. Para estos complejos, el número de equivalencia siempre será igual a uno porque la reacción siempre ocurrirá mol a mol.

1.3.8. Formas de expresar la concentración en química analítica cuantitativa.

En cualquier método de análisis volumétrico e incluso, en muchas técnicas de análisis gravimétrico se trabaja con soluciones, de las cuales es necesario también conocer su concentración. Es por ello que antes de entrar a considerar los fundamentos esenciales de los métodos de análisis clásico, resulta imprescindible conocer las formas más usuales de expresar la concentración, tanto de las soluciones empleadas en el análisis como de los resultados de la cuantificación.

En el análisis químico de los alimentos las formas más comúnmente empleadas para expresar la concentración son: concentración másica, fracción másica, fracción volumétrica, porcentajes, concentración molar y concentración molar del equivalente.

Concentración másica

La concentración másica ($\rho(x)$) expresa la masa de soluto contenida en una unidad de volumen de disolución y se calcula por la expresión:

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{V(D)}$$

En función de las unidades en las cuales se exprese la masa de soluto y el volumen de disolución que lo contiene, la concentración másica puede expresarse en g/L, mg/L, $\mu\text{g/L}$, g/mL, mg/mL, etc.

Por ejemplo, si se disuelven 20 g de KOH hasta 500 mL de disolución, la concentración de la solución resultante se puede expresar en g/L según:

$$\rho(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{V(D)} = \frac{20 \text{ g}}{0,5 \text{ L}} = 40 \text{ g/L}$$

La concentración de esta misma solución puede ser expresada en cualquier unidad que relacione la masa de KOH por unidad de volumen de disolución. Para realizar estas conversiones solo es necesario conocer las relaciones entre las diferentes magnitudes de masa y volumen (ver tabla 2).

Así, se puede decir que:

$$\rho(\text{KOH}) = 40 \text{ g/L} = 0,04 \text{ g/mL} = 40\,000 \text{ mg/L} = 40 \text{ mg/mL} \quad \text{entre otras formas}$$

Nótese que el valor de la concentración expresada en g/L y mg/mL es el mismo (40) dado que al convertir g en mg y L en mL es necesario multiplicar por 1000 en ambos casos, o sea, la proporción entre las magnitudes de masa y volumen se mantiene constante.

La expresión mg/L se conoce comúnmente como partes por millón (ppm) puesto que 1L de agua (de densidad 1g/mL) contiene 1 millón de mg.

La concentración másica se emplea usualmente para expresar la concentración de soluciones o de determinados analitos cuantificados en matrices líquidas (jugos, néctares, bebidas alcohólicas, aguas de consumo público, etc.)

Fracción másica.

La fracción másica ($\omega(x)$) es una forma de expresar la concentración que expresa la masa de soluto contenida en una unidad de masa de muestra y se calcula por la expresión:

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m(m)}$$

De forma análoga a la explicada para el caso de la concentración másica, las unidades en las cuales puede expresarse la fracción másica dependerán de las unidades en las cuales se exprese la masa de soluto y la masa de la muestra que lo

contiene; así, la fracción másica puede expresarse en g/g, mg/g, µg/g, g/kg, mg/kg, µg/g, etc.

Supongamos que en la determinación de nitrito de sodio (NaNO_2) en un embutido cárnico se pesaron 10,7 g del alimento y al realizar la determinación se encontró una masa de analito (NaNO_2) de 0,0011 g. Si se desea expresar la concentración de NaNO_2 en partes por millón (ppm) o lo que es lo mismo, en mg NaNO_2 /kg de producto, el cálculo sería:

$$\omega(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2)}{m(\text{embutido})} = \frac{1,1 \text{ mg}}{0,0107 \text{ Kg}} = 102,8 \text{ mg / kg}$$

Así mismo, la concentración de NaNO_2 en el embutido cárnico puede ser expresada en cualquier otra unidad de fracción másica a partir del resultado de 200 mg/kg. Realizando las conversiones pertinentes puede también plantearse:

$$\omega(\text{NaNO}_2) = 102,8 \text{ mg / kg} = 0,1 \text{ g / kg} = 0,0001 \text{ g / g} = 102,8 \text{ µg / g} \text{ entre otras formas}$$

La fracción másica es una expresión de concentración que suele emplearse con mayor frecuencia para expresar la concentración de un analito en una matriz sólida (productos cárnicos, cereales, quesos, frutas y vegetales, aceites y grasas, etc.).

Fracción volumétrica.

La fracción volumétrica ($\varphi(x)$) expresa el volumen de soluto contenido en una unidad de volumen de disolución y se calcula por la expresión:

$$\varphi(x) = \frac{V(x)}{V(D)}$$

En comparación con las formas de expresar la concentración, arriba explicadas ($\rho(x)$ y $\omega(x)$), la fracción volumétrica es muy poco empleada en el análisis de los alimentos aunque en ocasiones se usa para expresar la concentración de etanol en una disolución, generalmente en mL/mL aunque no están exentas otras unidades que expresen una relación volumen/volumen.

Sin dudas, la forma de expresión de la concentración más ampliamente utilizada en el análisis de los alimentos es el porcentaje. Antes de comenzar a estudiar las diferentes formas de expresar el porcentaje de un analito en una matriz, conviene recordar el concepto general de porcentaje.

Un porcentaje expresa la relación existente entre un número finito de unidades contenidas en un conjunto cualquiera por cada 100 unidades del conjunto que lo contiene. Así, si en un análisis de las latas defectuosas en una línea de producción de jugos en conserva se encontraron 15 latas con defectos en un total de 180 latas producidas; el porcentaje de latas defectuosas será igual a:

$$\%_{\text{DEFECTUOSAS}} = \frac{\# \text{ latas defectuosas}}{\# \text{ latas totales}} \times 100$$

$$\%_{\text{DEFECTUOSAS}} = \frac{15}{180} \times 100 = 8,3 \%$$

Quiere esto decir que hay 8,3 latas defectuosas por cada 100 latas de jugo producidas.

Partiendo de esta conceptualización general, en química analítica cuantitativa los porcentajes pueden expresarse de tres formas diferentes que dependen de las magnitudes físicas en que se exprese la cantidad del analito y de la matriz que lo contiene. Sobre esta base se reportan los porcentajes masa-volumen (%m-V), masa-masa (%m-m) y volumen-volumen (%V-V).

Porcentaje masa-volumen.

El porcentaje masa-volumen (%m-V) se define como los gramos de soluto contenidos en 100 mL de disolución y se puede calcular a través de la siguiente expresión:

$$\%m-V = \frac{m(x)_{\text{exp resada en g}}}{V(D)_{\text{exp resado en mL}}} \times 100$$

Si retomamos el ejemplo de la disolución de KOH obtenida por disolución de 20 g de KOH hasta 500 mL, la concentración de esta disolución expresada en %m-V será:

$$\%(KOH) = \frac{20 \text{ g}}{500 \text{ mL}} \times 100 = 4 \text{ g KOH} / 100 \text{ mL de disolución}$$

la cual puede deducirse a partir del siguiente análisis:

en 500 mL de disolución están contenidos en 20 g de KOH
 en 100 mL de disolución estarán contenidos en x g de KOH

$$x \text{ g de KOH} = \frac{20 \text{ g}}{500 \text{ mL}} \times 100 = 4 \text{ g KOH} / 100 \text{ mL de disolución}$$

Nótese que las unidades de masa y volumen no son arbitrarias, pues para ser consecuentes con el concepto de %m-V, la relación debe ser siempre de g/100 mL.

En este sentido, debe prestarse especial atención para no confundir esta forma de expresar la concentración con otras que se refieren también a 100 mL de disolución, por ejemplo, la concentración de calcio en leche fresca es de 150 mg/100 mL, sin embargo esta información no expresa el % de calcio en la leche, el cual, no obstante, puede calcularse fácilmente según:

$$150 \text{ mg} = 0,15 \text{ g}$$

entonces :

$$\%(\text{Calcio}) = \frac{0,15 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 100 = 0,15 \text{ g Calcio} / 100 \text{ mL de leche}$$

El porcentaje masa-volumen (%m-V) se emplea, de forma análoga a la concentración másica, para expresar la concentración de soluciones o de determinados analitos cuantificados en matrices líquidas.

Porcentaje masa-masa.

El porcentaje masa-masa (%m-m) se define como los gramos del constituyente a cuantificar (analito) contenidos en 100g de muestra (matriz) y puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\%m - m = \frac{m(\text{analito})_{\text{exp resada en g}}}{m(\text{matriz})_{\text{exp resada en g}}} \times 100$$

Retomando el ejemplo de la cuantificación de nitrito de sodio (NaNO_2) en un embutido cárnico, si se cuantificaran 1.1 mg de NaNO_2 en 10.7 g de producto, la concentración del analito expresada en %m-m será:

$$\%(\text{NaNO}_2) = \frac{0,0011 \text{ g}}{10,7 \text{ g}} \times 100 = 0,01 \text{ g NaNO}_2 / 100 \text{ g embutido}$$

Sobre la base del concepto de %m-m, esta expresión puede deducirse a partir de:

10,7 g de embutidos contienen 0,0011 g de NaNO_2

100 g de embutidos contendrán x g de NaNO_2

$$x \text{ g de NaNO}_2 = \frac{0,0011 \text{ g}}{10,7 \text{ g}} \times 100 = 0,01 \text{ g NaNO}_2 / 100 \text{ g de embutido}$$

La expresión mg/100g que con frecuencia se emplea para expresar la concentración de constituyentes que se encuentran en bajas proporciones en los alimentos no debe confundirse con el %m-m, ya que este último expresa una relación 1000 veces más pequeña.

Los resultados de la determinación de NaNO_2 expresados en mg/100g serían:

$$\text{mg} / 100 \text{ g} = \frac{1,1 \text{ mg}}{10,7 \text{ g}} \times 100 = 10 \text{ mg NaNO}_2 / 100 \text{ g embutido}$$

El %m-m es una expresión comúnmente empleada para expresar la concentración de analitos en matrices sólidas, aunque en algunos reactivos comercializados en estado líquido (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc) se reporta su grado de pureza como %m-m.

Así por ejemplo el ácido clorhídrico se comercializa con una pureza de alrededor de 30% m-m lo cual significa que hay 30 g de HCl por cada 100 g de disolución.

Si se desea expresar la concentración de HCl en % m-V habría que calcular el volumen de disolución correspondiente a 100 g del reactivo, para lo cual hay que auxiliarse del valor de densidad de la disolución (1,19 g/mL). Entonces:

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{m(\text{disolución})}{V(\text{disolución})}$$

$$1.19 \text{ g/mL} = \frac{100 \text{ g}}{V(\text{disolución})}$$

$$V(\text{disolución}) = \frac{100 \text{ g}}{1.19 \text{ g/mL}} = 84 \text{ mL}$$

Con este volumen y la m(HCl) contenida en los 100 g (y por tanto en 84 mL) de disolución se puede expresar fácilmente la concentración de HCl en % m-V.

$$\% m-V = \frac{m(\text{HCl})}{V(D)} \times 100$$

$$\% m-V = \frac{30 \text{ g}}{84 \text{ mL}} \times 100 = 35,7 \% m-V$$

Porcentaje volumen- volumen

El porcentaje volumen-volumen se define como los mL de solutos contenidos en 100 mL de disolución y puede calcularse según:

$$\% V-V = \frac{V(x)}{V(D)} \times 100$$

En el análisis de los alimentos el % V-V se emplea para expresar la concentración de alcohol etílico en bebidas alcohólicas tales como rones, aguardientes, vinos, etc. En estos productos, la concentración de etanol aparece usualmente en las etiquetas de los envases como grados Gay Lussac (°GL) la cual es una expresión equivalente al %V-V. Así, cuando en un envase de ron Havana Club se indica 40 °GL, esta información puede interpretarse como 40% V-V (40 mL de etanol absoluto por cada 100 mL de ron).

El porcentaje volumen-volumen también se emplea para expresar el grado alcohólico de soluciones de etanol, pero sin dudas, de todas las expresiones de concentración es esta la de menor alcance y utilización en el análisis de los alimentos.

Existen también otras dos formas de expresar la concentración que, si bien no se emplean usualmente para designar el contenido de un analito en una matriz alimentaria, si tienen una significativa importancia y una amplia utilización para la expresión de concentraciones de soluciones de uso frecuente en la química cuantitativa, particularmente en el análisis volumétrico. Ellas son las expresiones de concentración molar y la concentración molar del equivalente.

Molalidad

La molalidad (m) se define como el número de moles de soluto disueltos en 1 kg (1000 g) de un disolvente. Se expresa en mol/kg y puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$m = \frac{n(x)}{m(D)}$$

dónde:

m es la molalidad expresada en mol/kg

$n(x)$ es la cantidad de sustancia del soluto expresada en mol

$m(D)$ es la masa del disolvente expresada en kg

Por ejemplo, para preparar una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 molal, o 1 m, es necesario disolver 1 mol (142,0 g) de la sustancia en 1 000 g (1 kg) de agua. Dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, el volumen final de la disolución será mayor o menor de 1000 mL. También es posible, aunque poco probable, que el volumen final sea igual a 1000 mL.

En el análisis de los alimentos esta expresión de concentración (molalidad) no se emplea prácticamente nunca.

Concentración molar o Molaridad

La concentración molar expresa el número de moles de soluto contenidos en un litro de disolución. Se expresa en unidades de mol/L, y puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$c(x) = \frac{n(x)}{V(D)}$$

dónde:

$c(x)$ es la concentración molar expresada en mol/L

$n(x)$ es la cantidad de sustancia del soluto expresada en mol

$V(D)$ es el volumen de la disolución expresado en L

Se conoce que:

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$$

dónde:

$m(x)$ es la masa de sustancia expresada en g

$M(x)$ es la masa molar expresada en g/mol y resulta de la suma de los pesos atómicos relativos de la sustancia en cuestión

Así, para el ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) la masa molar es igual a:

$$2(1) + 2(12) + 4(16) + 2(18) = 126 \text{ g/mol}$$

Puede plantearse entonces que:

$$c(x) = \frac{\frac{m(x)}{M(x)}}{V(D)}$$

Así, por ejemplo, si se disuelven 6,3 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hasta 500 mL de disolución la concentración molar de la solución será:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{\frac{6,3 \text{ g}}{126 \text{ g/mol}}}{0,5 \text{ L}}$$
$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$$

Nótese que, a fin de cuentas, la concentración molar expresa la concentración resultante de disolver una masa de soluto en un volumen de disolución.

Concentración molar del equivalente o Normalidad

La concentración molar del equivalente expresa el número de moles equivalentes de soluto contenidos en un litro de disolución. Se expresa en mol/L y puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$c(x/z^*) = \frac{n(x/z^*)}{V(D)}$$

dónde:

$c(x/z^*)$ es la concentración molar del equivalente

$n(x/z^*)$ es la cantidad de sustancia del equivalente, expresada en mol

$V(D)$ es el volumen de la disolución expresado en litros

z^* es el número de equivalentes intercambiados en una reacción química

La diferencia entre esta expresión y la concentración molar radica en el concepto de cantidad de sustancia del equivalente ($n(x/z^*)$) la cual se define como el número de moles químicamente equivalentes de una sustancia en una reacción química dada.

La ($n(x/z^*)$) puede calcularse según:

$$n(x/z^*) = \frac{m(x)}{M(x/z^*)}$$

dónde:

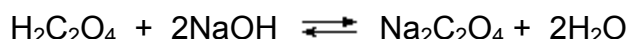
$m(x)$ es la masa de sustancia expresada en gramos

$M(x/z^*)$ es la masa molar del equivalente, expresada en g/mol y resulta del cociente entre la masa molar $M(x)$ y el número de equivalentes (z^*), siendo este último el número de iones H^+ ,

iones OH^- , cargas positivas, cargas negativas o electrones que aporta, requiere o intercambia la sustancia considerada y depende de las reacciones en cuestión.

Debe prestarse atención al hecho de que la concentración molar del equivalente considera la reacción química en la cual participa la sustancia en cuestión.

Así por ejemplo, la reacción entre el ácido oxálico y el hidróxido de sodio transcurre según:



Es decir, un mol de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ requiere de dos moles de NaOH para completar la reacción, por cuanto son dos los iones H^+ que requieren ser neutralizados en tanto un mol de NaOH aporta solo un ion OH^- .

Conforme a la definición antes indicada, el número de equivalente (z^*) para el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y para el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ será igual a 2, en tanto para el NaOH será igual a 1.

Entonces, las masas molares equivalentes de estas tres sustancias pueden calcularse de la siguiente forma:

$$M\left(\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{z^*}\right) = M\left(\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}\right) = \frac{126 \text{ g/mol}}{2} = 63 \text{ g/mol}$$

$$M\left(\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{z^*}\right) = M\left(\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}\right) = \frac{134 \text{ g/mol}}{2} = 67 \text{ g/mol}$$

$$M\left(\frac{\text{NaOH}}{z^*}\right) = M\left(\frac{\text{NaOH}}{1}\right) = \frac{40 \text{ g/mol}}{1} = 40 \text{ g/mol}$$

Retomando el ejemplo de la solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, preparada por disolución de 6,3 g de ácido hasta 500 mL; si su concentración molar del equivalente sea igual a:

$$c\left(\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}\right) = \frac{6,3 \text{ g}}{0,5 \text{ L}} = 0,2 \text{ mol/L}$$

Nótese que la magnitud de la concentración molar de equivalente del ácido oxálico es el doble de la magnitud de su concentración molar [$0,2 \text{ mol/L} = 2(0,1 \text{ mol/L})$], lo cual resulta lógico puesto que un mol de sustancia de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ representa dos moles equivalentes de ácido. Así, la concentración molar del equivalente puede también obtenerse según:

$$c(x/z^*) = c(x) \times z^*$$

Para el caso considerado del ácido oxálico quedaría:

$$c\left(\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{z^*}\right) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times z^*$$

$$c\left(\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}\right) = 0,1 \text{ mol/L} \times 2$$

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4}{2}\right) = 0.2 \text{ mol / L}$$

De forma análoga, la concentración molar de la solución de $Na_2C_2O_4$ será la mitad de la magnitud de su concentración molar equivalente, pero para la solución de NaOH, ambas concentraciones tendrán el mismo valor, por cuanto su número de equivalencia es igual a 1.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) instituyó a principios de la década de los años 80, como parte del sistema internacional de unidades, los términos de concentración molar y concentración molar del equivalente, sin embargo, en la práctica científica estos términos aún no se han generalizado y en la mayoría de los textos y publicaciones incluso los más actuales, se siguen empleando las viejas denominaciones de normalidad (para referirse a la concentración molar del equivalente) y molaridad (para referirse a la concentración molar). Estas denominaciones no indican de forma explícita (aunque sí implícitamente) las unidades (mol/L) en que se expresan ambas formas de concentración.

Así, una solución de HCl de concentración molar equivalente igual a 0,1 mol/L es indicada como “solución de HCl 0,1 N” y para referirse a la concentración molar se indica “solución de HCl 0.1M”.

Con vista a que los lectores se familiaricen con ambas terminologías, en este texto se emplearán indistintamente los términos de concentración molar del equivalente o normalidad y concentración molar o molaridad.

Finalmente, creemos pertinente señalar que las diferentes formas de concentración no son más que convenios matemáticos que sirven para designar una misma realidad, “el contenido relativo de un soluto en una matriz”; de ahí que muchas de estas expresiones sean interconvertibles.

Por ejemplo, la disolución de 1,58 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) hasta 250 mL de agua destilada, conduce a la formación de una disolución cuya concentración puede ser expresada de diferentes formas.

1. En unidades de porcentaje masa – volumen.

$$\% m-v = \frac{m(KMnO_4)}{V(D)} \times 100$$

$$\% m-v = \frac{1,58 \text{ g}}{250 \text{ mL}} \times 100 = 0,63\%$$

2. En unidades de concentración másica.

$$\rho(KMnO_4) = \frac{m(KMnO_4)}{V(D)} = \frac{1,58 \text{ g}}{250 \text{ mL}} = 0,0063 \text{ g / mL}$$

$$\rho(KMnO_4) = 0,0063 \text{ g / mL} = 6,3 \text{ g / L} = 6,3 \text{ mg / mL} = 6300 \text{ mg / L}$$

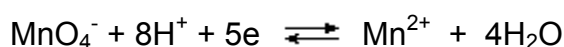
3. En unidades de concentración molar.

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V(D)} = \frac{\frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)}}{V(D)} = \frac{\frac{1,58 \text{ g}}{158 \text{ g/mol}}}{0,25 \text{ L}} = 0,04 \text{ mol/L} = 0,04 \text{ M}$$

4. En unidades de concentración molar del equivalente

$$c\left(\frac{\text{KMnO}_4}{z^*}\right) = \frac{n(\text{KMnO}_4 / z^*)}{V(D)} = \frac{\frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4 / z^*)}}{V(D)}$$

El MnO_4^- es un agente oxidante fuerte que en medio ácido se reduce a Mn^{2+} intercambiando 5 electrones, según:



por lo que el número de equivalencia de KMnO_4 es igual a 5, entonces:

$$M\left(\frac{\text{KMnO}_4}{z^*}\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158 \text{ g/mol}}{5} = 31,6 \text{ g/mol}$$

y la $c\left(\frac{\text{KMnO}_4}{z^*}\right)$ de la solución sería igual a:

$$c\left(\frac{\text{KMnO}_4}{5}\right) = \frac{\frac{1,58 \text{ g}}{31,6 \text{ g/mol}}}{0,25 \text{ L}} = 0,2 \text{ mol/L} = 0,2 \text{ N}$$

Las diferentes formas de expresar la concentración son una herramienta imprescindible para el análisis químico, que debe dominar a la perfección todo profesional de la rama analítica.

1.4. FUNDAMENTOS GENERALES DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO.

El análisis volumétrico posee una enorme ventaja con respecto al análisis gravimétrico: su rapidez. La aceleración de las determinaciones se consigue gracias a que en el análisis volumétrico, en lugar de pesar el producto de la reacción, se mide el volumen de reacción de reactivo utilizado, cuya concentración siempre se conoce exactamente. De este modo, la determinación cuantitativa de sustancias químicas se efectúa por medio de la medición precisa de los volúmenes de las soluciones que entran en reacción.

El procedimiento general y esencial empleado en los métodos volumétricos de análisis se denomina “valoración”, y puede definirse como “el procedimiento operativo consistente en hacer reaccionar la sustancia que se cuantifica (analito) convenientemente disuelta en un disolvente adecuado, con una solución de concentración exactamente conocida que se adiciona desde una bureta”. A la solución de concentración exactamente conocida se le llama “patrón valorante” y a la

solución del analito que se determina se le conoce como “sustancia a valorar” (Figura 1).

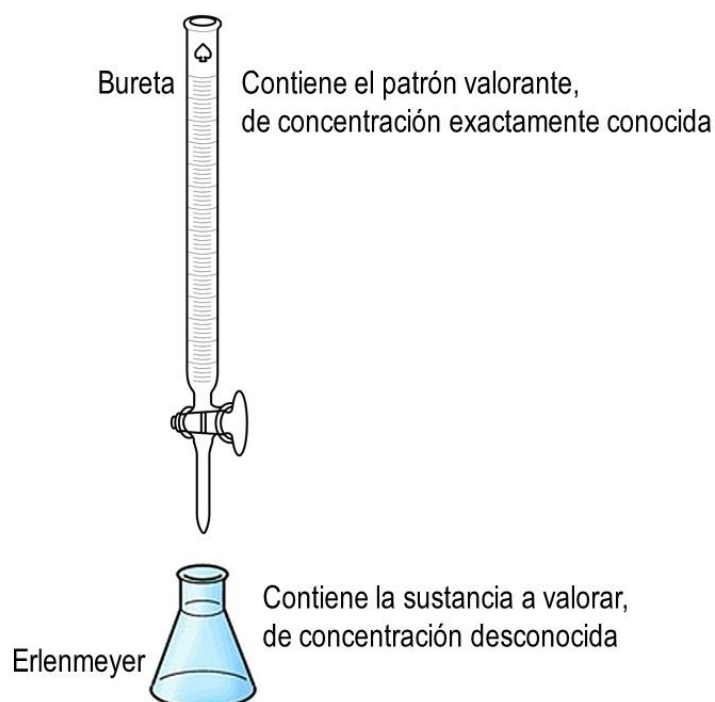


Figura 1. Representación esquemática de un procedimiento de valoración

La reacción entre ambas sustancias (valoración) culmina cuando se alcanza el punto estequiométrico o punto de equivalencia, es decir cuando la cantidad de sustancias del equivalente del analito ha reaccionado completamente con una idéntica cantidad de sustancia del equivalente del patrón valorante adicionado.

O sea, la valoración se detiene cuando:

$$n(x/z^*)_{ANALITO} = n(x/z^*)_{PATRON VALORANTE}$$

Y de esta expresión se deriva la Ley de Richter o Ley fundamental de la volumetría.

$$[V \times c(x/z^*)]_{SOLUCION DEL ANALITO} = [V \times c(x/z^*)]_{PATRON VALORANTE}$$

Conocido el volumen exacto de la solución del analito tomado para el análisis y el volumen consumido del patrón valorante de concentración exactamente conocida, puede entonces calcularse fácilmente la concentración de la solución del analito.

$$c(x/z^*)_{ANALITO} = \frac{[V \times c(x/z^*)]_{PATRON VALORANTE}}{V_{SOLUCION DEL ANALITO}}$$

Así por ejemplo, si se desea determinar la concentración de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y para ello, se valoran 25 mL de la misma con solución patrón de ácido clorhídrico 0,0932 N y se consumen en la valoración 23,4 mL de ácido, el cálculo a realizar será:

$$n(\text{NaOH}/1) = n(\text{HCl}/1)$$

$$V \times c(\text{NaOH} / 1) = V \times c(\text{HCl} / 1)$$

$$c(\text{NaOH} / 1) = \frac{V \times c(\text{HCl} / 1)}{V(\text{NaOH})} = \frac{23,4 \text{ mL} \times 0,0932 \text{ mol} / \text{L}}{25 \text{ mL}}$$

$$c(\text{NaOH}/1) = 0,0872 \text{ mol/L} = 0,0872 \text{ N}$$

La detección del punto final de la valoración se realiza con ayuda de los indicadores, los cuales son sustancias que producen un cambio físico visible (variación de color, aparición de un precipitado, etc) en la solución que se valora, indicando al analista que debe detener la adición de la solución patrón valorante dando por terminada la valoración.

Obviamente el cambio físico producido por los indicadores debe tener lugar es las cercanías del punto de equivalencia de la reacción con vistas a no afectar la exactitud y precisión del análisis.

Se debe advertir que no siempre es posible realizar valoraciones con el empleo de indicadores, aun cuando a nivel teórico se conozca que el cambio físico ocurre muy cerca del punto de equivalencia. Tales son los casos de valoraciones de soluciones intensamente coloreadas o turbias, puesto que la observación del cambio de coloración se hace difícil, y a veces imposible de percibir.

En estos casos se debe recurrir a métodos instrumentales de valoración en los cuales el punto final se determina con la ayuda de instrumentos que proporcionaran una señal analítica. El estudio de estos métodos no se incluye en este texto.

Ahora bien, no todas las reacciones químicas pueden ser empleadas en análisis volumétrico, dado que las características de estos métodos de análisis exigen el cumplimiento de determinados requisitos que garantizan la fiabilidad de los resultados.

Así, las reacciones que se emplean en los métodos volumétricos de análisis, deben cumplir las siguientes condiciones:

- El analito que se determina debe reaccionar cuantitativamente con la solución patrón valorante, es decir la reacción tiene que ser completa, lo que se traduce en una constante de equilibrio suficientemente elevada que garantice el desplazamiento de la reacción hacia la formación de los productos.
- La reacción debe ocurrir a una velocidad suficientemente elevada que permita que la cantidad adicionada del patrón valorante reaccione inmediatamente con el analito presente en la solución a valorar. De lo contrario se acumulará una cierta cantidad de patrón valorante sin reaccionar lo que conduce a una sobrevaloración. En resumen, se requiere que la reacción sea rápida.
- Es indispensable que la solución patrón del reactivo que se agrega se consuma exclusivamente en la reacción con la sustancia que determina. En otras palabras,

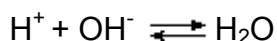
durante la valoración no deben producirse reacciones secundarias que afectan la estequiometría de la reacción entre el analito y el patrón valorante e imposibilite el cálculo preciso de los resultados del análisis. Los elementos expuestos se traducen en la necesidad de que la reacción pueda describirse mediante una ecuación química balanceada.

- Por último, es imprescindible para la aplicación de los métodos volumétricos de análisis, la existencia de un procedimiento, método adecuado para detectar el punto final de la valoración, mediante un cambio físico visible que tenga lugar lo más cercanamente posible al punto de equivalencia.

1.5. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE ANÁLISIS

Los métodos de análisis volumétrico se pueden clasificar en función del tipo de reacción química que tiene lugar entre el patrón valorante y el analito que se cuantifica. Entonces, los métodos volumétricos se clasifican en 4 grupos de reacciones.

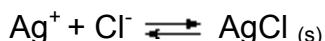
1. **Volumetría de Neutralización:** Conocida también como volumetría ácido-base, comprende las determinaciones basadas en reacciones entre ácidos y bases, las cuales responden a la siguiente ecuación química general:



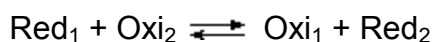
Estos métodos poseen una enorme aplicación en el campo del análisis de los alimentos, para la determinación de compuestos con características ácidas o alcalinas. La determinación de acidez total valorable, proteínas, ésteres totales, amonio, carbonatos, etc. son solo algunos ejemplos de importantes determinaciones en alimentos que se fundamentan en los principios de la volumetría de neutralización.

2. **Volumetría de precipitación:** La volumetría de precipitación se basa en reacciones donde ocurre la formación de un precipitado escasamente soluble. Los métodos más usados son los argentométricos que emplean una solución de nitrato de plata como patrón valorante.

La cuantificación de cloruro de sodio es uno de los análisis de mayor importancia que se realiza a los productos cárnicos con el auxilio de la volumetría de precipitación, teniendo lugar la siguiente reacción:

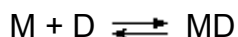


3. **Volumetría de oxidación-reducción:** La volumetría de oxidación-reducción se basa en reacciones donde ocurre una transferencia de electrones de una sustancia a otra donde la oxidación de una especie va siempre acompañada de la reducción de la otra, de ahí que estos procesos ocurran simultáneamente. La ecuación general puede ser representada de la siguiente forma:



Los métodos volumétricos basados en este principio, encuentran también una enorme aplicación en el análisis de los alimentos, para la cuantificación de compuestos sensibles a sufrir procesos Redox (determinación de etanol en jugos, peróxidos en aceites y grasas, calcio en leche, ácido cítrico en vinos, etc.)

4. **Volumetría de formación de complejos:** Conocida también como complejometría, se fundamenta en reacciones que dan lugar a la formación de un complejo estable (compuesto de coordinación) entre un átomo central (generalmente un metal) y una sustancia que posee pares de electrones no compartidos denominada ligando. La reacción general puede escribirse:



donde M es el metal, D es el ligando y MD es el complejo formado.

Si bien el alcance de la complejometría en el análisis de los alimentos no es tan amplio como en los métodos antes mencionados, las determinaciones de la dureza del agua y el contenido de calcio en vinos constituyen importantes aplicaciones de este tipo de volumetría.

1.6. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

La ejecución de una técnica analítica a través de métodos volumétricos de análisis puede requerir del empleo de dos tipos de disoluciones: disoluciones de concentración exactamente conocida y disoluciones de concentración aproximada.

Si partimos del hecho de que cualquier disolución expresa la cantidad de soluto disuelto en un volumen de disolución, entonces estaremos en presencia de una disolución de concentración exactamente conocida cuando se conozcan las magnitudes exactas de la masa del soluto y del volumen de la disolución. En caso de que algunas de estas magnitudes (o ambas) no se conozca exactamente, la disolución resultante será de concentración aproximada.

Ambos tipos de disoluciones son importantes en el análisis volumétrico. Las disoluciones de concentración exacta juegan un papel protagónico en tanto se emplea como agentes valorantes y su concentración incide directamente en el resultado final del análisis. Por otra parte, en una valoración también se utilizan disoluciones de concentración aproximada que juegan un papel auxiliar; por ejemplo una disolución cuya función es controlar el pH del medio, o los mismos indicadores, los cuales no tienen que ser preparados a concentración exactamente conocida.

Veamos entonces como se preparan ambos tipos de disoluciones.

Preparación de disoluciones de concentración exactamente conocida.

Una disolución de concentración exactamente conocida puede ser preparada a través de dos procedimientos generales:

1. A partir de una sustancia estándar primario

En una balanza analítica se pesa con exactitud la porción de sustancia correspondiente y se disuelve con agua destilada en un matraz aforado llevando

su volumen hasta la marca del aforo. Conociendo la masa de la sustancia disuelta (g) y el volumen de la disolución obtenida (L) no es difícil calcular su concentración molar equivalente exacta, según:

$$c(x/z^*) = \frac{\frac{m(x)}{M(x/z^*)}}{V(D)}$$

Sin embargo, el método descrito de preparación de disoluciones de concentración exacta (por pesada directa de la sustancia en cuestión) no se puede utilizar siempre, puesto que no siempre es posible pesar una masa exacta de sustancia (ni aun empleando una balanza analítica) debido a que no todas las sustancias poseen un grado de pureza o estabilidad que permita garantizar que la porción pesada corresponde solo y exactamente a la sustancia en cuestión.

Así por ejemplo, el NaOH absorbe CO₂ y vapor de agua del aire por lo que su masa cambia constantemente y resulta imposible conocer exactamente la porción pesada del mismo.

De este ejemplo se infiere que por el método descrito solo puede prepararse disoluciones de concentración exactamente conocida, cuando la sustancia química en cuestión cumple con toda una serie de requisitos, los cuales se relacionan a continuación.

- A. La sustancia debe ser químicamente pura, es decir, el contenido de impurezas que puedan influir en la precisión de los análisis, no debe exceder el 0,1%.
- B. La composición de la sustancia debe corresponder rigurosamente con su fórmula. Por ejemplo, el ácido oxálico es un hidrato cristalino cuya fórmula es H₂C₂O₄ · 2H₂O, que se corresponde exactamente con su composición. En caso de NaOH no ocurre igual puesto que es imposible conocer exactamente la cantidad de agua que presenta en su composición.
- C. La sustancia debe ser estable tanto en estado sólido como en disolución porque de otro modo se alteraría fácilmente la correspondencia entre su composición y su fórmula. El KMnO₄, por ejemplo, al ser disuelto en agua, se reduce en parte a ion Mn²⁺ por lo que su concentración disminuye con el tiempo.
- D. La sustancia en cuestión debe poseer una masa molar equivalente elevada, puesto que esto permite aumentar la exactitud y disminuir los errores de pesada.

Las sustancias que reúnen los requisitos indicados se denominan **sustancias patrones (o estándar) primarios** y se emplean para determinar la concentración de todas las demás disoluciones de sustancias que no cumplen con estos requisitos. Entre los patrones primarios más usados puede citarse el ácido oxálico (H₂C₂O₄ · 2H₂O), el tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇ · 10H₂O), el cloruro de

sodio (NaCl), el sulfato de cinc (ZnSO_4) y el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) entre otros.

Cuando la sustancia a partir de la cual se desea preparar una disolución de concentración exactamente conocida no puede ser considerada un patrón primario, hay que recurrir a otro procedimiento para su preparación.

2. A partir de una sustancia no estándar primario

En primer lugar se prepara una disolución de la sustancia en cuestión de forma similar a la explicada con anterioridad, solo que en este caso, como a fin de cuentas resultara imposible conocer exactamente la porción pesada de la sustancia, esta se pesa en balanza técnica.

Una vez preparada la disolución de concentración aproximada, se prepara entonces otra disolución de concentración exacta a partir de un patrón primario; luego una de estas disoluciones se valora con la otra y conociendo la concentración exacta de la disolución patrón primario, puede determinarse la concentración exacta de la disolución problema preparada. A este procedimiento se le conoce con el nombre de estandarización. Los cálculos se realizan de la siguiente forma:

$$V \times c(\text{solución problema} / z^*) = V \times c(\text{patrón primario})$$

$$c(\text{solución problema} / z^*) = \frac{V \times c(\text{patrón primario} / z^*)}{V(\text{solución problema})}$$

Más adelante se analizarán ejemplos concretos de la preparación de ambos tipos de disoluciones.

Preparación de disoluciones de concentración aproximada.

Cuando se desea preparar una disolución cuya concentración no es necesario conocer exactamente, el procedimiento a seguir es similar al explicado anteriormente pero en este caso no es necesario emplear instrumentos de mediciones exactas como la balanza analítica y por supuesto puede obviarse la etapa de valoración, con independencia de que se trate o no de una sustancia estándar primario.

Cálculos necesarios para preparar una disolución, en función de las características del reactivo de partida.

Pasemos a analizar ahora cuales son los cálculos necesarios para preparar una disolución, en función de las características del reactivo del cual se parte. En este sentido puede presentarse 3 casos:

- A. Preparación de una disolución a partir de un reactivo sólido.
- B. Preparación de una disolución a partir de un reactivo líquido.
- C. Preparación de una disolución a partir de una disolución ya preparada a una mayor concentración

A. Preparación de una disolución a partir de un reactivo sólido.

Si el reactivo del cual se parte es sólido, interesa calcular que masa de este reactivo debe pesarse para preparar la disolución, en función de la concentración deseada.

Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo N° 1:

Si se desea preparar 250 mL de disolución $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ a una concentración de 0,1N, debe calcularse que masa de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ debe pesarse.

Partiendo de la expresión de concentración a la cual quiere prepararse la disolución, puede plantearse:

$$c(H_2C_2O_4 / 2) = \frac{m(H_2C_2O_4)}{M(H_2C_2O_4 / 2) \cdot V(D)}$$

Conociendo el volumen de disolución (0,25 L), la masa molar equivalente (63,032 g/mol) y la concentración a la cual se desea preparar la disolución (0,1 mol/L) puede fácilmente calcularse la masa necesaria, según:

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = V \times c(H_2C_2O_4 / 2) \times M(H_2C_2O_4 / 2)$$

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0,25 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol / L} \times 63,032 \text{ g / mol}$$

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1,5758 \text{ g}$$

Como el ácido oxálico es un estándar primario, si se pesan exactamente 1,5758 g en balanza analítica y se disuelve hasta un volumen final de 250 mL puede asegurarse que la disolución resultante posee una concentración exacta igual a 0,1000 mol/L.

Pero si en lugar de pesar 1,5758 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, se pesaran 1,5716 g (pues se conoce que resulta difícil alcanzar justamente el valor calculado, aun en balanza analítica) la concentración de la disolución puede recalcularse tomando la masa exactamente pesada y de igual forma la concentración calculada será exacta. Realizando los cálculos para este caso:

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4}{2}\right) = \frac{1,5716 \text{ g}}{63,032 \text{ g / mol} \cdot 0,25 \text{ L}}$$

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4}{2}\right) = 0,0997 \text{ mol / L}$$

Ejemplo N° 2:

Se desea preparar 500 mL de disolución de NaOH a una concentración exacta de alrededor de 0,1 N.

Igualmente, interesa calcular la masa de NaOH que debe pesarse. Procediendo de forma similar a la explicada en el ejemplo N° 1:

$$c(\text{NaOH} / 1) = \frac{m(\text{NaOH})}{\frac{M(\text{NaOH} / 1)}{V(D)}}$$

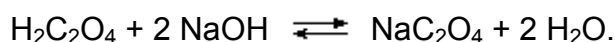
$$m(\text{NaOH}) = V \times c(\text{NaOH} / 1) \times M(\text{NaOH} / 1)$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol} / \text{L} \times 40 \text{ g} / \text{mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = 2 \text{ g}$$

En este caso se pesan 2 g de NaOH en balanza técnica (por cuanto el NaOH no es un estándar primario y carece de sentido pesar una masa exacta en balanza analítica) y se disuelven hasta un volumen de 500 mL, obteniéndose una disolución de concentración aproximada de 0,1N.

Si se desea conocer la concentración exacta de esta disolución, es necesario valorarla con un estándar apropiado. Precisamente la disolución de ácido oxálico preparada en el ejemplo N°1 pudiera servir para fines por cuanto se produce la siguiente reacción de neutralización:



Se toma entonces una alícuota de la disolución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y se trasvasa a un erlenmeyer para valorarla posteriormente con la disolución de NaOH (que se coloca en la bureta).

Si asumimos que se tomaron 25 mL de disolución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y se consumieron en la valoración 26,1 mL de NaOH, la concentración exacta de álcali puede calcularse según:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2) = n(\text{NaOH} / 1)$$

$$V \times c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2) = V \times c(\text{NaOH} / 1)$$

$$0,025 \text{ L} \times 0,0997 \text{ mol} / \text{L} = 0,0261 \text{ L} \times c(\text{NaOH} / 1)$$

$$c(\text{NaOH} / 1) = 0,0955 \text{ mol} / \text{L}$$

Con este procedimiento, la disolución de NaOH ha sido estandarizada y puede afirmarse que su concentración exacta es 0,0955 N.

Ejemplo N° 3:

Se desea preparar 200 mL de KOH a una concentración de 7% m-V.

En este caso, la concentración de la disolución no está expresada en mol/L sino % m-V para calcular la masa de KOH que debe pesarse conviene partir del significado esencial del concepto de % m-V, así:

$$\%m - V = \frac{m(\text{KOH})}{V(D)} \times 100$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{\%m - V \times V(D)}{100} = \frac{7\%m - V \times 200 \text{ mL}}{100}$$

$$m(\text{KOH}) = 14 \text{ g}$$

Recuérdese que el volumen de disolución debe expresarse en mL por cuanto el %m-V expresa los gramos de soluto (KOH en este caso) contenidos en 100 mL de disolución. A partir de este concepto la $m(\text{KOH})$ puede también calcularse de la siguiente forma:

en 100 mL de disolución están contenidos 7 g de KOH

en 200 mL de disolución estarán contenidos X g de KOH

$$X = 14 \text{ g de KOH}$$

En análisis volumétrico, las disoluciones patrones valorantes de concentración exacta se reportan casi siempre en función de la concentración molar o molar equivalente, por lo tanto, pudiéramos asumir que la disolución KOH (el cual no es un estándar primario), no requiere que su concentración sea exactamente conocida, de ahí que no sea necesario valorarla y solo basta con pesar 14 g en balanza técnica y disolverlos hasta 200 mL de disolución.

B. Preparación de disoluciones a partir de reactivos líquidos.

Muchos reactivos químicos se comercializan como líquidos con un determinado porcentaje de pureza. Tales son los casos del HCl, HNO_3 , NH_4OH , H_2SO_4 , HAc, etc. La mayoría de estos reactivos no pueden ser considerados sustancias patrones primarios por lo que una vez preparados, es necesario estandarizarlos para conocer su concentración exacta.

Ahora bien para preparar una disolución a partir de un reactivo líquido, el parámetro práctico que interesa conocer es el volumen de dicho reactivo que debe tomarse y diluirse hasta un volumen de disolución dado, de forma que se obtenga la concentración deseada.

Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo N° 1:

Se desea preparar 250 mL de disolución de HCl a una concentración de 0,1N, a partir de HCl puro para análisis (PA) cuya densidad es de 1,19 g/mL y posee una pureza de 30% m-m.

Calculemos primero la masa de HCl que se requiere para preparar esta disolución.

$$c(\text{HCl}) = \frac{\frac{m(\text{HCl} / 1)}{M(\text{HCl} / 1)}}{V(D)}$$

$$m(\text{HCl}) = V \times c(\text{HCl}) \times M(\text{HCl} / 1)$$

$$m(\text{HCl}) = 0,25 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol} / \text{L} \times 36,5 \text{ g} / \text{mol}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,91 \text{ g}$$

Obviamente, no tendría sentido pesar la masa calculada en una balanza, puesto que el HCl es un líquido volátil, corrosivo y tóxico, que posee un cierto valor de densidad (1,19 g/mL) y una baja pureza (30% m-m).

Quiere esto decir que los cálculos a realizar deben estar ahora dirigidos a determinar el volumen de HCl PA que contenga una masa de 0,91 g de HCl, para que al disolver este volumen hasta 250 mL de agua destilada se obtenga una concentración aproximada (recuérdese que el HCl no es un patrón primario) de 0,1 mol/L.

Ahora bien, para acometer este cálculo debe tenerse en cuenta la densidad del reactivo de partida (1,19 g/mL), la cual indica que por cada mL que se extraiga del frasco de HCl PA, se estará extrayendo una masa de soluto igual a 1,19 g. Sin embargo, el bajo porcentaje de pureza del HCl PA (30% m-m) permite afirmar que solo el 30% de la masa extraída corresponde al HCl, por lo que se hace necesario determinar el 30% de 1,19 g.

$$1,19 \text{ g} \quad \text{representan el} \quad 100\%$$

$$X \text{ g de HCl} \quad \text{representa el} \quad 30\%$$

$$X = 0,357 \text{ g de HCl están contenidos en 1 mL del frasco de partida}$$

Esto quiere decir que al tomar 1 mL de reactivo se extraen 0,35 g de HCl.

Conociendo la masa necesaria (0,91 g) para preparar la disolución (250 mL) puede calcularse fácilmente el volumen que debe tomarse.

$$0,357 \text{ g de HCl} \quad \text{están contenidos en} \quad 1 \text{ mL}$$

$$0,91 \text{ g de HCl} \quad \text{estarán contenidos en} \quad X \text{ mL}$$

$$X = 2,5 \text{ mL de HCl.}$$

Así, para preparar la disolución deseada deben medirse 2,5 mL de HCl PA y diluirse hasta 250 mL de disolución, lo que garantiza una concentración molar del equivalente de alrededor de 0,1 mol/L.

Si se desea conocer la concentración exacta de esta disolución, habría que estandarizarla a través de una valoración con una sustancia patrón primario.

Ejemplo N° 2:

Se desea preparar 500 mL de disolución de H_2SO_4 a una concentración de 25 g/L, partiendo de H_2SO_4 PA de densidad igual a 1,84 g/mL y pureza de 96% m-m.

Teniendo en cuenta la expresión de concentración de la disolución que desea preparar (H_2SO_4 25 g/L) se puede calcular fácilmente la masa de reactivo necesaria.

$$25 \text{ g} / \text{L} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{0,5 \text{ L}}$$

$$m(H_2SO_4) = 12,5 \text{ g}$$

Con los datos de densidad y porcentaje de pureza calculemos ahora, de forma análoga a la empleada en el ejemplo N°1, la masa de H_2SO_4 contenida en 1 mL del reactivo de partida.

1,84 g representan el 100%

X g H_2SO_4 representa el 96%

$$X = 1,77 \text{ g } H_2SO_4 / \text{mL}$$

Conociendo la masa de H_2SO_4 necesaria (12,5 g) para preparar los 500 mL de disolución (a una concentración de 25 g/L) y la masa de H_2SO_4 contenida en 1 mL de reactivo (1,77 g) se puede entonces calcular el volumen de H_2SO_4 que debe tomarse.

1,77 g H_2SO_4 están contenidos en 1 mL

12,5 g H_2SO_4 estarán contenidos en X mL

$$X = 7,1 \text{ mL de } H_2SO_4$$

Entonces, en la preparación de la disolución de H_2SO_4 , se deben tomar 7,1 mL de H_2SO_4 PA y diluirlos hasta 500 mL de disolución. La concentración de 25 g/L resultante será solo aproximada, dado que el H_2SO_4 no es una sustancia patrón primario.

C. Preparación de disoluciones a partir de una disolución ya preparada a una mayor concentración.

En ocasiones se desea preparar una disolución a una determinada concentración y no es necesario partir del reactivo puro para análisis pues se cuenta con una disolución ya preparada de la misma sustancia, a una mayor concentración.

En este caso se requiere calcular que volumen de la disolución concentrada es necesario tomar para preparar la nueva disolución más diluida.

El procedimiento a seguir para realizar los cálculos necesarios presenta algunas analogías con el explicado para preparar una disolución a partir de un reactivo líquido.

Para comprender mejor el algoritmo que permite realizar este cálculo tomemos como ejemplo la preparación de 1 L de disolución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) 0,1N a partir de una disolución ya preparada de esta misma sustancia, cuya concentración es del 35% m-V.

Calculemos primero la masa de $KMnO_4$ necesaria para preparar 1 L de disolución de $KMnO_4$ 0,1N.

$$c(KMnO_4 / 5) = \frac{m(KMnO_4)}{\frac{M(KMnO_4 / 5)}{V(D)}}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = V \times c(\text{KMnO}_4 / 5) \times M(\text{KMnO}_4 / 5)$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 1 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol} / \text{L} \times \frac{158,6 \text{ g} / \text{mol}}{5}$$

$$m(\text{KMnO}) = 3,16 \text{ g}$$

Ahora bien, como se parte de una disolución de KMnO_4 ya preparada al 35% m-V, se necesita ahora calcular que volumen de esta disolución contiene una masa de 3,16g de KMnO_4 . Partiendo del concepto de %m-V, puede plantearse:

35 g KMnO_4 . están contenidos en 100 mL de disolución

3,16 g KMnO_4 estarán contenidos en X mL de disolución

$X = 9 \text{ mL}$ de disolución de KMnO_4 . 35% m-V.

Quiere decir que si se toman 9 mL de disolución de KMnO_4 . 35% m-V y se diluyen hasta un litro de disolución, se obtiene una disolución de KMnO_4 0,1N.

Otro procedimiento que puede seguirse para realizar el cálculo de este volumen, se fundamenta en que la masa y la cantidad de sustancia de KMnO_4 presente en la alícuota tomada de la disolución concentrada es, por supuesto, idéntica a la presente en la disolución diluida. De ahí que puede plantearse:

$$n(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}} = n(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN DILUIDA}}$$

por lo tanto

$$V \times c(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}} = V \times c(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN DILUIDA}}$$

Conociendo entonces la concentración a la cual se quiere preparar la nueva disolución de KMnO_4 . (0,1N), el volumen que desea preparar (1 L) y la concentración de la disolución de KMnO_4 . de partida (35% m-V) puede calcularse fácilmente el volumen de la disolución de KMnO_4 35% m-V que debe tomarse.

$$V(\text{KMnO}_4)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}} = \frac{V \times c(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN DILUIDA}}}{c(\text{KMnO}_4 / 5)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}}} \quad (1)$$

Obviamente, para aplicar esta expresión, es necesario primero calcular la concentración molar equivalente de la disolución de KMnO_4 35% m-V.

Así:

$$c(\text{KMnO}_4 / 5) = \frac{\frac{35 \text{ g}}{31,6 \text{ g} / \text{mol}}}{0,1 \text{ L}}$$

$$c(\text{KMnO}_4 / 5) = 11,1 \text{ mol} / \text{L}$$

Sustituyendo en la expresión (1)

$$V(\text{KMnO}_4)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}} = \frac{1 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol / L}}{11,1 \text{ mol / L}}$$

$$V(\text{KMnO}_4)_{\text{SOLUCIÓN CONCENTRADA}} = 0,009 \text{ L} = 9 \text{ mL}$$

Nótese que los resultados obtenidos por ambas vías son idénticos lo que demuestra la factibilidad de realizar el cálculo por cualquiera de los dos procedimientos antes descritos.

En lo que se refiere a la exactitud de la concentración de KMnO_4 preparada (0,1 N), esta dependerá de la exactitud de la concentración de la disolución de partida. Si la disolución de KMnO_4 35% m-V posee una concentración exactamente conocida y el volumen de 9 mL ha sido exactamente medido, entonces la disolución preparada de KMnO_4 tendrá una concentración conocida de 0,1000 N. En caso contrario (la disolución de partida posee una concentración aproximada de 35% m-V), la disolución diluida de KMnO_4 0,1 N deberá ser estandarizada si se desea conocer su concentración exacta.

Finalmente, es necesario hacer referencia al hecho de que en la actualidad las firmas comerciales producen unas ámpulas que contienen disoluciones de sustancias que no son patrones primarios, pero que dadas las condiciones de preparación y envase, al disolver completamente el contenido de esas ámpulas (generalmente hasta 500 ó 1000 mL), se obtiene una disolución de concentración exactamente conocida. El volumen hasta el cual debe diluirse el contenido de las ámpulas y la concentración exacta que alcanzará la disolución resultante, viene indicado en la etiqueta de cada producto.

La aparición de estos productos en el mercado, constituye una enorme ventaja dado que se evita el procedimiento de valoración y por ende la demora en la preparación de una disolución de concentración exactamente conocida, pero como es de suponer los precios de estos productos son significativamente más elevados lo que encarece los análisis, sobre todo cuando se requiere de grandes volúmenes de disolución valorante; tal es el caso de los análisis seriados. Estas ámpulas se designan generalmente con un nombre que les da el fabricante y entre las más conocidas están el Fixanal y el Titrisol y contienen disoluciones de un gran número de valorantes no estándar primarios tales como NaOH, KOH, HCl, KMnO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entre otros.

1.6.1. MÉTODOS DE ESTANDARIZACIÓN DE DISOLUCIONES.

Como ya se ha mencionado, la estandarización de una disolución es un procedimiento analítico dirigido a determinar la concentración exacta de una disolución de concentración aproximada, mediante la valoración de esta última con un patrón de concentración exactamente conocida.

La disolución de concentración conocida empleada, puede ser una sustancia estándar primario o una disolución previamente estandarizada a la cual se le conoce exactamente su concentración.

De cualquier manera siempre que se emplee un estándar primario como disolución patrón, existen dos procedimientos generales para estandarizar una disolución. Ellos son el método del pipeteo y el método de las pesadas individuales.

Método del pipeteo.

Conocido también como el método de las alícuotas, consiste en preparar una disolución a partir de una porción exactamente pesada del estándar primario y disuelta en un volumen exacto de disolución. De esta disolución de concentración exactamente conocida se toman alícuotas con pipeta y se valora con la disolución a la cual se quiere determinar su concentración (Figura 2).

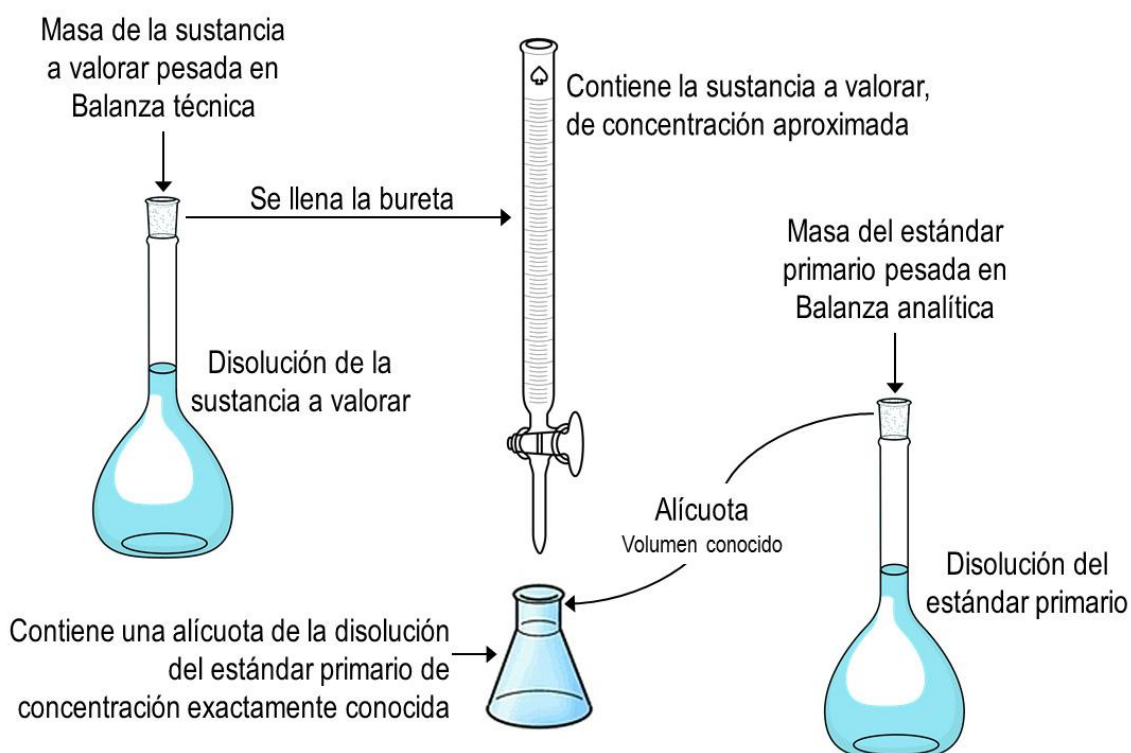


Figura 2. Representación esquemática del método de estandarización por pipeteo o método de las alícuotas.

Cuando se emplea este procedimiento los cálculos se realizan de la siguiente manera:

1. Cálculo de la concentración exacta de la disolución preparada a partir del estándar primario.

$$c\left(\frac{\text{estándar primario}}{z^*}\right) = \frac{m(\text{estándar primario})}{M(\text{estándar primario} / z^*) \cdot V(\text{Disolución})}$$

2. Determinación de la concentración exacta de la disolución problema.

$$n\left(\frac{\text{estándar primario}}{z^*}\right) = n\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right)$$

$$V \times c\left(\frac{\text{estándar primario}}{z^*}\right) = V \times c\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right)$$

$$c\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right) = \frac{V \times c\left(\frac{\text{estándar primario}}{z^*}\right)}{V(\text{consumido en la valoración})}$$

Método de las pesadas individuales.

En este caso, no se prepara una disolución a partir de la sustancia estándar primario sino que se pesa en balanza analítica una masa exacta de esta sustancia y se trasvasa cuantitativamente a un erlenmeyer al cual se añade un volumen aproximado de agua destilada y una vez disuelta la masa del patrón primario, se valora con la disolución de concentración aproximada, contenida igualmente en la bureta (Figura 3).

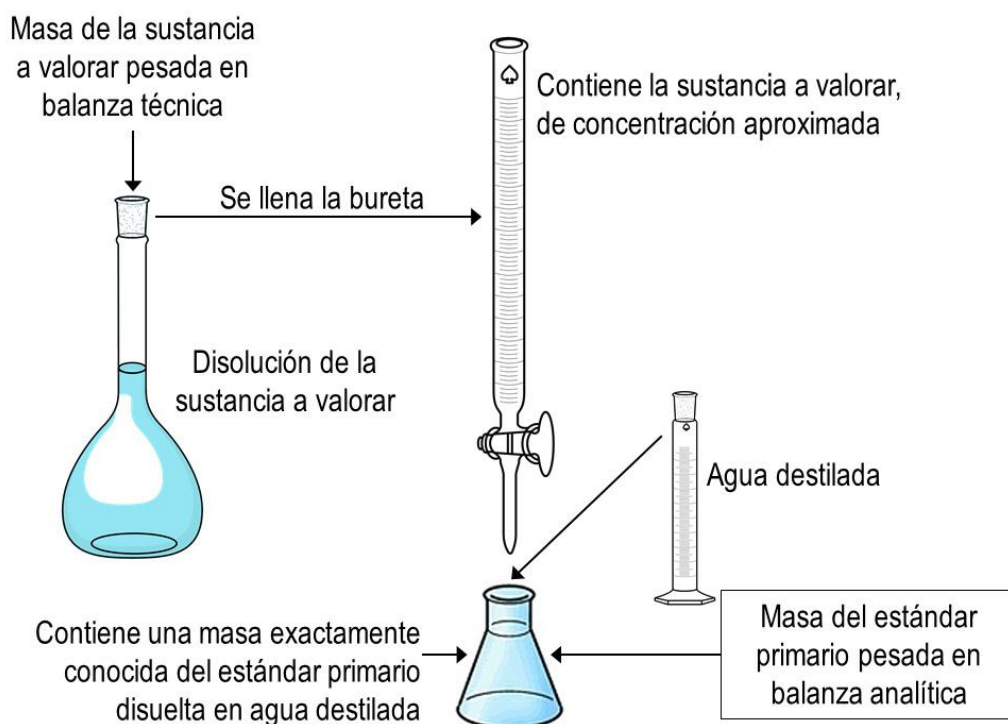


Figura 3. Representación esquemática del método de las pesadas individuales

Con este procedimiento los cálculos se realizan de la siguiente forma:

$$n\left(\frac{\text{estándar primario}}{z^*}\right) = n\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right)$$

$$\frac{m(\text{estándar primario})}{M(\text{estándar primario} / z^*)} = V \times c\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right)$$

$$c\left(\frac{\text{solución problema}}{z^*}\right) = \frac{m(\text{estándar primario})}{M(\text{estándar primario} / z^*) \times V(\text{consumido en la valoración})}$$

En resumen, la diferencia fundamental de ambos procedimientos radica en que en el método del pipeteo se prepara una disolución del estándar primario y en el método de las pesadas individuales se valora directamente una masa exacta (que representa una cantidad exacta de moles equivalentes) del patrón primario.

Es interesante que en ambos procedimientos el estándar primario se coloque en el erlenmeyer en tanto la bureta se llena con la disolución a la cual se le quiere determinar su concentración. Esta es una característica de la mayoría de las estandarizaciones que contrasta con los procedimientos usuales de cuantificación, en los cuales el patrón valorante de concentración exactamente conocida se coloca en la bureta y la disolución del analito a cuantificar se añade en el erlenmeyer.

Ejemplos concretos de estandarizaciones por el método del pipeteo pueden ser consultados en el *capítulo 2 (Técnicas experimentales de análisis volumétrico)* en los epígrafes correspondientes a la *Preparación y estandarización de una disolución de hidróxido de sodio*, *Preparación y estandarización de una solución de ácido clorhídrico*, *Preparación y estandarización de una disolución de tiosulfato de sodio*, *Preparación y estandarización de una disolución de permanganato de potasio* y *preparación y estandarización de una solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético*.

1.7. EJERCICIOS

1. Para la determinación del contenido de NaCl en conservas de frutas y vegetales en salmuera, se realiza una valoración con AgNO_3 0,1 N en medio básico aportado por una solución de NaOH 4 g/L y empleando como indicador una solución de K_2CrO_4 al 5% m-V.

- Realice los cálculos necesarios para preparar cada una de las siguientes soluciones:

A. 200 mL del agente valorante utilizado.

B. 50 mL de la solución indicadora.

C. 100 mL de la solución de NaOH partiendo de una solución preparada a $c(\text{NaOH}/1) = 0,2 \text{ mol/L}$.

Datos: $M(\text{NaOH}/1) = 40 \text{ g/mol}$ $M(\text{AgNO}_3/1) = 169,87 \text{ g/mol}$

2. El ácido fosfórico en la cerveza se determina por precipitación del fósforo en medio nítrico en forma de fosmomolibdato amónico. Para ello se requiere

preparar una solución de NH_3 (ac) al 27% m-V y se posee NH_3 (ac) PA (35% m-m; 0,88 g/mL).

A. Calcule el volumen de NH_3 (ac) reactivo que debe tomarse para preparar 200 mL de esta solución y diga los pasos que el analista debe acometer para la preparación de la misma. Tenga en cuenta que la $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$.

B. Que volumen de la solución de NH_3 (ac) al 27% m-V es necesario tomar para preparar cada una de las siguientes soluciones:

B.1. 100 mL de solución de NH_3 (ac) 5 g/L.

B.2. 250 mL de solución de NH_3 (ac) 0,5 mol/L

B.3. 500 mL de solución de NH_3 (ac) 10% m-V.

3. Para la determinación de la dureza del agua destinada a la fabricación de refrescos se requiere preparar las siguientes soluciones:

- 1000 mL de sal disódica de ácido etilendiaminotetracético ($\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$) de concentración exactamente conocida de 0,01 M.
- 200 mL de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de $c(x/z^*) = 0,05 \text{ mol/L}$

a) Realice los cálculos necesarios para preparar ambas soluciones. Describa el procedimiento de preparación.

b) En la estandarización de la solución de $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ se toman 5 mL de la solución de ZnSO_4 y se valoran con el $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ en medio básico y en presencia de negro de eriocromo T como indicador, consumiéndose 26,6 mL en la valoración. Calcule la $c(x/z^*)$ exacta de la solución de $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ preparada. Tenga en cuenta que en esta reacción el número de equivalente es igual a 1.

Datos: $M(\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2) = 372 \text{ g/mol}$ $M(\text{ZnSO}_4) = 287,52 \text{ g/mol}$

4. La determinación de sacarosa en leche condensada se basa en la propiedad que presentan los azúcares de desviar el plano de la luz polarizada que se hace pasar a través de una solución de leche. Para llevar a cabo este análisis se requiere preparar:

- 250 mL de HCl 6,35 N
- 500 mL de ácido acético (CH_3COOH) 120 g/L.

Diga:

A. ¿Cómo Ud prepararía ambas soluciones? Realice los cálculos correspondientes.

B. ¿Qué porcentaje m-V y V-V posee la solución de HCl preparada?

- C. Podría Ud preparar 100 mL de solución de HCl a una concentración de 50% m-V a partir del frasco de ácido clorhídrico PA? Fundamente su respuesta con los cálculos necesarios.

Datos:

$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$

$M(\text{HAc}) = 60 \text{ g/mol}$

HCl PA (32% m-m; 1,18 Kg/L)

HAc PA (99,8% m-m; 1,049 Kg/L)

5. La determinación del contenido de Calcio en leche se fundamenta en la precipitación del calcio presente con solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 10% m-V. El precipitado de CaC_2O_4 se filtra y se redisuelve en H_2SO_4 49 g/L para valorar el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nuevamente formado, con solución de KMnO_4 0,05 N previamente estandarizado con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

- Realice los cálculos necesarios para preparar 250 mL de cada una de las soluciones requeridas para realizar el análisis. Incluya la preparación de la solución del estándar primario tomando decisiones en cuanto al volumen y la concentración a la cual debe ser preparado.

Datos:

H_2SO_4 PA (96% m-m; 1,84 Kg/L)

$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,04 \text{ g/mol}$

$M(\text{KMnO}_4/5) = 31,6 \text{ g/mol}$

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/mol}$

$M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/2) = 67 \text{ g/mol}$

6. La determinación del contenido de Etanol en Jugo Natural de Toronja, se basa en la separación previa del Etanol por destilación y posterior oxidación con una mezcla oxidante de H_2SO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Finalmente se determina el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por yodometría.

Para acometer este análisis se requiere preparar las siguientes soluciones:

- 250 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de $c(x/z^*) = 0,1 \text{ mol/L}$.
- 100 mL de solución estandarizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 N.
- 50 mL de solución de HCl 1:1 V-V.
- 100 mL de solución de H_2SO_4 al 30% m-V.
- Solución indicadora de almidón al 1% m-V.

- A. Realice los cálculos necesarios para preparar cada una de las soluciones necesarias para realizar la determinación.
- B. En la estandarización de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se tomaron 10 mL del estándar primario de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de $c(x/z^*) = 0,1 \text{ mol/L}$ y se añadieron 2 g de KI y 5 mL de solución de HCl 1:1. El I_2 liberado por la reacción con el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se valoró entonces con la solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, añadiendo el indicador de almidón casi al final de la valoración. El volumen consumido de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fue de 11 mL. Calcule la $c(x/z^*)$ exacta de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ preparada.
- C. Qué volumen de la solución de H_2SO_4 al 30% m-v es necesario tomar para preparar cada una de las siguientes soluciones:
- C.1. 100 mL de solución de H_2SO_4 al 12% m-V.
- C.2. 500 mL de solución de H_2SO_4 0,3 N.
- C.3. 200 mL de solución de H_2SO_4 20 g/L.

Datos Generales:

HCl PA 1,19 kg/L , 37% m-m.

H_2SO_4 PA 1,84 g/mL , 96% m-m.

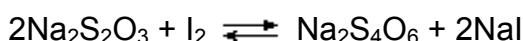
$M(\text{H}_2\text{SO}_4/2) = 49 \text{ g/mol}$

$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/4) = 11,5 \text{ g/mol}$

$M(\text{HCl}/1) = 36,5 \text{ g/mol}$

$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = 49,03 \text{ g/mol}$

$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2) = 248 \text{ g/mol}$



7. El alginato de sodio es un polímero extraído de las algas, de uso diverso en la industria de los alimentos. En su proceso de extracción hay una primera etapa de pre-extracción ácida, la cual se lleva a cabo suspendiendo una cantidad conocida de algas secas y trituradas en un volumen conocido de solución de HCl, manteniendo la suspensión con agitación constante de 800 rpm durante 1 hora. En esta etapa se intercambian los cationes de las sales de alginato presentes en el alga con los iones hidronio aportados por la solución de HCl, la cual posee una concentración del equivalente de 0,2 mol/L. Con el objetivo de abaratar el proceso de extracción, se plantea que, una vez usado, puede reconstituirse la concentración del ácido con HCl PA (37% m-m; 1,19 kg/L). Proponga una vía para reconstituir 850 mL de HCl recuperado de la pre-extracción, si se desea extraer alginato de sodio de 50 g de alga seca y la relación g de alga: mL de ácido debe ser 1:40. Se conoce además que al valorar

20 mL del HCl recuperado con solución de NaOH 0.1037 N se consumieron 15,4 mL del valorante. Realice todos los cálculos correspondientes.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguiar, A. y col. Temas de Química Analítica II. Facultad de Química. Universidad de la Habana. Ed. ENPES.1998.
- Alexeiev, V. N. Análisis Cuantitativo. 2da Edición. Ed. MIR.1978.
- Chang, R. Química. McGraw-Hill Interamericana Editores SA. 2002.
- Hernández, A. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 1995.
- Marchante, P; Zumbado, H; González, A; Álvarez, M; Hernández, L. Análisis Químico Farmacéutico. Métodos clásicos cuantitativos. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 2008.
- Skoog, D. y West, D. Química Analítica. Ed. LAVEL. 4ta Ed. 1988.
- Zumbado, H. Análisis Químico de los Alimentos. Métodos clásicos. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 2006.

2 Técnicas experimentales de análisis volumétrico

2 Técnicas experimentales de análisis volumétrico

2.1. OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL TRABAJO EN UN LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA.

Al comenzar los estudios prácticos de análisis cuantitativo, el estudiante debe tener presente que trabaja en un laboratorio de mediciones precisas, en el que el mínimo descuido puede alterar los resultados del análisis que ha requerido grandes esfuerzos y mucho tiempo.

El cumplimiento riguroso de las reglas generales, en cuanto a la observancia del orden y de la limpieza en el trabajo, adquieren aquí una importancia extraordinaria. Se debe prestar una atención especial a que el puesto de trabajo esté siempre limpio y seco. No hay que recargarlos con objetos extraños. Todo lo superfluo se debe retirar, quedando en la mesa solo lo indispensable para la operación inmediata.

Los recipientes necesarios para la operación dada deben estar preparados de antemano y lavados a fondo. Todo lo que es necesario para el análisis se debe disponer en la mesa de modo que uno no roce ni vuelque algo casualmente. Al efectuar el análisis, los vasos, matraces, tazas y otras vasijas deben estar cubiertos a fin de que en ellos no penetre polvo; todos los recipientes que contienen soluciones y sustancias sólidas deben estar marcados y numerados para no confundirlos.

Trabajando en el laboratorio se deben evitar los movimientos bruscos. Muchos análisis se estropean porque precisamente antes de la última operación, la pesada del precipitado obtenido en el análisis o la valoración de una determinada solución, debido a un movimiento torpe del operador o a un choque casual con su vecino, se vuelca un crisol que contiene el precipitado o el recipiente que contiene la solución. Como resultado se debe rehacer todo el análisis al que se ha dedicado a veces dos o tres horas.

Al efectuar diferentes determinaciones cuantitativas, se debe observar minuciosamente la metodología de trabajo establecido. Es necesario tener presente que los resultados del análisis deben ser válidos solo en el caso en que se cumplan rigurosamente todas las condiciones en que esta metodología se ha elaborado y comprobado. Cualquier desviación de estas condiciones siempre conduce a errores y disminuye apreciablemente la precisión del método.

Con el mismo esmero se deben observar las reglas concernientes a la técnica de diversas operaciones, por ejemplo: filtración, lavado, sacado, calcinación de los precipitados, etc. Por más insignificantes que parezcan estas reglas, se debe tener en cuenta que estas fueron elaboradas a base de una enorme experiencia de muchos químicos y que solamente observándolas de modo más riguroso se puede obtener la precisión debida de los resultados del análisis.

Es necesario que el cumplimiento impecable y riguroso de todos los procedimientos técnicos llegue a ser habitual. Para conseguirlo, en los primeros tiempos es imprescindible prestar suma atención a la ejecución correcta de cada operación y a

cada movimiento en el trabajo. Solo en este caso se adquieren hábitos de experimentación precisa.

Sin embargo, estos hábitos no son suficientes por sí solo. Cualquier persona que, incluso no posee ninguna preparación química adecuada, puede aprender la técnica correcta del análisis. Pero tal analista resultará completamente incapaz de desempeñarse en el caso de la mínima desviación de la norma acostumbrada. Por ejemplo, no podría elegir por cuenta propia los métodos más racionales de investigación de una sustancia dada ni elaborar un nuevo método de análisis, ni interpretar correctamente los resultados obtenidos, etc. Todo esto requiere un conocimiento fundamental de la teoría del análisis, al estudio de la cual se debe prestar una atención particular.

2.1.1. Limpieza y rotulación del material de laboratorio

Un análisis químico se realiza ordinariamente por duplicado o triplicado. Todo el equipo utilizado en la ejecución del análisis debe marcarse de forma que cada muestra se distinga de las otras. Los matraces, vasos de laboratorio, y algunos crisoles filtrantes tienen pequeñas zonas esmeriladas que se pueden marcar con un lápiz. Existen tintas especiales para marcar superficies de porcelana; la rotulación se puede hacer permanente sobre vidrios calentando a alta temperatura. También se puede usar para rotular, una solución saturada de cloruro de hierro (III). Aunque no es tan satisfactoria como las preparaciones comerciales.

Cualquier vaso de laboratorio, matraz o crisol que vaya a contener una muestra debe limpiarse escrupulosamente antes de su uso. Los utensilios deben limpiarse primeramente con una solución detergente caliente, luego se enjuagarán con gran cantidad de agua caliente y finalmente, con varias porciones de agua destilada. Un objeto limpio se cubrirá con una película de agua que no se rompe.

Si después de limpiar con detergente todavía queda una película de grasa, se deberá recurrir a una solución de limpieza formada por dicromato de potasio en ácido sulfúrico, concentrado. Después de utilizar esta solución, se requiere un exhaustivo enjuague para eliminar las últimas trazas de dicromato, que se adhieren fuertemente a las superficies de vidrio y porcelana. La solución de limpieza es más efectiva cuando se calienta a unos 70°C; a esta temperatura ataca rápidamente la materia animal y vegetal por lo que su preparación es *potencialmente peligrosa*. Cualquier salpicadura debe diluirse rápidamente con suficiente agua.

2.1.2. Seguridad en el laboratorio

En los laboratorios analíticos, como en todos, existen riesgos, particularmente por la falta de cuidado y desconocimiento. Las fuentes de estos riesgos son:

1. Productos químicos corrosivos y venenosos.
2. Cristales rotos.
3. Explosiones.
4. Fuegos.
5. Descargas eléctricas.

Normas de seguridad en un laboratorio de análisis

1. En primer lugar conozca donde se localiza la fuente de agua más cercana, las mantas para el fuego, las duchas y los extintores. Aprenda el uso adecuado de cada uno, y no dude en utilizar este equipo si fuese necesario.
2. *Siempre deben llevarse los ojos protegidos.* El riesgo de una grave lesión en los ojos, obliga a que todos (estudiantes, profesores y visitantes) en el laboratorio lleven *siempre* protección adecuada, desde la entrada hasta la salida; los graves accidentes suelen darse en personas que están realizando operaciones tan inocuas como introducir datos en una computadora, o escribir en el cuaderno de laboratorio. Normalmente estos incidentes son debidos a experimentos realizados por otros fuera de control.
3. La mayoría de los productos químicos del laboratorio son tóxicos; algunos muy tóxicos y otros, como soluciones concentradas de ácidos y bases fuertes corrosivos para la piel. En el manejo de los productos químicos, evite el contacto con la piel. Si esto ocurre lave *inmediatamente*, el área afectada con grandes cantidades de agua; en el caso de soluciones corrosivas, la rapidez es un factor importante. Si la solución corrosiva se derrama sobre la ropa, debe quitarse la prenda inmediatamente; el pudor no debe importarle en ese momento.
4. No realice *NUNCA* experimentos para los que no esté autorizado. Este hecho es motivo de expulsión de muchas instituciones.
5. No trabaje nunca solo en el laboratorio.
6. Nunca lleve comidas y bebidas en el laboratorio. No beba en ningún material de vidrio del laboratorio.
7. Utilice siempre una pera para aspirar los líquidos tóxicos y corrosivos con una pipeta. No utilice *NUNCA* la boca para la succión.
8. Lleve un calzado adecuado (no utilice sandalias con los dedos al aire). Utilice una red para sujetar el pelo largo. Evite ropa inflamable. Se debe usar una bata o delantal de laboratorio como medida de protección.
9. Sea extremadamente cuidadoso al tocar objetos que han sido calentados.
10. Los extremos de un tubo de vidrio recién cortado se deben pulir siempre al fuego. *NUNCA* intente forzar la entrada de un tubo de vidrio por la entrada de un tapón. Primero asegúrese que tubo y agujero están bien humedecidos con agua jabonosa y protéjase las manos con varias capas de toallas o con guantes resistentes mientras inserte el vidrio en el tapón.
11. Use vitrinas de gases cuando exista posibilidad de producción de gases tóxicos o nocivos. Tenga cuidado con el ensayo de olores; utilice la mano para atraer los vapores del recipiente, hacia la nariz.
12. Si se daña o quema, dígaselo al profesor.
13. Coloque las soluciones y los productos químicos como se ha señalado. En muchos casos, es ilegal verter soluciones de metales pesados o líquidos orgánicos por el desagüe; se requieren disposiciones alternativas para desechar estos líquidos

Normas para el manejo de reactivos y soluciones

Disponer de reactivos y soluciones de pureza establecida es fundamental para llevar a cabo con éxito un trabajo analítico. Un frasco recién abierto de un reactivo químico se puede utilizar con confianza en la mayoría de las aplicaciones; pero cuando el frasco esté medio lleno, la confianza dependerá de la forma en que se haya manejado después de abrirlo. Solo con el cumplimiento de las siguientes reglas se conseguirá evitar la contaminación accidental de reactivos y soluciones:

1. Escójase la mejor calidad del producto químico para el trabajo analítico. Si es posible, adquiérase el frasco de menor capacidad que proporcione la cantidad que se necesita.
2. Tápese *inmediatamente* el frasco una vez extraído el reactivo; no confíe en que otro lo haga.
3. Sujétese el tapón del frasco con los dedos; el tapón nunca debe dejarse sobre el puesto de trabajo.
4. A menos que se indique lo contrario, *nunca hay que devolver al frasco el exceso de reactivo o de la solución*. El mínimo ahorro que representa dicha devolución, constituye un riesgo de contaminar el frasco.
5. Igualmente si no se especifica lo contrario, no deben introducirse punzones, espátulas o cuchillos en un frasco que contenga un producto químico sólido. En vez de eso, es mejor agitar el frasco tapado, vigorosamente o golpearlo cuidadosamente sobre una mesa de madera para desmenuzar su contenido y después extraer la cantidad deseada. A veces estas medida son insuficientes y debe utilizarse una cuchara de porcelana limpia.
6. Consérvese limpio el estante de los reactivos y la balanza de laboratorio. Límpiase inmediatamente cualquier salpicadura, aunque haya alguien esperando para usar el mismo reactivo.

2.1.3. Libreta de laboratorio

Se necesita una libreta de laboratorio para anotar medidas y observaciones concernientes a un análisis. Las hojas de la libreta estarán permanente unidas con las paginas enumeradas correlativamente (la numeración debería hacerse antes de poner los resultados en la libreta). La mayoría de las libretas tienen suficiente espacio por lo que no hay necesidad de amontonar los datos. Las primeras páginas deben reservarse para el índice general del contenido, que se mantendrá constantemente actualizado.

Normas para el uso de la libreta de laboratorio

1. *Todos los datos deben anotarse directamente en la libreta y con tinta*. Se mantendrá limpio. Sin embargo, es preferible anotar todas las observaciones, aunque no sean de excesiva calidad, que perder un experimento por haber anotado en un trozo de papel que se puede extraviar o tirar un dato crucial.
2. Los datos introducidos se deben identificar con referencias. Por ejemplo, una serie de pesadas que se refieren a un conjunto de crisoles vacíos, se identificarán con el título "pesos de crisoles vacíos" o una expresión similar (ni que decir tiene, que cada crisol deberá ser también identificado). El significado de un dato es claro en el momento en que se anota., pero puede resultar confuso con el paso del tiempo.

3. Cada página de la libreta se fechaba al utilizarla.
4. Un dato erróneo no se *debe* borrar ni eliminar, sino que se tacha con una simple raya horizontal, y se anota lo más cerca posible el dato corregido. Nunca se deben escribir números encima de otros, ya que con el tiempo puede resultar imposible distinguir cual es el dato correcto.
5. No se deben arrancar páginas de la libreta. Basta con trazar una raya diagonal en la página que ha de anularse. Suele ser útil anotar brevemente la razón por la cual se invalida dicha página.

2.2. EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

2.2.1. Preparación y estandarización de una solución de hidróxido de sodio 0,1N

En todo laboratorio, tanto de investigaciones como en industrias, son de gran utilidad las soluciones valoradas de álcali como por ejemplo el NaOH, KOH o Ba(OH)₂ siendo las más empleadas las de NaOH.

Los hidróxidos de los metales alcalinos entre ellos el NaOH, por sus características químicas, en estado sólido son capaces de absorber CO₂ y H₂O de la atmósfera, por lo que incluso el producto denominado como “para análisis” solo alcanza un contenido en NaOH de 97% y puede tener hasta 1% de Na₂CO₃.

Por esta razón resulta imposible preparar una solución de NaOH a concentración exactamente conocida por pesada directa de una masa de NaOH, dado que resulta imposible pesar una porción exacta de reactivo aun empleando una balanza analítica. Así, el NaOH no puede ser considerado un estándar primario y para su preparación se debe recurrir a la estandarización de una solución de concentración aproximada mediante la valoración con una solución patrón de un estándar primario.

En los casos en que el contenido de carbonatos de la solución de NaOH sea perjudicial para la determinación que se desea llevar a cabo es posible prepararla libre de estos utilizando agua hervida (para expulsar el CO₂) y preparar inicialmente una solución al 50% en NaOH, en la cual es insoluble el Na₂CO₃, filtrarla y luego diluirla convenientemente con el agua hervida.

Entre los patrones primarios que pueden emplearse en esta valoración están el ácido benzoico, ftalato ácido de potasio, ácido oxálico cristalizado y otros.

La metodología de trabajo que usualmente se sigue en la estandarización de una solución de NaOH se fundamenta en el método por pipeteo, a través de tres etapas fundamentales:

1. Preparación de una solución de NaOH de concentración aproximada (0.1 N en este caso).
2. Preparación de una solución de concentración exactamente conocida del estándar primario (H₂C₂O₄·2H₂O).
3. Valoración de la solución de NaOH con la solución del patrón primario (H₂C₂O₄·2H₂O) en presencia de un indicador apropiado.

Este procedimiento es de fácil ejecución y ofrece buenos resultados. La reacción que tiene lugar es:



El punto final de la valoración lo puede detectarse utilizando la fenolftaleína como indicador, debido a que su zona de viraje se ubica entre 8 y 10 que es la zona de pH en la que se encuentra el punto de equivalencia de la reacción entre el NaOH (base fuerte) y el ácido oxálico (ácido débil). Dicho punto de equivalencia se halla en zona alcalina debido a la hidrólisis básica de la sal formada en la valoración (oxalato de sodio).

Para realizar un mejor trabajo se debe seguir la técnica operatoria con sumo cuidado teniendo en cuenta las siguientes precauciones:

- Pesar el NaOH en un vidrio reloj o en un vaso de precipitados, nunca en papel, ya que como es higroscópico es imposible pasar todo lo pesado del papel al recipiente requerido.
- Es muy importante que se lleve la valoración solamente hasta el primer cambio de color pues influye mucho un exceso de álcali añadido a la solución del estándar primario.
- Las soluciones de NaOH se deben almacenar en frascos muy limpios y nunca de tapa esmerilada pues el NaOH ataca el vidrio y puede sellar la boca del frasco.

Desde luego que si el frasco es de vidrio la solución no solo atacara la tapa sino todo el frasco lo que podría dar lugar a la alteración de la concentración, pero esta reacción es lenta y para soluciones que serán almacenadas cuando más por unas pocas semanas, no es preciso el uso del recipiente de otro material, que sería necesario en caso de que se necesitara guardar la solución por un tiempo superior.

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la neutralización del ácido oxálico dihidratado con la solución preparada de hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína como indicador. La estandarización de la solución de hidróxido de sodio se realiza a través del método del pipeteo o las alícuotas.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Hidróxido de sodio PA
- Ácido oxálico dihidratado PA
- Fenolftaleína RE
- Etol RE (96% V-V)
- Solución etanólica de fenolftaleína 1% m-V
- Solución de ácido oxálico de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N.

Procedimiento:

A. Preparación de la solución de hidróxido de sodio

Pese en balanza técnica sobre un vaso de precipitados de 100 mL, 2 g de hidróxido de sodio PA necesaria para preparar 500 mL de solución de hidróxido de sodio 0.1 N. Añada al vaso de precipitados alrededor de 50 – 100 mL de agua destilada PA y disuelva el sólido con ayuda de una varilla de vidrio. Trasvase con ayuda de un embudo el contenido del vaso de precipitados a un matraz volumétrico de 500 mL, lavando el vaso de precipitados con pequeñas porciones de agua destilada PA y pasando las aguas de lavado al matraz aforado. Agite hasta total disolución del sólido, mantenga en reposo la solución hasta que alcance la temperatura ambiente y enrase con agua destilada PA. Trasvase la solución a un frasco limpio y escurrido, agite y rotule el frasco. Prepare una bureta con esta solución cuidando que no queden burbujas de aire en la punta del instrumento.

A. Preparación de la solución de ácido oxálico

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, 1,5758 g de ácido oxálico dihidratado PA necesaria para preparar 250 mL de solución de ácido oxálico 0.1 N. Trasvase el sólido cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL con ayuda de un frasco lavador y utilizando el embudo adecuado, garantizando que no quede sólido alguno en el vidrio de reloj. Añada agua destilada PA aproximadamente hasta la mitad del recipiente y agite circularmente hasta disolución total de todo el sólido. Enrase y agite invirtiendo el volumétrico, previamente tapado, para uniformar la solución.

B. Estandarización de la solución de hidróxido de sodio

Tome con una pipeta limpia y endulzada 10 ó 25 mL de la solución de ácido oxálico y páselos a un frasco erlenmeyer de 100 ó 250 mL. Añada alrededor de 10 mL de agua destilada PA y 2 ó 3 gotas de solución indicadora de fenolftaleína. Valore con la solución de hidróxido de sodio hasta aparición de la primera tonalidad rosa pálido permanente.

Repita la valoración con nuevas alícuotas de ácido oxálico hasta que la diferencia entre dos valoraciones no supere 0.1 mL de hidróxido de sodio consumido.

Cálculos:

Calcule la concentración molar del equivalente exacta de la solución de hidróxido de sodio preparada. Expresé el resultado hasta la cuarta cifra decimal según:

$$c\left(\frac{NaOH}{1}\right) = \frac{c\left(\frac{H_2C_2O_4}{2}\right) * V(H_2C_2O_4)}{V(NaOH)}$$

dónde

$c\left(\frac{H_2C_2O_4}{2}\right)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente exacta de la disolución de ácido oxálico preparada

$V(H_2C_2O_4)$ es la alícuota de la disolución de ácido oxálico tomada para la valoración

$V(NaOH)$ es el volumen de la disolución de hidróxido de sodio consumido en la valoración

2.2.2. Determinación de acidez total valorable en alimentos

La acidez en los alimentos es uno de los parámetros más importantes que debe ser controlado tanto en la materia prima, como durante el proceso de elaboración y en el producto terminado. De hecho, al revisar las normas de control de calidad en alimentos, se encuentra que la determinación de acidez se realiza a una enorme cantidad de productos alimenticios como parte de su control de calidad. Esto se debe a la incidencia directa de este parámetro en las características organolépticas de los alimentos y en sus propiedades tecnológicas y de conservación.

Un ejemplo clásico es el del yogurt, el cual es un alimento típicamente ácido y que por consiguiente sería rechazado organolépticamente si presentase características neutras o alcalinas. Así mismo en el proceso de elaboración del yogurt, el control de la acidez tiene una vital importancia pues es un indicador del curso de la fermentación, es decir, brinda información al tecnólogo sobre el momento de detener el proceso fermentativo para garantizar un producto final con las características de acidez adecuadas. La elevada acidez del yogurt es por otra parte, un elemento que garantiza una mayor durabilidad de este producto si se compara con la leche, cuya acidez es mucho más baja.

Otro típico ejemplo es el caso de los rones en los cuales una adecuada acidez contribuye al buen añejamiento en los barriles de roble y evita posteriormente la sedimentación de coloides en el proceso de embotellado.

En muchos casos la acidez está relacionada con procesos degradativos en los alimentos así una acidez más elevada de la esperada puede ser un indicador de una posible contaminación microbiológica del producto, puesto que algunos microorganismos producen ácidos como resultado de sus procesos metabólicos (bacterias lácticas, levaduras, etc.); en otros casos, el incremento o disminución de la acidez pudiera ser el resultado de una mala formulación del producto. Por otra parte en los aceites y grasas comestibles, el índice de acidez está asociado a procesos hidrolíticos que liberan ácidos grasos de los triglicéridos; este proceso constituye una de las primeras manifestaciones de alteración en los lípidos.

De estos ejemplos se deduce que la determinación de acidez puede constituir una importante herramienta para seguir el transcurso de procesos de deterioro de los alimentos en el tiempo.

Todos los ejemplos arriba expuestos evidencian la enorme importancia de la determinación de acidez en los alimentos y avalan la existencia de normas de control de calidad que regulan el rango de valores en que debe encontrarse este parámetro en cada tipo de producto.

La acidez en los alimentos viene dada, de forma general, por una mezcla de ácidos orgánicos débiles; sin embargo, en la determinación de acidez total valorable no se cuantifican estos ácidos de forma independiente, puesto que el fundamento de la determinación se sustenta en la valoración con una base fuerte (generalmente NaOH) de todos los grupos ácidos capaces de ser neutralizados por el álcali. De ahí que por convenio, los resultados de la acidez total valorable se expresan en función del ácido más abundante el cual es característico de cada tipo de alimento. Algunos ejemplos en este sentido, se relacionan a continuación.

Alimento	Ácido en que se expresa la acidez total valorable.	Fórmula Química
Productos lácteos	Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃
Productos cárnicos	Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃
Vinagre	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂
Conservas de frutas cítricas	Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇
Plátano	Ácidos málico	C ₄ H ₆ O ₅
Bebidas no alcohólicas	Ácido tartárico	C ₄ H ₆ O ₆
Rones y aguardientes	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂
Salsas	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂
Conservas encurtidas	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂

La determinación de la acidez total valorable se basa en la reacción de neutralización de los ácidos orgánicos débiles presentes en los alimentos con una base fuerte en presencia de fenolftaleína como indicador, el cual debe cambiar de color en el intervalo de pH correspondiente al salto brusco de la curva de valoración.

La etapa de preparación de la muestra y las concentraciones del patrón de álcali empleado en la valoración depende de las características del alimento y de las concentraciones de ácidos presentes en los mismos.

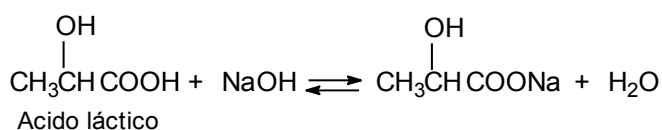
La descripción de estas particularidades para algunos tipos de alimentos se muestra a continuación.

1. Alimento: Carne y productos cárnicos.

Patrón valorante: Solución estandarizada de NaOH 0.1N

Preparación de la porción de ensayo: Se pesan de 10 a 20 gramos de muestra previamente triturada y homogenizada en un vaso de precipitado previamente tarado con un error máximo de +0.1 g; se añaden 100 mL de agua destilada y se deja en reposo durante una hora. Al cabo de ese tiempo, el contenido del vaso de precipitado se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL, se enrasa, se agita y se filtra. De este filtrado se toma una alícuota de 10 ó 25 mL para la valoración.

Expresión de los resultados: Los resultados se expresan en tanto por ciento de acidez en función del ácido láctico. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

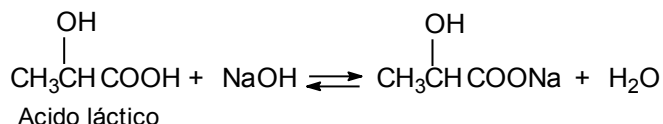


2. Alimento: Leche en polvo

Patrón valorante: Solución estandarizada de NaOH 0.1 N

Preparación de la porción de ensayo: Se pesan 10 g de muestra en un vaso de precipitado previamente tarado con un error máximo de 0.1g y se añaden 60 mL de agua destilada previamente calentada a temperatura entre 60-70 °C. Se agita hasta total disolución y se trasvasa cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL, se enrasa y se toma una alícuota de 10 o 25 mL para la valoración.

Expresión de los resultados: Los resultados se expresan en por ciento de acidez en función del ácido láctico. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

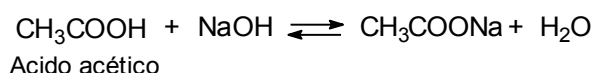


3. Alimento: Vinagre comercial.

Patrón valorante: Solución estandarizada de NaOH 0.1 N

Preparación de la porción de ensayo: Se homogeniza por agitación la muestra de vinagre y se toma con pipeta una alícuota de 25 mL, la cual se transfiere a un matraz aforado de 250 mL. Se añaden alrededor de 150 mL de agua destilada, se agita y se enrasa. Finalmente se toma una alícuota de 25 mL para la valoración.

Expresión de los resultados: Los resultados se expresan en tanto por ciento de acidez en función del ácido acético. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



4. Alimento: Conservas de frutas y vegetales.

Patrón valorante: Solución estandarizada de NaOH 0.5 N para productos de elevada acidez y 0.1 N para productos de acidez baja o moderada.

Preparación de la porción de ensayo:

- Para jugos concentrados se les añade la cantidad de agua necesaria para reconstituirlos de acuerdo al porcentaje de sólidos solubles naturales.

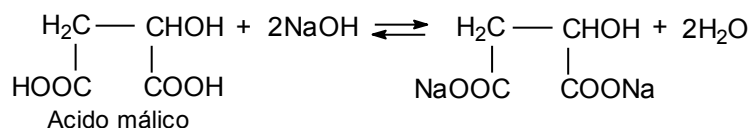
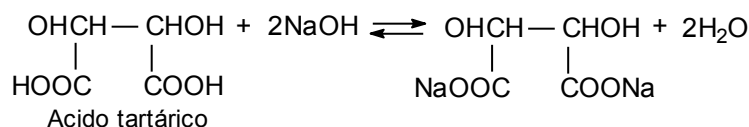
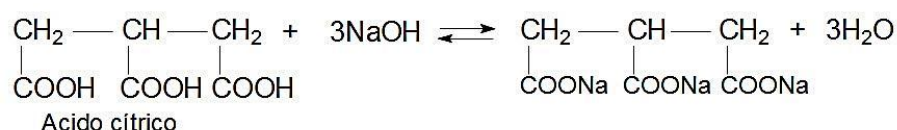
Para calcular la cantidad de jugos concentrados que debe pesarse, se multiplica por cien el valor del porcentaje de sólidos solubles deseados, y el resultado se divide entre el valor del porcentaje de sólidos solubles que tenga el jugo concentrado. El jugo concentrado se pesa en un vaso de precipitados de 150 mL y se completa con agua hasta 100 g hasta obtener los porcentajes siguientes:

Jugo concentrado	% sólidos solubles
Piña	14
Toronja	9
Lima	9
Naranja	12
Mandarina	12

Se toman con pipeta 5 mL de jugo reconstituido, a los cuales se les añade 50 mL de agua.

- Para productos fuertemente coloreados y para los que poseen fase sólida, se pesan 10 g de la muestra de ensayo y se llevan a un matraz aforado de 250 mL utilizando pequeñas porciones de agua destilada; se enrasa y se agita. En los casos que sea necesario, se deja 1 hora en maceración agitando a intervalos; se enrasa y se filtra a través de papel de filtro o algodón seco. Finalmente se toman con pipeta 25 mL del filtrado para su análisis.
- Para productos de elevada acidez, se pesan de 2 g de la muestra de ensayo en un matraz cónico de 150 mL y se añaden 50 mL de agua destilada. Se filtra si es necesario.
- Para productos de acidez baja o moderada se pesan de 5 g de la muestra de ensayo en un matraz cónico de 150 mL y se añaden 50 mL de agua destilada. Se filtra si es necesario.

Expresión de los resultados: Los resultados se expresan en porcentaje de acidez en función del ácido más abundante. Las reacciones que pueden tener lugar son las siguientes:



5. Alimento: Ronces y aguardientes.

Patrón valorante: Solución estandarizada de NaOH 0.1 N.

Preparación de la porción de ensayo: Se miden 200 mL de muestra en un matraz aforado a una temperatura de 20°C. Se vierte su contenido en un balón de destilación de cuello largo, se enjuaga varias veces el matraz usando 100 mL de agua destilada, vertiendo estos enjuagues en el balón de destilación.

Se introduce 2 ó 3 trocitos de piedra pómez bien lavadas u otro ebullición en el balón de destilación y se conecta al condensador de reflujo.

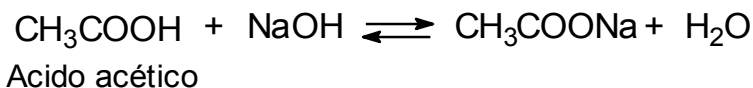
Se comienza la destilación utilizando una llama luminosa con interposición de una tela metálica amiantada. La destilación se realiza lentamente en un tiempo no menor de 30 minutos ni mayor de 45 minutos y se recoge el destilado en el mismo matraz aforado donde fuera medida la muestra.

Se suspende la destilación cuando faltan de 1 a 3 cm para alcanzar la marca del aforo. Se deja enfriar el destilado a 20 °C y se enrasa con agua a la misma

temperatura. Esta preparación no es necesaria cuando la muestra es aguardiente fresco.

Finalmente se toma una alícuota de 25 ó 50 mL para la valoración.

Expresión de los resultados: Los resultados se expresan en mg de ácido acético por cada 100 mL de etanol absoluto, considerando el grado alcohólico (% V-V) del producto de partida. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



En todos los ejemplos anteriormente citados, la determinación se realiza transfiriendo la alícuota tomada a un erlenmeyer, con adición de agua destilada cuando se considere necesario, y valorando con solución estandarizada de NaOH en presencia de 2 ó 3 gotas de indicador de fenolftaleína hasta la aparición de un color rosado tenue que perdure 30 segundos.

A modo de ejemplo específico se relaciona a continuación la determinación de acidez total valorable en carne y productos cárnicos.

2.2.2.1. Determinación de acidez total valorable en carne y productos cárnicos.

El grado de acidez que pueden presentar las carnes frescas y en buen estado, es una expresión de las transformaciones posmortem que tienen lugar en las mismas. Cuando el animal es sacrificado, tienen lugar una serie de transformaciones sobre el glucógeno muscular de reserva, que conlleva la acumulación de ácido láctico, siendo éste, si no el único, el máximo responsable de tal acidificación, por lo que en cualquier caso, la acidez de la carne y sus productos es expresada en ácido láctico.

En los primeros momentos después del sacrificio, el ácido láctico presente en el músculo determina que éste tenga un pH cercano a la neutralidad, alcanzando aproximadamente a las 24 horas posmortem y muy en dependencia de la especie animal, de las características individuales, de la “historia” de alimentación, del trato recibido, y del manejo, fundamentalmente térmico, de las carnes, entre otros factores, valores que oscilan alrededor de 5,5 % para posteriormente presentar un ligero aumento.

En términos generales, cuando la carne se encuentra en rigor mortis, ella se caracteriza por una menor palatabilidad, pues se siente más seca y excesivamente dura, razón por la cual no se recomienda su consumo como carne fresca en esta etapa. Cuando la carne es empleada como materia prima para la elaboración de productos cárnicos, ella debe ser empleada en la etapa pre – rigor o post – rigor, de manera tal que posea una buena capacidad de retención de agua para evitar que ocurran pérdidas de agua inaceptables durante el procesamiento.

Habiéndose demostrado una relación lineal entre la cantidad de ácido láctico acumulada y el pH muscular y teniendo en cuenta que desde el punto de vista práctico resulta operativamente menos engorrosa la determinación del pH, en la industria se utiliza este procedimiento para seguir el curso de los procesos bioquímicos que ocurren en las carnes.

Los productos cárnicos se elaboran con una gran variedad de ingredientes combinados con creatividad en el diseño de una extraordinaria gama de productos, razón por la cual la acidez de los mismos variará en dependencia

de estos factores, constituyendo éste un parámetro de calidad que es necesario mantener bajo el adecuado control. Por otra parte, a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento de los productos cárnicos, en los mismos se desarrolla una microflora láctica que hace que la acidez aumente por la producción de ácido láctico. Este aumento de acidez se torna inaceptable desde el punto de vista sensorial y al mismo tiempo es indicativo de una condición sanitaria inaceptable en el producto, por lo que es importante su medición y control.

Técnica operatoria

Principio:

Este método se basa en la reacción de neutralización de los ácidos débiles presentes en la muestra con una base fuerte. El punto final de la valoración se detecta por el cambio de color en el indicador utilizado, el cual debe ser sensible en un intervalo de pH en el que está comprendido el pH final de neutralización.

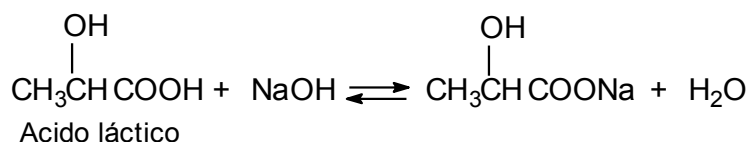
Material y aparatos

- Bureta graduada de 25 ó 50 mL
- Erlenmeyer o vaso cónico de 200 a 250 mL
- Cucharilla de pesada
- Balanza técnica con capacidad máxima de 1000g y valor de división de 0.1g
- Pipeta de 10 y 25 mL
- Vaso de precipitado de 250 mL
- Embudos
- Cilindro graduado de 100 y 250 mL
- Matraz aforado de 250 mL

Reactivos y disoluciones

- Hidróxido de sodio PA
- Fenolftaleína RE
- Agua destilada PA
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1 N
- Solución alcohólica de fenolftaleína al 1%

Reacciones químicas



Procedimiento:

Preparación de la porción de ensayo:

Se pesan de 10 a 20 g de muestra homogeneizada en un vaso de precipitado previamente tarado con un error máximo de ± 0.1 g, se añaden 100 mL de agua y se deja en reposo durante 1 h.

El contenido del vaso de precipitado se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL, se enrasa, se agita y se filtra. De este filtrado se toma una alícuota de 10 ó 25 mL.

Determinación:

Se transfiere la alícuota tomada a un erlenmeyer y se añaden de 3 ó 4 gotas de solución indicadora de fenolftaleína, finalmente se valora con solución de NaOH 0.1 N hasta que adquiera coloración rosada que perdure durante 30 segundos.

Cálculos:

Los resultados se expresan en porcentaje de acidez en función del ácido láctico y se calculan empleando la siguiente expresión:

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{a \times N \times \text{meq}}{b} \times 100$$

dónde:

a es el volumen en mL de solución de NaOH 0.1 N, consumido en la valoración

N es la normalidad o concentración molar del equivalente de la solución de NaOH.

Meq son los miliequivalentes gramo de cada ácido, (masa molar del equivalente expresada en g/milimoles. Para el ácido láctico, meq= 0.090)

B es la masa en gramos de la muestra en la alícuota valorada.

$$b = \frac{m \times V}{250}$$

dónde:

m es la masa inicial de la muestra (g)

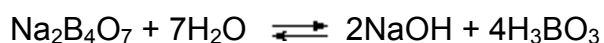
V es el volumen (en mL) de la alícuota tomada para la valoración

2.2.3. Preparación y estandarización de una solución de ácido clorhídrico 0,1 N

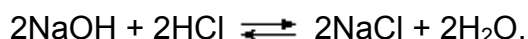
Para valoraciones alcalimétricas es muy utilizado el HCl patrón, sin embargo, su baja pureza (30-37% m-m) unido a su alta volatilidad, imposibilitan considerarlo un estándar primario. Para su empleo se prepara una solución del ácido de concentración molar del equivalente cercana a la deseada, teniendo en cuenta la concentración aproximada del ácido concentrado. Esta solución se valora con un estándar primario y con los resultados de la valoración se calcula la concentración exacta de la solución preparada. Para estos fines se pueden utilizar varias sustancias patrones primarios como son: el tetraborato de sodio decahidratado (bórax), el carbonato de sodio, el carbonato de talio, bicarbonato de potasio, entre otros. De todos ellos el más conveniente es el bórax debido a su bajo costo y fácil purificación.

Se puede utilizar el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$) porque posee las propiedades de un estándar primario y porque al disolverse en H_2O se obtiene como producto de la hidrólisis NaOH, que da carácter básico a la solución, permitiendo así que sea utilizado en la valoración del HCl.

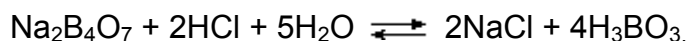
La ecuación de la hidrólisis es:



El ácido obtenido producto de la hidrólisis es muy débil por lo que la solución resultante es fuertemente alcalina y se valora con el ácido clorhídrico preparado dando la siguiente reacción:



Sumando las dos ecuaciones anteriores se obtiene la reacción general de valoración según:



En el punto de equivalencia están presentes NaCl y H_3BO_3 por esto el pH estará determinado por este ácido débil libre lo que permite emplear como indicador el anaranjado de metilo que tiene su rango de viraje en un pH débilmente ácido (3.1 – 4.4)

El ácido clorhídrico PA del cual se parte para preparar la solución, es un reactivo tóxico y corrosivo. Estas propiedades, unidas a su alta volatilidad obligan a observar algunos cuidados durante su manipulación. Bajo ningún concepto se debe tomar un volumen del frasco de reactivo con una pipeta mediante aspiración con la boca puesto que sus vapores tóxicos llegarían a las vías respiratorias; así, el volumen debe medirse con una probeta o bien con una pipeta y con ayuda de una pera. Por otra parte, cualquier manipulación del frasco de reactivo debe realizarse bajo una campana extractora de vapores, con el fin de evitar que los vapores del ácido, los cuales comienzan a aparecer inmediatamente después de destapado el frasco, contaminen el local de laboratorio.

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la neutralización del hidróxido de sodio resultante de la hidrólisis del tetraborato de sodio con la solución preparada de ácido clorhídrico en presencia de anaranjado de metilo como indicador. La estandarización de la solución de ácido clorhídrico se realiza a través del método de las pesadas individuales.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Campana extractora de vapores.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Ácido clorhídrico PA (30-37% m-m; 1.19 kg/L)
- Tetraborato de sodio decahidratado PA
- Anaranjado de metilo RE
- Solución indicadora de anaranjado de metilo 1% m-V
- Solución de tetraborato de sodio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N.

Procedimiento:

A. Preparación de la solución de ácido clorhídrico

Mida con probeta o con pipeta (en este último caso con ayuda de una pera) 2,1 mL² de ácido clorhídrico PA necesarios para preparar 250 mL de solución de ácido clorhídrico 0.1 N. Trasvase cuidadosamente el volumen de ácido medido a un matraz aforado de 250 mL que contenga previamente alrededor de 100 mL de agua destilada PA (todas estas operaciones deben realizarse en una campana extractora de vapores). Somete el matraz a un movimiento circular con el objetivo de uniformar la solución. Añada agua destilada PA y enrase. Trasvase la solución a un frasco limpio y escurrido, agite y rotule el frasco. Prepare una bureta con esta solución cuidando que no queden burbujas de aire en la punta del instrumento.

B. Estandarización de la solución de ácido clorhídrico

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, alrededor de 0.5 g de tetraborato de sodio decahidratado PA y páselos cuantitativamente a un frasco erlenmeyer de 250 mL con ayuda de un frasco lavador. Añada alrededor de 50 mL de agua destilada PA, agite circularmente hasta disolución total del sólido y añada 2 ó 3 gotas de solución indicadora de anaranjado de metilo. Valore con la solución de ácido clorhídrico contenida en la bureta hasta el primer cambio de color permanente (de amarillo a naranja)

Repita la valoración con nuevas porciones pesadas de tetraborato de sodio decahidratado hasta que la diferencia entre dos magnitudes de concentración de ácido clorhídrico no supere 0.0011 mol/L.

Cálculos:

Calcule la concentración molar del equivalente exacta de la solución de ácido clorhídrico preparada. Expresé el resultado hasta la cuarta cifra decimal, según:

$$c \left(\frac{HCl}{1} \right) = \frac{m (Na_2 B_4 O_7 \cdot 10 H_2 O)}{M \left(\frac{Na_2 B_4 O_7 \cdot 10 H_2 O}{2} \right) * V (HCl)}$$

donde:

$m (Na_2 B_4 O_7)$ es la masa en gramos de tetraborato de sodio decahidratado exactamente pesada

$M \left(\frac{Na_2 B_4 O_7 \cdot 10 H_2 O}{2} \right)$ es la masa molar del equivalente del tetraborato de sodio decahidratado (190,7 g/mol)

$V (HCl)$ es el volumen en litros de la disolución de ácido clorhídrico consumido en la valoración

2.2.4. Determinación de proteínas totales por el método Micro Kjeldahl.

Las proteínas son los constituyentes más importantes de la materia viva y uno de los alimentos básicos y esenciales del hombre y del mundo animal. Las proteínas pueden definirse como macromoléculas complejas de alto peso molecular que por hidrólisis completa rinden aminoácidos o compuestos similares.

² El volumen de 2,1 mL ha sido calculado partiendo de un reactivo de HCl PA de densidad 1,19 kg/L y 37 % de pureza. Si se emplea un reactivo de HCl PA de diferente densidad o % pureza habría que recalcular este volumen.

Las proteínas son elementos fundamentales para la vida animal y vegetal desarrollando importantísimas y muy variadas funciones biológicas. Forman parte de los tejidos, de las hormonas, de los anticuerpos, de las enzimas y son además componentes principalísimos de la sangre transportando grasas al torrente sanguíneo y oxígeno desde los pulmones hasta los tejidos. Así mismo presentan funciones estructurales formando parte de los tejidos animales como la piel, los músculos, el cabello y el material corneo de las uñas.

El insuficiente consumo de alimentos ricos en proteínas, trae consigo la aparición de enfermedades nutricionales como la desnutrición proteico energética, la cual incluye una gama de categorías dentro de la que se destacan el Marasmo, el Kwashiorkor y el enanismo nutricional entre otros. Por estas razones, la calidad nutritiva de un alimento está asociada directamente al contenido y calidad de sus proteínas.

Otro elemento esencial a tener en cuenta a la hora de valorar la importancia de la determinación de proteínas en los alimentos es la influencia que éstas tienen en las propiedades físico-químicas y tecnológicas de los alimentos. Así por ejemplo, las propiedades y características de calidad de la harina de trigo están íntimamente relacionadas con su contenido proteico. Como regla general, las harinas con alto contenido en proteínas se corresponden con trigos fuertes que al ser empleados en panificación producen masas de mayor capacidad de absorción de agua y mayor estabilidad en la fermentación, brindando un producto de corteza más fina, mayor volumen y mayor durabilidad.

Por otra parte, las proteínas se encuentran frecuentemente combinadas física y químicamente con carbohidratos (glucoproteínas) y lípidos (lipoproteínas), los cuales influyen en las propiedades reológicas de los alimentos y materias primas, desempeñando un importante papel en la preparación de emulsiones comestibles. Así por ejemplo, la capacidad emulsificante de las proteínas cárnicas, es una propiedad que se aprovecha en la elaboración de embutidos.

Todos estos elementos, avalan el importante papel que desempeñan las proteínas en el procesamiento y almacenamiento de los alimentos, por lo que se hace necesario que el hombre conozca el contenido de proteínas, tanto en la materia prima como los productos alimenticios terminados y durante el almacenamiento.

Fundamentos teóricos de la determinación de proteínas.

El nitrógeno es el elemento químico más sobresaliente que se encuentra en las proteínas y a pesar de no todo el nitrógeno de la materia orgánica proviene necesariamente de las proteínas, los métodos de determinación de proteínas totales usados hoy en día se fundamentan en la cuantificación de nitrógeno total.

El método aceptado universalmente como estándar para la determinación de nitrógeno total es el conocido como el método de Kjeldahl-Willfarth-Gunninfg.

En 1883, el danés Kjeldahl trabajó en un método para determinar nitrógeno orgánico como parte de sus estudios sobre los cambios en las proteínas de los granos usados en la industria de bebidas. El método planteado por Kjeldahl considera tres etapas fundamentales, ellos son: **Digestión, Destilación y Valoración.**

Para la etapa de digestión, Kjeldahl utilizó originalmente una solución de permanganato de potasio con el fin de oxidar toda la materia orgánica, pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. En 1885, Willfarth observó que

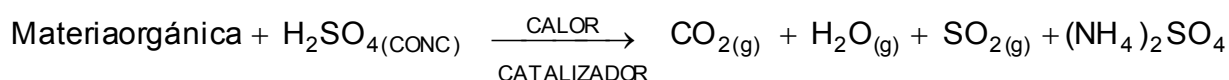
realizando la digestión con ácido sulfúrico concentrado y en caliente, se obtienen resultados satisfactorios. Cuatro años más tarde Gunning sugirió la adición de sulfato de potasio para elevar el punto de ebullición de la mezcla y acortar así los tiempos de digestión. De ahí que el método se conozca con el nombre de los tres autores, aunque en la actualidad aparece mayoritariamente reportado como método de Kjeldahl.

Los fundamentos de cada una de las etapas se describen a continuación.

1. Digestión:

Se emplea ácido sulfúrico concentrado y sulfato de cobre como catalizador, que con ayuda de calor y sulfato de potasio oxidan la materia orgánica hasta CO_2 y agua y transforman todo el nitrógeno amínico (NH_2) e imínico ($\text{NH}=\text{NH}$) provenientes de proteínas y aminoácidos en ión amonio (NH_4^+).

La reacción general que tiene lugar es la siguiente:



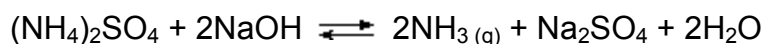
Varios catalizadores han sido empleados, entre ellos: mercurio, cobre y selenio.

Cuando la digestión termina, la solución queda transparente, libre de partículas carbonosas. En el caso de haber empleado como catalizador el sulfato de cobre, la solución toma un color azul verdoso.

2. Destilación:

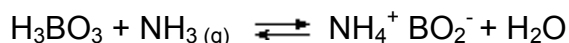
En la muestra digerida se trata con un álcali (NaOH 40% m-V) añadido en exceso, el cual reacciona descomponiendo el sulfato de amonio en amoníaco, que es volátil y se destila por arrastre con vapor.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



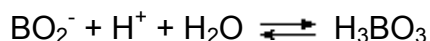
El amoníaco destilado se recoge en un erlenmeyer con una mezcla de indicadores (bromocresol verde-rojo de metilo) y solución alcohólica de ácido bórico.

La reacción que ocurre es:



3. Valoración:

El borato de amonio formado se valora entonces utilizando como patrón valorante una solución estandarizada de ácido clorhídrico, según:



El punto final de la valoración estará a pH ácido, por la presencia de ácido bórico finalmente formado:

El contenido de nitrógeno finalmente calculado se multiplica por un factor característico de cada alimento y se obtiene entonces el contenido de proteínas totales.

Los factores de conversión utilizados para algunos alimentos se relacionan a continuación:

Alimento	Factor de conversión de N a proteínas
Productos cárnicos	6.25
Huevos	6.68
Productos lácteos	6.38
Soya	6.00
Cereales	5.95

Los factores de conversión para cada tipo de alimento han sido estimados a través de la determinación de nitrógeno total a una proteína patrón característica de cada alimento.

Así por ejemplo se ha determinado que las proteínas cárnicas poseen un 16% de nitrógeno. Quiere decir que 100 g de proteínas cárnicas contiene 16 g de nitrógeno. Entonces:

$$\text{Factor de conversión} = \frac{100}{16} = 6.25$$

De aquí que el factor de conversión de nitrógeno en los productos cárnicos es 6.25

La técnica operatoria que se describe a continuación se corresponde con el método de determinación de nitrógeno en el cual se emplea un equipo micro Kjeldahl, que tiene como ventaja utilizar pequeñas cantidades de muestra y reactivos.

Técnica operatoria

Principio

Este método se basa en la digestión del producto con ácido sulfúrico concentrado el cual transforma el nitrógeno orgánico en iones amonio en presencia de sulfato de cobre y sulfato de potasio como catalizador, adición de un álcali, destilación por arrastre con vapor del amoniaco liberado y combinado con ácido bórico valorándose con HCl 0.02 N.

Material y aparatos

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división 0.1 mg.
- Aparatos de digestión o mecheros de gas
- Aparato de destilación con trampa Kjeldahl
- Buretas
- Pipetas
- Balanza técnica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 g
- Cilindro graduado
- Frasco lavador
- Erlenmeyer de 100 mL
- Balón Kjeldahl de 100 o 500 mL
- Equipo de destilación provisto de una trampa Kjeldahl
- Matraz aforado de 200 o 250 mL

Reactivos y soluciones

- Sulfato de cobre (II) pentahidratado PA
- Sulfato de potasio anhidro PA
- Hidróxido de sodio PA
- Ácido sulfúrico PA (96% m-m; 1.84 kg/L)
- Ácido clorhídrico PA (30-37% m-m; 1.19 kg/L)
- Etanol 96% V-V
- Solución de hidróxido de sodio 40% m-V
- Solución alcohólica de ácido bórico 4% m-V
- Solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.02 N.
- Solución de Hidróxido de sodio, 40% m-V
- Solución indicadora de rojo de metilo y azul de bromocresol verde.

Procedimiento

A. Preparación de la porción de ensayo:

Se pesa con exactitud en balanza analítica g entre 0.1 y 0.2 g de muestra bien homogenizada en un papel de filtro libre de cenizas. Una vez pesada la muestra, se transfiere con el papel a un balón Kjeldahl, se le añaden 10 g de sulfato de potasio, 0.5 g de sulfato de cobre y 25 mL de ácido sulfúrico, se agita y el balón se tapa con un embudo pequeño.

B. Determinación:

Se somete a la muestra a un calentamiento suave inicialmente, evitando la excesiva formación de espuma. Posteriormente se lleva a ebullición cuidando que los vapores del ácido no se condensen por encima del tercio inferior del cuello del balón. Una vez que la mezcla quede transparente azul verdoso claro se continuará la ebullición durante media hora. Terminada la digestión se deja enfriar y se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL.

Se prepara el erlenmeyer colector en el cual se colocan 5 mL de ácido bórico y algunas gotas del indicador. Se coloca en el extremo de salida del destilador, cuidando que el extremo del tubo quede dentro de la solución de ácido bórico.

Se toman 10 mL de la muestra y se añaden a la trampa Kjeldahl. Posteriormente se añaden 10 mL de hidróxido de sodio lavando el embudo de la trampa Kjeldahl en cada adición con agua, se cierran las llaves y se comienza la destilación hasta que el volumen en el erlenmeyer colector sea aproximadamente 50 mL. Se separa el erlenmeyer del destilador y se lava el tubo de destilación con el frasco lavador recogiendo el agua del lavado en el mismo erlenmeyer.

Se valora el borato de amonio formado con ácido clorhídrico 0.02 N. Durante la valoración cambia la coloración de verde claro a rojo.

C. Ensayo en blanco:

Efectúe siempre un ensayo en blanco cuando utilice soluciones nuevas, así como cuando se ha utilizado soluciones preparadas no recientemente.

Cálculos

Los resultados se expresan en % de proteínas y se dan aproximadamente hasta la centésima. La diferencia de los resultados de dos determinaciones realizadas simultáneamente o en rápida sucesión por el mismo analista no será mayor de 0.1 g de nitrógeno (0.625 g de proteínas) por 100 g de muestra.

$$\% \text{ Proteínas} = \frac{(V_M - V_B) \cdot c \left(\frac{HCl}{1} \right) \cdot 14 \cdot 10 \cdot 100 \cdot f}{1000 \cdot m (M)}$$

dónde:

V_M son los mL de HCl consumidos en la valoración de la muestra

V_B son los mL de HCl consumidos en la valoración del ensayo en blanco

$c (HCl/1)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente de la disolución de HCl

14 es la masa molar del equivalente de nitrógeno, expresada en g/mol

10 es el factor de variación de la masa

$m (M)$ es la masa de la porción de ensayo pesada para el análisis

f es el factor de conversión de % de nitrógeno a % de proteínas (6,25 para la carne)

2.2.5. Determinación de cloruro de sodio en alimentos

La determinación del contenido de cloruro de sodio constituye uno de los análisis químicos más importantes que se realizan a los alimentos como parte del control de calidad.

La importancia de esta determinación se deriva de las múltiples funciones que desempeña en los alimentos en cloruro de sodio o sal común, el cual es uno de los aditivos alimentarios de mayor empleo en la industria de los alimentos.

El cloruro de sodio tiene una decisiva influencia en las características organolépticas de los alimentos, fundamentalmente sobre el sabor, dado que constituye uno de los sabores básicos (el salado), el cual contribuye además a resaltar el resto de los sabores en los alimentos mejorando así su palatabilidad. Resulta usual asociar el sabor general de las comidas con su contenido de cloruro de sodio; así, muchas veces un menú con un bajo contenido de sal común resulta insípido al paladar de un consumidor no acostumbrado a la ingestión de alimentos sin sal.

Otra importantísima función que cumple el cloruro de sodio en los alimentos es la relacionada con su capacidad para favorecer la conservación de los mismos, especialmente en los productos cárnicos. Al tratar la carne con sal común hay una cuantiosa eliminación de agua, lo que explica que, en las mismas condiciones, la carne salada sea más seca que la carne fresca sin salar. La disminución del contenido de humedad, unido al elevado contenido de cloruro de sodio conduce a la inhibición del desarrollo de microorganismos y frena la actividad enzimática en la carne; de ahí que la carne salada tenga una mayor durabilidad que la carne fresca sin salar. Este proceso se denomina indistintamente salado o curado y constituye uno de los métodos de conservación más antiguos usados por el hombre.

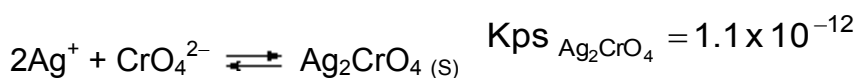
En la casi totalidad de los productos cárnicos y en muchos vegetales conservados en salmuera, el contenido de cloruro de sodio resulta un parámetro obligado a medir en el control de calidad de estos alimentos. Algunos productos lácteos como los quesos y la mantequilla incluyen también entre sus especificaciones de calidad el contenido de cloruro de sodio.

La determinación del contenido de cloruro de sodio en alimentos se realiza siguiendo los principios de la volumetría de precipitación a través del empleo de los llamados métodos argentométricos de valoración, los cuales emplean como patrón valorante una solución de nitrato de plata de concentración exactamente conocida. Las técnicas más utilizadas para la determinación de este analito en matrices alimentarias son el método de Mohr (valoración directa) y el método de Volhard (valoración indirecta)

2.2.5.1. Determinación de cloruro de sodio por el método de Mohr

Uno de los procedimientos más conocidos para determinar haluros es el método de Mohr. En este método se realiza una valoración directa empleando como valorante una solución de AgNO_3 y como indicador una solución de K_2CrO_4 . El punto final de la valoración se detecta por la aparición de un segundo precipitado de Ag_2CrO_4 (de color rojizo) una vez que haya terminado de precipitar el analito objeto de cuantificación.

Una de las aplicaciones fundamentales del método de Mohr es la determinación de NaCl en alimentos. Las reacciones que tienen lugar son:



La utilización de K_2CrO_4 como indicador se basa en la capacidad del anión CrO_4^{2-} de formar con la Ag^+ un precipitado pardo rojizo de Ag_2CrO_4 que en ciertas condiciones comienza a depositarse solo después que los iones Cl^- , que se determinan, sean prácticamente precipitados por completo como AgCl .

A pesar de ser mayor el valor de la K_{ps} del AgCl (1.82×10^{-10}) en comparación con la K_{ps} del Ag_2CrO_4 (1.1×10^{-12}), bajo ciertas condiciones experimentales puede lograrse que precipite primero AgCl y que aproximadamente en el punto de equivalencia comience a precipitar el Ag_2CrO_4 indicando la detención de la valoración.

Supongamos que una solución de NaCl de concentración molar 0.1 mol/L que contiene también el indicador de K_2CrO_4 a concentración de 10^{-2} mol/L, se valora con solución de AgNO_3 . En este caso, cada uno de los precipitados (AgCl y Ag_2CrO_4) comenzará a formarse solo después que sus respectivos valores de K_{ps} hayan sido alcanzados con la adición de los iones Ag^+ del valorante.

Para que precipite el AgCl es necesario que la concentración de iones Ag^+ sea:

$$K_{ps} \text{ AgCl} = c(\text{Cl}^-) \times c(\text{Ag}^+)$$

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{ps} \text{ AgCl}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{10^{-1}} = 1.82 \times 10^{-9}$$

Calculemos ahora la concentración de iones Ag^+ necesaria para que comience a formarse el precipitado de Ag_2CrO_4 .

$$K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = c^2(\text{Ag}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1.05 \times 10^{-5}$$

De este modo, queda demostrado que el precipitado de AgCl requiere una menor concentración de Ag^+ para que comience a formarse, es decir que el AgCl comienza a precipitar primero que el Ag_2CrO_4 . Ahora bien, como el producto $c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-)$ permanece todo el tiempo aproximadamente constante, a medida que se forma el precipitado de AgCl, la concentración de Ag^+ en la solución debe elevarse paulatinamente hasta alcanzar el valor necesario para precipitar el Ag_2CrO_4 (1.05×10^{-5}). Quiere decir que en ese momento, paralelamente con AgCl comenzará a formarse el precipitado de Ag_2CrO_4 y la aparición del color pardo rojizo indicará que debe terminarse la valoración.

En este momento cabe preguntarse ¿Ha concluido ya la precipitación de AgCl? La respuesta a esta interrogante es de vital importancia puesto que si el precipitado de Ag_2CrO_4 se forma antes de que haya terminado de precipitar el AgCl, no se estaría cuantificando todo el Cl^- presente inicialmente en la muestra, en otras palabras se estaría subvalorando.

A esta pregunta puede dársele respuesta de 2 formas:

La primera es a través del análisis de la $c(\text{Ag}^+)$ necesaria para precipitar el Ag_2CrO_4 , la cual es de $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ y se corresponde con un $\text{pAg} = -\log 1.05 \times 10^{-5} = 4.97$. Nótese que este valor de pAg se encuentra en el intervalo del salto brusco de la curva de valoración (5.74–4.0) lo que indica que efectivamente el Ag_2CrO_4 precipita en las inmediaciones del punto e equivalencia de la reacción entre la Ag^+ y el Cl^- , es decir, el precipitado pardo rojizo aparece cuando prácticamente ha terminado de precipitar el AgCl. Por lo tanto el indicador de K_2CrO_4 puede emplearse a una concentración de 10^{-2} mol/L arrojando resultados confiables en la determinación.

Otra vía para llegar a la misma conclusión es el cálculo de la concentración de iones Cl^- que queda remanente en la solución cuando comienza a formarse el Ag_2CrO_4 .

El cálculo sería:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{ps} \text{ AgCl}}{c(\text{Ag}^+) \text{ necesaria para precipitar } \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{1.05 \times 10^{-5}} = 1.73 \times 10^{-5}$$

A esta concentración encontrada de los iones Cl^- remanentes en la solución corresponde una magnitud de $\text{pCl} = -\log 1.73 \times 10^{-5} = 4.76$, la cual se halla en la zona del salto brusco de la curva de valoración (4 – 5.74). Esto testimonia, de forma análoga al análisis realizado teniendo en cuenta, la $c(\text{Ag}^+)$, que el indicador de K_2CrO_4 a una concentración de 10^{-2} mol/L permite establecer con suficiente exactitud, el punto de equivalencia durante la valoración.

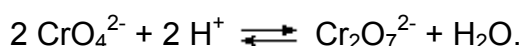
Cualquiera de las dos vías arriba explicadas permite darse cuenta de la enorme importancia del control de la concentración del indicador de K_2CrO_4 en el método de Mohr.

Otro elemento importante que debe considerarse en este método es el efecto del pH de la disolución que se valora, la cual debe ser neutra o ligeramente básica.

Si la solución es muy básica precipitará el hidróxido de plata que pasará posteriormente a óxido de plata, lo cual conduce a un excesivo consumo de iones Ag^+ en la valoración, según la siguiente reacción:



Si por el contrario el pH de la solución es ácido, lo que usualmente ocurre en el caso de los alimentos, la sensibilidad del indicador disminuye y el punto final se alcanza de forma retardada debido a que disminuye la concentración de los iones CrO_4^{2-} según el equilibrio:



Nótese que cuando se aumenta la acidez del medio, el equilibrio se desplaza hacia la formación del ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Como el dicromato de plata es considerablemente más soluble que el cromato de plata, la formación del precipitado requiere mayores concentraciones del ion Ag^+ y por lo tanto en este caso también se sobrevalora y será mayor el error de valoración. El intervalo de pH adecuado para realizar las valoraciones por el método de Mohr es de 7 a 10.

El método de Mohr se emplea para la determinación de iones Cl^- , Br^- y Ag^+ . Sin embargo, no se emplea para la determinación de iones I^- ni SCN^- debido a que ocurre la adsorción de los iones CrO_4^{2-} sobre los precipitados de AgI y AgSCN .

En el método de Mohr se presentan interferencias de otras especies. Cualquier anión que forme una sal de plata menos soluble que el Cl^- precipitará antes que este y por lo tanto antes que el indicador. Pueden precipitar también los aniones CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc, que forman sales de plata ligeramente solubles si el pH es neutro. Cuando el pH es básico se presentan dificultades con la existencia de iones que forman hidróxidos u óxidos poco solubles incluyendo el hierro y el aluminio. Por último, interfieren también las sustancias que puedan reducir el Cr (VI) a Cr (III) y las que formen complejos con el ion cloruro (Hg^{2+}) o con el ion plata (CN^- , NH_3 , y otros).

Técnica operatoria:

Principio:

Los cloruros presentes en la muestra se valoran con solución de nitrato de plata en presencia de cromato de potasio como indicador, previa neutralización del medio con solución de hidróxido de sodio. El punto final de la valoración está dado por la aparición de un precipitado de cromato de plata de color rojo.

Material y aparatos

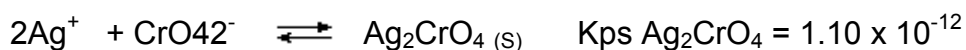
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y soluciones:

- Agua destilada PA
- Nitrato de plata PA
- Cromato de potasio PA
- Hidróxido de sodio PA
- Fenolftaleína RE

- Solución de nitrato de plata de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N.
- Solución de hidróxido de sodio 0.1 N.
- Solución etanólica de fenolftaleína 1% m-V.
- Solución de cromato de potasio 5% m-V.

Reacciones químicas:



Procedimiento:

A. Preparación de la porción de ensayo

Se pesan de 10 a 20 g de muestra homogenizada en un vaso de precipitado previamente tarado con un error máximo de 0.1 g, se añaden 100 mL de agua y se deja en reposo durante una hora. Al cabo de este tiempo se añaden unas gotas de fenolftaleína y se neutraliza con solución de hidróxido de sodio 0.1 N hasta cambio de color. El contenido del vaso de precipitado se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL, se enrasa, se agita y se filtra. De este filtrado se toma una alícuota de 25 mL.

B. Determinación

Se transfiere la alícuota tomada a un erlenmeyer y se añaden unas gotas de solución indicadora de cromato de potasio y se valora con solución de nitrato de plata 0.1 N hasta la aparición de un precipitado rojo de cromato de plata, que perdure durante 30 segundos.

Cálculos:

Los resultados se expresarán en porcentaje y se dan aproximados hasta la centésima. La diferencia entre los resultados de dos determinaciones realizadas simultáneamente o en rápida sucesión por el mismo analista, no será mayor de 0.2 g de cloruro de sodio por 100 g de muestra.

$$\% \text{ NaCl} = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot c\left(\frac{\text{AgNO}_3}{1}\right) \cdot 58,5 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot m(M)}$$

dónde:

$V(\text{AgNO}_3)$ es el volumen en mL de AgNO_3 consumidos en la valoración de la muestra

$c(\text{AgNO}_3 / 1)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente exacta de la disolución de AgNO_3

58,5 es la masa molar del equivalente de NaCl , expresada en g/mol

10 es el factor de variación de la masa

$m(M)$ es la masa de la porción de ensayo tomada para el análisis expresada en gramos

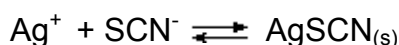
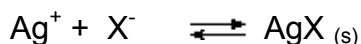
2.2.5.2. Determinación de cloruro de sodio por el método de Volhard

Otro método a través del cual se puede detectar el punto final de la valoración y que no implica la formación de un segundo precipitado, es aquel en que el punto final se

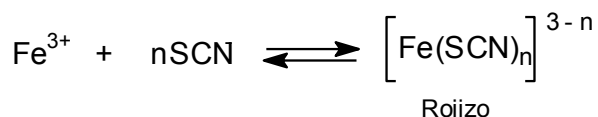
detecta por la formación de un complejo coloreado. El procedimiento de este tipo más conocido es el método tiocianométrico de Volhard.

El método de Volhard es un método de valoración indirecto (por retroceso), el cual se fundamenta en la precipitación completa de sales de plata utilizando un medio ácido. En esta técnica se añade a la solución del analito una cantidad exactamente conocida de patrón valorante de AgNO_3 , una parte de la cual reacciona con el halogenuro formando el correspondiente precipitado. Posteriormente, el exceso de AgNO_3 que no reaccionó con el analito se valora con solución patrón de KSCN o NH_4SCN utilizando como indicador una sal de Fe(III) .

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



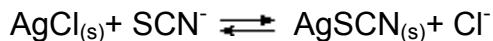
Al consumirse totalmente el exceso de AgNO_3 en la valoración con el SCN^- , una gota adicional de este último reacciona con el indicador de Fe(III) formando un complejo de color rojizo e indicando el final de la valoración. La reacción que ocurre es:



En la práctica se emplea con frecuencia como indicador una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una pequeña cantidad de HNO_3 concentrado para inhibir la hidrólisis del Fe(III) . El medio ácido aportado por el HNO_3 produce la ventaja adicional de que no interfieren los iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y CO_3^{2-} que forman sales de plata ligeramente solubles en medio neutro. Este indicador es muy sensible a los iones SCN^- y por ello el error de la valoración es muy pequeño.

El método de Volhard se emplea para la determinación de prácticamente todos los halogenuros usuales (I^- , Br^- , Cl^-) con lo cual supera las ventajas del método de Mohr, aunque para el caso de la determinación del ion Cl^- , es necesario adoptar algunas medidas especiales.

Si se desea determinar el contenido de iones Cl^- hay que considerar que la $K_{ps\text{AgCl}} = 1.82 \times 10^{-10}$ es mayor que la K_{ps} del AgSCN (1.1×10^{-12}) lo que significa que el AgCl es más soluble y se producirá la reacción:



Quiere decir que el transcurso de la valoración, (recordar que se valora el exceso de Ag^+ con SCN^- en presencia de un precipitado de AgCl inicialmente formado por la adición de la Ag^+), una vez consumido el exceso de iones Ag^+ , los iones SCN^- adicionados tenderán a disolver el precipitado de AgCl puesto que el AgSCN es menos soluble (menor K_{ps}) lo que producirá un error grande en la valoración debido a un sobreconsumo de solución de tiocianato, trayendo consigo que la concentración de Cl^- que se determina será menor que la real.

Sin embargo, se puede evitar la reacción entre el AgCl y el SCN^- , separando por filtración el precipitado de AgCl antes de comenzar la valoración del exceso de Ag^+ . Otra forma de impedir esta reacción es añadiendo a la solución (una vez que se ha adicionado la solución de AgNO_3 y antes de valorar con SCN^-) un solvente orgánico (nitrobenceno, tetracloruro de carbono o cloroformo), el cual se adsorbe sobre la

superficie del precipitado de AgCl formando una capa protectora que evita la reacción con el tiocianato.

Si se toman convenientemente estas precauciones, la determinación de cloruros puede realizarse por el método de Volhard aún con un mayor nivel de exactitud que por el método de Mohr.

Principio:

Este método se basa en la determinación de cloruros presentes en un extracto de la muestra que ha sido obtenido por tratamiento con agua caliente y precipitación de las proteínas. A una parte alícuota del extracto obtenido se añade un exceso de solución de nitrato de plata y se valora con solución de tiocianato de potasio en presencia de un indicador de sulfato férrico de amonio.

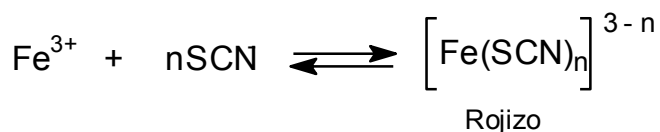
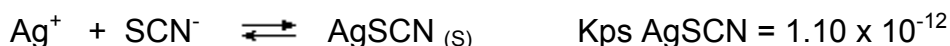
Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1mg.
- Pipeta volumétrica de 10 y 20 mL.
- Matraz aforado de 250 mL.
- Erlenmeyer de 200 a 250 mL.
- Bureta de 25 a 50 mL

Reactivos y soluciones:

- **Agua destilada PA.**
- **Nitrobenceno PA**
- **Ácido nítrico PA.**
- **Nitrato de plata PA.**
- **Hidróxido de sodio PA.**
- **Tiocianato de potasio PA.**
- **Sulfato férrico de amonio PA.**
- **Ácido acético glacial PA.**
- **Ferrocianuro de potasio PA.**
- **Acetato de cinc PA.**
- Solución de ácido nítrico 4N aproximadamente.
- Reactivo I. Disuelva 106 g de ferrocianuro de potasio en agua y diluya hasta 1000 mL.
- Reactivo II. Disuelva 220 g de acetato de cinc y 30 mL de ácido acético glacial en agua y diluya hasta 1000 mL.
- Solución de nitrato de plata de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N.
- Solución de tiocianato de potasio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N.
- Solución de hidróxido de sodio 1N.
- Solución saturada de sulfato de amonio y hierro III dodecahidratado.
- Carbón activado.

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Preparación de la muestra:

Pese 10 g de la muestra de ensayo con un error máximo de 0.0001 g en un erlenmeyer.

Desproteinización:

Se añaden 100 mL de agua caliente a la porción de ensayo y se coloca en baño de agua a 100°C durante 15 minutos. Se agita el contenido del frasco repetidas veces y posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente,

Añádale sucesivamente 2 mL del Reactivo I y 2 mL del Reactivo II, mezclando bien después de cada adición. Espere 30 minutos a temperatura ambiente y transfiera el contenido cuantitativamente a un matraz aforado de 200 mL. Enrase con agua destilada PA.

Mezcle bien el contenido y filtre a través de un papel de filtro.

Determinación:

Transfiera 20 mL del filtrado a un erlenmeyer usando una pipeta y añádale 5 mL de la solución de ácido nítrico y 1 mL de solución indicadora de sulfato de amonio y hierro III dodecahidratado. Transfiera 20 mL de solución de nitrato de plata al erlenmeyer usando una pipeta y añádale 3 mL de nitrobenzoceno usando probeta y mezcle bien. Agite vigorosamente para coagular el precipitado y valore el contenido del erlenmeyer con solución de tiocianato de potasio hasta la obtención de color pardo rojizo.

Cálculos:

Los resultados se expresarán en porcentaje y se dan aproximados hasta la centésima. La diferencia entre los resultados de dos determinaciones realizadas simultáneamente o en rápida sucesión por el mismo analista, no será mayor de 0.2 g de cloruro de sodio por 100 g de muestra.

$$\% \text{ NaCl} = \frac{(V_B - V_M) \cdot c \left(\frac{\text{KSCN}}{1} \right) \cdot 58,5 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot m (M)}$$

dónde:

V_M son los mL de KSCN consumidos en la valoración de la muestra

V_B son los mL de KSCN consumidos en la valoración del ensayo en blanco

$c(\text{KSCN} / 1)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente de la disolución de KSCN

58,5 es la masa molar del equivalente de NaCl, expresada en g/mol

10 es el factor de variación de la masa

m (M) es la masa de la porción de ensayo pesada para el análisis, expresada en gramos

2.2.6. Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio 0,1 N

El tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es una sustancia cristalina. Aunque en condiciones adecuadas se puede obtener en estado químicamente puro, es imposible preparar la solución valorada de tiosulfato a partir de una porción pesada exacta: el tiosulfato no satisface todas las exigencias de un estándar primario. Es un compuesto relativamente inestable: por ejemplo reacciona con el ácido carbónico disuelto en agua.



De aquí se hace evidente que:

- No tiene sentido pesar con precisión una porción de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- La determinación de la concentración de la solución de esta sustancia no se debe empezar inmediatamente, sino 10 días después de ser preparada pero si se utiliza agua destilada, recientemente hervida y enfriada, y se agrega 0,1 g de Na_2CO_3 por 1L de solución (los iones CO_3^{2-} fijan los iones H^+ del ácido carbónico según $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$) a fin de aumentar la estabilidad de la solución, se puede valorar esta última un día después de haber preparado la solución

La solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se debe conservar en botellones, protegidos contra el anhídrido carbónico por un tubo que contiene cal sodada o ascarite. Luego la concentración de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ comienza a disminuir lentamente, debido a lo cual es indispensable comprobarlo periódicamente. La disminución de esta se produce como resultado de:

- Oxidación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con el oxígeno del aire.
- Descomposición por microorganismos (tiobacterias), que es la causa más importante de la inestabilidad de soluciones de tiosulfato. A fin de evitar esta descomposición se recomienda agregar, como antiséptico, unos 10 mg de yoduro de mercurio (HgI_2) por litro de solución. Así mismo se debe conservar la solución al abrigo de la luz, que favorece la multiplicación de tiobacterias en ésta

Por todas estas razones es preciso preparar una solución de concentración aproximada y estandarizarla, operación que deberá ser repetida al cabo de cierto tiempo.

Para estandarizar una solución de tiosulfato de sodio, se han propuesto muchas sustancias patrón primario como por ejemplo: yodo sólido químicamente puro, yodato de potasio (KIO_3), bromato de potasio (KBrO_3), ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) entre otros. En la práctica el que con mayor frecuencia se emplea es el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Aunque el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ posee un potencial más elevado ($E^\circ = +1.33 \text{ V}$) que el par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^\circ = +0.08 \text{ V}$) y es por lo tanto capaz de oxidar al $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, esta reacción tiene un carácter complejo, no estequiométrico y no puede ser expresada con una sola ecuación. Por eso, la estandarización de la solución de

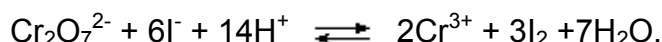
tiosulfato de sodio se determina por un método indirecto de valoración a partir del principio general de la determinación yodométrica de oxidantes.

El I_2 presenta un potencial de reducción según:

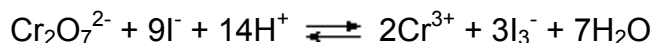


Este valor de potencial puede considerarse como intermedio. Muchas sustancias con un potencial superior son capaces de oxidar el I^- mientras que muchas otras con un potencial menor son capaces de reducir el I_2 .

Si a esto sumamos la capacidad del $S_2O_3^{2-}$ de reducir al I_2 mediante una reacción rápida, completa y sin reacciones colaterales tenemos que el $S_2O_3^{2-}$ se puede estandarizar haciéndolo reaccionar con el I_2 producido por la reacción de un exceso de I^- con $K_2Cr_2O_7$. Así, la reacción que tendrá lugar será:



Se debe tener presente que el I_2 no es soluble en agua por lo que es preciso tener un exceso de I^- de manera que ocurra la reacción $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$. El ion I_3^- sí es soluble en H_2O , así, en realidad la reacción será:



A continuación el I_3^- será valorado como $Na_2S_2O_3$ según:



En todas las reacciones que se llevan a cabo con I_2 o I^- debe tenerse muy en cuenta que el I^- es fácilmente oxidado por el oxígeno del aire a I_2 si el pH es ácido y el I_2 es fácilmente sublimable, por lo que las valoraciones deben hacerse rápidamente y nunca en caliente. Estas son las fuentes principales de error en yodometría.

La determinación del punto final en estas valoraciones está basada en la presencia del yodo libre, el cual puede ponerse en evidencia con un indicador interno como el almidón o con un solvente orgánico no miscible en agua (CCl_4) en el cual se disuelve el I_2 dando su color característico. El almidón es el más usado.

El almidón no se disuelve en agua sino que forma una suspensión coloidal. Con el I_2 forma un complejo de adsorción de color azul que desaparece al finalizar la reducción a I^- en el punto de equivalencia. Este proceso es reversible por lo que puede hacerse en sentido contrario (aparición del color azul cuando aparezca I_2).

La presencia de una gran cantidad de I^- necesaria para la disolución de I_2 , también favorece la formación del complejo de color azul con el almidón, y por el contrario un aumento en la temperatura hace desaparecer la coloración disminuyendo la sensibilidad del indicador.

Al utilizar la solución de almidón como indicador deben tenerse en cuenta algunas precauciones:

- La solución debe estar recientemente preparada o adecuadamente conservada, ya que como carbohidrato al fin es susceptible de descomponerse o ser atacado por microorganismos (es común el empleo de HgI_2 como preservante)
- En caso de que se valore por desaparición del color azul, es preciso no añadir el almidón hasta tanto la concentración de I_2 no sea baja o cerca del punto final, lo que se reconoce por el color amarillo de la solución, puesto que una concentración apreciable de I_3^- haría al complejo formado más estable y tardaría en descomponerse aún después de pasado el punto de equivalencia.

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la reacción de oxidación reducción entre el tiosulfato de sodio y el yodo liberado por la reacción entre el dicromato de potasio y el yoduro de potasio en medio ácido. El punto final de la valoración se detecta con el empleo de almidón como indicador.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Tiosulfato de sodio pentahidratado PA
- Dicromato de potasio PA
- Yoduro de potasio PA
- Almidón soluble RE
- Ácido clorhídrico PA (1.19 kg/L y 30-37% m-m)
- Carbonato de sodio RE
- Solución de dicromato de potasio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N
- Solución de almidón 10% m-V
- Solución de ácido clorhídrico 1:1 V-V.

Procedimiento:

A. Preparación de la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N

Pese en balanza técnica sobre un vaso de precipitados de 100 ó 250 mL, 6,2 g de tiosulfato de sodio pentahidratado PA necesarios para preparar 250 mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Disuelva cuidadosamente la masa pesada hasta 250 mL de agua destilada PA, previamente hervida, enfriada y carbonatada a una concentración de 0.2 g de carbonato de sodio/L. Trasvase la solución a un frasco ámbar limpio y escurrido, agite y rotule el frasco. Prepare una bureta con esta solución cuidando que no queden burbujas de aire en la punta del instrumento.

B. Preparación de la solución de dicromato de potasio

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica 1,225 g de dicromato de potasio PA necesarios para preparar 250 mL de solución de dicromato de potasio 0.1 N. Trasvase el sólido cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL con ayuda de un frasco lavador y utilizando el embudo adecuado, garantizando que no quede sólido alguno en el vidrio de reloj. Añada agua destilada PA aproximadamente hasta la mitad del recipiente y agite circularmente hasta disolución total de todo el sólido. Enrase y agite invirtiendo el volumétrico, previamente tapado, para uniformar la solución.

C. Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio

Tome con una pipeta limpia y endulzada 10 ó 25 mL de la solución de dicromato de potasio y páselos a un frasco erlenmeyer de 100 ó 250 mL. Añada 2 g de yoduro de potasio PA y agite circularmente. Añada entonces 2 mL de solución de ácido clorhídrico 1:1 V-V, agite y valore inmediatamente con la solución de tiosulfato de sodio contenida en la bureta. Cuando la solución comience a perder la coloración ámbar típica del yodo y alcance un color amarillo más claro, añada 2 mL de solución indicadora de almidón y continúe la valoración hasta cambio de color de azul a verde.

Repita la valoración con nuevas alícuotas de dicromato de potasio hasta que la diferencia entre dos valoraciones no supere 0.1 mL de tiosulfato de sodio consumido.

Cálculos:

Calcule la concentración molar del equivalente exacta de la solución de tiosulfato de sodio preparada. Exprese el resultado hasta la cuarta cifra decimal, según:

$$c \left(\frac{Na_2S_2O_3}{1} \right) = \frac{c \left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6} \right) * V (K_2Cr_2O_7)}{V (Na_2S_2O_3)}$$

dónde

$c \left(\frac{K_2Cr_2O_7}{6} \right)$ es la normalidad o concentración exacta de la disolución de dicromato de potasio preparada

$V (K_2Cr_2O_7)$ es la alícuota de la disolución de dicromato de potasio tomada para la valoración, en mL

$V (Na_2S_2O_3)$ es el volumen de la disolución de tiosulfato de sodio consumido en la valoración, en mL

2.2.7. Determinación del contenido de etanol en conservas de frutas y vegetales.

El uso de los zumos o jugos de frutas es conocido desde hace mucho tiempo en la alimentación humana. Ya desde 1811, Appert propuso una tecnología para la preparación y conservación del jugo de uvas, sin embargo no es hasta después de 1862 que la industria adquiere un volumen considerable en la elaboración de conservas, a partir de los experimentos de Pasteur y de los estudios sobre clarificación y esterilización de los jugos.

El empleo de los jugos y néctares de frutas en la alimentación humana tiene una gran importancia dietética, derivada de la composición química de estos productos.

Entre los nutrimentos en los jugos y néctares de frutas se destaca en primer término su contenido en azúcares en forma de glucosa y levulosa fundamentalmente, los cuales son altamente asimilables y constituyen un elemento energético de primer orden. Así mismo entran en su composición ácidos orgánicos en forma de ácido cítrico, tartárico y málico, desempeñando un papel estimulador de las funciones glandulares y digestivas, favoreciendo así la digestión y el apetito.

Otros elementos interesantes son las sustancias minerales, consideradas como elementos catalizadores inorgánicos. También están presentes las enzimas, los compuestos aromáticos y las vitaminas, los cuales se encuentran en las frutas en proporciones variables.

Los jugos y néctares de frutas se consumen en forma de bebidas, ya sea puras, mezcladas con otros ingredientes o carbonatadas. De cualquier manera está claro que constituyen una importante fuente de vitaminas y una agradable opción para la alimentación infantil.

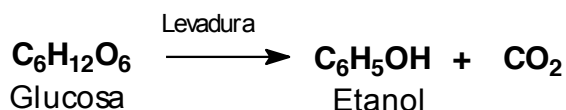
Dentro de las distintas especies de frutas utilizadas en la industria, las cítricas ocupan el primer lugar, en especial la naranja y la toronja.

Las conservas de frutas pueden sufrir alteraciones más o menos intensas durante su almacenamiento. Como resultado, el producto puede, en algunos casos, ser invalidado para su consumo o en otros disminuir su valor comercial.

Estas alteraciones tienen su origen en varias causas, entre las que pueden citarse: materia prima en mal estado, mala esterilización, defectos en el cierre de los envases y malas condiciones de almacenamiento entre otras.

Entre las alteraciones que pueden sufrir los jugos y néctares en conserva se destacan aquellas que se producen como consecuencia de fermentaciones alcohólicas desarrolladas por las levaduras.

El alto contenido en azúcares de los jugos y néctares en conserva, favorece la acción de estos microorganismos (las levaduras), los cuales transforman estos azúcares, fundamentalmente la glucosa, en etanol y CO₂ según:



Este proceso fermentativo puede provocar la aparición de sabores indeseados en el producto y en estadíos más avanzados, el desprendimiento de CO₂ puede hinchar los envases y provocar su rotura.

De ahí la importancia que reviste la determinación de etanol en conservas de frutas y la necesidad de establecer normas de calidad que regulen el contenido máximo permisible de etanol en estos productos con vistas a garantizar su aptitud para el consumo. Así, la determinación de etanol constituye un indicador de la presencia de microorganismos capaces de producir procesos fermentativos y alterar el producto.

Técnica operatoria

Principio

Este método se basa en la separación previa del Etanol por destilación y posterior oxidación con una mezcla oxidante de H₂SO₄ y K₂Cr₂O₇. Finalmente se determina el exceso de K₂Cr₂O₇ por yodometría. Los resultados se expresan en % de etanol.

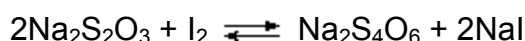
Material y aparatos:

- Equipo de destilación.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y soluciones

- Yoduro de potasio PA
- Carbonato ácido de sodio PA
- Almidón soluble
- Ácido sulfúrico (1.84 kg/L y 96% m-m)PA
- Suspensión de hidróxido de calcio.
- Solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.1 N.
- Solución de dicromato de potasio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.2 N.
- Solución indicadora de almidón 1% m-V.

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Preparación de la porción de ensayo

1. Para productos sólidos, semisólidos y productos con parte sólida y líquida, se pesan de 30 a 50 g de la muestra de ensayo y se transfieren a un balón de destilación de 500 mL.
2. Para productos líquidos, se transfieren de 10 a 50 mL del producto previamente homogeneizado a un balón de destilación de 500 mL.

Determinación

1. **Destilación:** Al balón de destilación con la porción de ensayo se añaden 150 mL de agua y 10 mL de la suspensión de hidróxido de calcio. Se procede a destilar recogiendo el destilado en un matraz aforado de 100 mL que contiene 10 mL de agua a una temperatura no mayor de 15°C. La destilación se detiene cuando se hayan recolectado de 80 a 85 mL de destilado y se enjuaga el condensador con agua. Cuando el volumétrico alcance la temperatura ambiente, se enrasa y se agita.
2. **Oxidación:** Se toman 10 mL de destilado y se añaden 10 mL de solución de dicromato de potasio y 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. La operación se realiza en un erlenmeyer con tapa esmerilada para evitar posibles pérdidas. Se mantiene la oxidación durante 1 hora.
3. **Valoración:** Se diluye el resultado de la oxidación con 100 mL de agua, se añade 1 g de KI y 2 g de NaHCO₃. Se deja en reposo durante 2 minutos y se procede a valorar el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio, utilizando solución indicadora de almidón, la cual se añade casi al final de la valoración. Se valora hasta viraje de color de azul a verde claro.

Expresión de los resultados

Los resultados se expresan en porcentaje de etanol.

$$\% \text{ etanol} = \frac{(V_B - V_M) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot 23 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot a(M)}$$

dónde:

V_M son los mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumidos en la valoración de la muestra

V_B son los mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumidos en la valoración del ensayo en blanco

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente de la disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

58,5 es la masa molar del equivalente de etanol, expresada en g/mol

10 es el factor de variación de la masa

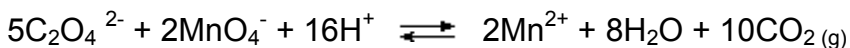
$a(M)$ es la masa o el volumen de la porción de ensayo pesada para el análisis

2.2.8. Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio 0,1 N

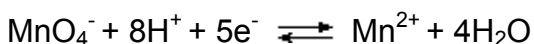
El permanganato de potasio es uno de los agentes oxidantes de mayor aplicación dado su elevado potencial normal de reducción ($E^\circ = 1.51 \text{ V}$). Sin embargo esta sustancia no puede considerarse estándar primario dado su relativa estabilidad y su alta reactividad química. Por consiguiente, una solución de permanganato de potasio es imposible de preparar a una concentración exactamente conocida por pesada directa, sino que una vez preparada una solución de concentración aproximada, esta se valora con una sustancia estándar primario apropiada.

Para determinar la concentración de la solución de KMnO_4 se han propuesto varias sustancias patrón primario, por ejemplo, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el hierro metálico, etc. Las sustancias más convenientes son: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que deben ser químicamente puras y corresponder rigurosamente a sus fórmulas.

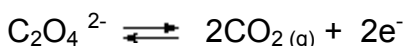
La reacción sumaria de la valoración de estas sustancias con el permanganato corresponde a la ecuación:



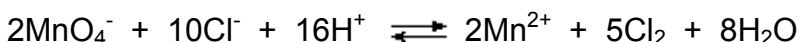
La reducción de MnO_4^- a Mn^{2+} se efectúa con la adición de cinco electrones:



En tanto los iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se oxidan por el esquema:



Como se indica en la reacción general, la valoración entre el permanganato y el oxalato debe llevarse a cabo en medio ácido. el ácido sulfúrico es el ácido más conveniente puesto que no reacciona con el permanganato en soluciones diluídas, mientras que el ácido clorhídrico produce complicaciones debido a su acción reductora según:



En este medio se consume, por lo tanto, una cantidad superior de permanganato a la requerida para la valoración propiamente dicha.

La reacción entre el KMnO_4 y el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ es un ejemplo de una reacción REDOX lenta. No obstante en este caso se puede salvar este inconveniente, ya que uno de los productos de la reacción, el Mn^{2+} , es capaz de catalizar la reacción y hacer que se produzca a velocidad suficiente. Por esta razón se calienta la solución de oxalato para aumentar la velocidad de reacción y en el comienzo de la valoración la adición

de la solución de KMnO_4 debe hacerse lentamente pues no hay presente aun catalizador de Mn^{2+} y puede acumularse una cantidad de KMnO_4 sin reaccionar que haga pensar erróneamente que se ha llegado al punto final. Una vez que se ha formado una cantidad suficiente de Mn^{2+} , es posible continuar la valoración a la velocidad acostumbrada.

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la reacción de oxidación reducción entre el permanganato de potasio y el oxalato de sodio en medio ácido y caliente. La solución de permanganato de potasio actúa como autoindicador detectándose el punto final por la aparición de una coloración rosa violáceo tenue. La estandarización de la solución de permanganato se realiza por el método del pipeteo.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Material de calentamiento: quemador o plancha de calentamiento, trípode, rejilla amiantada)
- Termómetro (100°C)
- Crisol de Gooch y kitasato.
- Bomba de vacío.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Permanganato de potasio PA
- Oxalato de sodio PA
- Ácido sulfúrico (96% m-m; 1.84 kg/L) PA
- Asbestos RE.
- Solución de oxalato de sodio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1 N
- Solución de ácido sulfúrico 1:8 V-V.

Procedimiento:

A. Preparación de la solución de permanganato de potasio 0.1 N

Pese en balanza técnica sobre un vaso de precipitados de 100 ó 250 mL, 1,58 g de permanganato de potasio PA necesarios para preparar 500 mL de solución de permanganato de potasio 0.1 N. Disuelva cuidadosamente la masa pesada hasta 500 mL de agua destilada PA y deje en reposo la solución al abrigo de la luz durante un tiempo de 7-10 días. Al cabo de este tiempo, separe el precipitado de MnO_2 por filtración a vacío empleando un crisol de Gooch, a través de una fina capa de

asbestos, recogiendo la solución filtrada en un quitasato. Trasvase la solución a un frasco ámbar limpio y escurrido, agite y rotule el frasco. Prepare una bureta con esta solución cuidando que no queden burbujas de aire en la punta del instrumento.

B. Preparación de la solución de oxalato de sodio

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, 1,675 g de oxalato de sodio PA necesarios para preparar 250 mL de solución de oxalato de sodio 0.1 N. Trasvase el sólido cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL con ayuda de un frasco lavador y utilizando el embudo adecuado, garantizando que no quede sólido alguno en el vidrio de reloj. Añada agua destilada PA aproximadamente hasta la mitad del recipiente y agite circularmente hasta disolución total de todo el sólido. Enrase y agite invirtiendo el volumétrico, previamente tapado, para uniformar la solución.

C. Estandarización de la solución de permanganato de potasio

Tome con una pipeta limpia y endulzada 10 ó 25 mL de la solución de oxalato de sodio y páselos a un frasco erlenmeyer de 100 ó 250 mL. Añada 15 mL de solución de ácido sulfúrico 1:8 V-V y caliente sobre plancha eléctrica o quemador a temperatura de 80-90°C chequeando la temperatura con un termómetro y cuidando que la solución no hierva. Una vez alcanzada la temperatura deseada saque el termómetro de la solución y lave la punta introducida en la solución con pequeñas porciones de agua destilada PA dejando caer las aguas de lavado dentro del frasco erlenmeyer. Valore inmediatamente en caliente, con la solución de permanganato de potasio añadiendo la misma gota a gota. Cada gota sucesiva se agrega solo después de que desaparezca el color debido a la gota precedente. Las primeras gotas de solución de permanganato se decoloran bastante lentamente, pero tan pronto se forme un poco de Mn^{2+} , que actúa como catalizador de la reacción considerada, la decoloración posterior es prácticamente instantánea. La valoración se continúa hasta la aparición de un color rosa pálido permanente durante 30 segundos.

Repita la valoración con nuevas alícuotas de oxalato de sodio hasta que la diferencia entre dos valoraciones no supere 0.1 mL de permanganato de potasio consumido.

Cálculos:

Calcule la concentración molar del equivalente exacta de la solución de permanganato de potasio preparada. Expresé el resultado hasta la cuarta cifra decimal, según:

$$c \left(\frac{KMnO_4}{5} \right) = \frac{c \left(\frac{Na_2C_2O_4}{2} \right) * V (Na_2C_2O_4)}{V (KMnO_4)}$$

dónde

$c \left(\frac{Na_2C_2O_4}{2} \right)$ es la normalidad o concentración molar del equivalente de la disolución de oxalato de sodio preparada

$V (Na_2C_2O_4)$ es la alícuota de la disolución de oxalato de sodio tomada para la valoración

$V (KMnO_4)$ es el volumen de la disolución de tiosulfato de sodio consumido en la valoración

Observaciones:

Cuando se calienta la solución ácida de oxalato de sodio debe cuidarse que esta no hierva, puesto que el oxalato se descompone a 100°C hasta CO₂ dando lugar a que parte del oxalato no reaccione con el permanganato pues se perdería por descomposición.

2.2.9. Determinación de calcio en leche.

La leche es el alimento fundamental para el suministro de más del 80% del calcio consumido por el hombre. El calcio está presente en la leche en una concentración aproximada de 1,4 g/L. En leche de vaca entera no tratada, el contenido de calcio es de 1,2–1,3 g/kg; en leche normalizada a 2,9% de grasa es de 0,95 –1,25 g/kg y en leche humana es de 0,25 – 0,28 g/kg. Este mineral juega un papel fundamental en el proceso de coagulación para la elaboración de quesos, al enlazarse con la p-caseína y formar p-caseinato de calcio, el que le comunica al coagulo la firmeza y homogeneidad adecuada para el proceso de elaboración de la cuajada. Es por ello que cuando se utilizan leches deficientes en calcio o las tratadas térmicamente, para la elaboración de quesos, deben ser suplementadas con sales de calcio.

Técnica operatoria**Principio.**

Este método se aplica a todas las leches líquidas normales, así como a las leches reconstituidas por dilución o disolución de leches concentradas o de leches desecadas.

El calcio total se lleva a disolución por precipitación de las materias proteicas con ácido tricloroacético. El calcio contenido en el filtrado es precipitado bajo forma de oxalato de calcio, que se separa por centrifugación y se valora con permanganato de potasio.

Material y aparatos.

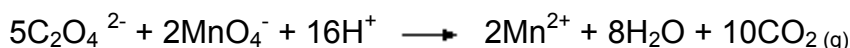
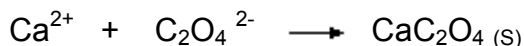
- Balanza analítica.
- Matraz aforado de 50 mL.
- Pipeta para leche de 20 mL.
- Papel de filtro sin cenizas para filtración lenta.
- Centrífuga que pueda desarrollar una aceleración centrífuga de 1400 g (g = aceleración de la gravedad).
- Tubos de centrífuga cilíndricos con fondos redondo de 30 mL, aproximadamente, marcados a 20 mL.
- Pipetas de 2 y 5 mL.
- Dispositivos de sifón por succión, provisto de un tubo capilar.
- Baño de agua, a temperatura de ebullición.
- Bureta graduada.

Reactivos y soluciones.

- Ácido Acético glacial PA.

- Ácido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 kg/L) PA.
- Ácido Tricloroacético PA.
- Agua Destilada PA.
- Alcohol etílico 96% V-V PA.
- Amoníaco (25% m-m y 0.91 g/mL) PA.
- Oxalato de Amonio monohidratado PA.
- Permanganato de Potasio PA.
- Solución de Ácido tricloroacético 20% m-v DC.
- Solución de Ácido tricloroacético 12% m-v DC.
- Solución acuosa saturada en frío de Oxalato de Amonio monohidratado PA.
- Solución de Rojo de Metilo RE: solución al 0.05% m-V en alcohol etílico al 96% V-V. PA.
- Solución acuosa de Ácido Acético al 20% V-V. Úsese Ácido Acético glacial PA y diluir convenientemente.
- Solución de Amoniaco al 50% V-V: Mezclar volúmenes iguales de Amoniaco 25% PA y agua destilada PA.
- Solución de Amoniaco 2%: Preparar 100 mL a partir de Amoniaco 25% m-m PA.
- Solución de Ácido Sulfúrico 20% m-V: Preparar a partir de Ácido Sulfúrico 96% m-m PA.
- Solución valorada de Permanganato de Potasio 0.0200 N.

Reacciones químicas:



Procedimiento.

Preparación de la muestra:

Antes del análisis poner la muestra a $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ y mezclarla cuidadosamente. Si no se obtiene una dispersión homogénea de la materia grasa, calentar a 40°C , mezclar suavemente y enfriarla de nuevo a $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$.

Defecación de la muestra:

En un matraz aforado de 50 mL pesar exactamente alrededor de 20 g de leche, con una aproximación de 10 mg. Añadir poco a poco mientras se agita una solución de Ácido Tricloroacético 20% m-v y completar hasta 50 mL con este reactivo. Agitar fuertemente durante algunos segundos. Dejar reposar 30 minutos. Filtrar sobre papel de filtro sin cenizas. El filtrado obtenido debe ser límpido.

Precipitación del calcio en forma de oxalato y separación del oxalato:

En un tubo de centrifuga cilíndrico de fondo redondo, introducir 5 mL del filtrado límpido; después 5 mL de Ácido Tricloroacético 12%, 2 mL de una solución acuosa saturada de Oxalato de Amonio monohidratado PA, dos gotas de solución alcohólica

de Rojo de Metilo RE y 2 mL de Ácido Acético al 20% m-V. Mezclar mediante agitación circular y añadir poco a poco solución de Amoniaco al 50% V-V hasta coloración amarillo pálido; después, algunas gotas de Ácido Acético al 20% m-V hasta coloración rosa. Dejar reposar 4 horas a la temperatura ambiente. Diluir hasta 20 mL con Agua Destilada PA y centrifugar 10 minutos a 1400 g (g= aceleración de la gravedad). Mediante un dispositivo de succión, decantar el líquido límpido que sobrenada. Lavar las paredes del tubo de centrifugación (sin mover el depósito de oxalato de calcio) con 5 mL de solución de Amoniaco al 2% m-V. Centrifugar 5 minutos a 1400 g. Decantar el líquido que sobrenada con el dispositivo de succión. Proceder a tres lavados sucesivos.

Valoración del oxalato de calcio:

Después de haber extraído con sifón el agua del último lavado, añadir 2 mL de solución acuosa de Ácido Sulfúrico 20% m-V y 5 mL de Agua Destilada sobre el precipitado de oxalato de calcio. Poner el tubo en baño de agua hirviendo, y cuando el oxalato de calcio esté completamente disuelto, valorar con solución Permanganato de Potasio 0.0200 N, hasta coloración rosa persistente. La temperatura debe permanecer superior a los 60° C durante la valoración.

Ensayo en blanco:

Efectuar un ensayo en blanco con todos los reactivos, utilizando 20 mL de Agua Destilada PA en vez de leche.

Cálculo.

Contenido de calcio expresado en porciento.

$$Ca(\%) = 0.4 \times f \times (V - v) \times \frac{K}{P}$$

dónde:

V = volumen en mL de $KMnO_4$ 0.02 N gastados en la valoración de la muestra.

v = volumen en mL de $KMnO_4$ 0.02 N gastados en el ensayo en blanco.

f = factor de corrección de la normalidad del permanganato de potasio. $f = \frac{c\left(\frac{KMnO_4}{5}\right)_{real}}{c\left(\frac{KMnO_4}{5}\right)_{teórica}}$

P = masa en gramos de la muestra inicial

K = coeficiente de corrección del volumen del precipitado resultante de la precipitación ticloroacética.

Para leche entera (3.5 a 4.5 por 100 de materia grasa): K = 0.972.

Para leches con 3 por 100 de materia grasa: K = 0.976.

Para leches con 2 por 100 de materia grasa: K = 0.980.

Para leches con 1 por 100 de materia grasa: K = 0.985.

Para leches desnatada: K = 0.976.

La diferencia entre los resultados de dos determinaciones efectuadas simultáneamente o una inmediatamente después de la otra por el mismo analista, no debe ser mayor de 0.002 g de calcio por 100 g de leche.

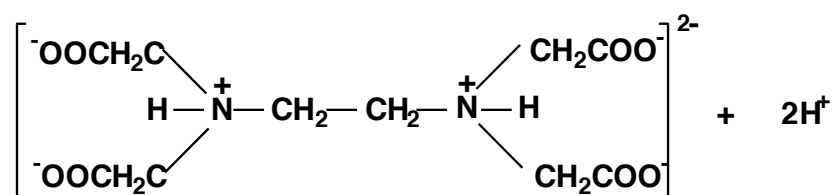
2.2.10. Preparación y estandarización de una solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01M

La volumetría de formación de complejos (también conocida como complejometría) se basa en la formación de un complejo soluble mediante la reacción de la especie que se valora (generalmente un ion metálico) y la solución valorante que constituye el agente acomplejante. Así, la aplicación fundamental de esta técnica está dirigida a la cuantificación de elementos metálicos por medición volumétrica del complejo soluble formado.

La formación del complejo soluble ocurre, por lo general, cuando un ion metálico (generalmente solvatado) reacciona con especies donantes de pares de electrones. Estas especies donantes tiene uno o más pares de electrones disponibles para ser compartidos y se llaman ligandos (este término proviene del latín “ligare” que significa unir).

El más importante de los ligandos es el ácido etilen-diamino-tetra-acético, conocido como EDTA, el cual es un ácido policarboxílico débil que se representa abreviadamente como H₄Y.

La fórmula iónica del EDTA es la siguiente:



Fórmula iónica del EDTA

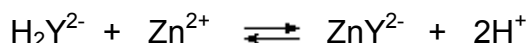
Con seis átomos coordinativos activos (dos átomos de nitrógeno y los átomos de oxígeno de los cuatro grupos caboxílicos) el EDTA puede formar con los iones metálicos hasta seis enlaces de coordinación por lo que es considerado un ligando hexadentado.

El EDTA es un sólido blanco, poco soluble en agua y soluble en soluciones básicas, de ahí que el ácido libre H₄Y sea raramente empleado para las valoraciones complejométricas. La sal disódica Na₂H₂Y (H₂Y⁻²) es realmente el reactivo más empleado para propósitos analíticos ya que, además de ser soluble y no dar soluciones fuertemente alcalinas, se puede obtener como un producto de alta pureza en su forma dihidratada.

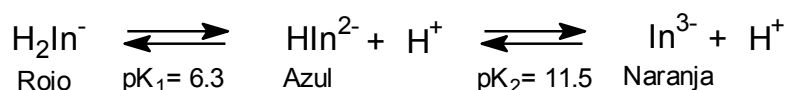
Comercialmente, estos compuestos se conocen con los nombres de: complexon III, versenato de sodio o simplemente sal disódica de EDTA (EDTA.Na₂).

Una de las mayores ventajas del EDTA.Na₂ para las valoraciones por formación de complejos es que, independientemente de la carga del catión, la relación molar del metal con el ligando es 1:1. Es por ello que en complejometría es usual operar con soluciones cuya concentración se expresa como molaridad o concentración molar.

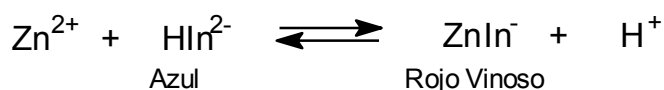
El EDTA.Na₂ no es un estándar primario por lo que requiere ser estandarizado empleando como estándar primario una solución de sulfato de cinc (ZnSO₄) ya que el Zn²⁺ forma un complejo interno o quelato con el EDTA según:



Como indicador en estas valoraciones complejométricas se emplea el negro de eriocromo T. Este compuesto forma un complejo rojo-vinoso estable con el Zn²⁺ y otros metales divalentes como el Ca²⁺ y el Mg²⁺. En solución acuosa el negro de eriocromo se comporta como un indicador de 3 colores, el cual en las proximidades de pH 6 cambia de rojo vino a azul y por encima de pH 12 pasa a naranja. Si el anión del indicador se designa por H₂In⁻ este cambio de color según el pH puede expresarse:



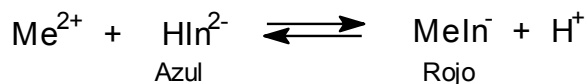
Ahora bien, en soluciones buffer de NH₄OH (pH 8-10) donde predomina la forma azul (HIn²⁻) del indicador tiene lugar la formación prácticamente completa de un complejo coloreado con metales divalentes como el Zn²⁺. En ese medio el cambio de color azul a rojo vino es muy marcado, según:



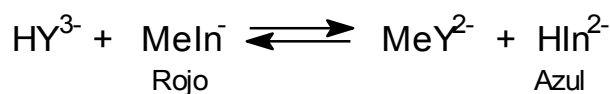
De ahí que, tanto en la estandarización de la solución valorante como en la determinación de la dureza total se requiere del empleo de una solución reguladora de pH con vistas a garantizar la estabilidad de los complejos formados con el EDTA.Na₂.

El mecanismo que se aprovecha para la detección del punto final de valoración con el empleo de indicadores metalocrómicos, como el negro de eriocromo T, es el siguiente:

Supongamos que se valora un ion metálico Me²⁺ (en este caso Zn²⁺) con solución de sal disódica de EDTA. Antes de comenzar la valoración, se añade una pequeña cantidad del indicador a la solución que contiene los iones Me²⁺, y parte de estos últimos formarán un complejo rojo con el indicador según:



Al comenzar la valoración, el EDTA añadido va formando un complejo con el ion metálico libre Me²⁺ (no acomplejado con el indicador). Al agotarse el ion metálico libre Me²⁺, un ligero exceso de EDTA produce la ruptura del complejo MeIn⁻ y desplaza al indicador, el cual queda en su forma libre azul e indica el punto final de valoración. La reacción de desplazamiento se puede escribir:



Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la formación del complejo entre la sal disódica del EDTA y el metal Zn proveniente del sulfato de cinc en medio básico empleando negro de eriocromo T como indicador. La estandarización de la solución de sal disódica de EDTA se realiza a través del método del pipeteo o las alícuotas.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Amoníaco (25% m-m y 0.91 g/mL) PA.
- Cloruro de amonio PA
- Negro de eriocromo T RE
- Ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) PA
- Sulfato de cinc heptahidratado

A. Preparación de la solución de sal disódica de EDTA 0.01 N

Pese en balanza técnica sobre un vaso de precipitados de 100 mL, 0,93 g de ácido etilendiamino tetracético anhidro PA necesarios para preparar 250 mL de solución de ácido etilendiamino tetracético 0.01 N. Disuelva cuidadosamente la masa pesada hasta 250 mL de agua destilada PA. Trasvase la solución a un frasco ámbar limpio y escurrido, agite y rotule el frasco. Prepare una bureta con esta solución cuidando que no queden burbujas de aire en la punta del instrumento.

B. Preparación de la solución de sulfato de cinc

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, 0,7188 de sulfato de cinc heptahidratado PA necesarios para preparar 250 mL de solución de sulfato de cinc 0.01 N. Trasvase el sólido cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL con ayuda de un frasco lavador y utilizando el embudo adecuado, garantizando que no quede sólido alguno en el vidrio de reloj. Añada agua destilada PA aproximadamente hasta la mitad del recipiente y agite circularmente hasta disolución total de todo el sólido. Enrase y agite invirtiendo el volumétrico, previamente tapado, para uniformar la solución.

C. Estandarización de la solución de sal disódica de EDTA

Tome con una pipeta limpia y endulzada 10 ó 25 mL de la solución de sulfato de cinc 0.01 N y páselos a un frasco erlenmeyer de 100 ó 250 mL. Añada con un gotero disolución de amoníaco concentrado gota a gota hasta desaparición de la turbidez de la solución de sulfato de cinc. Usualmente la descarga de un gotero es suficiente para garantizar el medio básico en 10 ó 25 mL de solución de sulfato de cinc. Añada una pizca de indicador de negro de eriocromo T y valore con la solución de sal

disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) contenida en la bureta hasta cambio de coloración de rojo vino a azul permanente.

Repita la valoración con nuevas alícuotas de la misma muestra de agua hasta que la diferencia entre dos valoraciones sucesivas no supere 0.1 mL de solución de EDTA.Na₂ consumido.

Cálculos:

Calcule la concentración molar de la solución de sal disódica de EDTA preparada. Exprese el resultado hasta la cuarta cifra decimal, según:

$$c(\text{EDTA.Na}_2) = \frac{c(\text{ZnSO}_4) * V(\text{ZnSO}_4)}{V(\text{EDTA.Na}_2)}$$

dónde

c (ZnSO₄) es la molaridad o concentración molar exacta de la disolución de sulfato de cinc preparada

V (ZnSO₄) es la alícuota de la disolución de sulfato de cinc tomada para la valoración

V (EDTA.Na₂) es el volumen de la disolución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético consumido en la valoración

2.2.11. Determinación de la dureza total en aguas de proceso

Las aguas de proceso son aguas tratadas, ya sea por métodos internos o externos, utilizadas directa o indirectamente en la elaboración de un producto alimenticio, intermedio o terminado, dependiendo de las características y especificaciones del producto en cuestión.

Los métodos de tratamiento externo son aquellos que se aplican antes de que el agua entre en el ciclo a que se destina y pueden realizarse mediante la adición de sustancias químicas a las aguas o mediante el contacto de las mismas con resinas intercambiadoras de iones. Por su parte el tratamiento interno consiste en la adición de productos químicos a las aguas, ya sea en la línea de alimentación o directamente en las calderas o en los tanques de producción, de modo que la reacción tenga lugar en el interior de los mismos, con el fin de evitar incrustaciones, corrosión y arrastres.

De cualquier manera, ambos tratamientos (externos e internos) persiguen el objetivo de modificar las características iniciales de esta agua con el fin de mejorar su calidad y hacerlas aptas para determinados procesos industriales y de producción de bebidas y licores.

Uno de los múltiples parámetros que deben ser medidos como parte del control de calidad físico químico de las aguas de proceso es la dureza total.

La dureza total del agua viene dada por la presencia de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ en forma de sales (CaCO₃ y MgCO₃) los cuales comunican al agua la propiedad de destruir la capacidad de formación de espuma del jabón, debido a que estos iones (Ca²⁺ y Mg²⁺) se combinan con los ácidos grasos del jabón y precipitan, impidiendo el proceso de formación de espuma.

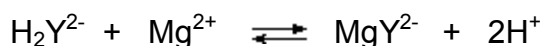
La determinación de la dureza total en las aguas de proceso reviste una significativa importancia en el control de calidad de este preciado líquido ya que el contenido de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presente en las aguas puede limitar o facilitar su empleo en la elaboración de determinados productos de la industria de bebidas y licores.

El control de la dureza total se justifica por la incidencia que tiene la presencia de calcio y magnesio en las aguas de proceso sobre las características organolépticas de los productos elaborados con estas aguas.

Así por ejemplo, las aguas destinadas a la fabricación de roncs deben tener una dureza total igual a cero dado que las sales de calcio y magnesio producen cierta turbidez, lo cual es indeseable en este caso dada la total transparencia que debe caracterizar a este tipo de producto. Por otra parte se conoce que las aguas muy duras comunican sabores desagradables y texturas arenosas a las bebidas que con ellas se elaboren así como pueden aparecer precipitados no deseados en estos productos.

Finalmente, otro elemento que avala la importancia del control de la dureza total en las aguas de proceso es el hecho de que las aguas destinadas a alimentar las calderas de vapor no deben tener una dureza muy alta puesto que los precipitados de CaCO_3 y MgCO_3 pueden depositarse en las calderas y tuberías provocando incrustaciones y obstruyendo el paso de los fluidos, lo que conduce a un mayor gasto energético dado que se afectan los procesos de intercambio de calor con el incremento del espesor interno de las tuberías. Cuando los depósitos de sales de calcio y magnesio en las tuberías y calderas son muy grandes pueden incluso producirse explosiones.

La determinación de la dureza total (expresada en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ agua) se realiza por métodos complejométricos empleando como agente valorante una solución estandarizada de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na_2 o H_2Y^{2-}). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Como indicador en esta valoración se emplea el negro de eriocromo T debido a que este compuesto forma un complejo rojo-vinoso estable con metales divalentes como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . Su mecanismo de acción fue ya explicado en la estandarización de la disolución de EDTA.Na_2 .

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la reacción de formación de complejos entre la sal disódica de ácido etilendiamino tetracético y los iones calcio y magnesio presentes en el agua en forma de carbonatos. La valoración debe realizarse en medio básico y el punto final se detecta con el empleo de negro de eriocromo T como indicador.

Material y aparatos:

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

Reactivos y soluciones:

- Amoníaco (25% m-m y 0.91 g/mL) PA.
- Cloruro de amonio PA
- Negro de eriocromo T RE
- Ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) PA
- Solución valorada de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01 M.
- Solución reguladora amoniacal: Mezclar 100 mL de solución de cloruro de amonio (NH₄Cl) 20% m-V con 100 mL de solución de amoníaco (NH₃ (ac)) 20% m-V. Diluir la mezcla con agua destilada hasta 1 litro.
- Solución estandarizada de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01 N.

Procedimiento:

Tome con una pipeta limpia y endulzada 25 ó 50 mL de agua filtrada y viértalos en un frasco erlenmeyer de 250 mL. Añada 5 mL de solución reguladora amoniacal y una pizca de indicador de negro de eriocromo T. Valore con solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) de concentración exactamente conocida hasta cambio de coloración de rojo vino a azul permanente.

Repita la valoración con nuevas alícuotas de la misma muestra de agua hasta que la diferencia entre dos valoraciones sucesivas no supere 0.1 mL de solución de EDTA.Na₂ consumido.

Cálculos:

Expresa los resultados en mg CaCO₃/ L agua (ppm), según:

$$mg\ CaCO_3/L = \frac{V\ (EDTA.Na_2) \cdot c\ (EDTA.Na_2) \cdot M\ (CaCO_3)}{V\ (M)}$$

dónde

V (EDTA.Na₂) es el volumen en mL de la disolución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético consumido en la valoración

c (EDTA.Na₂) es la concentración molar o molaridad de la disolución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético

M (CaCO₃) es la masa molar del carbonato de calcio (100 g/mol)

V (M) es el volumen en L de la muestra de agua tomada para el análisis

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Aguiar, A. y col. Temas de Química Analítica II. Facultad de Química. Universidad de la Habana. Ed. ENPES.1998.
- Alexeiev, V. N. Análisis Cuantitativo. 2da Edición. Ed. MIR.1978.
- Hernández, A. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 1995.
- Marchante, P; Zumbado, H; González, A; Álvarez, M; Hernández, L. Análisis Químico Farmacéutico. Métodos clásicos cuantitativos. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 2008.
- NC-ISO 1841-1. Carne y productos cárnicos. Determinación del contenido de cloruro- Parte 1: Método de Volhard, 2004.
- NC-ISO 3634. Productos vegetales. Determinación del contenido de cloruro. Método de Mohr, 2008
- Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Carne y productos cárnicos. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
- Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Cereales, derivados de cereales y cerveza. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
- Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Leche y productos lácteos. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
- Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Productos derivados de la Uva, aguardientes y sidras. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
- Skoog, D. y West, D. Química Analítica. Ed. LVEL. 4ta Ed. 1988.
- Zumbado, H. Análisis Químico de los Alimentos. Métodos clásicos. Ed. Félix Varela. La Habana, Cuba. 2006.



Anexo 1

Masas atómicas de los elementos de la tabla periódica ⁽¹⁾

Elemento	Símbolo	Masa atómica
Actinio	Ac	227
Aluminio	Al	26.98
Americio	Am	(243)
Antimonio	Sb	121.76
Argón	Ar	39.944
Arsénico	As	74.91
Astato	At	(210)
Atenio	Ah	(246)
Azufre	S	32.066
Bario	Ba	137.36
Berilio	Be	9.013
Berkelio	Bk	(249)
Bismuto	Bi	209.00
Boro	B	10.82
Bromo	Br	79.916
Cadmio	Cd	112.41
Calcio	Ca	40.08
Californio	Cf	(249)
Carbono	C	12.011
Centurio	Ct	(248)
Cerio	Ce	140.13
Cesio	Cs	132.91
Cinc	Zn	65.38
Circonio	Zr	91.22
Cloro	Cl	35.457
Cobalto	Co	58.94
Cobre	Cu	63.54
Columbio	Cb	92.91
Cromo	Cr	52.01
Curio	Cm	(245)
Dimposio	Dy	162.51
Erbio	Er	167.27
Escandio	Sc	44.96
Estaño	Sn	118.7

Elemento	Símbolo	Masa atómica
Estroncio	Sr	87.63
Europio	Eu	152.0
Flúor	F	19.00
Fósforo	P	30.975
Francio	Fr	(223)
Gadolinio	Gd	157.26
Galio	Ga	69.72
Germanio	Ge	72.60
Hafnio	Hf	178.50
Helio	He	4.003
Hidrógeno	H	1.008
Hierro	Fe	55.85
Holmio	Ho	164.94
Indio	In	114.82
Yodo	I	126.92
Iridio	Ir	192.2
Kriptón	Kr	83.80
Lantano	La	138.92
Litio	Li	6.940
Lutecio	Lu	174.99
Magnesio	Mg	24.32
Manganeso	Mn	54.94
Mercurio	Hg	200.61
Molibdeno	Mo	95.95
Neodimio	Nd	144.27
Neón	Ne	20.183
Neptunio	Np	(237)
Níquel	Ni	58.71
Nitrógeno	N	14.008
Oro	Au	197
Osmio	Os	190.2
Oxígeno	O	16
Paladio	Pd	106.4
Plata	Ag	107.880
Platino	Pt	195.09
Plomo	Pb	207.21
Plutonio	Pu	(242)
Polonio	Po	(210)
Potasio	K	39.1
Praseodimio	Pr	140.92
Prometio	Pm	(145)

Elemento	Símbolo	Masa atómica
Protactinio	Pa	231
Radio	Ra	226.05
Radón	Rn	222
Renio	Re	186.22
Rodio	Rh	102.91
Rubidio	Rb	85.48
Rutenio	Ru	101.1
Samario	Sm	150.35
Selenio	Se	78.96
Silicio	Si	28.09
Sodio	Na	22.991
Talio	Tl	204.39
Tántalo	Ta	180.95
Tecnecio	Tc	(99)
Telurio	Te	127.61
Terbio	Tb	158.93
Titanio	Ti	47.9
Torio	Th	232.05
Tulio	Tm	168.94
Uranio	U	238.07
Vanadio	V	50.95
Wolframio	W	183.86
Xenón	Xe	131.3
Yterbio	Yb	173.04
Ytrio	Y	88.92

(1) Los valores entre paréntesis indican la masa atómica del isótopo de vida más larga

Anexo 2

Constantes de disociación de algunos ácidos

Nombre	Formula	Constante de disociación a 25°C
Acético	CH ₃ COOH	$K_1=1.75 \times 10^{-5}$
Arsénico	H ₃ AsO ₄	$K_1=6.0 \times 10^{-3}$ $K_2=1.05 \times 10^{-7}$ $K_3=3.0 \times 10^{-12}$
Arsenioso	H ₃ AsO ₃	$K_1=6.0 \times 10^{-10}$ $K_2=3.0 \times 10^{-14}$
Benzoico	C ₆ H ₅ COOH	$K_1=6.14 \times 10^{-5}$
Bórico	H ₃ BO ₃	$K_1=5.83 \times 10^{-10}$
1-Butanoico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$K_1=1.51 \times 10^{-5}$
Carbonico	H ₂ CO ₃	$K_1=4.45 \times 10^{-7}$ $K_2=4.7 \times 10^{-11}$
Cloroacético	ClCH ₂ COOH	$K_1=1.36 \times 10^{-3}$
Cítrico	HOOC(OH)C(CH ₂ COOH) ₂	$K_1=7.45 \times 10^{-4}$ $K_2=1.73 \times 10^{-5}$ $K_3=4.02 \times 10^{-7}$
Etilendiamino Tetracético (EDTA)	H ₄ Y	$K_1=1.0 \times 10^{-2}$ $K_2=2.1 \times 10^{-3}$ $K_3=6.9 \times 10^{-7}$ $K_4=5.5 \times 10^{-11}$
Fórmico	HCOOH	$K_1=1.77 \times 10^{-4}$
Fumarico	trans-HOOCCH:CHCOOH	$K_1=9.6 \times 10^{-4}$ $K_2=4.1 \times 10^{-5}$
Glicólico	HOCH ₂ COOH	$K_1=1.48 \times 10^{-4}$
Hidrazoico	HN ₃	$K_1=1.9 \times 10^{-5}$
Cianuro de hidrogeno	HCN	$K_1=2.1 \times 10^{-9}$
Fluoruro de hidrogeno	H ₂ F ₂	$K_1=7.2 \times 10^{-4}$
Peróxido de hidrogeno	H ₂ O ₂	$K_1=2.7 \times 10^{-12}$
Sulfuro de hidrogeno	H ₂ S	$K_1=5.7 \times 10^{-8}$ $K_2=1.2 \times 10^{-15}$
Hipocloroso	HOCl	$K_1=3.0 \times 10^{-8}$
Láctico	CH ₃ CHOHCOOH	$K_1=1.37 \times 10^{-4}$
Maleico	cis-HOOCCH:CHCOOH	$K_1=1.20 \times 10^{-2}$ $K_2=5.96 \times 10^{-7}$

Nombre	Formula	Constante de disociación a 25°C
Málico	HOOCCHOHCH ₂ COOH	$K_1 = 4.0 \times 10^{-4}$ $K_2 = 8.9 \times 10^{-6}$
Malónico	HOOCCH ₂ COOH	$K_1 = 1.40 \times 10^{-3}$ $K_2 = 2.01 \times 10^{-6}$
Mandélico	C ₆ H ₅ CHOHCOOH	$K_1 = 3.88 \times 10^{-4}$
Nitroso	HNO ₂	$K_1 = 5.1 \times 10^{-4}$
Oxálico	HOOC ₂ COOH	$K_1 = 5.36 \times 10^{-2}$ $K_2 = 5.42 \times 10^{-5}$
Peryódico	H ₅ IO ₆	$K_1 = 2.4 \times 10^{-2}$ $K_2 = 5.0 \times 10^{-9}$
Fenol	C ₆ H ₅ OH	$K_1 = 1.00 \times 10^{-10}$
Fosfórico	H ₃ PO ₄	$K_1 = 7.11 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.34 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$
Fosforoso	H ₃ PO ₃	$K_1 = 1.00 \times 10^{-2}$ $K_2 = 2.6 \times 10^{-7}$
o-Ftálico	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	$K_1 = 1.12 \times 10^{-3}$ $K_2 = 3.91 \times 10^{-6}$
Pícrico	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	$K_1 = 5.1 \times 10^{-1}$
Propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	$K_1 = 1.34 \times 10^{-5}$
Piruvico	CH ₃ COCOOH	$K_1 = 3.24 \times 10^{-3}$
Salicílico	C ₆ H ₄ (OH)COOH	$K_1 = 1.05 \times 10^{-3}$
Succínico	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	$K_1 = 6.21 \times 10^{-5}$ $K_2 = 2.32 \times 10^{-6}$
Sulfámico	H ₂ NSO ₃ H	$K_1 = 1.03 \times 10^{-1}$
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	$K_2 = 1.20 \times 10^{-2}$
Sulfuroso	H ₂ SO ₃	$K_1 = 1.72 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.43 \times 10^{-8}$
Tartarico	HOOC (CHOH) ₂ COOH	$K_1 = 9.20 \times 10^{-4}$ $K_2 = 4.31 \times 10^{-5}$
Tricloroacético	ClCCOOH	$K_1 = 1.29 \times 10^{-1}$

Anexo 3

Constantes de disociación de algunas bases

Nombre	Fórmula	Constante de disociación a 25 °C
Amoníaco	NH_3	1.76×10^{-5}
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3.94×10^{-10}
1 – Butilamina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	4.0×10^{-4}
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.9×10^{-4}
Etanolamina	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	3.18×10^{-5}
Etilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	4.28×10^{-4}
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$K_1 = 8.5 \times 10^{-5}$ $K_2 = 7.1 \times 10^{-8}$
Hidracina	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}
Hidroxilamina	HONH_2	1.07×10^{-8}
Metilamina	CH_3NH_2	4.8×10^{-4}
Piperidina	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	1.3×10^{-3}
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.7×10^{-9}
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.25×10^{-5}

Anexo 4

Constantes del producto de solubilidad de algunos precipitados

Sustancias	Fórmula	Kps
Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2,00 \times 10^{-32}$
Carbonato de bario	BaCO_3	$5,10 \times 10^{-9}$
Cromato de bario	BaCrO_4	$1,20 \times 10^{-10}$
Yodato de bario	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$1,57 \times 10^{-9}$
Manganato de bario	BaMnO_4	$2,50 \times 10^{-10}$
Oxalato de bario	BaC_2O_4	$2,30 \times 10^{-8}$
Sulfato de bario	BaSO_4	$1,30 \times 10^{-10}$
Oxicloruro de bismuto	BiOCl	$7,00 \times 10^{-9}$
Oxihidróxido de bismuto	BiOOH	$4,00 \times 10^{-10}$
Carbonato de cadmio	CdCO_3	$2,50 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cadmio	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,90 \times 10^{-15}$
Oxalato de cadmio	CdC_2O_4	$9,00 \times 10^{-8}$
Sulfuro de cadmio	CdS	$2,00 \times 10^{-28}$
Carbonato de calcio	CaCO_3	$4,80 \times 10^{-9}$
Fluoruro de calcio	CaF_2	$4,90 \times 10^{-11}$
Oxalato de calcio	CaC_2O_4	$2,30 \times 10^{-9}$
Sulfato de calcio	CaSO_4	$2,60 \times 10^{-5}$
Bromuro de cobre(I)	CuBr	$5,20 \times 10^{-9}$
Cloruro de cobre(I)	CuCl	$1,20 \times 10^{-6}$
Yoduro de cobre(I)	CuI	$1,10 \times 10^{-12}$
Tiocianato de cobre(I)	CuSCN	$4,80 \times 10^{-15}$
Hidróxido de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,60 \times 10^{-19}$
Sulfuro de cobre(II)	CuS	$6,00 \times 10^{-36}$
Hidróxido de hierro (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8,00 \times 10^{-16}$
Sulfuro de hierro(II)	FeS	$6,00 \times 10^{-18}$
Hidróxido de hierro(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,00 \times 10^{-38}$
Yodato de lantano	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$6,20 \times 10^{-12}$
Carbonato de plomo	PbCO_3	$3,30 \times 10^{-14}$
Cloruro de plomo	PbCl_2	$1,60 \times 10^{-5}$
Cromato de plomo	PbCrO_4	$1,80 \times 10^{-14}$
Hidróxido de plomo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2,50 \times 10^{-16}$
Yoduro de plomo	PbI_2	$7,10 \times 10^{-9}$
Oxalato de plomo	PbC_2O_4	$4,80 \times 10^{-10}$

Sustancias	Fórmula	Kps
Sulfato de plomo	PbSO ₄	1,60 x 10 ⁻⁸
Sulfuro de plomo	PbS	7,00 x 10 ⁻²⁸
Fosfato de amonio y magnesio	MgNH ₄ PO ₄	3,00 x 10 ⁻¹³
Carbonato de magnesio	MgCO ₃	1,00 x 10 ⁻⁵
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) ₂	1,80 x 10 ⁻¹¹
Oxalato de magnesio	MgC ₂ O ₄	8,60 x 10 ⁻⁵
Hidróxido de manganeso(II)	Mn(OH) ₂	1,90 x 10 ⁻¹³
Sulfuro de manganeso(II)	MnS	3,00 x 10 ⁻¹³
Bromuro de mercurio(I)	Hg ₂ Br ₂	5,80 x 10 ⁻²³
Cloruro de mercurio(I)	Hg ₂ Cl ₂	1,30 x 10 ⁻¹⁸
Yoduro de mercurio(I)	Hg ₂ I ₂	4,50 x 10 ⁻²⁹
Arseniato de plata	Ag ₃ AsO ₄	1,00 x 10 ⁻²²
Bromuro de plata	AgBr	5,20 x 10 ⁻¹³
Carbonato de plata	Ag ₂ CO ₃	8,10 x 10 ⁻¹²
Cloruro de plata	AgCl	1,82 x 10 ⁻¹⁰
Cromato de plata	AgCrO ₄	1,10 x 10 ⁻¹²
Cianuro de plata	AgCN	7,20 x 10 ⁻¹¹
Yodato de plata	AgIO ₃	3,00 x 10 ⁻⁸
Yoduro de plata	AgI	8,30 x 10 ⁻¹⁷
Oxalato de plata	Ag ₂ C ₂ O ₄	3,50 x 10 ⁻¹¹
Sulfuro de plata	Ag ₂ S	6,00 x 10 ⁻⁵⁰
Tiocianato de plata	AgSCN	1,10 x 10 ⁻¹²
Oxalato de estroncio	SrC ₂ O ₄	5,60 x 10 ⁻⁸
Sulfato de estroncio	SrSO ₄	3,20 x 10 ⁻⁷
Cloruro de talio(I)	TlCl	1,70 x 10 ⁻⁴
Sulfuro de talio(I)	Tl ₂ S	1,00 x 10 ⁻²²
Hidróxido de cinc	Zn(OH) ₂	1,20 x 10 ⁻¹⁷
Oxalato de cinc	ZnC ₂ O ₄	7,50 x 10 ⁻⁹
Sulfuro de cinc	ZnS	4,50 x 10 ⁻²⁴

Anexo 5

Potenciales normales de electrodo de algunos pares redox

Semirreacción	Potencial Normal (E°) expresado en Voltios
$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF_{(ac)}$	3.06
$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_{2(g)} + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Co^{3+} + 1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.808
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
$MnO_4^- + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1.695
$HClO + H^+ + 1e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + H_2O$	1.63
$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.601
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_{2(l)} + 3H_2O$	1.52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + 3H_2O$	1.47
$PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.44
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.44
$Cl_{2(g)} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$Ti^{3+} + 2e \rightleftharpoons Ti^+$	1.25
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_{2(ac)} + 3H_2O$	1.178
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_{2(s)} + 3H_2O$	1.196
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.15
$Br_{2(ac)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.085
$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.065
$ICl_2 + 1e \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_{2(s)} + 2Cl^-$	1.056
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + 1e \rightleftharpoons 2VO^{2+} + 3H_2O$	1.00
$HNO_2 + H^+ + 1e \rightleftharpoons NO_{(g)} + H_2O$	1.00
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd_{(s)}$	0.987
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920
$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	0.88
$Cu^{2+} + I^- + 1e \rightleftharpoons CuI_{(s)}$	0.86
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	0.854
$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	0.799
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg_{(l)}$	0.788
$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se_{(s)} + 3H_2O$	0.740
$PtClO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt_{(s)} + 4Cl^-$	0.73
$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682
$PtCl_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68
$Hg_2SO_{4(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + SO_4^{2-}$	0.615
$I_{2(ac)} + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.615
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 4OH^-$	0.60
$Sb_2O_{5(s)} + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.581
$MnO_4^- + 1e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.564
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0.559
$I_3 + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.536
$I_{2(s)} + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355
$Cu^+ + 1e \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	0.521
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S_{(s)} + 3H_2O$	0.450
$Ag_2CrO_{4(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + CrO_4^{2-}$	0.446
$Fe(CN)_6^{3-} + 1e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36

Semirreacción	Potencial Normal (E°) expresado en Voltios
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.359
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	0.337
$\text{UO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.334
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$	0.320
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{l})} + 2\text{Cl}^-$	0.268
$\text{AgCl}_{(\text{s})} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}_{(\text{s})} + 4\text{Cl}^-$	0.16
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\text{S}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{s})}$	0.141
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.099
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$\text{AgBr}_{(\text{s})} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Br}^-$	0.073
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.017
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0.136
$\text{AgI}_{(\text{s})} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{I}^-$	-0.151
$\text{CuI}_{(\text{s})} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{I}^-$	-0.185
$\text{N}_{2(\text{g})} + 5\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0.250
$\text{V}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.256
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}$	-0.277
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{CN}^-$	-0.31
$\text{Tl}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}_{(\text{s})}$	-0.336
$\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Ti}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.369
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0.403
$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.440
$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.763
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1.180
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2.363
$\text{Na}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$	-2.714
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2.866
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2.906
$\text{K}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	-2.925
$\text{Li}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{s})}$	-3.045

ISBN: 978-9942-33-073-4



compAs
Grupo de capacitación e investigación pedagógica