

Análisis Químico de los Alimentos **Métodos Clásicos**

H. Zumbado



Instituto de Farmacia y Alimentos
Universidad de la Habana
2002

Índice de contenidos

PRÓLOGO /1

PROGRAMA DE LA ASIGNATURA /3

Objetivos generales de la asignatura /3

Contenidos por temas /4

Sistema de evaluación /5

Bibliografía de consulta /6

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS ALIMENTOS /8

1.1. El análisis de los alimentos /8

1.1.1. Principales campos de aplicación de la química analítica en el área de los alimentos. /9

1.2. Química analítica. Definición y clasificación de los métodos de análisis /12

1.3. Reactivos y equipamiento en un laboratorio de análisis químico /13

1.3.1. Reactivos /13

1.3.2. Equipamiento /14

1.4. Observaciones generales sobre el trabajo en un laboratorio de química analítica /25

1.4.1. Limpieza y rotulación del material de laboratorio /26

1.4.2. Seguridad en el laboratorio /27

1.4.3. Libreta de laboratorio /28

1.5. Errores en el análisis cuantitativo /29

1.6. Esquema de un análisis completo /30

1.6.1. Definición de los objetivos /32

1.6.2. Selección del método analítico /32

1.6.2.1. Exactitud /34 (Precisión /34 y Veracidad o Justeza /36)

1.6.2.2. Selectividad /39

1.6.2.3. Linealidad /40

1.6.2.4. Sensibilidad de calibrado /41

1.6.2.5. Límite de detección y límite de cuantificación /41

1.6.2.6. Tolerancia o fortaleza /42

1.6.2.7. Robustez /42

1.6.3. Muestreo y toma de muestra /43

1.6.4. Preparación de la muestra /44

1.6.5. Procedimiento de determinación /51

1.6.6. Cálculos, reporte e interpretación de los resultados /51

1.7. Formas de expresar la concentración en química analítica cuantitativa /52

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO /61

2.1. Fundamentos generales del análisis volumétrico /61

2.2. Clasificación de los métodos volumétricos de análisis /61

2.3. Preparación de soluciones /63

2.3.1. Preparación de soluciones de concentración exactamente conocida /64

2.3.2. Preparación de soluciones de concentración aproximada /65

2.3.3. Cálculos necesarios para preparar una solución, en función de las características del reactivo de partida /65

2.4. Métodos de estandarización de soluciones /71

2.5. Métodos de valoración /72

2.5.1. Métodos de valoración directos /72

- 2.5.2. Métodos de valoración indirectos / 74
 - 2.5.2.1. Métodos de valoración por retroceso / 74
 - 2.5.2.2. Métodos de valoración por sustitución / 75

- 2.6. El titre /76**
- 2.7. El ensayo en blanco /80**

CAPÍTULO 3. VOLUMETRÍA DE NEUTRALIZACIÓN /86

- 3.1. Fundamentos generales de la volumetría de neutralización /86**
 - 3.1.1. pH y punto de equivalencia / 87
- 3.2. Indicadores ácido base /89**
 - 3.2.1. Teoría de los indicadores / 90
 - 3.2.2. Intervalo de viraje de los indicadores ácido base / 93
 - 3.2.3. Indicadores mezclas / 96
- 3.3. Curvas de valoración ácido base /97**
 - 3.3.1. Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte / 98
 - 3.3.2. Curvas de valoración entre un ácido débil y una base fuerte / 101
 - 3.3.3. Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base débil / 108
 - 3.3.4. Curvas de valoración entre un ácido débil y una base débil / 110
 - 3.3.5. Factores que afectan el salto de pH de la curva de valoración / 111
- 3.4. Valoración de soluciones de sales /112**
- 3.5. Soluciones reguladoras /114**
- 3.6. Algunas aplicaciones en el análisis de los alimentos /116**

CAPÍTULO 4. VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN /117

- 4.1. Fundamentos generales de la volumetría de precipitación /117**
- 4.2. Constante del producto de solubilidad /117**
- 4.3. Curvas de valoración por precipitación /119**
 - 4.3.1. Factores que influyen sobre la forma de la curva de valoración / 123
- 4.4. Métodos de detección del punto final de valoración /124**
 - 4.4.1. Método de Mohr / 124
 - 4.4.2. Método de Volhard / 126
 - 4.4.3. Método de Fajans / 127

CAPÍTULO 5. VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN /129

- 5.1. Fundamentos generales de la volumetría de oxidación reducción /129**
 - 5.1.1. Semirreacciones de oxidación reducción / 129
 - 5.1.2. Reacciones de oxidación reducción en celdas electroquímicas / 130
- 5.2. Potencial de electrodo /131**
 - 5.2.1. Influencia de las concentraciones sobre el potencial de electrodo / 134
- 5.3. Constantes de equilibrio de las reacciones de oxidación reducción /135**
- 5.4. Curvas de valoración de oxidación reducción /137**
 - 5.4.1. Factores que afectan la forma de la curva / 147
- 5.5. Indicadores empleados en la volumetría de oxidación reducción /150**
 - 5.5.1. Autoindicadores / 150
 - 5.5.2. Indicadores específicos / 151
 - 5.5.3. Indicadores de oxidación reducción verdaderos / 151
- 5.6. Agentes oxidantes y reductores más empleados en el análisis de los alimentos /153**
 - 5.6.1. Permanganometría / 153
 - 5.6.2. Dicromatometría / 155
 - 5.6.3. Yodometría / 155

CAPÍTULO 6. VOLUMETRÍA DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS /159

- 6.1. Fundamentos generales de la complejometría /159**
- 6.2. Complejona fundamental. EDTA /161**

- 6.3. Factores que afectan la estabilidad de los complejos Metal-EDTA /162**
 - 6.3.1. Concentración hidrogeniónica o pH del medio / 162
 - 6.3.2. Carga del catión / 162
- 6.4. Constante de estabilidad condicional de los complejos Metal-EDTA /163**
- 6.5. Curvas de valoración complejométricas con EDTA /165**
 - 6.5.1. Factores que influyen en la forma de la curva de valoración complejométrica con EDTA / 169
- 6.6. Indicadores complejométricos /169**
- 6.7. Métodos de valoración con EDTA /172**

CAPÍTULO 7. ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO /174

- 7.1. Fundamentos generales del análisis gravimétrico /174**
- 7.2. Método gravimétrico por volatilización o destilación /174**
 - 7.2.1. Determinación de humedad / 175
 - 7.2.1.2. Determinación de humedad por métodos indirectos / 176
 - 7.2.1.3. Determinación de humedad por destilación directa / 176
 - 7.2.1.4. Determinación de humedad por métodos instrumentales / 177
 - 7.2.2. Determinación de cenizas / 177
- 7.3. Método gravimétrico por extracción /179**
 - 7.3.1. Métodos de determinación de grasas / 179
 - 7.3.1.1. Métodos de extracción con solventes orgánicos / 180
 - 7.3.1.2. Métodos butirométricos / 184
 - 7.3.2. Determinación de fibra dietética / 184
 - 7.3.2.1. Métodos de determinación de fibra dietética / 190
 - 7.3.2.1.1. Método de determinación de fibra cruda / 191
 - 7.3.2.1.2. Métodos detergentes / 192
 - 7.3.2.1.3. Métodos enzimáticos / 194
- 7.4. Método gravimétrico por precipitación /198**
 - 7.4.1. Medida de la muestra / 199
 - 7.4.2. Preparación de la muestra / 199
 - 7.4.3. Precipitación / 199
 - 7.4.4. Filtración y lavado / 201
 - 7.4.5. Secado y/o incineración / 202
 - 7.4.6. Pesada / 203
 - 7.4.7. Cálculos y expresión de los resultados / 203
- 7.5. Algunos cálculos generales de interés /206**

CAPÍTULO 8. APLICACIONES EXPERIMENTALES DE LOS MÉTODOS CLÁSICOS EN EL ANÁLISIS DE LOS ALIMENTOS /210

- 8.1. PRÁCTICAS DE LABORATORIO /210**
 - 8.1.1. **Práctica de laboratorio N° 1.** Reactivos, equipamiento y pesada en balanza analítica / 210
 - 8.1.2. **Práctica de laboratorio N° 2.** Determinación de la concentración de una solución de ácido clorhídrico / 210
 - 8.1.3. **Práctica de laboratorio N° 3.** Preparación y estandarización de una solución de hidróxido de sodio / 211
 - 8.1.4. **Práctica de laboratorio N° 4.** Determinación de acidez total valorable en alimentos / 213
 - 8.1.4.1. Determinación de acidez total valorable en productos cárnicos / 218

- 8.1.5. **Práctica de laboratorio N° 5.** Preparación y estandarización de una solución de ácido clorhídrico /220
- 8.1.6. **Práctica de laboratorio N° 6.** Determinación de proteínas totales por el método Micro Kjeldahl /222
- 8.1.7. **Práctica de laboratorio N° 7.** Determinación de cloruro de sodio en alimentos por el método de Mohr /226
- 8.1.8. **Práctica de laboratorio N° 8.** Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio /228
- 8.1.9. **Práctica de laboratorio N° 9.** Determinación del contenido de etanol en conservas de frutas /231
- 8.1.10. **Práctica de laboratorio N° 10.** Determinación de la dureza total en aguas de proceso /234
 - 8.1.10.1. Preparación y estandarización de una solución de ácido etilén diamino tetracético /235
 - 8.1.10.2. Determinación de la dureza total en aguas de proceso /236
- 8.1.11. **Práctica de laboratorio N° 11.** Determinación de humedad y cenizas /237
- 8.1.12. **Práctica de laboratorio N° 12.** Determinación de grasas y fibra dietética /237

8.2. OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS EN ALIMENTOS /238

8.2.1. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE NEUTRALIZACIÓN /238

- 8.2.1.1. Determinación de caseína en leche /238
- 8.2.1.2. Determinación de proteínas totales por el método Kjeldahl (método indirecto) /243
- 8.2.1.3. Determinación del índice de acidez en aceites y grasas comestibles /244
- 8.2.1.4. Determinación del índice de saponificación en aceites y grasas comestibles /246
- 8.2.1.5. Determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos /247
- 8.2.1.6. Determinación de ésteres totales en roncs y aguardientes /249
- 8.2.1.7. Determinación de la alcalinidad total en aguas de proceso /250
- 8.2.1.8. Determinación de amonio en aguas /252

8.2.2. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE PRECIPITACIÓN /253

- 8.2.2.1. Determinación de cloruro de sodio en productos cárnicos por el método de Volhard /253

8.2.3. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN /255

- 8.2.3.1. Determinación del índice de yodo en aceites y grasas comestibles /255
- 8.2.3.2. Determinación del índice de peróxidos en aceites y grasas comestibles /256
- 8.2.3.3. Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio /259
- 8.2.3.4. Determinación de calcio en leche /261
- 8.2.3.5. Determinación de dicromato de potasio en leche /263
- 8.2.3.6. Determinación de nitrógeno total en vinos (método Kjeldahl) /264
- 8.2.3.7. Determinación del índice de permanganato en vinos /267

- 8..2.3.8. *Determinación de azúcares reductores en rones /268*
- 8..2.3.9. *Determinación del índice de oxidación en vinagres /271*

8.2.4. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS /273

- 8.2.4.1. *Determinación de calcio en vinos /273*

8.2.5. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS /274

- 8.2.5.1. *Determinación de humedad y materias volátiles en aceites y grasas comestibles /274*
- 8.2.5.2. *Determinación de humedad en aceites y grasas comestibles (método del xileno) /275*
- 8.2.5.3. *Determinación de humedad en productos cárnicos /276*
- 8.2.5.4. *Determinación de humedad en leche en polvo /279*
- 8.2.5.5. *Determinación de humedad en leches evaporada, condensada y concentrada /280*
- 8.2.5.6. *Determinación de materia seca en yogur /281*
- 8.2.5.7. *Determinación de humedad en cereales /283*
- 8.2.5.8. *Determinación de cenizas en aceites y grasas comestibles /285*
- 8.2.5.9. *Determinación de cenizas en productos cárnicos /285*
- 8.2.5.10. *Determinación de cenizas en leche /287*
- 8.2.5.11. *Determinación de cenizas en cereales /288*
- 8.2.5.12. *Determinación de cenizas en vinos /290*
- 8.2.5.13. *Determinación de cenizas en cerveza /290*
- 8.2.5.14. *Determinación del contenido de grasa total en productos cárnicos (método de Soxhlet) /291*
- 8.2.5.15. *Determinación de grasa total en productos cárnicos (método butirométrico) /294*
- 8.2.5.16. *Determinación de grasa libre en productos cárnicos /294*
- 8.2.5.17. *Determinación de grasa en leche (método Gerber) /295*
- 8.2.5.18. *Determinación de grasa en leche natural, certificada, higienizada y paturizada (método de Rose Gottlieb) /296*
- 8.2.5.19. *Determinación de grasa en cereales /300*
- 8.2.5.20. *Determinación de fibra en conservas de frutas y vegetales /301*
- 8.2.5.21. *Determinación de fibra dietética insoluble en cereales /303*
- 8.2.5.22. *Determinación de fibra dietética insoluble, soluble y total en alimentos /306*
- 8.2.5.23. *Determinación de sulfatos en vinagre /310*

CAPÍTULO 9. EJERCICIOS Y PROBLEMAS /311

- 9.1. Ejercicios /311**
- 9.2. Problemas integradores /326**
- 9.3. Algunas respuestas /342**
 - 9.3.1. *Respuestas a los ejercicios /342*
 - 9.3.2. *Respuestas a los problemas integradores /343*

CAPÍTULO 10. APLICACIONES DE LOS MÉTODOS QUÍMICOS DE ANÁLISIS DE LOS ALIMENTOS EN LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA /345

- 10.1. Introducción /345**
- 10.2. Determinación de polisacáridos totales en gel líquido de Aloe Vera L, para su empleo como materia prima en formulaciones de suplementos dietéticos /346**

*E. A. Rodríguez, J. E. Rodríguez, Z. Pardo y V. Pavón
Centro de Investigaciones y Desarrollo de Medicamentos (CIDEM). Ministerio de Salud Pública. Cuba.*

Fuente: *Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.*

- 10.3. Antinutrientes y sustancias tóxicas en leguminosas para consumo humano /349**
 T. Bilbao y L. Ledesma
 Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba
Fuente: Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.
- 10.4. Estudio comparativo sobre la utilización digestiva de diferentes productos ricos en fibra /352**
 L. Pérez-Olleros, B. Ruiz-Roso y A. Requejo
 Departamento de nutrición. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. España.
Fuente: Revista Alimentaria No 309. Enero-Febrero 2000. Madrid. España.
- 10.5. Empleo de la macroalga *Ulva* sp del litoral cubano en la elaboración de pan /358**
 R. Gregorio, L. Ledesma, L. M. Martínez y S. Vega
 Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.
Fuente: Revista Alimentaria No 304. Julio-Agosto 1999. Madrid. España.
- 10.6. Elaboración de un producto horneado con altos niveles de incorporación de salvado de arroz precocido /362**
 H. Zumbado, L. Ledesma, S. Fuertes y J. Ventura
 Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.
Fuente: Revista Alimentaria No 280. Marzo 1997. Madrid. España.
- 10.7. Desinfestación del frijol de soja por irradiación /367**
 M. Alvarez, E. Prieto, J. Mesa, R. Fraga y V. Fung.
 Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.
Fuente: Revista Alimentaria No 276. Octubre 1996. Madrid. España.
- 10.8. El Queso de Cameros. Recuperación y caracterización de un producto riojano tradicional /370**
 C. Olarte, S. Sanz, P. Torres, Y. Barcina y C. Lomas.
 Universidad de La Rioja. España.
Fuente: Revista Alimentaria No 263. Junio 1995. Madrid. España.
- 10.9. Leche fluida y yogur natural enriquecidos con hierro /376**
 L. Batilde, S. Banguela, Ma. J. De Ortega, R. Torricella y J. Camejo.
 Instituto de Investigaciones para la Industria Alimentaria (IIIA). Cuba.
Fuente: Revista Alimentaria No 260. Marzo 1995. Madrid. España.

ANEXOS

- Anexo. 1.** Algunas opiniones de estudiantes de la especialidad de Ciencias Alimentarias sobre la asignatura Análisis Químico de los Alimentos /383
- Anexo. 2.** Ejemplo de informe de resultados de una determinación analítica /393
- Anexo. 3.** Masas molares de los elementos de la tabla periódica /397
- Anexo. 4.** Constantes de disociación para algunos ácidos /400
- Anexo. 5.** Constantes de disociación para algunas bases /403
- Anexo. 6.** Constantes del producto de solubilidad /404

- Anexo. 7.** *Potenciales estándar de electrodo /406*
- Anexo. 8.** *Indicadores de oxidación reducción /409*
- Anexo. 9.** *Indicadores complejométricos /410*
- Anexo. 10.** *Algunos reactivos químicos y sus fórmulas más usuales de comercialización /411*
- Anexo. 11.** *Logaritmos /412*
- Anexo. 12.** *Tabla de composición de alimentos /413*

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA /424

El presente libro surge como una necesidad imperiosa de la asignatura Análisis Químico de los Alimentos I, con vistas a mejorar la calidad del aprendizaje de los estudiantes de la especialidad de Ciencia Alimentarias.

Si bien, a nuestro juicio, el diseño metodológico de esta asignatura resulta altamente favorecedor para el desarrollo de la motivación de los estudiantes hacia la especialidad y durante muchos años nuestros educandos han reconocido la importancia de los contenidos que en ella se imparten, caracterizándolos como una herramienta esencial para su futuro desenvolvimiento profesional, no es menos cierto que el “talón de aquiles” de esta materia ha sido la bibliografía.

Los textos básicos que tradicionalmente han utilizado nuestros estudiantes, si bien han tenido un adecuado nivel científico técnico, han carecido de un enfoque analítico dirigido al campo de los alimentos, lo cual ha conspirado contra el necesario estudio independiente que garantice una adecuada profundización de los contenidos en una enseñanza de nivel superior. Por otra parte el manual prácticas de laboratorio resultaba ya insuficiente dado el lógico desarrollo que ha experimentado la asignatura y no se contaba tampoco con una guía de ejercicios y problemas, que de tanta utilidad resulta para la imprescindible ejercitación.

Cuando nos decidimos a elaborar este material, estuvimos conscientes del reto que suponía escribir un libro de texto que, acorde con el programa de la asignatura Análisis Químico de los Alimentos I y en sintonía con nuestra concepción de la enseñanza, concentrara de forma coherente los aspectos teóricos y prácticos de la química analítica cuantitativa con un enfoque centrado en el análisis de los alimentos con vistas a contribuir, no solo al desarrollo del estudio independiente, sino también al incremento en la calidad del aprendizaje de los estudiantes y al desarrollo de sus motivos hacia el estudio de la asignatura y de la profesión. De cualquier modo, aceptamos estos riesgos y aquí se presenta el resultado.

El texto está estructurado en 10 capítulos. En los 7 primeros se integran los elementos teóricos generales del análisis químico cuantitativo con un enfoque centrado en el análisis de los alimentos, desglosados como sigue: *Capítulo 1. Introducción al análisis químico de los alimentos, Capítulo 2. Introducción al análisis volumétrico, Capítulo 3. Volumetría de neutralización, Capítulo 4. Volumetría de precipitación, Capítulo 5. Volumetría de oxidación reducción, Capítulo 6. Volumetría de formación de complejos y Capítulo 7. Análisis gravimétrico.*

Al finalizar cada uno de estos 7 capítulos, e incluso al final de algunos epígrafes dentro de un mismo capítulo, se orienta un trabajo independiente consistente por lo general en la resolución de determinados ejercicios y problemas incluidos en el Capítulo 9. También pueden encontrarse orientaciones para resolver tareas docentes relacionadas con el estudio y análisis de algunas técnicas experimentales que aparecen en el Capítulo 8.

En este sentido, insistimos en la importancia de realizar el trabajo independiente, justo en el momento en que se orienta, pues es precisamente inmediatamente después de estudiar un contenido que se está en mejores condiciones para ejercitar los conceptos estudiados.

En el *Capítulo 8 (Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis)* se relacionan 51 técnicas de análisis químico cuantitativo en matrices alimentarias indicando en la mayoría de los casos la importancia de la determinación en función de un conjunto de elementos nutricionales, toxicológicos y tecnológicos del analito y la matriz analizada, aspecto novedoso y no tratado en la literatura tradicional de química analítica.

El *Capítulo 9 (Ejercicios y problemas)* incluye 31 ejercicios y 19 problemas integradores extraídos de exámenes o elaborados especialmente para este texto con vistas a facilitar la necesaria ejercitación que requiere una asignatura de este tipo. Se incluye además un trabajo extraclase de alta complejidad al que hemos denominado La SuperTarea.

Finalmente se presenta el *Capítulo 10 (Aplicaciones de los métodos clásicos de análisis en la investigación científica)* en el cual aparecen de forma íntegra 8 artículos científicos publicados en revistas internacionales de los años 1996-2000, donde se evidencia la aplicación concreta de los elementos teóricos y prácticos impartidos en la asignatura, en la resolución de problemáticas actuales en el campo de los alimentos y donde se pone de manifiesto el carácter multidisciplinario de la ciencia, puesto que se integran elementos de diferentes asignaturas y disciplinas que ya ha recibido, está recibiendo o recibirá un estudiante de la especialidad de Ciencias Alimentarias (Análisis Químico, Química de los Alimentos, Estadística, Evaluación Sensorial, Nutrición, etc)

Se incluyen también 12 anexos con información útil para un profesional del campo del Análisis de los Alimentos (masas molares de los elementos de la tabla periódica, tablas de composición de alimentos, tablas de indicadores, tablas de potenciales, constantes de disociación para ácidos y bases, constantes del producto de solubilidad, etc).

Por último, debe señalarse la presencia de un acápite especial al inicio del texto al que hemos denominado *Programa de la asignatura*, en el cual se relacionan los objetivos, contenidos, sistema de evaluación y metodología de trabajo de la asignatura con vistas a orientar al estudiante sobre la dinámica de trabajo que se seguirá en el curso.

No sería justo culminar estos párrafos sin mencionar que la elaboración de esta obra es resultado del esfuerzo de muchas personas que me ayudaron con sus ideas, conocimientos y experiencia profesional. No puedo mencionarlas a todas pero me siento en el deber de citar a los más significativos.

Primero, a la profesora y gran amiga *MSc. Aymé Herrera Llópiz* que no tuvo reparos en convertirse en la más eficiente colaboradora para la búsqueda de información. Segundo, a un grupo de excelentes profesionales del departamento de alimentos del IFAL cuya experiencia, conocimientos y consejos fueron decisivos para la culminación de este texto.

Finalmente, y no por ello menos importante, debo destacar la imprescindible participación de un pequeño ejército de estudiantes de segundo año de la especialidad de Ciencias Alimentaria del curso académico 2000–2001, que trabajaron con enorme responsabilidad en la transcripción de este texto y que tanto aportaron con sus ideas y recomendaciones. De más está decir que sus criterios, como principales protagonistas del proceso docente, fueron de incalculable valor en el diseño metodológico de este libro. La lista de sus nombres es algo extensa, pero no por ello debe obviarse. Llegue entonces mi más profundo agradecimiento a los estudiantes: *Lisette Plana, Melkin Marin, Yarelis González, Yarima García, Alina Romero, Yoenis Moreira, Neibys Aportela, Yenilandy Reyes, Jesús Pedroso, Ricardo Gómez, Mabel Bofill, Orieta Quintana, Yaimara Tristán, Yokani Nordelo, Lina Acosta y Yisel Abril.*

Escribir este texto fue una tarea ardua y difícil, que requirió muchos meses (con sus días, noches y hasta unas cuantas madrugadas) de profundo estudio, reflexión, búsqueda de información y consultas con especialistas, pero sobre todo, resultó ser una tarea infinitamente enriquecedora y llena de satisfacciones. No es, por supuesto, una obra perfecta; de hecho está bien lejos de serlo; tampoco fue nunca este nuestro objetivo. Es, simplemente un libro de texto que esperamos, eso sí, les sea útil y contribuya la mejor comprensión de la asignatura. Ustedes, por supuesto, tendrán la última palabra.

El autor

Programa de la asignatura

La asignatura Análisis Químico de los Alimentos I se imparte en el primer semestre de segundo año de la especialidad de Ciencias Alimentarias y constituye la primera asignatura relacionada directamente con el ejercicio de la profesión, con la que se enfrenta el estudiante de esta carrera.

Esta asignatura conforma además una unidad lógica con la asignatura Análisis Químico de los Alimentos II, la cual se imparte en el segundo semestre de segundo año, constituyendo un sistema dirigido a proporcionar a los estudiantes, conocimientos y habilidades sobre los métodos clásicos e instrumentales de análisis químico a que son sometidos los alimentos para garantizar su calidad, inocuidad y valor nutricional.

Los métodos de análisis que se imparten en ambas constituyen una poderosa herramienta de trabajo para muchas ramas de las ciencias alimentarias, tales como la química y bioquímica de los alimentos, la nutrición, la toxicología y la tecnología de los alimentos, entre otras, las cuales utilizan de forma sistemática los conocimientos impartidos y las habilidades formadas en las asignaturas de Análisis Químico de los Alimentos I y II.

La asignatura Análisis Químico de los Alimentos I tiene un carácter teórico-práctico y se imparte a través de conferencias, clases prácticas, seminarios y prácticas de laboratorio. Estas formas de enseñanza están articuladas en forma lógica y coherente y si bien cada una de ellas cumple objetivos específicos, finalmente se integran para garantizar un aprendizaje de mayor calidad.

En las actividades de conferencias se impartirán los elementos teóricos fundamentales de la asignatura, los cuales serán ejercitados posteriormente en las clases prácticas. Las prácticas de laboratorio revisten una particular importancia para el aprendizaje pues es en este momento que se integran los contenidos teóricos impartidos en las conferencias y ejercitados en las clases prácticas para resolver una situación práctica determinada.

En las actividades de laboratorios y seminarios se incentivarán los debates colectivos y las exposiciones individuales a través de diferentes situaciones problemáticas elaboradas con un enfoque dirigido al campo de los alimentos, pretendiendo desarrollar el pensamiento lógico de los estudiantes y crear habilidades generalizadoras e integradoras de los diferentes aspectos que se abarquen en el curso, contribuyendo además a desarrollar el interés hacia el estudio de la asignatura y de la especialidad.

OBJETIVOS GENERALES DE LA ASIGNATURA

Los **Objetivos Generales** de esta asignatura están dirigidos a que el estudiante, una vez culminado su estudio, sea capaz de:

- Explicar desde una concepción científica del mundo y teniendo en cuenta el desarrollo de la química analítica a lo largo de la historia, los principios y leyes en que se fundamentan los métodos de análisis químico clásicos cuantitativos aplicados a matrices alimentarias.
- Seleccionar, interpretar y ejecutar, con rigor científico, técnicas de cuantificación de un analito en una matriz alimentaria utilizando correctamente los equipos y materiales necesarios para acometer el análisis a través de métodos volumétricos y gravimétricos de determinación, teniendo en cuenta las características del componente que se desea determinar y las de la matriz contentiva de dicho componente.
- Expresar e interpretar con honestidad y ética profesional los resultados del análisis de un componente químico en una matriz alimentaria, comparando los

resultados obtenidos con aquellos que deben esperarse, según las normas de calidad establecidas o los valores reportados en la literatura, arribando a conclusiones acerca de las posibles causas que condujeron a dicho resultado.

- Utilizar las técnicas de cómputo para el procesamiento de los resultados, en los casos que así se requiera y para la obtención y procesamiento de información científica técnica relacionada con el análisis químico clásico de los alimentos.
- Consultar e interpretar información científico-técnica relacionada con la especialidad, tanto en idioma español como en idioma inglés.

Usualmente los estudiantes no prestan atención a los objetivos de la asignatura y los consideran como una pura formalidad. Sin embargo, lejos de ese análisis superficial, los objetivos deben constituir para los alumnos una importante herramienta de trabajo. De hecho, algunas preguntas que usualmente se hacen los estudiantes (¿Qué es lo más importante de esta asignatura?, ¿Qué es lo que me van a preguntar en el examen?, ¿Qué es lo tengo que saber para ser un profesional competente?*) encuentran respuestas precisamente en el análisis de los objetivos.*

CONTENIDOS POR TEMAS

La asignatura se imparte a través de tres temas, cuyos contenidos se describen a continuación:

Tema 1. Introducción al Análisis Químico de los Alimentos

- El análisis de los alimentos. Química Analítica. Definición y clasificación de los métodos de análisis. Errores en Química Analítica Cuantitativa. Reactivos y equipamiento más empleados en la Química Analítica Cuantitativa. Esquema de un análisis completo. Formas de expresar la concentración en química analítica.

Tema 2. Análisis Volumétrico.

- **Introducción al análisis volumétrico:** Concepto de valoración. Punto de equivalencia y punto final de la valoración. Ley fundamental de la volumetría. Requisitos de una reacción para ser empleada en análisis volumétrico. Clasificación de los métodos volumétricos. Preparación de disoluciones. Métodos de estandarización de soluciones. Métodos de valoración. El titre. El ensayo en blanco
- **Volumetría de neutralización:** Principio del método. pH y punto de equivalencia. Tipos de reacciones. Indicadores ácido-base. Teoría de los indicadores. Curvas de valoración ácido-base. Soluciones reguladoras.
- **Volumetría por precipitación:** Principio del método. Constante del producto de solubilidad. Curvas de valoración. Métodos empleados para detectar el punto final de la valoración.
- **Volumetría de oxidación-reducción:** Principios generales. Potencial de electrodo. Factores que afectan el potencial. Curvas de valoración. Factores que afectan la forma de la curva. Indicadores de oxidación-reducción. Agentes oxidantes y reductores más empleados.
- **Volumetría por formación de complejos:** Principios generales. Complexonas. EDTA. Estabilidad de los complejos con EDTA. Curvas de valoración complejométricas. Indicadores complejométricos. Métodos de valoración con EDTA.

Tema 3. Análisis Gravimétrico.

- Principios generales. Clasificación de los métodos de análisis gravimétrico. Gravimetría por volatilización. Principios generales. Determinación de humedad.

Determinación de cenizas. Gravimetría por extracción. Principios generales. Determinación de grasas. Determinación de fibra dietética. Gravimetría por precipitación. Principios generales. Etapas de trabajo.

SISTEMA DE EVALUACION

La evaluación se sustentará en la participación sistemática de los estudiantes en los debates y tareas docentes que se desarrollen en las clases prácticas, seminarios y prácticas de laboratorios, prestándose especial atención al desenvolvimiento de los estudiantes en las prácticas de laboratorios.

Por la importancia que reviste para la evaluación final esta última forma de enseñanza, relacionamos a continuación de forma detallada el sistema de evaluación previsto para las prácticas de laboratorio.

La evaluación de cada práctica de laboratorio vendrá dada por la integración de los resultados obtenidos en cada una de las etapas que caracterizan la dinámica de trabajo que se llevará a cabo en cada una de las prácticas planificadas. Estas etapas son las siguientes:

- 1. Presentación del diagrama de trabajo:** El estudiante deberá estudiar cuidadosamente la técnica operatoria correspondiente (fundamento del método, procedimiento de trabajo, función de cada uno de los reactivos y operaciones que se realizan, cálculos, etc) y deberá elaborar un diagrama de trabajo o diagrama de flujo con las etapas fundamentales que debe acometer en la práctica. Este diagrama es una síntesis muy personal e imprescindible que le servirá de orientación para acometer la técnica operatoria en cuestión pues no se permitirá el uso del manual de prácticas para la realización de la experiencia sino que cada estudiante trabajará con el diagrama que elabore. Este diagrama será revisado por el profesor responsable de cada práctica.
- 2. Realización de la pregunta inicial:** Al inicio de cada práctica se realizará una pregunta inicial con el objetivo de comprobar la preparación de los estudiantes. Debe señalarse que esta pregunta no será meramente reproductiva y puede abordar elementos generales del tema impartidos en conferencias y clases prácticas por lo que se debe realizar un profundo estudio previo de todos los aspectos relacionados con la práctica si se pretende obtener resultados satisfactorios.
- 3. Desarrollo de la técnica operatoria:** El profesor impartirá una breve introducción teórica y el estudiante acometerá la técnica operatoria con independencia y durante el transcurso de este proceso el profesor evaluará su **manipulación**, es decir sus habilidades prácticas y el conocimiento que posee sobre los fundamentos químicos físicos que rigen el análisis. Posteriormente el estudiante realizará los cálculos correspondientes para expresar los resultados, los cuales se discutirán en colectivo.
- 4. Realización de la pregunta final:** Al finalizar la discusión de los resultados, y una vez orientada la próxima práctica se realizará una pregunta final, generalmente de mayor complejidad que la inicial, para comprobar los conocimientos adquiridos en el transcurso de la actividad práctica.
- 5. Confección y entrega del informe final:** En las prácticas de laboratorio cuyo objetivo esté encaminado a la cuantificación de un analito en una matriz alimentaria, el estudiante deberá confeccionar un informe final para lo cual tendrá una semana y deberá entregar este informe al inicio de la próxima práctica. Debe señalarse que la calidad del informe tiene un peso importantísimo en la evaluación final del laboratorio. El formato del informe final es el siguiente:
 - **Título y autor**
 - **Introducción:** La introducción deberá contener una breve reseña sobre las características de la matriz analizada y sobre la importancia de la

determinación. Así mismo se deberá plasmar el fundamento del método utilizado y los objetivos analíticos que se pretenden obtener.

- **Materiales y métodos:** En este acápite se describirán brevemente las principales etapas acometidas para la cuantificación incluyendo la etapa de preparación de la muestra. Se incluirá también la descripción del procesamiento estadístico de los resultados en el caso de que se haya realizado.
- **Resultados y discusión:** Se plasmarán todos los cálculos y los principales resultados a los que se arribaron. Se discutirán con profundidad aquellos que se alejen de los valores esperados y se realizará una comparación con los valores establecidos por las normas de especificación de calidad y con los resultados obtenidos por otros estudiantes que hayan analizado la misma muestra esbozando las posibles causas que provoquen diferencias importantes entre estos. Se incluirá cualquier otro aspecto que se considere de interés y ayude a explicar el comportamiento de los resultados obtenidos. Debe señalarse que este acápite es el más importante del informe final por lo que debe caracterizarse por su profundidad de análisis y ser una verdadera discusión y no un simple reporte de los valores obtenidos.
- **Conclusiones:** Las conclusiones deben ser cortas, sintéticas y sobre todo, responder a los objetivos propuestos en la introducción. Así por ejemplo si el objetivo fue: **Determinar el % de acidez total valorable en una muestra de perros calientes y comprobar si cumple con las normas de calidad establecidas para este tipo de producto**, entonces las conclusiones pudieran ser: **El perro caliente analizado posee una acidez total valorable de 1.8% por lo que puede plantearse que no cumple con las especificaciones de calidad normadas para este producto.**
- **Bibliografía:** Se relacionarán los libros, revistas, direcciones electrónicas o cualquier otro material que haya sido consultado para la elaboración del informe. La bibliografía debe reportarse por orden alfabético de los apellidos de los autores. Por ejemplo:
 - Alexeiev, V.N. Análisis Cuantitativo. Ed. MIR. 1978.
 - Hernández, M. y Ledesma, L. Análisis Químico de los Alimentos. Fac. Biología. Univ. Habana. Ed. ENPES. 1987.

Teniendo en cuenta las dificultades que usualmente confrontan los estudiantes para elaborar el informe final, en este texto aparece un ejemplo de informe (**anexo 2**) que esperamos sirva de guía y ayude a comprender como se reportan los resultados analíticos en un trabajo de investigación a este nivel.

Evaluación parcial y final

Se realizará una Prueba Intrasemestral y un Examen Final Teórico Práctico en el laboratorio. En el Examen Final, el estudiante realizará una actividad práctica de laboratorio escogida al azar y posteriormente discutirá los resultados obtenidos frente a un tribunal constituido por, al menos, dos profesores de la asignatura.

El sistema de evaluación previsto no excluye la posibilidad de convalidar total o parcialmente a aquellos estudiantes que hayan demostrado a lo largo del curso un sólido dominio de los conocimientos y habilidades declarados en los objetivos de la asignatura, así como tampoco excluye que a otros alumnos, de también alto rendimiento en el curso, se les oriente otro tipo de evaluación final.

Es de vital importancia que los estudiantes desvíen su atención del el sistema de evaluación y se concentren en el proceso de aprendizaje. Más importante que una calificación, muchas

veces dependiente de la forma de calificar del profesor, es el conocimiento que se adquiere y se queda en cada alumno.

BIBLIOGRAFIA DE CONSULTA

Además de este texto, el estudiante podrá consultar cualquiera de las referencias que aparecen en el epígrafe "**Bibliografía consultada**", al final de este texto. Existe también un libro electrónico, del mismo título y autor, que posee ventajas adicionales, tales como accesos instantáneos a sitios Web relacionados con el análisis de los alimentos.

Capítulo 1

Introducción al análisis químico de los alimentos

1.1. EL ANALISIS DE LOS ALIMENTOS

La importancia de la alimentación como necesidad vital es un hecho incuestionable conocido por todos. Si bien es importante comprender esta verdad, también es necesario conocer como nos alimentamos, es decir cual es la calidad de los alimentos que ingerimos, sobre todo por la gran relación que se ha demostrado que tiene la alimentación con la salud. La alimentación por ser un acto reiterado, a largo plazo y vital, constituye el factor ambiental que más influye en la etiología, es decir la causa, de numerosas enfermedades como el cáncer, la obesidad, la aterosclerosis, etc.

Los alimentos no son compuestos estáticos, sino dinámicos y consecuentemente las ciencias alimentarias deben estudiar la composición de los alimentos y los efectos que sus componentes provocan en el curso de los diferentes procesos a que están sujetos los alimentos, investigando y descubriendo las conexiones que existen entre la estructura de los diferentes compuestos y sus propiedades organolépticas así como su capacidad de deterioro en función de su composición química.

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.

Análisis físico-químico: Implica la caracterización de los alimentos desde el punto de vista físico-químico, haciendo énfasis en la determinación de su composición química, es decir, cuales sustancias están presentes en un alimento (proteínas, grasas, vitaminas, minerales, hidratos de carbono, contaminantes metálicos, residuos de plaguicidas, toxinas, antioxidantes, etc) y en que cantidades estos compuestos se encuentran. El análisis físico-químico brinda poderosas herramientas que permiten caracterizar un alimento desde el punto de vista nutricional y toxicológico, y constituye una disciplina científica de enorme impacto en el desarrollo de otras ciencias como la bioquímica, la medicina y las ciencias farmacéuticas, por solo mencionar algunas.

Análisis microbiológico: Los alimentos son sistemas complejos de gran riqueza nutritiva y por tanto sensibles al ataque y posterior desarrollo de microorganismos (bacterias, hongos y levaduras). En todos los alimentos hay siempre una determinada carga microbiana, pero esta debe ser controlada y no debe sobrepasar ciertos límites, a partir de los cuales comienza a producirse el deterioro del producto con la consecuente pérdida de su calidad y aptitud para el consumo. Por otra parte, existen microorganismos patógenos que producen enfermedades y cuya presencia es por tanto indeseable y hace extraordinariamente peligroso su consumo. El análisis microbiológico se realiza entonces con vistas a identificar y cuantificar los microorganismos presentes en un producto así como también constituye una poderosa herramienta en la determinación de la calidad higiénico-sanitaria de un proceso de elaboración de alimentos, lo que permite identificar aquellas etapas del proceso que puedan favorecer la contaminación del producto.

Análisis sensorial: Constituye una disciplina científica que permite evaluar, medir, analizar e interpretar las características sensoriales de un alimento (color, olor, sabor y textura) mediante uno o más órganos de los sentidos humanos. A pesar de que la evaluación sensorial es el análisis más subjetivo, pues el instrumento de medición es el ser humano, muchas veces define el grado de aceptación o rechazo de un producto. Está claro que un alimento que no resulte grato al paladar, a la vista o al olfato, no será aceptado aunque

contenga todos los constituyentes nutritivos necesarios y esté apto desde el punto de vista microbiológico.

Debe tenerse muy presente que ninguno de los métodos señalados tiene mayor o menor importancia que los otros y todos desempeñan un gran papel en la determinación del valor de los alimentos. Solo la aplicación articulada y consecuente de los métodos físico-químicos, microbiológicos y sensoriales puede ofrecer evidencia objetiva de la calidad integral de un alimento.

Los contenidos que se presentan en este texto, estarán centrados en el estudio de los métodos químicos de análisis. De ahí, que a continuación reseñaremos brevemente cuales son los principales campos de aplicación de estos métodos en las ciencias alimentarias, de los cuales se deriva su incuestionable importancia.

1.1.1. Principales campos de aplicación de la química analítica en el área de los alimentos.

1. Control de la calidad.

La norma ISO 9000 define el término “**calidad**” como el conjunto de propiedades y características de un producto o servicio que le confieren su actitud para satisfacer necesidades al consumidor.

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.

Las determinaciones físico-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.

A modo de ejemplo, se relacionan a continuación las especificaciones de calidad que deben cumplir algunos productos alimenticios elaborados (tabla 1.1.A).

Tabla 1.1.A. Indicadores físico químicos generales por grupo de alimentos.

GRUPOS DE ALIMENTOS	INDICADORES GENERALES	INDICADORES ESPECIFICOS
Leche y derivados	pH, Acidez, Grasa, Proteína, Caracteres organolépticos.	<ul style="list-style-type: none"> • Humedad (Leche en polvo y quesos) • Sólidos totales (Helado, leche pasteurizada yogurt) • Densidad (leche fluida) • Cloruros (Quesos)
Productos Cárnicos	pH, Acidez, Grasa, Proteína, Cloruros	<ul style="list-style-type: none"> • Humedad (Embutidos)
Pescados, mariscos y productos de la pesca.	pH, Acidez, Cloruros, Grasa, Proteínas, Caracteres organolépticos.	<ul style="list-style-type: none"> • Peróxidos (conservas en aceite) • Humedad (Embutidos)
Bebidas alcohólicas	Acidez total, Grado alcohólico	<ul style="list-style-type: none"> • Densidad (Vinos) • Acidez Volátil (Vinos) • Sólidos solubles (Licores, cervezas)

GRUPOS DE ALIMENTOS	INDICADORES GENERALES	INDICADORES ESPECIFICOS
Bebidas no alcohólicas (incluye vinagres)	Acidez, pH	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂ (Cervezas) • CO₂ (Refrescos carbonatados, Maltas)
Cereales, granos y especies secas	Humedad	<ul style="list-style-type: none"> • Cenizas (Harinas, Especies) • Acidez (Harinas)
Grasas y Aceites comestibles (incluye Mayonesa)	Acidez, Índice de Peróxido, Índice de Yodo, Ácidos grasos, Caracteres organolépticos, Kreiss	<ul style="list-style-type: none"> • Pto. Fusión (Margarinas) • Contenido de grasa total (Mayonesa)
Frutas y Vegetales	pH, Acidez	<ul style="list-style-type: none"> • Sólidos Solubles (Conservas de tomate, Néctares, Frutas y Vegetales en almibar) • Cloruros (Conservas de Vegetales)
Caldos y sopas deshidratadas, sal, azúcares y polvos en general (incluye café)	Humedad	<ul style="list-style-type: none"> • Cenizas (Caldos y sopas) • Sólidos insolubles (Sal)
Confituras (Chocolates, Caramelos, gelatinas)	Humedad	
Pastas alimenticias y galletas en general	Humedad	
Salsas condimentadas y aderezos	pH, Acidez	<ul style="list-style-type: none"> • Cloruros (Salsa de soya) • Índice de peróxido (salsas a base de grasa)

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 % de acidez expresado como ácido láctico, puesto que niveles entre 0.6 y 0.8 % indican el momento de detener la fermentación.

Debe señalarse que si bien se ha hecho énfasis en el control físico-químico existen parámetros microbiológicos y sensoriales que igualmente son determinados como parte del control de calidad.

2. Estudios de almacenamiento y conservación.

Durante la etapa de 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 químicos y constituyen una medida de la estabilidad del producto, bajo las condiciones de conservación y almacenamiento.

Debe señalarse que algunos estudios de almacenamiento se realizan como parte del control de calidad. Otros sin embargo se integran en el campo de la investigación.

3. Estudios nutricionales y toxicológicos.

El valor nutricional de un alimento depende obviamente de su composición química y está asociado no solo a la cantidad de nutrimentos que posea sino también y sobre todo a la calidad de estos nutrimentos. No basta con conocer la cantidad de proteínas o grasas presentes en un alimento sino que también es necesario conocer como estos se metabolizan y la incidencia que los mismos tienen en la salud. Auxiliándose de los métodos químicos es posible no solo determinar la cantidad de proteínas o grasas de un alimento sino también la composición de aminoácidos que poseen las proteínas y la proporción de ácidos grasos presentes en los lípidos.

Por otra parte, la calidad de un alimento depende también de su inocuidad, es decir de la ausencia de ciertas sustancias que pueden resultar tóxicas y por tanto dañinas al organismo. Estas sustancias son de naturaleza muy variada y pueden contaminar los alimentos durante los procesos tecnológicos de elaboración o ser parte de una contaminación ambiental del producto (contaminación metálica con los envases o durante el proceso productivo, presencia de aflatoxinas como resultado de una contaminación fúngica, presencia de residuos de plaguicidas, etc). Otras sustancias tóxicas son componentes naturales en los alimentos (glicósidos cianogénicos, alcaloides, aminos biógenas, etc) o se forman como resultado de procesos fermentativos por microorganismos (formación de metanol, alcoholes superiores, etc). También existen sustancias denominadas aditivos, que se añaden intencionalmente dado que cumplen alguna función en el proceso de elaboración (preservantes, colorantes, saborizantes, etc) y algunas de ellas poseen efectos tóxicos si se sobrepasan determinados niveles, por lo que su presencia debe ser rigurosamente controlada.

Resulta entonces extraordinariamente importante realizar estudios dirigidos a evaluar el estado toxicológico de un alimento. En este sentido debe destacarse que una enorme cantidad de sustancias tóxicas pueden ser determinadas cualitativa y cuantitativamente empleando métodos químicos de análisis.

4. Estudios de nuevas fuentes de alimentación no convencionales y productos para regímenes especiales.

La búsqueda de nuevas fuentes de alimentación no convencionales (salvado de arroz, frijol de soya, espirulina, etc), así como la formulación de nuevos productos utilizando estas fuentes es un objetivo esencial de la investigación actual, que requiere la aplicación de numerosos métodos de análisis químico con vistas a caracterizar nutricionalmente estos productos y evaluar su factibilidad en la alimentación humana.

Por otra parte hoy se investigan y producen un conjunto de alimentos dirigidos a grupos de consumidores que reclaman una alimentación especial (deportistas, diabéticos, obesos, personas con trastornos del metabolismo, etc). Sin el auxilio de la química analítica estos estudios serían imposibles de completar satisfactoriamente.

El impacto y alcance de los métodos químicos de análisis en la producción y la investigación es enorme. Los diferentes campos de aplicación en el área de los alimentos, arriba referidos, constituyen tan solo algunos ejemplos de la extraordinaria importancia de la química analítica como herramienta indispensable para el desarrollo de investigaciones que pueden conllevar a nuevos hallazgos y descubrimientos en las ciencias alimentarias.

1.2. QUÍMICA ANALÍTICA. 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 **cuales** son los componentes que están presentes en una muestra, y el **análisis cuantitativo**, a través del cual se determina **cuanto** 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 el “analito” (vitamina C).

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 cualitativos y cuantitativos. Sin embargo, el contenido de este texto estará centrado en el estudio de los **métodos clásicos de análisis cuantitativo**, los cuales a su vez, pueden clasificarse atendiendo al tipo de medición que se emplea para realizar la cuantificación del analito.

En este sentido, los métodos cuantitativos de análisis clásico pueden clasificarse en:

1. **Métodos de análisis gravimétrico**, que se fundamentan en el hecho de que la determinación del analito se alcanza midiendo directa o indirectamente su masa.
2. **Métodos de análisis volumétrico**, los cuales se basan en la medida exacta del volumen de una solución que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito.

A pesar de que estos métodos son los más antiguos, debe señalarse que hoy en día conservan su vigencia y específicamente en el campo del análisis de los alimentos poseen una enorme aplicación para la cuantificación de una amplia gama de compuestos de gran importancia nutricional. Muchos de los métodos clásicos sirven, incluso, como punto de comparación para determinar la utilidad de un nuevo método.

Existen también otra clasificación de los métodos clásicos, basada en la cantidad de muestra que se toma para la determinación, y entonces se dividen en: macroanálisis (> 0.1 g), semimicroanálisis (0.01 – 0.1 g) y microanálisis (1 mg – 10 mg). Esta clasificación es de menor importancia puesto que en definitiva se trata de los mismos métodos.

1.3. REACTIVOS Y EQUIPAMIENTO EN UN LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO.

1.3.1. Reactivos

La pureza de los reactivos tiene gran importancia en los resultados de un análisis puesto que participan directamente en la realización de una técnica analítica y en función de su calidad podrán influir positiva o negativamente en los resultados de la determinación. La Norma Cubana, que se basa en la convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica los reactivos en cuatro grandes grupos:

1. **Reactivos crudos:** Son los productos obtenidos de sus fuentes naturales o productos intermedios de elaboración. Jamás se emplean en una técnica analítica.
2. **Reactivos técnicos:** Son productos obtenidos con un mayor grado de elaboración pero cuyas impurezas no se han determinado y por tanto no se conocen. Se emplean fundamentalmente en la industria y en los laboratorios para la limpieza de la cristalería y los instrumentos.
3. **Reactivos puros:** Son reactivos de pureza ligeramente mayor que los reactivos técnicos pero cuya composición e impurezas generalmente no se conocen ni cualitativa ni cuantitativamente. No son adecuados para uso analítico aunque pueden utilizarse en laboratorios para procesos de obtención de otras sustancias que posteriormente serán purificadas.
4. **Reactivos analíticos:** Estos reactivos se producen comercialmente con un alto grado de purificación y sus impurezas son determinadas y cuantificadas. Usualmente la composición cualitativa y cuantitativa se reporta en las etiquetas de los frascos en los cuales se comercializan (figura 1.3.A). No obstante la mayor calidad de estos reactivos, pueden distinguirse tres calidades distintas:



Figura 1.3.A. Reactivos analíticos

- **Reactivos para análisis (PA):** Son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice. Son los más usados en la Química Analítica Clásica, tanto cualitativa como cuantitativa.
- **Reactivos purísimos:** Son reactivos con un mayor grado de pureza que los reactivos “para análisis” y por tanto su proceso de obtención es más riguroso. Es de suponer que estos reactivos tienen un mayor costo.
- **Reactivos especiales:** Son reactivos aun más puros que los anteriores y se destinan para métodos instrumentales especiales que demandan altos requerimientos de pureza. Entre ellos pueden citarse los reactivos de calidad espectroscópica y los destinados a los métodos cromatográficos. Baste citar como ejemplo que en la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en agua empleada no es destilada ni bidestilada sino con un grado superior de pureza denominado agua grado HPLC.

Debe señalarse que existen otras terminologías para designar estos reactivos sobre la base de otras clasificaciones según el país de origen. Recordemos que en este caso hemos tomado la norma cubana, que se basa en la convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

1.3.2. Equipamiento

El equipamiento de un laboratorio de Química Analítica Cuantitativa generalmente se puede clasificar en cristalería, miscelánea y equipos.

Cristalería

La cristalería agrupa una serie de instrumentos comunes a cualquier laboratorio químico que puede a su vez subclasificarse en: instrumentos para medir volúmenes, instrumentos para soportar medidas de masa e instrumentos para filtrar.

1. Instrumentos para medir volúmenes:

Pipetas: Las pipetas, salvo que se especifique lo contrario, son instrumentos destinados a la medición de volúmenes exactos (figura 1.3.B1). Existen varios tipos comerciales como son las volumétricas, las de Mohr o graduadas, las serológicas y más recientemente las micropipetas y pipetas automáticas. Dentro de todas ellas las más utilizadas en el análisis químico clásico son las volumétricas y las de Mohr.

Las pipetas volumétricas solo tienen una línea de aforo hasta la cual se debe llenar de líquido y poseen un abultamiento en el centro, las hay desde 1 mL hasta 100 mL o más, pero todas tienen la cualidad de medir un único volumen total con exactitud según la graduación para la cual han sido construidas.

Las pipetas de Mohr no poseen el abultamiento en el centro y se encuentran graduadas en toda su longitud por lo que además de medir un volumen total pueden medir también diferentes fracciones de este. Existen dos tipos de pipetas de Mohr: las de simple aforo que pueden ser descargadas libremente pues el volumen total de la misma se expresa desde el aforo que indica el cero hasta el vaciado total de la misma y las de doble aforo las cuales poseen adicionalmente una marca que indica hasta donde vaciarla para complementar el volumen total para el cual fue construida. Un analista químico debe fijarse muy bien en el tipo de pipeta que está utilizando a fin de cometer errores en la medición del volumen.

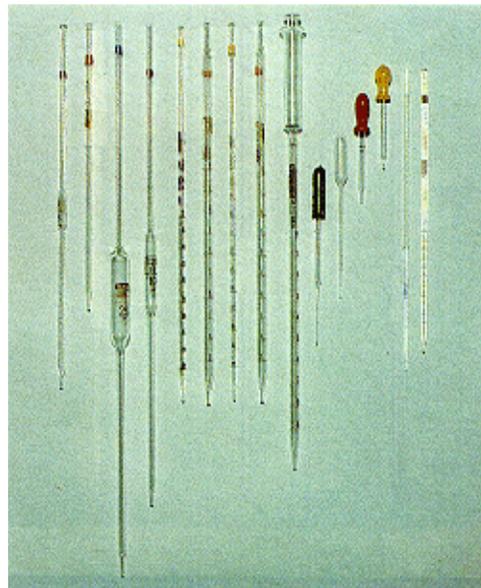


Figura 1.3.B1. Diferentes tipos de pipetas

Las pipetas de simple aforo vienen marcadas con las siglas TC, del inglés “to contain”, y para sacar todo el volumen que contienen jamás se soplan. De hecho están calibradas para dejar salir exactamente el volumen para el cual fueron construidas.

Hoy en día, existen también las llamadas pipetas automáticas (figura 1.3.B2) que se emplean cuando es necesario verter un volumen determinado repetidas veces. Las micropipetas manuales vierten volúmenes del orden de 1 a 1000 μL (1 mL) aunque también existen otras que tienen capacidad para mayores volúmenes (5, 10, 25 y hasta 50 mL). La mayoría de estas pipetas son de material plástico y poseen la característica de que el líquido que cargan está contenido en puntas de plástico desechables. El volumen del líquido se introduce en la punta de la pipeta a través de un pistón acoplado a un resorte que se activa mediante un dispositivo pulsador, el cual se encuentra en el extremo superior de la pipeta y se acciona haciendo presión sobre él con el dedo pulgar. Para vaciar el líquido contenido en la punta plástica desechable se oprime nuevamente el pulsador invirtiéndose la acción del resorte. Estos dispositivos poseen una gran precisión ($\pm 0.02 \mu\text{L}$ para 1 μL y $\pm 0.3 \mu\text{L}$ para 1000 μL).

Figura 1.3.B2. Pipeta automática



Buretas: Las buretas (figura 1.3.C) son recipientes cilíndricos de forma alargada que se encuentran graduados en toda su longitud y poseen una llave en su extremo inferior que regula la salida del líquido contenido en ella. Para regular la salida del líquido se puede emplear, o bien un tubo de goma sobre el cual se coloca una pinza metálica la cual es la encargada de controlar la salida del líquido, o bien una llave de vidrio esmerilado. Las buretas de llave esmerilada son de uso más general pero no sirven para almacenar soluciones básicas pues los álcalis atacan al vidrio y pueden sellar la llave; en estos casos deben emplearse las buretas con uniones de goma, las cuales a su vez no deben emplearse para almacenar soluciones ácidas pues estos pueden deteriorar las uniones de goma.

Las buretas pueden medir diferentes volúmenes desde 0.1 hasta 100 mL según su construcción y se emplean fundamentalmente en la operación de valoración, la cual analizaremos con profundidad más adelante.

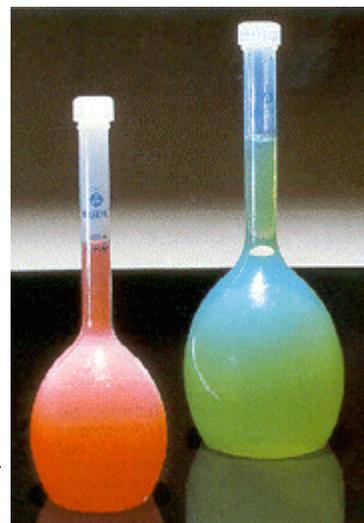
Estos instrumentos, empleados para medir volúmenes exactos, además de estar bien limpios y enjuagados con agua destilada, deben enjuagarse adicionalmente con pequeñas cantidades de la solución con la cual se van a llenar los instrumentos. Este procedimiento se conoce con el nombre de "endulzar" y se realiza debido a que estos instrumentos serían muy difíciles de secar en su interior y si contienen restos de agua se cometerían errores en la medición.



Figura 1.3.C. Diferentes tipos de buretas

Frascos volumétricos o matraces aforados:

Son recipientes de vidrio o de plástico (figuras 1.3.D y 1.3.E) que miden exactamente el volumen que contienen y poseen la forma de un balón de fondo plano y cuello alargado en el cual hay una marca circular o aforo que indica, al ser llenado hasta el mismo, el volumen que se especifica en cada caso. Como estos materiales solo miden un volumen total, generalmente grande, no se utilizan para trasvasar volúmenes, sino fundamentalmente para la preparación de soluciones, proceso que se ve favorecido por la forma de estos recipientes, que facilita la disolución de las sustancias.

**Figura 1.3.D.****Matraces aforados contruidos de material plástico**

Hoy día los matraces aforados se construyen de vidrio o de plástico y comercialmente se ofertan en distintas capacidades; los más comunes son de 1000, 500, 250, 100, 50 y 25 mL.

Todos estos materiales empleados para medir volúmenes exactos deben ser utilizados siempre a la misma temperatura puesto que la densidad y el volumen son magnitudes que varían con la temperatura y además la capacidad del recipiente también aumenta o disminuye en función de este parámetro. Es por ello que estos instrumentos no deben ser secados a altas temperaturas pues ello puede afectar su calibración.

**Figura 1.3.E.****Matraces aforados contruidos de vidrio****Probetas graduadas:**

Las probetas (figura 1.3.F) son recipientes de forma cilíndrica y alargada que se encuentran graduados para medir diferentes volúmenes. Como en las probetas la superficie libre del líquido es grande, la medición de volúmenes es poco exacta, de ahí que estos instrumentos se empleen para la medición de volúmenes aproximados, fundamentalmente soluciones de reactivos auxiliares cuyos volúmenes no se tienen en cuenta al calcular los resultados del análisis.

**Figura 1.3.F. Probetas graduadas**

Al igual que en el caso de los frascos volumétricos, las probetas pueden construirse de vidrio o de plástico y las capacidades más comunes con que se comercializan oscilan entre 1000 y 25 mL

Erlenmeyers y vasos de precipitado: Aunque están incluidos en este acápite, los erlenmeyers y vasos de precipitados (beakers) no se emplean comúnmente para medir volúmenes dado que en muchos casos ni tan siquiera están graduados, aunque en caso contrario pudieran utilizarse para trasvasar volúmenes aproximados de agua y reactivos auxiliares.

El vaso de precipitado (figura 1.3.G) es un recipiente cilíndrico de vidrio o plástico, provisto de un pico para verter líquido. Este vaso se emplea para formar los precipitados y para recoger filtrados. Los de vidrio tiene como ventaja que pueden ser sometidos a la acción del calor. Pueden ser de diferentes tamaños en dependencia de su capacidad, o sea, desde 5 mL hasta 5 L o más.



Figura 1.3.G. Vasos de precipitados

Los erlenmeyer (figura 1.3.H) que poseen forma cónica y se comercializan de diferentes tamaños. Se emplean para calentar líquidos sin que se produzcan grandes pérdidas por evaporación, por lo cual deben construirse de un material resistente al calor. En el análisis volumétrico son ampliamente utilizados en el proceso de valoración. En la actualidad también de construyen de material plástico.



Figura 1.3.H. Erlenmeyers

2. Instrumentos para soportar medidas de masas

Bajo esta clasificación se agrupan un conjunto de instrumentos en los cuales se colocan las sustancias que desean pesarse. Los más utilizados son:

Vidrio de reloj: Es un casquete esférico de vidrio de poca curvatura usado en el laboratorio para cubrir vasos de precipitado y también para realizar la pesada de diversas sustancias. Los vidrios reloj se fabrican de diferentes diámetros.

Pesafiltros o pesasustancias: Son recipientes de vidrio que poseen una tapa esmerilada y se emplean para secar y almacenar sustancias sólidas. También existen pesasustancias de plástico, cuya principal ventaja es su robustez.

Crisoles: Son recipientes de fondo plano utilizados para trabajar a altas temperaturas, como es el caso de la determinación de cenizas y la calcinación de precipitados. Los más usados son de porcelana pero también los hay de platino y otros materiales resistentes a altas temperaturas (figura 1.3.I). Generalmente se emplean para pesar sólidos.



Figura 1.3.I. Crisoles de platino y porcelana

También pueden realizarse pesadas empleando como soportes papeles de filtro, aunque esto no se recomienda para sólidos que deban ser trasvasados cuantitativamente a otro recipiente, dado que la naturaleza celulósica del papel tiende a dejar adherido sobre su superficie parte del sólido. En estos casos es recomendable emplear finas películas de aluminio conocidas comúnmente como papel de aluminio.

3. Instrumentos para filtrar

Para realizar la operación de filtración usualmente se combinan los embudos con los materiales filtrantes, aunque debe señalarse que existen materiales para filtrar que se comercializan de forma integrada.

Los embudos (figura 1.3.J) que se emplean en un laboratorio de química analítica pueden ser de tres tipos:

Embudo de vástago fino y corto: Se utilizan generalmente para llenar las buretas, aunque también pueden emplearse para trasvasar sustancias y en algunos procesos de filtración.

Embudo de vástago ancho y corto: Se emplean fundamentalmente para trasvasar sólidos de un recipiente a otro con ayuda de un frasco lavador.

Embudo de vástago fino y largo: Son los que mayormente se utilizan en análisis químico para el proceso de filtración empleando como material filtrante papel de filtro principalmente. El vástago alargado produce una columna de líquido en la parte inferior del embudo que provoca una pequeña succión que acelera el proceso de filtración.

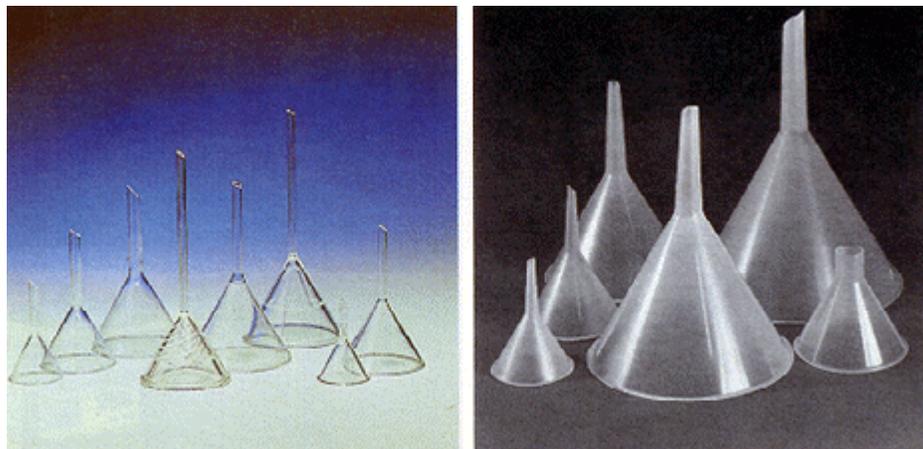


Figura 1.3.J. Diferentes tipos de embudos

Embudo Bushner:

Es un embudo de porcelana con una placa perforada (figura 1.3.K) que se utiliza para filtrar bajo presión reducida (vacío). Dicho embudo va ajustado por un tapón a un erlenmeyer con tubuladura lateral (kitasato), que está unido al equipo de vacío. Sobre la placa perforada se coloca el papel de filtro, el filtro de asbesto, tela u otro material filtrante..

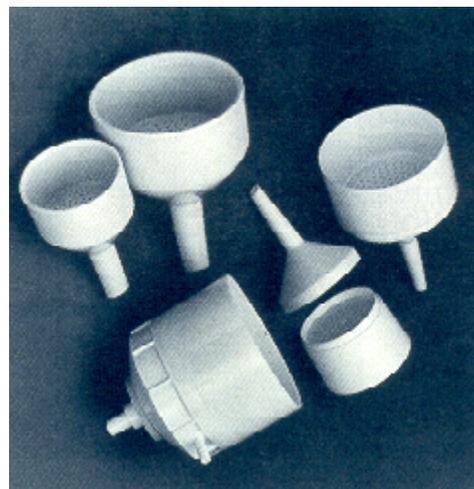


Figura 1.3.K. Embudos bushner

Kitasato:

Es un erlenmeyer con tubuladura lateral, de paredes gruesas, adecuadas para resistir diferencias de presiones con el exterior y no apto para calentar sustancias (figura 1.3.L). Se emplea para filtrar a presión reducida (vacío) quedando en su interior las aguas de filtrado. Se fabrican de varios tamaños, aunque los más empleados son los de 250 y 500 mL.

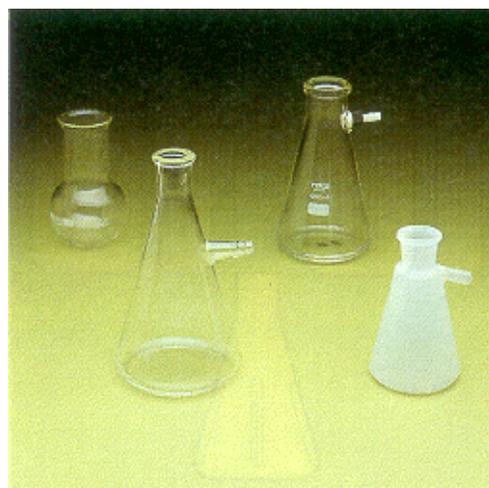


Figura 1.3.L. Kitasatos

Crisol de gooch: Son recipientes de porcelana, similares a los crisoles tradicionales pero con la diferencia de que el fondo plano está lleno de pequeños orificios. Los materiales filtrantes que generalmente se emplean con este tipo de crisol son suspensiones de fibras inertes tales como el asbesto, la celite y el dicalite. Como resultado del pequeño tamaño de poro que presentan estos materiales, las filtraciones a través de crisoles de gooch se realizan generalmente a vacío, aplicando succión.

Crisoles de placa de vidrio filtrante: Son recipientes de vidrio que presentan en el fondo una capa de partículas de vidrio concentradas entre sí para dar un medio filtrante de la porosidad deseada. Comúnmente se le conoce como frita ya que la capa de vidrio del fondo se denomina vidrio fritado.

En muchas de las operaciones de filtración, fundamentalmente en los embudos de vidrio, se emplea como material filtrante el papel de filtro (figura 1.3.M) el cual se dobla y adhiere a las paredes del embudo húmedo. Para la filtración se emplean dos tipos fundamentales de papel de filtro: cualitativo y cuantitativo.

Papel de filtro cualitativo: Se utilizan cuando el objetivo del análisis es la recogida del filtrado, pues es un papel que contiene muchas cenizas, por lo que no debe emplearse para obtener precipitados que serán posteriormente incinerados. Los hay de diferente grado de porosidad para emplearlos en función del tamaño de los cristales del precipitado que se desee separar.

Papel de filtro cuantitativo: Un papel de filtro se considera cuantitativo cuando prácticamente no deja cenizas al quemarse. Es de amplio empleo en el análisis gravimétrico pues en este tipo de métodos el objetivo central es la recuperación del precipitado. También los hay de diferente porosidad según el tamaño de los cristales del precipitado que se desee separar.

Las diferentes porosidades de los papeles de filtro determina la velocidad de filtración. Así, estos materiales pueden clasificarse también en: papel de filtro de filtración rápida (baja porosidad), papel de filtro de filtración media (porosidad media) y papel de filtro de filtración lenta (alta porosidad).



Figura 1.3.M. Papeles de filtro

No siempre la filtración puede realizarse sobre papel, sobre todo en soluciones calientes, ácidos y bases de alta concentración, oxidantes fuertes y otros reactivos corrosivos que pueden destruir la celulosa. En estos casos pueden utilizarse otros materiales filtrantes inertes y resistentes como placas de vidrio poroso, asbestos, dicalite, etc. Otros materiales filtrantes que pueden emplearse en casos de que el tamaño de partícula del residuo sea lo suficientemente grande son la tela y el algodón.

Misceláneas

Desecadores: Son recipientes de vidrio en los cuales se mantiene una atmósfera libre de vapor de agua mediante la presencia de un agente deshidratante (CaCl_2 , CaSO_4 , H_2SO_4 (concentrado) y Sílcagel, entre otros) (figura 1.3.N)

Se emplean para proteger de la humedad ambiental los recipientes y muestras que pueden absorber agua y CO_2 . Existen desecadores que poseen una llave en la parte superior de la tapa, lo que permite emplearlas como desecadoras al vacío.



Figura 1.3.N. Desecadoras

Morteros: Son recipientes en forma de copa o cápsula, fabricado de diversos materiales:

vidrio, porcelana, hierro etc, que además dispone de una pieza auxiliar comúnmente denominada mano del mortero, que se fabrica del mismo material que el mortero (figura 1.3.O). Mediante la mano del mortero, por trituración, la sustancia queda reducida a polvo fino.

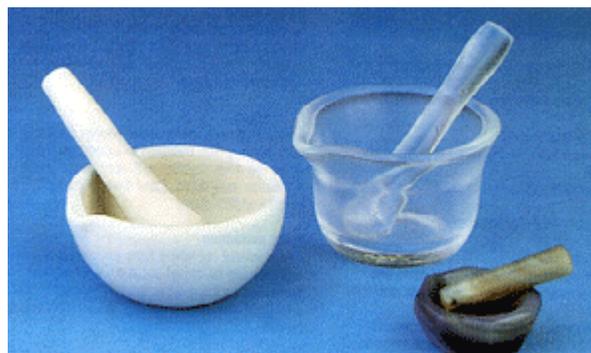


Figura 1.3.O. Morteros

Frasco lavador: Son recipientes de vidrio o plástico (este último más popular en la actualidad) que presentan una tubuladura que permite la salida controlada del líquido que contiene (generalmente agua destilada). Se emplean para ayudar a trasvasar sólidos cuantitativamente de un recipiente a otro, para preparar soluciones y para el lavado de precipitados, entre otras funciones. (figura 1.3.P)



Figura 1.3.P. Frascos lavadores

Varilla de vidrio y policía: Las varillas de vidrio son, como su nombre lo indica, tubos macizos, largos y estrechos que se emplean para agitar soluciones en las valoraciones con precipitados y para ayudar a trasvasar líquidos evitando que este se derrame.

Cuando una varilla de vidrio presenta en la punta un tubo de goma ajustado a ella, se denomina policía y presenta la ventaja de que pueden realizarse agitaciones más violentas sin peligro de que se rompa la varilla o el recipiente en el cual se realiza la agitación.

Quemadores de gas:

Es de metal y consta de tres partes fácilmente separables: base, regulador de aire y tubo quemador. Es usado frecuentemente en operaciones de calentamiento (figura 1.3.Q).

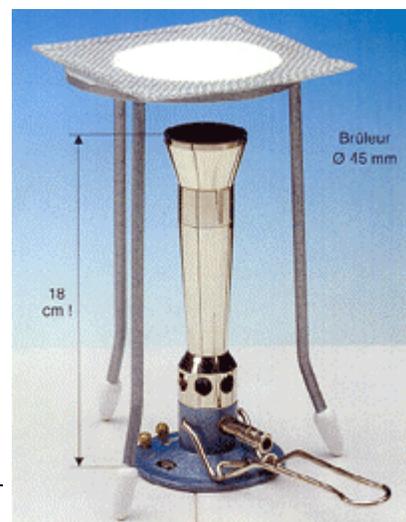


Figura 1.3.Q. Quemadores de gas

Soportes universales: es un instrumento que se utiliza para sostener útiles. Está constituido por una barra sostenida verticalmente por su plataforma o base. La base puede ser de diferentes formas: rectangular, triangular, etc. En análisis químico es muy empleado para sostener las buretas. (figura 1.3.R)

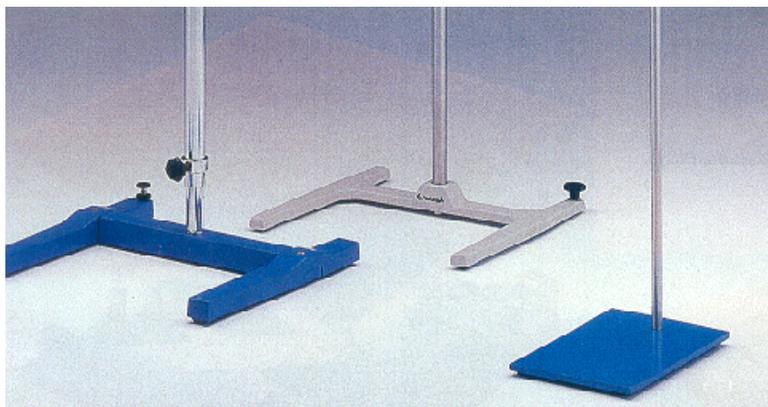


Figura 1.3.R. Soportes universales

Trípodes: Es un aro sostenido por tres vástagos, todo de metal, sobre el cual se coloca, cuando es necesario, una tela metálica con amianto y encima de esta se disponen los recipientes que contienen las sustancias que se desean calentar.

Pinzas: Son fabricadas de metal y existen diferentes tipos: de Mohr, para crisol, para tubos de ensayos, para buretas entre otras (figuras 1.3.S y 1.3.T)

Pinzas de Mohr: Es un utensilio de metal que se ajusta, mediante presión, a un conducto de goma. Su principal uso es como llave en el tubo de goma de una bureta de Mohr.

Pinzas para crisoles:

Es un instrumento de metal en forma de X con el cual pueden manejarse los crisoles aunque se encuentren a elevadas temperaturas.

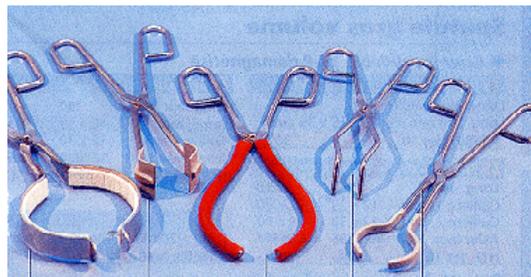


Figura 1.3.S. Diferentes tipos de pinzas

Pinzas para tubos de ensayos: Es un instrumento con el cual, mediante la presión ejercida por un mecanismo, se ajusta el tubo de ensayos, que puede o no estar a elevada temperatura. Se fabrican fundamentalmente de metal, aunque también las hay de madera.

Pinzas para buretas:

Instrumento de metal en forma de X y sirve para sostener dos buretas en posición vertical. Para sostener una bureta se fabrican en forma de V. Estas pinzas sujetan las buretas mediante la presión de un muelle, o un tornillo. Estas pinzas deben sostenerse en un soporte universal.

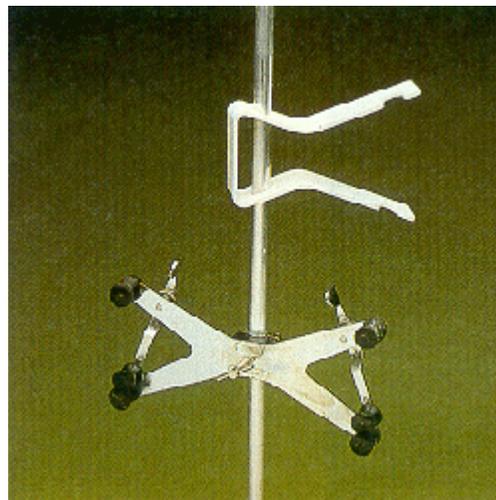


Figura 1.3.T. Pinzas para buretas

Equipos

1. Balanzas:

En todos los métodos de análisis cuantitativo es necesario determinar la masa exacta de una sustancia o una muestra, a fin de referir el resultado a esta masa inicialmente pesada. Para realizar la operación de medición de masas, se emplean en los laboratorios de análisis químico las balanzas.

De acuerdo con su sensibilidad y exactitud las balanzas de uso en el análisis químico se clasifican en balanzas técnicas y balanzas analíticas.

Balanza técnica: Es de uso muy corriente para obtener pesadas aproximadas hasta las décimas o centésimas de gramos pues su sensibilidad es de 0.1 ó 0.01 g. Como estas pesadas no son muy exactas, las balanzas técnicas se emplean fundamentalmente para pesar reactivos auxiliares o sustancias para preparar soluciones en el caso de que a estas se les corrija posteriormente su concentración empleando técnicas analíticas apropiadas.

También pueden ser utilizadas para realizar medidas exactas de masas siempre y cuando se tomen valores superiores a los 10 gramos, pues como se sabe, en la medida que aumenta la masa a pesar, disminuye el error de pesada. La casi totalidad de las balanzas técnicas que se comercializan en la actualidad son digitales (figura 1.3.U).

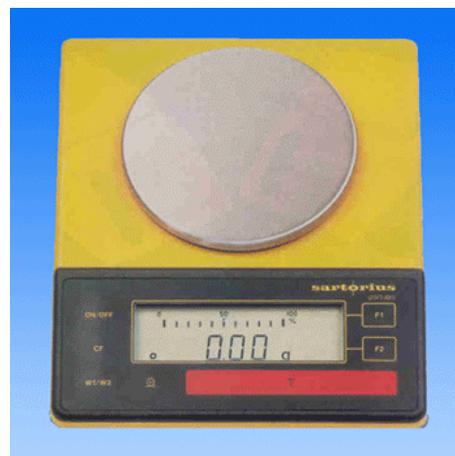


Figura 1.3.U. Balanza técnica digital

Balanza analítica: La balanza analítica es el instrumento más usado por el químico, ya que mediante la misma es posible conocer con exactitud: la masa de matriz destinada al análisis, la masa de sustancias para preparar soluciones de concentración exacta, la masa de precipitados en el análisis gravimétrico, etc. (figura 1.3.V).

Una de las exigencias que se plantean a la química analítica cuantitativa es la exactitud, es decir, que los resultados sean lo más próximos a la realidad posible. Desde luego, esta exactitud deberá ser alcanzada generalmente con masas de muestras muy pequeñas, ya que el trabajo con grandes masas de matrices resulta engorroso y lleva mucho tiempo, por lo tanto la exactitud deseada solo podrá alcanzarse con un instrumento capaz de lograr altos niveles de exactitud en pesadas de masas pequeñas. Estos objetivos son alcanzables en la práctica con el empleo de la balanza analítica.

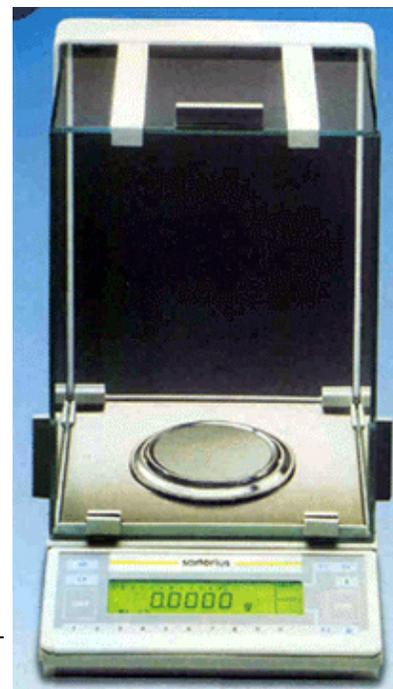


Figura 1.3.V. Balanza analítica electrónica digital

La balanza analítica empleada en análisis químico generalmente permite pesar masas inferiores a los 200 g con una sensibilidad de 0.1 mg y en algunos casos 0.01 mg, es decir es capaz de pesar sustancias reportando valores hasta la cuarta o quinta cifra decimal. Otra característica importante de la balanza analítica es su fidelidad (precisión), consistente en la capacidad de dar el mismo valor toda vez que un mismo objeto es pesado varias veces consecutivas.

La casi totalidad de las balanzas analíticas que se comercializan en la actualidad son balanzas electrónicas digitales (figura 1.3.V) y cada vez aparecen más sofisticadas, precisas, exactas y sensibles.

Equipos de calentamiento:

Estufa: La estufa es un equipo de calentamiento eléctrico con posibilidades de regular la temperatura entre 30 y 300° C (figura 1.3.W). Se emplea para secar sólidos, cristalería, precipitados y cualquier otro material biológico. En el análisis de los alimentos presenta una enorme aplicación para la determinación de humedad y sólidos totales.



Figura 1.3.W. Estufa de calentamiento

Mufla: Es también un equipo de calentamiento eléctrico que en este caso puede alcanzar temperaturas de hasta 1200° C. Se emplea en técnicas analíticas que involucren procesos de calcinación o incineración. Una de las técnicas analíticas más realizadas a los alimentos, y que forma parte del análisis centesimal, es precisamente el contenido de cenizas; así mismo algunas determinaciones analíticas se realizan a las cenizas de la matriz original como por ejemplo la determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos. (figura 1.3.X)



Figura 1.3.X. Muflas eléctricas

Planchas de calentamiento: Son planchas eléctricas que se emplean para el calentamiento uniforme y prolongado de soluciones, pero tienen la desventaja que

de forma general la temperatura de trabajo no es controlable. Se emplea en procesos de reflujo, digestiones prolongadas y evaporaciones de solventes, entre otros usos. (figura 1.3.Y)



Figura 1.3.Y. Plancha de calentamiento

Baños de agua: Es un depósito metálico que contiene agua hirviendo para someter los recipientes que contienen sustancias, a la temperatura de ebullición del agua (figura 1.3.Z). La tapa está formada por una serie de anillos de metal que sirven para la colocación de recipientes de diferentes tamaños.

Posee un dispositivo para mantener constante el nivel del agua; un elemento de inmersión para el calentamiento del equipo y un dispositivo o control de temperatura, generalmente regulable en tres pasos.



Figura 1.3.Z. Baños de agua

1.4. 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.

1.4.1. 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.

1.4.2. 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 medidas son insuficientes y debe utilizarse una cuchara de porcelana limpia.
6. Consérvese limpio el estante de los reactivos y la balanza de laboratorio. Límpiense inmediatamente cualquier salpicadura, aunque haya alguien esperando para usar el mismo reactivo.

1.4.3. 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 páginas 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 fechará 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 cuál es el dato correcto.

5. No se deben arrancar paginas de la libreta. Basta con trazar una raya diagonal en la pagina que ha de anularse. Suele ser útil anotar brevemente la razón por la cual se invalida dicha página.

1.5. ERRORES EN EL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Por más minuciosamente que se efectúa una determinación cuantitativa, el resultado obtenido, como regla, siempre difiere algo del contenido verdadero de la sustancia estudiada, es decir, está afectado por un cierto error.

Por su carácter los errores de análisis se dividen en **errores determinados o sistemáticos** y **errores indeterminados o accidentales**.

1. **Errores determinados o sistemáticos:** Son los errores del mismo signo debidos a causas definidas que influyen en el resultado, aumentando o disminuyéndolo. Estos errores generalmente se puede prever y eliminar o efectuar correcciones correspondientes. Señalemos los siguientes tipos de errores determinados.

Errores del método: Se deben a las particularidades del método utilizado, por ejemplo: la reacción en la que se basa la determinación no es realmente cuantitativa; solubilidad parcial de un precipitado; coprecipitación de diversas impurezas; descomposición o volatilización parcial del precipitado durante la calcinación; carácter higroscópico del precipitado calcinado; reacciones secundarias que se producen simultáneamente con la reacción principal y alteran los resultados de las determinaciones volumétricas; propiedades del indicador utilizado en la titulación, etc. Los errores de método constituyen la causa mas grave de la alteración de los resultados en las determinaciones cuantitativas y son más difíciles de eliminar.

Errores debido a los instrumentos y a los reactivos empleados: En esta categoría se incluyen, por ejemplo, los errores debido a la insuficiente precisión de la balanza o al empleo de recipientes para la medición precisa de volúmenes no calibrados. Forman parte de la misma categoría los errores debidos a la contaminación de la solución con productos de destrucción de vidrio o de porcelana, de los que esta hecha la vasija con que se hace el análisis; errores debido a la presencia en los reactivos empleados del elemento que se determina o de las sustancias que intervienen en la determinación.

Errores de operación: Esto se debe al cumplimiento incorrecto o poco escrupuloso de las operaciones analíticas. En esta categoría entran, por ejemplo, un lavado insuficiente de los precipitados, que conduce a un aumento continuo, o, a veces, un lavado excesivo de los mismos que ocasiona perdidas sistemáticas. Los errores de operación son también causados por la calcinación insuficiente o excesivamente prolongada de los precipitados; por el traslado no cuantitativo de los precipitados del vaso al crisol; por el método incorrecto de verter la solución de las pipetas, etc. los errores operativos son comunes cuando el analista que efectúa la operación es poco experimentado. De hecho, estos son los errores que con mayor frecuencia coneten los estudiantes durante el proceso de aprendizaje.

Errores personales: Estos errores dependen de la particularidades individuales de cada analista; por ejemplo, de la incapacidad de apreciar con exactitud el cambio de color en una valoración, etc. Entre estos deben clasificarse también los llamados errores psicológicos, debido a cierta idea preconcebida que tienen frecuentemente los estudiantes. Por ejemplo, durante las pesadas o valoraciones repetidas, el estudiante a menudo no se empeña para elegir entre dos divisiones vecinas de la escala de la balanza o de la bureta aquella que se corresponde mejor a la masa o al volumen que se determinan, sino la que coincide más con las determinaciones precedentes. Se sobrentiende que esto no solo disminuye la precisión de los resultados del análisis, sino que, a veces, puede hacerlos absolutamente inaceptables. Por eso debe tomar como regla ser lo más objetivo posible y no admitir ninguna opinión preconcebida al evaluar los resultados del experimento.

Los errores, debido a los instrumentos y a los reactivos empleados, los de operación y personales se pueden tener en cuenta y disminuir al mínimo.

2. **Errores indeterminados o accidentales:** Así se denominan los errores indeterminados por su valor y signo, que se cometen sin regularidad alguna. Pueden ocasionarlos, por ejemplo, un cambio de temperatura, humedad del aire, pérdidas eventuales de la sustancia, etc.

Los errores accidentales se cometen en toda medición, incluidas cualesquiera determinaciones analíticas, por más cuidadosamente que se realicen. Estos errores se manifiestan en las pequeñas diferencias de los resultados en las determinaciones repetidas de cierto elemento en la muestra dada, efectuadas por un mismo método.

A diferencia de los errores determinados, los indeterminados no se pueden tener en cuenta ni eliminar, introduciendo ciertas correcciones. Sin embargo, es posible disminuirlos apreciablemente, aumentando el número de determinaciones paralelas. La influencia de los errores indeterminados en los resultados del análisis se pueden tener en cuenta teóricamente, elaborando los resultados obtenidos de una serie de determinaciones paralelas del elemento dado, mediante los métodos de la estadística matemática.

A fin de disminuir la influencia de los errores accidentales sobre el resultado del análisis, generalmente, en lugar de una se efectúan dos o más determinaciones del elemento que se estudia, en la sustancia dada. Como regla, ninguna de estas determinaciones permite obtener el valor verdadero de la magnitud que se determina, puesto que todas ellas están afectadas por errores. Por esta razón, la tarea del análisis es encontrar el valor más probable de la magnitud que se determina y evaluar la precisión del resultado obtenido.

Aunque más adelante se definirá con más profundidad el concepto de precisión, conviene aclarar ahora que este término se refiere a la capacidad de un método de análisis para obtener resultados similares en varios análisis realizados a una misma muestra. Quiere decir que la precisión se asocia a la repetibilidad de los resultados.

Para juzgar la precisión de una determinación, uno de los parámetros estadísticos más empleados es la desviación estándar (S), el cual puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}}$$

donde: \bar{X} es el valor medio obtenido para las determinaciones realizadas

X_i es el valor individual obtenido para cada análisis realizado

n es el número de repeticiones realizadas

Utilizando esta magnitud se puede calcular el probable error accidental del análisis. Más adelante se verán ejemplos concretos del cálculo de la desviación estándar.

1.6. ESQUEMA DE UN ANÁLISIS COMPLETO

La Química Analítica ha experimentado en los últimos 20 años un desarrollo espectacular. Este desarrollo no es más que una consecuencia de la realidad impuesta por el desarrollo de la sociedad. Actualmente los laboratorios analíticos independientemente de que se dediquen a la investigación o estén vinculados a la industria se enfrentan diariamente a problemáticas mucho más complejas que hace varias décadas.

El surgimiento de nuevos materiales implica la consideración de nuevas matrices y nuevos analitos. Si se enfoca esta realidad desde el punto de vista químico, encontramos una gran cantidad de materiales de diversa naturaleza y estado físico, que pueden estar compuestos por un número elevado de sustancias químicas, dentro de las cuales nos puede interesar

uno, varios o todos los componentes, los cuales pueden estar presentes a su vez en diferentes concentraciones.

Lo ideal sería contar con un método analítico que requiera del mínimo número de operaciones, con el mínimo de muestra, en el cual el resultado pueda ser obtenido de forma rápida y a bajo costo y que cuente con adecuados criterios de calidad.

Ante esta realidad que hemos expuesto, contar con un método que reúna todas estas características es prácticamente imposible, pero lo que sí debe quedar claro es que cuando se concibe una metodología para enfrentar un determinado problema analítico, debe estar dirigida a garantizar al menos algunos de estos requerimientos.

En la práctica nos enfrentamos a múltiples dificultades entre las que podemos citar la complejidad de la matriz, aspecto que desde el comienzo de la investigación debe ser cuidadosamente valorado. Otra dificultad muy común es no contar con una metodología apropiada que se ajuste perfectamente a nuestra situación, que en muchos casos nos obliga a adoptar procedimientos ya reportados en la literatura científica, o a cambiar algunos de los pasos fundamentales.

Es necesario señalar que elaborar procedimientos analíticos no es fácil incluso para analistas experimentados. Por otra parte cada vez aumentan más las exigencias de calidad para la aceptación de un método analítico, lo que exige esfuerzo y un riguroso tratamiento estadístico que permita considerar el resultado como confiable.

Por último no podemos dejar pasar por alto factores tan importantes como son el tiempo y el costo del análisis. En ocasiones se nos exigen resultados rápidos, por lo que al diseñar la metodología del análisis debe contemplarse este aspecto. El costo es también esencialmente importante, sobre todo en nuestras condiciones.

En algunos casos pretendemos emplear métodos más caros pero más novedosos cuando quizás el problema pueda resolverse empleando métodos más sencillos y baratos.

El camino que conduce al conocimiento de la composición total o parcial de una matriz requiere indiscutiblemente de esfuerzo intelectual, aptitud, experiencia, intuición y sobre todo de un adecuado criterio químico analítico. Este criterio tiene muchas veces más peso que la disponibilidad de grandes y costosos instrumentos.

La solución es llegar a una metodología analítica que permita transformar el material (matrices alimentarias, en nuestro caso) en una muestra medible y que a su vez obtengamos resultados que puedan considerarse confiables. Para conseguir estos objetivos debe centrarse la atención tanto en las especies a analizar como en la matriz, lo cual es la base del denominado **"Enfoque Analítico"**.

El Enfoque analítico es básicamente una cadena de operaciones que se construye a partir del cuestionamiento de aspectos esenciales para la realización del análisis. Veamos a continuación algunas de las interrogantes que surgen a la hora de acometer un problema analítico:

- ¿Qué especie (o especies) quiero medir y en qué matriz se encuentran?
- ¿En qué rango de concentraciones están presentes?
- ¿Qué operaciones o procesos químicos, físicos o biológicos pueden afectar la concentración o la estabilidad de las especies objeto de estudio?
- ¿Qué técnica analítica es la adecuada para el estudio de dichas especies?
- ¿Qué componentes propios de la matriz pueden constituir interferencias en el análisis?
- ¿Qué nivel de precisión y exactitud requiere el método analítico para cumplimentar el objetivo propuesto?
- ¿Qué materiales y equipos se necesitan para ejecutar el proyecto?

Las respuestas a estas interrogantes permite conformar una metodología analítica que permitirá abordar de forma integral el análisis. Esta metodología se conoce también con el nombre de “**Esquema de un análisis completo**”, el cual pudiera definirse como una serie de etapas y operaciones comunes a cualquier método analítico, que es necesario considerar a la hora de realizar el análisis. Este esquema está conformado básicamente por las siguientes etapas:

- Definición de los objetivos
- Selección del método analítico
- Muestreo
- Preparación de la muestra
- Determinación
- Cálculos, reporte e interpretación de los resultados.

Estas etapas no pueden ser consideradas de forma independiente. Entre ellas existe una relación de interdependencia que permite que la metodología se conforme como una unidad integral. Analicemos ahora con detalle cada una de estas etapas.

1.6.1. Definición de los objetivos.

La definición de los objetivos es la etapa que permite trazar la estrategia de análisis sobre la base de las respuestas a las primeras interrogantes que habíamos planteado:

- ¿Qué especies se van a determinar, o lo qué es lo mismo, quién o quienes son los analitos?
- ¿En qué matriz se encuentran?
- ¿Qué tipo de análisis necesito realizar? En este caso nos estamos refiriendo a definir si es necesario realizar una cuantificación o si la simple detección cualitativa es suficiente.

Para analistas experimentados esta etapa pudiera parecer trivial, sin embargo en el caso de los estudiantes, o de analistas de poca experiencia es necesario dejar clara la diferencia entre objetivo analítico y el problema a resolver.

Por ejemplo, se detecta una intoxicación alimentaria en un grupo poblacional que ingirió croquetas de jamonada en un local gastronómico de trabajadores por cuenta propia.

El problema a resolver será identificar la sustancia tóxica responsable de la intoxicación, sin embargo para resolver esta problemática es necesario definir más de un objetivo analítico, que a su vez generan varias tareas analíticas. Por ejemplo:

- ¿En qué matriz biológica se va a realizar la determinación?: la jamonada del relleno, la harina, el aceite empleado para la fritura, la sal, etc.
- ¿Cuáles son los posibles analitos que pudieran estar contaminando la materia prima?: NaNO_2 como aditivo en la jamonada, naturaleza de la harina ¿es en realidad harina de trigo u otro producto de características físicas parecidas como por ejemplo un plaguicida?, calidad del aceite empleado, etc.

Indiscutiblemente de la correcta definición de los objetivos depende en gran medida el éxito de la determinación.

1.6.2. Selección del método analítico.

La selección del método analítico ha sido considerada siempre como una de las etapas de mayor importancia en el esquema de un análisis completo. Para la correcta selección del método adecuado para la realización de un análisis es necesario considerar diferentes aspectos tales como:

- 1. Características del analito:** En este sentido debemos considerar la naturaleza química y las propiedades físico químicas del componente que se desea cuantificar. No existe ningún método analítico universal, es decir que sea aplicable a la determinación de toda clase de analitos. De hecho no se utilizan los mismos métodos para la determinación de sustancias orgánicas que para sustancias inorgánicas o para la determinación de sustancias de bajo y alto peso molecular. Sin embargo no basta con tener en cuenta las características del analito, sino que es también importante tener en cuenta las características de la matriz.
- 2. Características de la matriz:** Obviamente dentro de las características importantes a considerar está el estado de agregación y la complejidad de la matriz. No es lo mismo realizar un análisis sobre un producto líquido que sobre uno sólido, puesto que la matriz ha de sufrir diferentes tratamientos en función de su estado de agregación. Así mismo, estos tratamientos serán más engorrosos en la medida que la matriz sea más compleja, es decir, posea un mayor número de componentes, puesto que entonces el método seleccionado ha de ser más específico a fin de determinar solo aquella sustancia que interesa (analito) en presencia de un gran número de otras sustancias que coexisten en la matriz. Si por el contrario, se trata de una matriz con un reducido número de sustancias, resulta más fácil muchas veces la selección del método.
- 3. Validación del método analítico:** El término validación está directamente relacionado con la palabra calidad. En términos generales validación es el programa mediante el cual se establecen los requisitos óptimos para cumplimentar el objetivo propuesto. De hecho pueden ser validados los métodos analíticos, los instrumentos, el personal etc. y en este sentido aumentan cada día más las exigencias a nivel internacional. En este epígrafe se abordará específicamente la validación del método analítico.

La validación del método analítico es el proceso que permite establecer qué características del funcionamiento del método analítico son adecuadas para la aplicación que se pretende. En este sentido es importante señalar que para obtener los mejores resultados deben considerarse todas las variables del método, que incluyen la etapa de muestreo, la preparación de la muestra, la detección y evaluación de los datos, es decir se deben considerar todas las etapas del esquema.

El objetivo principal de la validación analítica es el de asegurar que un procedimiento analítico dará resultados reproducibles y confiables que sean adecuados para el propósito previsto.

Hay importantes razones para validar los métodos de análisis. En primer lugar la validación es una parte integral del desarrollo de un método analítico, en segundo lugar, las Buenas Prácticas de Elaboración así lo exigen. Por otra parte y desde el punto de vista comercial los métodos validados permiten obtener datos fiables por lo que se facilitan las transacciones comerciales basadas en la aceptación mutua de los resultados.

Los requisitos o criterios de validación que debe cumplir un método analítico y que deben ser determinados en el procedimiento de validación, según lo estipulado por diferentes organizaciones internacionales tales como: NMKL, (1996); AOAC, (2000); Codex Alimentarius, (2001) y IUPAC (2002) son los siguientes.

1. Exactitud (Precisión y Veracidad o Justeza)
2. Selectividad
3. Linealidad
4. Sensibilidad de calibrado
5. Límite de detección y límite de cuantificación
6. Tolerancia o fortaleza
7. Robustez

1.6.2.1. Exactitud

La Exactitud indica la capacidad del método analítico para dar resultados lo más próximo posible a un valor verdadero. De hecho, se define según la norma ISO 5725-1 (1994) como la proximidad de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado.

De hecho, la Exactitud es un concepto cualitativo y no es posible medirlo sino a través de la Precisión y la Veracidad o Justeza.

Precisión

Es el grado de correlación o cercanía entre los resultados analíticos individuales que se obtienen al aplicar repetidamente el método a varias muestras, de una homogénea común.

La necesidad de considerar este parámetro surge debido a que las determinaciones analíticas que presumiblemente se realizan con idénticos materiales e idénticas condiciones de trabajo, en general, no arrojan idénticos resultados. Esto se atribuye a los inevitables errores aleatorios inherentes a cada proceso de determinación dado que los factores que influyen sobre el resultado de una determinación no pueden ser controlados completamente.

Diferentes factores (excluyendo las variaciones entre especies supuestamente idénticas) pueden contribuir a la variabilidad de los resultados de un método de determinación acorde con lo planteado por la IUPAC 2002.

Estos incluyen:

- El analista
- El equipamiento utilizado
- La calibración del mismo
- El medio ambiente (temperatura, humedad, contaminación del aire, etc.)
- El tiempo que separa la realización de las mediciones

La precisión puede expresarse en dos niveles:

- A. Repetibilidad:** Es la precisión entre determinaciones independientes realizadas en las mismas condiciones (un solo operador, el mismo equipo, los mismos reactivos, el mismo día, etc). Se lleva a cabo sobre la base de un número suficiente de determinaciones de una mezcla homogénea del producto. Los ensayos en este contexto, son los análisis independientes de muestras que han pasado por todo el procedimiento analítico, desde la preparación de la muestra hasta los resultados de las pruebas finales. Para realizar un estudio de Repetibilidad, la concentración del analito en la muestra problema suele ser similar a la nominal o declarada. Puede ser necesario utilizar dos concentraciones del analito (alta y baja) o más (alta, media, baja), cada uno con sus réplicas cuando la proporción de analito en la muestra puede oscilar notablemente. La repetibilidad describe la variabilidad mínima del proceso analítico.
- B. Reproducibilidad:** Es la precisión entre determinaciones independientes realizadas bajo diferentes condiciones. Debe ser desarrollada en diferentes días, por diferentes personas, empleando reactivos diferentes, columnas, etc. y debe realizarse al menos por otro analista. La reproducibilidad describe la máxima variabilidad de un procedimiento analítico ya que incluye el estudio en diferentes condiciones.

Para llevar a cabo los estudios de Repetibilidad y Reproducibilidad generalmente esta reconocida la realización de al menos 7 determinaciones para cada uno (IUPAC, 2002); aunque se conoce que la estimación de la precisión puede mejorarse incrementando en número de determinaciones en la muestra. También pueden realizarse estudios de Reproducibilidad Interlaboratorios, los cuales reflejan la medida de competencia técnica que presentan los centros de donde se obtendrán los resultados.

La precisión puede calcularse matemáticamente a través del coeficiente de variación o variabilidad (CV) según:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

donde:

S es la desviación estándar, que como se recordará es un parámetro estadístico que expresa la desviación de los valores con respecto a al valor medio y puede calcularse a través de la siguiente expresión.

$$S = \sqrt{\frac{(\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}}$$

donde :

\bar{X} es el valor medio obtenido de las diferentes repeticiones

X_i es el valor individual obtenido para cada una de las diferentes determinaciones

n es el número de determinaciones (repeticiones realizadas)

Un método será más preciso, en tanto menor coeficiente de variación se obtenga, es decir, cuanto más se acerquen entre sí los resultados obtenidos de varios análisis realizados a una misma muestra.

Veamos un ejemplo:

En un estudio del contenido de grasa en chocolate en polvo se ensayaron 2 métodos analíticos realizando 8 repeticiones para cada técnica y se obtuvieron los siguientes resultados.

Resultados obtenidos para las 8 repeticiones (expresado en g grasa/100g de muestra)								
Método A	3,2	3,5	3,2	3,4	3,3	3,4	3,3	3,3
Método B	3,1	3,2	3,4	3,5	3,6	3,4	3,3	3,4

Si se desea calcular la precisión de ambos métodos el procedimiento a seguir sería:

Método A

$$\bar{X} = \frac{3,2 + 3,5 + 3,2 + \dots + 3,3}{8}$$

$$\bar{X} = 3,32$$

$$S = \sqrt{\frac{(3,32 - 3,2)^2 + (3,32 - 3,5)^2 + \dots + (3,32 - 3,3)^2}{8 - 1}}$$

$$S = 0,1035$$

$$CV = \frac{0,1035}{3,32} \times 100$$

$$CV = 3,1\%$$

Método B

$$\bar{X} = 3,4$$

$$S = 0,2$$

$$CV = 5,9\%$$

Obviamente el método A es más preciso que el método B, dado que posee un menor coeficiente de variación ($3,1 \% < 5,9 \%$).

Los valores de coeficiente de variación reportados para que un método analítico sea considerado preciso, se mueven en rangos mas o menos amplios en la literatura científica que aborda esta temática.

A continuación presentamos los criterios de la validación seguidos por el colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos, Biólogos de México.

Tipo de método	CV permisible
Cromatográficos	$\leq 2 \%$
Químicos y espectrofotométricos	$\leq 3 \%$
Microbiológicos	$\leq 5 \%$

Otros autores son mas conservadores y reportan para los métodos químicos ($\leq 5 \%$) y para los microbiológicos ($\leq 7\%$).

Debe señalarse que el coeficiente de variación puede también emplearse para determinar la precisión de un analista; siempre y cuando, el método que se aplica esté previamente validado y se considere preciso.

Veracidad o justeza

La veracidad o justeza indica la capacidad del método analítico para dar resultados lo más próximo posible al verdadero valor. Si la diferencia entre el valor hallado y el valor verdadero es pequeña, la exactitud es buena. Una diferencia grande significa que la exactitud es inadecuada y revela la existencia de errores determinados que deberían corregirse.

La falta de veracidad puede ser por defecto o por exceso:

- a- Las desviaciones por exceso suelen producirse cuando existen interferencias analíticas del método y la selectividad no es la adecuada: los resultados finales son superiores a los verdaderos. En este caso, debería modificarse el método para hacerlo más selectivo.
- b- Las desviaciones por defecto suelen darse en métodos analíticos muy laboriosos en varias fases, extracciones, purificaciones, etc, que se traducen inevitablemente, en una disminución de la recuperación.

La veracidad se expresa matemáticamente en forma de porcentaje de recuperación de la cantidad del analito presente en la muestra, o bien en forma de diferencia entre el valor hallado y el valor verdadero. Lo más usual es emplear como parámetro de medida el porcentaje de recuperación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{valor obtenido } (\bar{X})}{\text{valor real}} \times 100$$

La determinación del porcentaje de recuperación se puede llevar a cabo a través de tres procedimientos: A.) análisis repetido de una muestra de concentración única conocida, B.) método de adición de patrón y C.) comparación con otro método analítico ya validado.

A. Análisis repetido de una muestra de concentración única y conocida.

La muestra generalmente será una solución de concentración conocida formada por adición de una cantidad única de patrón de analito.

Esta solución se analiza varias veces ($n = 6$ ó 10) por el método que se evalúa y se calcula el % de recuperación. Por ejemplo, si se desea evaluar la veracidad o justeza de un método de determinación de vitamina C en jugo de naranja, se prepara una solución de un patrón de

vitamina C a una única concentración (10 mg/100mL), la cual constituye el valor real, y se determina el contenido de vitamina C a través del método que desea evaluarse.

Supongamos que se obtuvieron los siguientes resultados:

Resultados obtenidos para 8 repeticiones. (mg vitaminaC/100 mL)	Valor real (mg/100mL)
9,05 9,16 9,21 8,91 9,11 8,95 9,09 9,25	10

El % recuperación será:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{(\bar{X}) \text{ valores obtenidos}}{\text{valor real}} \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{9,09}{10} \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = 90,9 \%$$

Este procedimiento posee el inconveniente de realizar el análisis en una solución patrón del analito y no sobre la matriz, por lo que no considera la influencia de posibles sustancias interferentes que pudieran existir en la matriz. Tal dificultad puede minimizarse empleando el procedimiento de adición de patrón.

B. Método de adición de patrón.

En este caso se trabaja con el extracto del analito obtenido de la matriz original por un procedimiento adecuado. De esta solución se toman como mínimo dos alícuotas, a una de ellas se le añade una cantidad conocida de un patrón de referencia del analito, y ambas se analizan en paralelo.

Un patrón de referencia es una sustancia de elevada pureza y estructura y composición idénticas al analito que se determina. Así por ejemplo, un patrón de referencia de la vitamina C consiste en ácido ascórbico altamente puro. Hoy en día se comercializan patrones de referencia para casi todas las sustancias conocidas y usualmente se adquieren a altos precios.

Los resultados obtenidos de ambas determinaciones se procesan y la diferencia (muestra + patrón) – (muestra sin patrón) indica la cantidad cuantificada del patrón añadido por el método en cuestión. Este valor se compara con la cantidad de patrón añadido (valor verdadero) y los resultados se expresan como porcentaje de recuperación.

Retomando el ejemplo de vitamina C en el jugo de naranja empleando este procedimiento, supongamos que se siguió la metodología descrita en la figura 1.6.A.

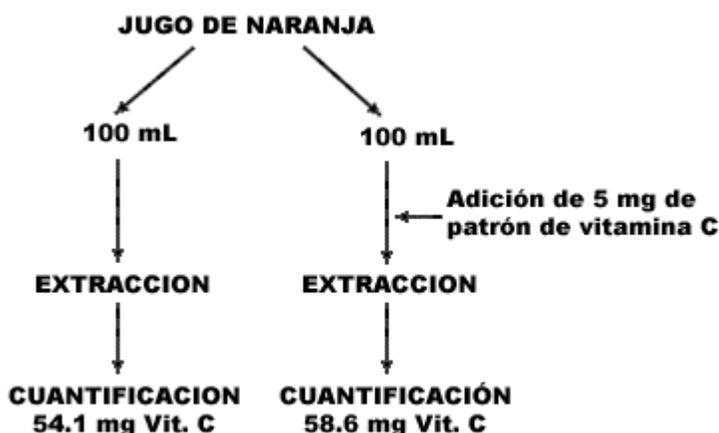


Figura 1.6.A. Metodología seguida para el ensayo de recuperación

Con estos resultados se puede calcular la cantidad de patrón cuantificado (PC) por el método, según:

$$m(\text{PC}) = m(\text{vit. C})_{\text{PATRÓN+MUESTRA}} - m(\text{vit. C})_{\text{MUESTRA}}$$

$$m(\text{PC}) = 58,6 \text{ mg} - 54,1 \text{ mg}$$

$$m(\text{PC}) = 4,5 \text{ mg}$$

calculando ahora el porcentaje de recuperación

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{valor obtenido}}{\text{valor real}} \times 100$$

y se sabe que:

$$\text{valor obtenido} = m(\text{PC}) = 4,5 \text{ mg}$$

$$\text{valor real} = m(\text{patrón añadido}) = 5 \text{ mg}$$

entonces:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{4,5 \text{ mg}}{5 \text{ mg}} \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = 90 \%$$

Aunque en este ejemplo se han procesado los resultados con un solo valor calculado para cada caso (muestra + patrón) y (muestra sin patrón), en la práctica deben realizarse repeticiones ($n > 7$) y realizar los cálculos con los valores promedios.

Si la adición del patrón del analito se realiza desde las primeras fases del estudio (directamente a la matriz, como en el ejemplo considerado) el % Recuperación indica la veracidad del método. Por el contrario, si la adición del patrón se efectúa inmediatamente antes de la medición, el % Recuperación solo indicará la veracidad del instrumento.

C. Comparación con otro método analítico ya validado.

Otra posibilidad para conocer la exactitud de un método analítico es la comparación de los resultados obtenidos por este, con los resultados obtenidos a través de otro método ya validado.

En este procedimiento se parte de una muestra homogénea que se analiza repetidamente ($n > 6$) por el método analítico nuevo y por el método de referencia.

Para cada serie de resultados se calcula la media y la desviación estándar y se realizan pruebas estadísticas (t de student) para conocer si existen diferencias entre las medias obtenidas por ambos métodos.

*Debe aclararse que en muchos textos y artículos científicos suele utilizarse el criterio de **Exactitud** referido solamente a la **Veracidad o Justeza** y abordar el criterio de **Precisión** como un parámetro independiente. Así por ejemplo en el trabajo de investigación **Determinación de polisacáridos totales en gel líquido de Aloe Vera L, para su empleo como materia prima en formulaciones de suplementos dietéticos** que aparece en el **Capítulo 10 / Epígrafe 10.2**, se plantea que “. . . se determinaron los parámetros de Precisión y Exactitud . . .”, cuando hubiera sido más correcto decir, acorde con la clasificación que hemos asumido en este epígrafe, que “se determinó la exactitud del método a través de la evaluación de los parámetros Precisión y Veracidad”. Nos parece importante realizar esta aclaración con vistas a evitar erróneas interpretaciones cuando el lector se enfrente a otros materiales que aborden en tema de la validación con una clasificación diferente.*

1.6.2.2. Selectividad

La selectividad o especificidad se define como la capacidad de un método analítico para medir exacta y específicamente el analito, sin interferencia de impurezas u otros componentes que puedan estar presentes en la muestra.

La selectividad es una condición esencial para conseguir una buena exactitud, por lo que constituye un criterio clave en la validación de un método analítico.

La selectividad depende de las características del propio método analítico y de las características de la muestra (matriz) que se analiza.

Mientras más específica sea la reacción o el principio empleado para la determinación, mas selectivo será el método, puesto que se evitan reacciones colaterales secundarias. Ahora bien, si la reacción es poco específica, otros compuestos en la muestra serán capaces de reaccionar actuando como interferencias y afectando la exactitud del método.

Por otra parte, la selectividad depende también de las características, naturaleza y composición de la matriz estudiada. No es lo mismo determinar la concentración de vitamina C en tabletas, una matriz relativamente simple, empleando un método reductimétrico, que determinar vitamina C en un alimento vegetal donde puede existir un conjunto de compuestos reductores que experimenten la misma reacción que el analito y actúen como interferencias. De ahí que un método analítico puede ser muy específico para un tipo de muestra (tabletas) y poco específico para otra matriz (alimento vegetal).

Los elementos antes expuestos, demuestran que al validar un método de análisis, debe reflejarse claramente no solo el analito que se certifica sino también la matriz para la cual es válida la determinación.

La selectividad se evalúa usualmente a través de la Exactitud (% Recuperación) empleando alguno de los siguientes procedimientos:

1. Se prepara una muestra que contiene los componentes usualmente presentes en la matriz original (alimento), excepto el analito y se procede a la determinación del analito en las condiciones del método evaluado. De forma ideal, ninguno de los componentes presentes debe producir una respuesta cuantificable.
2. Se prepara una muestra con un patrón del analito y un componente de las posibles impurezas. Se realiza la cuantificación y se comparan los resultados con una muestra que solo contiene patrón del analito. En este caso hay que aplicar pruebas estadísticas

para corroborar la existencia o no de diferencias entre los resultados obtenidos en ambos ensayos.

En resumen un estudio de selectividad debe asegurar que la señal medida con el método analítico procede únicamente de la sustancia a analizar sin interferencias de otros componentes que estén presentes en la matriz estudiada.

1.6.2.3. Linealidad

Se entiende por Linealidad la capacidad de un método analítico de obtener resultados proporcionales a la concentración de analito en la muestra dentro de un intervalo determinado. Dicho de otro modo, la Linealidad es la proporcionalidad entre la concentración del analito y la respuesta del método en un intervalo o rango de concentraciones.

El ensayo de Linealidad puede efectuarse tanto sobre soluciones de concentraciones crecientes del analito que se determina o sobre muestras problemas a las que se han adicionado cantidades crecientes de un patrón del analito. En ambos casos el procedimiento se conoce como “curva de calibración” o “curva de calibrado”.

Los pasos generales para la realización de una curva de calibración son los siguientes:

1. Se prepara una serie de soluciones de un patrón del analito a concentraciones crecientes y se procede a su determinación en cada solución aplicando el método que se evalúa y obteniéndose para cada solución una respuesta o señal (mL consumidos, absorbancia, índice de refracción, etc.). el número de soluciones puede estar comprendido entre 6 y 10 y las concentraciones se seleccionan de acuerdo con las cantidades esperadas del analito en la muestra.

Así por ejemplo, en el análisis de la Linealidad de un método de determinación de proteínas solubles en un extracto proteico de harina de soya se preparan soluciones de una proteína patrón (albúmina de suero bovino) a concentraciones de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1 mg/mL y se procede al análisis midiendo la respuesta del método analítico (pudiera ser una señal instrumental como por ejemplo absorbancia), para cada una de las soluciones preparadas.

2. Se determina la proporcionalidad existente entre la concentración y la respuesta del método analítico, calculando por el método de ajuste mínimos cuadrados la ecuación de regresión lineal del tipo.

$$y = mx + a$$

Donde: x = concentración, m = pendiente, y = respuesta del método, a = intercepto

Los términos m (pendiente) y a (intercepto) pueden ser calculados a través de las siguientes expresiones matemáticas

$$m = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

$$a = \frac{\sum y - m \sum x}{n}$$

donde: n es el número de soluciones preparadas.

Se calcula además el coeficiente de determinación (r^2) el cual refleja el grado de relación o proporcionalidad entre las variables concentración (x) y la respuesta del método (y). El coeficiente de determinación toma valores entre 0 y 1 y mientras más se acerque a uno, más linealidad existe entre las variables evaluadas, es decir más lineal es el método analítico.

Retomando el ejemplo de la determinación de proteínas solubles, supongamos que se obtuvieron las siguientes respuestas (y) para cada concentración (x) ensayada:

mg de proteína /mL (x)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Respuesta del método (y)	0,019	0,040	0,076	0,111	0,156	0,216

Al calcular la ecuación de regresión se obtuvo:

$$y = 0,2063 x - 0,046$$

Y un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0,9931 lo cual demuestra que el método considerado presenta una buena linealidad, en el rango de concentraciones estudiadas (0,1—1mg/mL).

En general, en los métodos de análisis químico se obtienen valores de r^2 superiores a 0,99.

1.6.2.4. Sensibilidad del calibrado

La sensibilidad de calibrado (S) se define como el coeficiente diferencial entre la señal medida (respuesta del método) y la concentración del analito, según:

$$S = \frac{\text{Respuesta del método}}{\text{concentración de analito}}$$

En el caso de una calibración lineal, la sensibilidad de calibrado coincide con la pendiente (m) de la recta de calibración, e indica la capacidad de respuesta del método analítico a pequeñas variaciones de la concentración del analito.

En un método analítico sensible, ligeros incrementos de la concentración del analito provocan incrementos notables de la señal o respuesta que se mide.

1.6.2.5. Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección es la menor concentración de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones experimentales establecidas.

El límite de detección es por tanto un parámetro analítico de gran interés en ensayos de límites, análisis de trazas, contaminantes y productos de degradación. Los términos cualitativos que aparecen en muchas publicaciones como “ausencia de...” o “no detectado”, tiene su expresión numérica en el límite de detección. Es más correcto decir “menos de 1 μ g/g” que “ausencia de...”

Por su parte, el límite de cuantificación (o determinación) es la menor concentración o cantidad de analito que puede ser determinada o cuantificada con aceptable precisión y exactitud, bajo las condiciones experimentales establecidas.

El límite de cuantificación es, por lo tanto, un término cuantitativo (menor cantidad medible) mientras que el límite de detección es cualitativo (menor cantidad detectable).

La determinación práctica de los límites de detección y cuantificación es laboriosa, por lo que solo se efectúa en el caso de métodos empleados para el análisis de trazas, contaminantes e impurezas a muy bajas concentraciones.

Si las concentraciones a determinar son elevadas, se puede sustituir su estudio por la determinación de la precisión y la exactitud a la concentración más baja que presente el analito en la práctica.

1.6.2.6. Tolerancia o Fortaleza

La tolerancia o fortaleza de un método analítico es el grado de reproducibilidad de los resultados obtenidos por el análisis de la misma muestra bajo diferentes condiciones de operación como: temperaturas, laboratorios, columnas, lotes de reactivos, equipos, etc.

La tolerancia generalmente se expresa como la carencia de influencia en los resultados por cambios en las condiciones de operación. Es una medida de la reproducibilidad de los resultados analíticos bajo las condiciones normales de operación de laboratorio a laboratorio y de analista a analista. Para su determinación, se realizan los análisis de muestras tomadas de un mismo lote homogéneo, en diferentes laboratorios, por diferentes analistas, en diferentes días, etc. las cuales pueden diferir pero se mantienen dentro de los parámetros específicos del método determinada previamente bajo condiciones normales de operación.

1.6.2.7. Robustez

El estudio de robustez investiga la influencia de pequeños cambios en las condiciones analíticas sobre la fiabilidad del método analítico, localizando los factores que originan fluctuaciones menores y los que necesitan una atención especial por cuanto originan variaciones significativas.

Esto se realiza cuando se precisa un estudio completo de reproducibilidad, como es caso de un estudio interlaboratorios, por lo que el laboratorio que ha desarrollado el método analítico debe efectuar previamente el estudio de robustez.

Para su estudio, se introducen deliberadamente variaciones razonables en las condiciones experimentales y se observa su influencia. No se estudia cada variable 1 a 1, sino que se introducen varios cambios a la vez; de forma tal que se puedan investigar los efectos de cada uno de ellos.

Uno de los principales factores a tener en cuenta en este estudio es la evaluación de la estabilidad del analito en solución. Las variables cualitativas deberán definirse detalladamente.

Los estudios de validación constituyen una parte esencial en el desarrollo de técnicas analíticas encaminadas tanto al control de calidad, en la industria de los alimentos, como a estudios de conservación, almacenamiento y evaluación nutricional y toxicológica de productos destinados al consumo humano.

Trabajo Independiente

*Estudie cuidadosamente el artículo **Determinación de polisacáridos totales en gel líquido de Aloe Vera L, para su empleo como materia prima en formulaciones de suplementos dietéticos** en el **Capítulo 10 / Epígrafe 10.2**.*

Identifique los criterios de calidad evaluados en el trabajo y realice un resumen que incluya los elementos más significativos de la investigación.

1.6.3. Muestreo y toma de la muestra

En términos generales, los químicos analíticos no siempre le han dado la importancia y prioridad que en los resultados analíticos puede tener, y de hecho tiene, la etapa de selección de la muestra o muestreo. Con frecuencia, aún un analítico entrenado puede olvidar algunas de las reglas básicas del muestreo o puede aplicar estas de forma incorrecta. Tales errores pueden negar la validez de los resultados obtenidos.

En realidad, el analista no ha sido entrenado en el muestreo. En la mayoría de los casos, el analista no tiene responsabilidad en las fases de diseño y realización del muestreo, sino que el primer contacto que él tiene con esas operaciones es la de recepcionar la muestra de laboratorio.

Sin embargo, es importante que un químico analítico tenga un verdadero sentido de la incertidumbre involucrada en un muestreo, debido a que esta incertidumbre determina, en gran medida, la variabilidad que puede ser permitida en el análisis. Conociendo el error potencial de un muestreo, se conoce ya más de las dos terceras partes del error total del análisis.

El muestreo se define como un **proceso de selección de una muestra para ser analizada, de forma tal que sea representativa del conjunto del material del cual se ha tomado y sea además congruente con la definición del problema analítico; dicho de otro modo, la concentración del analito en la porción de la muestra que se analiza, debe ser igual a la concentración del analito en la población (lote, partida, etc.) de la cual se ha tomado la muestra.** De nada serviría realizar un análisis perfecto cuando la muestra no es representativa, ya que estos resultados no representarían la composición de todo el material de donde fue tomada la muestra y por lo tanto se obtendrían resultados no confiables.

Los procedimientos de muestreo, en casos particulares, pueden ser totalmente diferentes para cada tipo de producto, pues dependen del estado de agregación de la sustancia y de sus características particulares. Para cada tipo de material analizado existen instrucciones especiales concernientes a como realizar el muestreo y que cantidad de muestra debe tomarse de acuerdo con las particularidades específicas del material dado. Estas instrucciones aparecen en manuales de análisis técnicos conocidos como Normas de Muestreo.

El principio general de cualquier procedimiento de muestreo consiste en que **la muestra representativa debe estar compuesta del mayor número posible de porciones de sustancia tomadas de manera absolutamente arbitraria (al azar) de diversos lugares de la población que se estudia (partida, lote, etc).**

Para comprender la necesidad del muestreo se debe tener presente que la mayoría de los alimentos son matrices complejas y heterogéneas. Un lote de un mismo producto en sus diferentes partes, trozos, granos, etc, puede tener una composición muy distinta. Cuanto mayor número de porciones de la sustancia se escojan al azar de sus diferentes partes, tanto mayor será la probabilidad de que todas las desviaciones eventuales del promedio se compensen y la composición de la muestra se acerque a la composición media de la sustancia que se analiza.

Por ejemplo, si se desea determinar el contenido de proteínas en un lote de arroz almacenado en sacos de 50 Kg y el lote está compuesto por 200 sacos colocados en varias estibas, no basta con tomar la muestra de un solo saco, sino que se hace necesario tomar al azar muestras de diferentes sacos y de diferentes lugares de los sacos seleccionados al azar, con vistas a que la muestra sea verdaderamente representativa de la población.

Usualmente la muestra representativa primaria no se emplea directamente en el análisis debido a que aun es muy grande (varios Kg) y heterogénea. Por eso se tritura (como resultado aumenta la homogeneidad de la sustancia) y debe disminuirse su tamaño. Uno de los procedimientos más empleados para reducir el tamaño de las muestras sólidas es el

cuarteo. Este procedimiento consiste en lo siguiente: la muestra primaria triturada se extiende uniformemente sobre una superficie lisa de modo que resulte un cuadrado. Este se divide diagonalmente en cuatro triángulos, de los cuales se eliminan dos opuestos y los dos restantes se mezclan nuevamente entre sí. El material mucho más homogéneo obtenido de este modo se vuelve a cuartear tantas veces como sea necesario hasta reducir el tamaño de la muestra hasta un valor conveniente (50 g – 1 Kg o más) para finalmente almacenar cuidadosamente esta muestra y enviarla al laboratorio.

En este sentido, deben diferenciarse los términos **muestra bruta** y **porción de ensayo**. La **muestra bruta** es la porción del material tomado de la población inicial (lote de un proceso de producción de alimentos, almacén de sacos de arroz, etc) que llega al laboratorio analítico y debe ser de un tamaño adecuado (entre 50 g y 1 Kg o más). La **porción de ensayo** es la cantidad de muestra tomada en el laboratorio por el analista para realizar el análisis, y su tamaño depende de las características del método y de los objetivos del análisis. Usualmente estos términos no se distinguen y se habla de forma general de **muestra**, pero debe quedar claro a que muestra nos estamos refiriendo.

El caso considerado constituye solo un ejemplo ilustrativo de muestreo y toma de muestra para el caso de materiales sólidos envasados a granel. Obviamente para otros productos (conservas de frutas enlatadas, compotas, caramelos, bebidas envasadas, etc) el procedimiento puede ser muy diferente.

El muestreo consta de dos fases: fase de diseño y fase de implementación. En la fase de diseño el analista aplica los principios estadísticos para generar un plan de muestreo. Dicho plan intenta minimizar las diferencias entre las propiedades estimadas para una muestra y las propiedades del lote en su totalidad. La fase de implementación involucra la realización física de la toma de las porciones estadísticamente diseñadas. En esta etapa hay que considerar la instrumentación del muestreo, los recipientes para las muestras así como el almacenamiento y la conservación.

1.6.4. Preparación de la muestra.

La etapa de preparación de muestra es una de las etapas que puede considerarse crítica en una metodología analítica. De forma general en la literatura científica suele dársele mayor importancia a la etapa de selección del método analítico que a la etapa de preparación de la muestra. Sin embargo, en los últimos años diversos autores han llamado la atención con respecto a la importancia de esta última etapa. Veamos a continuación algunos datos de interés:

Tiempo utilizado en diferentes etapas del proceso analítico	
Gestión de datos	27%
Preparación de la muestra	61%
Muestreo	6 %
Determinación	6 %

Nótese que el mayor tiempo es consumido justamente en la etapa de preparación de muestra.

La mayoría de las determinaciones analíticas requieren de una preparación previa de la muestra. Esto obedece a diferentes razones entre las cuales se pudieran mencionar las siguientes:

1. Alta complejidad de la matriz, lo que aumenta la posibilidad de la presencia de interferencias. En este sentido se debe recordar que la complejidad de una matriz está relacionada con diferentes criterios y no solamente con el alto número de componentes.

2. Muestras muy diluidas, es decir, el o los analitos se encuentran en bajas concentraciones en la muestra original pudiendo encontrarse por debajo del límite de detección del método analítico.
3. Muestras muy concentradas, lo que pudiera ocasionar que el analito pueda dar una señal fuera de escala. En el caso más simple bastaría realizar un proceso de dilución para resolver este problema.
4. Las características físico químicas de la muestra (matriz) no son compatibles con el método analítico. Así por ejemplo el método puede exigir un análisis del analito en disolución a partir de una muestra sólida. En el caso más sencillo bastaría un proceso de disolución.

Así, el objetivo central del proceso de preparación de la muestra es el de **poner al analito en condiciones óptimas para ser analizado**; dicho de otro modo, **obtener muestras enriquecidas en las sustancias de interés analítico y asegurar la detección y/o cuantificación eficiente del o los analitos, así como la compatibilidad con el sistema analítico**, lo cual está obviamente relacionado con el éxito del análisis.

Por lo tanto la etapa de preparación de la muestra requiere de un diseño y planificación rigurosos el cual debe realizarse atendiendo a los siguientes criterios:

1. Naturaleza química del analito.
2. Concentración del analito en la matriz.
3. Característica de la matriz (homogeneidad o heterogeneidad, estabilidad, volatilidad, solubilidad)
4. Naturaleza química de las sustancias interferentes
5. Características del método analítico seleccionado.

En el análisis de los alimentos, la preparación de la muestra incluye un número de etapas más o menos numerosas que dependen del tipo de producto (matriz) y del componente que se desea cuantificar (analito). Ahora bien, existen dos momentos perfectamente delimitados que pueden clasificarse como subetapas y forman parte de la etapa de preparación de la muestra; estos momentos son: preparación de la muestra bruta y preparación de la porción de ensayo.

A. Preparación de la muestra bruta

Constituye un proceso de tratamiento de la matriz dirigido a garantizar la representatividad de los resultados y a facilitar la posterior extracción del analito. Se realiza, como su nombre lo indica a la muestra que llega al laboratorio (muestra bruta) antes de proceder a la pesada o medida del volumen de la misma.

Usualmente, el procedimiento de preparación de la muestra bruta aparece descrito en normas que regulan e indican como debe realizarse esta etapa en función de las características de la matriz. Así por ejemplo, en el análisis de conservas cárnicas en salmuera, la norma cubana exige que la muestra sea preparada de la siguiente forma:

“Se drena el contenido del envase y se toman varias porciones de diferentes zonas del producto en cantidades adecuadas. Las porciones tomadas se hacen pasar por una máquina moladora o batidora eléctrica si es necesario, mezclando después de cada operación para lograr una buena homogenización. Posteriormente se pasa a un recipiente cerrado herméticamente y se almacena bajo condiciones en que se preserve de cualquier deterioro o cambio en su composición. La muestra debe analizarse antes de las 24 horas posteriores a su preparación”.

Nótese que este procedimiento es general y se realiza a los productos cárnicos en conserva, con independencia del analito que se desee cuantificar. En otras ocasiones sin embargo, es necesario realizar procedimientos adicionales en función del método de cuantificación que será empleado posteriormente. Por ejemplo, si en esta misma muestra de carne en conserva se quiere acometer la determinación de grasa por un método de extracción con

solventes orgánicos, se hace necesario, además de las operaciones indicadas, realizar un previo secado de la muestra puesto que elevados contenidos de humedad en el producto interfieren en la determinación.

B. Preparación de la porción de ensayo.

Esta etapa se inicia invariablemente con la medición exacta de la porción de la muestra homogenizada, puesto que los resultados finales del análisis se reportan en forma de concentraciones, es decir, se refiere la cantidad de analito cuantificado en función de la cantidad de muestra tomada para el análisis (porcientos, mg/g, mg/L, mg/100 g, etc).

Una vez medida exactamente la porción de ensayo, se realizan diferentes tratamientos de mayor o menor complejidad, cuyo objetivo es el de separar el analito del resto de los componentes que pudieran constituir interferencias y facilitar la cuantificación.

A partir del análisis de estos aspectos se diseña una estrategia analítica la cual puede enfocarse desde dos puntos de vista:

1. A partir de la matriz original se realizan las operaciones químicas necesarias que permiten eliminar las interferencias. (Proceso de limpieza o "clean up")
2. A partir de la matriz original se extraen selectivamente los compuestos de interés (analitos). (Proceso de extracción)

Estas etapas se pueden acometer empleando métodos clásicos de mayor o menor complejidad, cuya descripción sería imposible de abordar totalmente en este texto dado el enorme número de posibilidades que existen. De cualquier manera, relacionamos a continuación algunos de los procedimientos más comunes.

Dilución: Se emplea para muestras líquidas en las cuales el analito se encuentra en altas concentraciones o en productos fuertemente coloreados cuya coloración interfiere en el análisis. Es uno de los procedimientos más simples de preparación. Un típico ejemplo es la determinación de acidez total en vinagre comercial, el cual posee una elevada concentración de ácido acético que es necesario disminuir a través de una dilución.

Extracción sólido-líquido: Consiste en la extracción del analito a partir de una matriz sólida empleando un disolvente adecuado capaz de solubilizar el componente en estudio. En la determinación del contenido de cloruro de sodio por el método de Mohr en productos cárnicos, la porción pesada y homogenizada se suspende en agua destilada y se mantiene en reposo durante 1 hora para garantizar que el cloruro de sodio sea extraído y pase a la solución. Luego se filtra y se determina el contenido de cloruro de sodio en la solución salina.

Este procedimiento de extracción sólido-líquido es relativamente sencillo pero existen otros más complejos que pueden involucrar el empleo de varias etapas con diferentes solventes y operaciones más engorrosas.

Clarificación: Consiste en eliminar las interferencias por precipitación o floculación empleando un agente precipitante adecuado. Así por ejemplo, en la determinación de azúcares reductores en compotas, los pigmentos y otras macromoléculas que constituyen interferencias, se precipitan por adición de una solución saturada de acetato de plomo. El precipitado se separa por filtración y se obtiene una solución transparente que contiene los azúcares objeto de cuantificación. Este procedimiento se conoce también con el nombre de **defecación plúmbica**.

Destilación: El analito se separa del resto de los componentes que pueden interferir en el análisis aplicando un procedimiento de destilación con vapor de agua. La determinación de ésteres totales en rones es un típico ejemplo que requiere de un proceso de destilación a través del cual se obtienen los ésteres en el destilado que posteriormente se analiza.

Incineración: La incineración es el proceso de combustión de la materia orgánica que deja un residuo de material inorgánico conocido como cenizas. En algunas determinaciones de compuestos de naturaleza inorgánica se requiere eliminar primeramente el material orgánico para facilitar el análisis. Así por ejemplo, en la determinación de calcio en vinos por un método complejométrico, la cuantificación se realiza sobre las cenizas del producto, obtenidas por incineración a altas temperaturas.

Digestión: Es un proceso de hidrólisis (ácida fundamentalmente) de la materia orgánica, que puede incluso, en función de las condiciones de tratamiento, producir agentes oxidantes que transforman la materia orgánica a dióxido de carbono, vapor de agua y otros compuestos volátiles. La determinación de nitrógeno total por el método Kjeldahl incluye una etapa de digestión que transforma el nitrógeno orgánico en sulfato de amonio con el empleo de ácido sulfúrico concentrado y calor en presencia de un catalizador de sulfato de cobre. En esta determinación se realiza además una posterior destilación, por lo que constituye un ejemplo en que se combinan varios procedimientos con vistas a transformar el analito en una sustancia fácilmente cuantificable.

Los procedimientos arriba explicados constituyen tan solo unos pocos ejemplos de las numerosas operaciones que pueden emplearse como parte de la preparación de la muestra.

La etapa de preparación de muestras no ha avanzado a la par del desarrollo de los métodos analíticos. Muchos de los métodos empleados son considerados clásicos y se utilizan desde hace muchos años. Sin embargo, en los últimos años, con la introducción de la extracción en fase sólida comenzó un proceso de desarrollo de los métodos de preparación de muestra que se ha visto incrementado con el empleo de los fluidos supercríticos y las microondas.

En este texto pueden encontrarse otros procedimientos de preparación de la muestra en el capítulo 8 (Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis).

Cálculos relacionados con la etapa de preparación de la muestra.

El proceso de preparación de la muestra involucra siempre un tratamiento de la matriz que produce, en la mayoría de los casos, una variación de la masa y/o la concentración del analito contenido inicialmente en la matriz.

En otras palabras, los procesos de dilución, clarificación, destilación, extracción, etc., a que es sometida la matriz, con el objetivo de facilitar la determinación cuantitativa del analito, traen como resultado que la masa de este último que finalmente se cuantifica, difiera de la masa contenida inicialmente en la porción de ensayo (alimento) tomada para el análisis.

Tomemos el ejemplo de la determinación de ácido acético en una muestra de vinagre comercial. Supongamos que para realizar el análisis se toman 25 mL de vinagre y se diluyen con agua destilada hasta 250 mL de disolución. Posteriormente se extrae una alícuota de 10 mL a la cual se realiza la cuantificación de ácido acético obteniéndose una masa de ácido de 0.0555 g.

La figura 1.6.B esquematiza el proceso descrito:

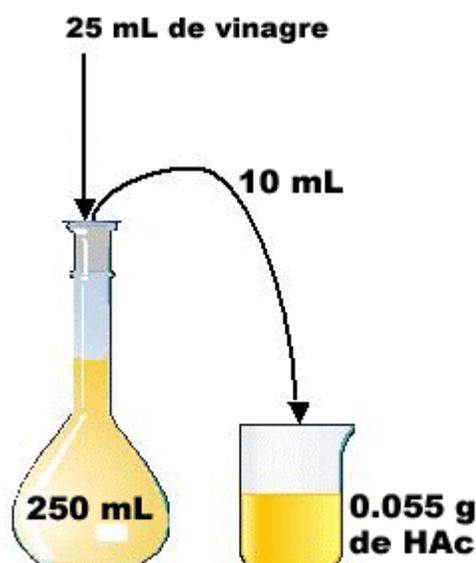


Figura 1.6.B. Proceso de dilución del vinagre

Del análisis de este procedimiento de preparación de la muestra, que por demás resulta muy sencillo pues ha consistido esencialmente en una dilución de la matriz, se pueden extraer algunas conclusiones de interés:

1. Al diluir 25 mL de vinagre hasta 250 mL de disolución, la concentración de ácido acético de la matriz (vinagre), obviamente ha disminuido 10 veces, según:

$$\frac{25 \text{ mL de vinagre}}{250 \text{ mL de solución}} = \frac{1}{10}$$

es decir, la concentración de ácido acético (y de cualquier otro componente del vinagre) en los 250 mL de disolución es 10 veces más pequeña que la existente en los 25 mL inicialmente tomados (porción de ensayo).

2. La alícuota de 10 mL extraída de la solución diluida de vinagre posee la misma concentración de la solución de la cual fue extraída (250 mL), sin embargo, la masa de analito (HAc), y de cualquier otro soluto presente en los 10 mL extraídos, es 25 veces más pequeña que la contenida en los 250 mL, según:

$$\frac{10 \text{ mL extraídos}}{250 \text{ mL de solución}} = \frac{1}{25}$$

Por consiguiente, la masa de ácido acético cuantificada (0.055 g) en la alícuota de 10 mL es 25 veces menor a la inicialmente presente en los 25 mL de vinagre tomados para el análisis.

3. Si se desea determinar el porcentaje de ácido acético (%HAc) en el vinagre, no tiene sentido relacionar directamente la masa de HAc cuantificada (0.055 g) con el volumen de muestra inicialmente tomado (25 mL), dado que la masa referida no está contenida en ese volumen inicial, por cuanto ha variado durante la etapa de preparación de la muestra.

Para efectuar este cálculo habría que determinar la masa de ácido acético que está contenida en el volumen inicial de 25 mL de vinagre, lo cual es fácil de calcular multiplicando la masa finalmente cuantificada (0.055 g) por la variación de la masa (25 veces) durante el proceso de preparación de la muestra.

Entonces:

$$m(\text{HAc})_{\text{EN EL VINAGRE}} = m(\text{HAc})_{\text{EN LA ALICUOTA FINAL}} \times \text{Variación de la masa}$$

$$m(\text{HAc})_{\text{EN EL VINAGRE}} = 0.055 \text{ g} \times 25$$

$$m(\text{HAc})_{\text{EN EL VINAGRE}} = 1.375 \text{ g}$$

y expresando la concentración de ácido acético en por ciento:

$$\% m - V = \frac{m(\text{HAc})}{V(\text{Vinagre})} \times 100$$

$$\% m - V = \frac{0.055 \text{ g}}{25 \text{ mL}} \times 100$$

$$\% m - V = 5.5 \text{ g HAc}/100 \text{ mL de vinagre}$$

Este cálculo pudo haberse realizado considerando la variación de la concentración en lugar de la variación de la masa. Veamos el procedimiento a seguir en este caso:

1. Calculemos primero la concentración de ácido acético (expresada en %m-V) en la alícuota de 10 mL finalmente tomada. Se sabe que en este volumen se encontró una masa de HAc de 0.055 g, por lo que puede plantearse:

$$\% m - V = \frac{0.055 \text{ g}}{25 \text{ mL}} \times 100$$

$$\% m - V = 0.55 \text{ g HAc}/100 \text{ mL de solución diluida final}$$

Sin embargo, este valor expresa la concentración de HAc en una solución 10 veces más diluida que la muestra inicial de vinagre comercial.

2. Si se desea conocer al %m-V de ácido acético en el alimento original (25 mL de vinagre) habría que multiplicar la magnitud de la concentración de la solución diluida por la variación de la concentración experimentada en el proceso de preparación de la muestra, es decir:

$$\%(\text{HAc})_{\text{EN EL VINAGRE}} = \%(\text{HAc})_{\text{EN LA ALICUOTA FINAL}} \times \text{Variación de la concentración}$$

$$m(\text{HAc})_{\text{EN EL VINAGRE}} = 0.55\% \times 10$$

$$\% m - V = 5.5 \text{ g HAc}/100 \text{ mL de vinagre}$$

El ejemplo considerado demuestra la enorme importancia de tener en cuenta las variaciones de masa y/o concentración del analito durante el proceso de preparación de la muestra, para poder expresar correctamente la concentración del analito en la matriz analizada.

Veamos un segundo ejemplo:

Para la determinación de azúcares totales en una muestra de compota, se pesan exactamente 10 g del alimento y se trasvasan con 100 mL de agua destilada a un volumétrico de 250 mL. Posteriormente la suspensión se clarifica por adición de acetato de plomo (PbAc_2) y oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$), se mezcla, se enrasa y se deja en reposo durante una hora, para seguidamente filtrar la solución sobre papel de filtro. Del filtrado se toman 50 mL y se trasvasan a un volumétrico de 100 mL, se añaden 5 mL de HCl concentrado y se calienta en baño de agua a 68-70°C durante 8 minutos, se enfría y se enrasa. Finalmente se toma una alícuota de 10 mL para realizar la determinación de los

azúcares, obteniéndose una masa de 0.062 g. Calcule el porcentaje de azúcares totales en la compota analizada.

El proceso descrito se puede observar en la figura 1.6.C.

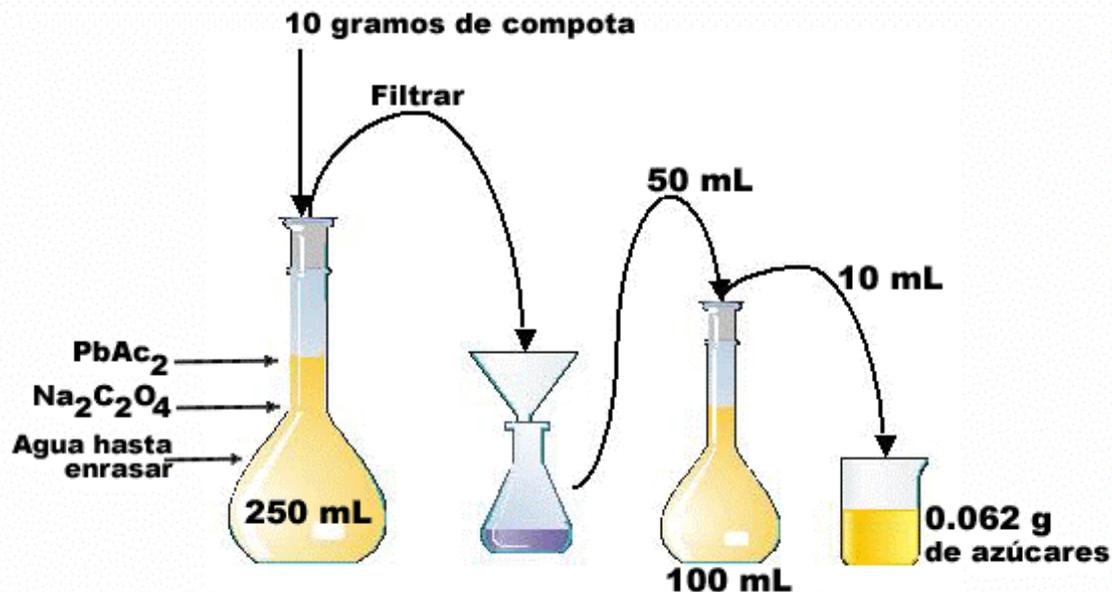


Figura 1.6.C. Esquema de determinación de azúcares reductores en la compota

El porcentaje de azúcares totales en la compota (%m-m) puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\%m - m = \frac{m(\text{azúcares})}{m(\text{compota})} \times 100$$

Sin embargo, la masa de azúcares (0.062 g) se cuantificó en la alícuota final de 10 mL y no directamente en los 10 g de compota, por lo tanto la masa de azúcares así determinada no está contenida en la porción de ensayo inicialmente pesada dado que el proceso de preparación de la muestra produjo una variación de la masa del analito.

Siguiendo el procedimiento explicado en el ejemplo anterior puede calcularse fácilmente cuantas veces varió la masa, según:

$$\frac{50}{250} \times \frac{10}{100} = \frac{1}{50}$$

lo que significa que la masa varió 50 veces, es decir, la masa de azúcares presente en la alícuota de 10 mL (0.062 g) es 50 veces más pequeña que aquella inicialmente contenida en los 10 g de compota. Entonces:

$$m(\text{azúcares})_{\text{EN LA COMPOTA}} = m(\text{azúcares})_{\text{EN LA ALÍCUOTA FINAL}} \times \text{Variación de la masa}$$

$$m(\text{azúcares})_{\text{EN LA COMPOTA}} = 0.062 \text{ g} \times 50$$

$$m(\text{azúcares})_{\text{EN LA COMPOTA}} = 3.1 \text{ g}$$

Y puede ahora plantearse que:

$$\% m - m = \frac{m(\text{azúcares})}{m(\text{compota})} \times 100$$

$$\% m - m = \frac{3.1 \text{ g}}{10 \text{ g}} \times 100$$

$\% m - m = 31 \text{ g de azúcares} / 100 \text{ g de compota}$

1.6.5. Procedimiento de determinación

La etapa de determinación consiste en acometer el método de cuantificación propiamente dicho, el cual presentará características particulares en función del analito que se cuantifique y del principio en que se fundamente la cuantificación (volumetría, gravimetría, espectrofotometría, cromatografía, etc).

Al efectuar una determinación analítica cuantitativa, se debe seguir minuciosamente la metodología de trabajo establecida en la técnica analítica. Es necesario tener presente que los resultados del análisis son válidos solo en el caso de que se cumplan rigurosamente todas las condiciones planteadas en la metodología descrita, pues esta ha sido comprobada y validada en función de estas indicaciones. Cualquier desviación de las condiciones establecidas en la metodología original (cambio de algún reactivo por otro, modificación en los volúmenes adicionados o en la concentración de alguna de las soluciones empleadas, etc) conduce siempre a errores y disminuye apreciablemente la precisión y exactitud del método.

Con el mismo esmero se deben observar las reglas concernientes a la técnica de diversas operaciones (filtración, lavado y secado de los precipitados, valoración, incineración, destilación, etc). Por más insignificantes que parezcan algunas de estas reglas, se debe tener presente que todas ellas son resultado de la experiencia acumulada por generaciones de químicos, y que solamente siguiéndolas del modo más riguroso, se puede obtener la precisión y exactitud deseada en los resultados del análisis.

1.6.6. Cálculos, reporte e interpretación de los resultados

El resultado final del análisis cuantitativo se calcula a partir de los resultados obtenidos experimentalmente (datos de las pesadas realizadas, mediciones de volúmenes obtenidos al efectuar el análisis, señal que se obtiene de un equipo instrumental, etc).

Los cálculos de los resultados del análisis son una parte integrante del procedimiento analítico al igual que cualquier otra operación del mismo; de ahí que un error de cálculo entraña las mismas consecuencias que un error cometido en cualquier otra operación del análisis.

En un proceso de producción de alimentos, el resultado del análisis frecuentemente se utiliza para orientar y corregir el proceso tecnológico, inmediatamente después de recibir los resultados del laboratorio de control de calidad. Es evidente que, en este caso, un error de cálculo es inadmisibles.

Así mismo, de nada valdría realizar correctamente los cálculos si no se sabe interpretar el resultado y tomar decisiones sobre las acciones que deben acometerse en función del resultado obtenido.

¿La magnitud cuantificada del analito indica un deterioro del producto que puede resultar dañino a la salud?. ¿Se rechaza el producto y se retira del mercado?. ¿Se mantiene el producto en el mercado por un corto período de tiempo?. . . Estas, y otras muchas, son las interrogantes que pueden aflorar de un resultado analítico. El profesional de la rama de alimentos debe saber dar respuestas acertadas sobre la base de una rigurosa interpretación de los resultados.

De cualquier manera, para poder expresar correctamente los resultados de un procedimiento cuantitativo, se deben primero dominar las diferentes formas de expresar la concentración.

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

Una vez concluida la determinación analítica es imprescindible expresar los resultados obtenidos en forma de concentración, es decir, referir la cantidad de analito cuantificado en función de la cantidad de muestra (matriz) tomada para el análisis. Por otra parte, 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, porcentos, concentración molar y concentración molar del equivalente.

Concentración másica

La concentración másica ($\rho(x)$) expresa la relación entre una 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 40 g de NaOH hasta 250 mL de disolución, la concentración de la solución resultante se puede expresar en g/L según:

$$\rho(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V(D)} = \frac{40 \text{ g}}{0.25 \text{ L}} = 160 \text{ g/L}$$

La concentración de esta misma solución puede ser expresada en cualquier unidad que relacione la masa de NaOH por unidad de volumen de disolución. Para realizar estas conversiones solo es necesario conocer las relaciones entre las diferentes magnitudes de masa y volumen. A manera de recordatorio, relacionamos a continuación las conversiones de medidas de masas y volúmenes más empleadas:

Conversiones de medidas de masas	
1 kilogramo (Kg)	$= 10^3 \text{ g}$
1 miligramo (mg)	$= 10^{-3} \text{ g}$
1 microgramo (μg)	$= 10^{-6} \text{ g} = 10^{-3} \text{ mg}$
1 nanogramo (ng)	$= 10^{-9} \text{ g} = 10^{-6} \text{ mg} = 10^{-3} \mu\text{g}$
1 picogramo (pg)	$= 10^{-12} \text{ g} = 10^{-9} \text{ mg} = 10^{-6} \mu\text{g} = 10^{-3} \text{ ng}$

Conversiones de medidas de volúmenes	
1 mililitro (mL)	$= 10^{-3} \text{ L}$
1 microlitro (μL)	$= 10^{-6} \text{ L} = 10^{-3} \text{ mL}$
1 nanolitro (nL)	$= 10^{-9} \text{ L} = 10^{-6} \text{ mL} = 10^{-3} \mu\text{L}$
1 picolitro (pL)	$= 10^{-12} \text{ L} = 10^{-9} \text{ mL} = 10^{-6} \mu\text{L} = 10^{-3} \text{ nL}$

Así, se puede decir que:

$$\rho(\text{NaOH}) = 160 \text{ g/L} = 0.16 \text{ g/mL} = 160000 \text{ mg/L} = 160 \text{ mg/mL} \quad \text{entre otras formas}$$

Nótese que el valor de la concentración expresada en g/L y mg/mL es el mismo (160) 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 relación entre una 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, $\mu\text{g/g}$, g/Kg, mg/Kg, μg , etc.

Supongamos que en la determinación de nitrito de sodio (NaNO_2) en un embutido cárnico se pesaron 9.5 g del alimento y al realizar la determinación se encontró una masa de analito (NaNO_2) de 0.0019 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:

$$\omega(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2)}{m(\text{embutido})} = \frac{1.9 \text{ mg}}{0.0095 \text{ Kg}} = 200 \text{ mg/Kg}$$

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:

$$\omega(\text{NaNO}_2) = 200 \text{ mg/Kg} = 0.2 \text{ g/Kg} = 0.0002 \text{ g/g} = 200 \mu\text{g/g} \quad \text{entre otras formas}$$

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 la relación entre un 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 por ciento. Antes de comenzar a estudiar las diferentes formas de expresar el por ciento de un analito en una matriz, conviene recordar el concepto general de por ciento.

Un por ciento 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 14 latas con defectos en un total de 170 latas producidas; el por ciento de latas defectuosas será igual a:

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

$$\% \text{ DEFECTUOSAS} = \frac{14}{170} \times 100 = 8.2\%$$

Quiere esto decir que hay 8.2 latas defectuosas por cada 100 latas de jugo producidas.

Partiendo de esta conceptualización general, en química analítica cuantitativa los porcentos 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 porcentos masa-volumen (%m-V), masa-masa (%m-m) y volumen-volumen (%V-V).

Por ciento masa-volumen.

El por ciento 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:

$$\% m - V = \frac{m(x) \text{ expresada en g}}{V(D) \text{ expresado en mL}} \times 100$$

Si retomamos el ejemplo de la disolución de NaOH obtenida por disolución de 40 g de NaOH hasta 250 mL, la concentración de esta disolución expresada en %m-V será:

$$\%(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ g}}{250 \text{ mL}} \times 100 = 16 \text{ gNaOH} / 100 \text{ mL de disolución}$$

la cual puede deducirse a partir del siguiente análisis:

en 250 ml de disolución están contenidos 40 g de NaOH
 en 100 ml de disolución estarán contenidos x g de NaOH

$$x \text{ g de NaOH} = \frac{40 \text{ g}}{250 \text{ mL}} \times 100 = 16 \text{ gNaOH} / 100 \text{ mL de disolución}$$

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 por ciento 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.

Por ciento masa-masa.

El por ciento 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:

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

Retomando el ejemplo de la cuantificación de nitrito de sodio (NaNO_2) en un embutido cárnico, si se cuantificaran 1.9 mg de NaNO_2 en 9.5g de producto, la concentración del analito expresada en %m-m será:

$$\%(\text{NaNO}_2) = \frac{0.0019}{9.5\text{g}} \times 100 = 0.02\text{g NaNO}_2 / 100\text{g embutido}$$

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

9.5g de embutidos	contienen	0.0019g de NaNO_2
100 g de embutidos	contendrán	x g de NaNO_2

$$x \text{ g de NaNO}_2 = \frac{0.0019 \text{ g}}{9.5 \text{ g}} \times 100 = 0.02 \text{ g NaNO}_2 / 100 \text{ g de embutido}$$

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:

$$\text{mg} / 100\text{g} = \frac{1.9 \text{ mg}}{9.5 \text{ g}} \times 100 = 20 \text{ mg NaNO}_2 / 100 \text{ g embutido}$$

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 $m(\text{HCl})$ contenida en los 100 g (y por tanto en 84 mL) de disolución se puede expresar fácilmente la concentración de HCl en % m-V.

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

$$\% \text{ m - V} = \frac{30 \text{ g}}{84 \text{ mL}} \times 100 = 35.7 \% \text{ m - V}$$

Porcentaje volumen- volumen

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

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

En el análisis de los alimentos el % V-V se emplea para expresar la concentración de alcohol etílico en bebidas alcohólicas tales como ron, 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.

Concentración molar

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:

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

Donde:

$c(x)$ 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:

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

donde:

$m(x)$ 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 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 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 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ hasta 500 mL de disolución la concentración molar de la solución será:

$$c(H_2C_2O_4) = \frac{6.3 \text{ g}}{\frac{126 \text{ g/mol}}{0.5 \text{ L}}}$$

$$c(H_2C_2O_4) = 0.1 \text{ mol/L}$$

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

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:

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

donde:

$c(x/z^*)$ 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:

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

Donde:

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

$M(x)$ 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 $H_2C_2O_4$ 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 $H_2C_2O_4$ y para el $Na_2C_2O_4$ 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:

$$M\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{z^*}\right) = M\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{2}\right) = \frac{126 \text{ g/mol}}{2} = 63 \text{ g/mol}$$

$$M\left(\frac{Na_2C_2O_4}{z^*}\right) = M\left(\frac{Na_2C_2O_4}{2}\right) = \frac{134 \text{ g/mol}}{2} = 67 \text{ g/mol}$$

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

Retomando el ejemplo de la solución de $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$, preparada por disolución de 6.3 g de ácido hasta 500 mL; si su concentración molar del equivalente sea igual a:

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{2}\right) = \frac{6.3 \text{ g}}{0.5L} = 0.2 \text{ mol/L}$$

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 $H_2C_2O_4$ 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:

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{z^*}\right) = c(H_2C_2O_4 \times 2H_2O) \times z^*$$

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{2}\right) = 0.1 \text{ mol/L} \times 2$$

$$c\left(\frac{H_2C_2O_4 \times 2H_2O}{2}\right) = 0.2 \text{ mol/L}$$

De forma análoga, la concentración molar de la solución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 por ciento masa – volumen.

$$\% m - v = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(D)} \times 100$$

$$\% m - v = \frac{1.58 \text{ g}}{250 \text{ mL}} \times 100 = 0.63\%$$

2. En unidades de concentración másica.

$$\rho(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(D)} = \frac{1.58 \text{ g}}{250 \text{ mL}} = 0.0063 \text{ g/mL}$$

$$\rho(\text{KMnO}_4) = 0.0063 \text{ g/mL} = 6.3 \text{ g/L} = 6.3 \text{ mg/mL} = 6300 \text{ mg/L}$$

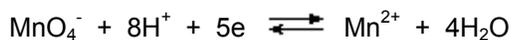
3. En unidades de concentración molar.

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V(D)} = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot V(D)} = \frac{1.58 \text{ g}}{158 \text{ g/mol} \cdot 0.25 \text{ L}} = 0.04 \text{ mol/L} = 0.04 \text{ M}$$

4. En unidades de concentración molar del equivalente

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

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 :

$$c\left(\frac{\text{KMnO}_4}{5}\right) = \frac{1.58 \text{ g}}{31.6 \text{ g/mol}} = 0.05 \text{ mol/L} = 0.2 \text{ N}$$

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.

Trabajo Independiente

Resuelva los ejercicios del 1 al 7 que aparecen en **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**

Capítulo 2

Introducción al análisis volumétrico

2.1. 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”.

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:

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

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

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

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.

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

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:

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

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

$$c(\text{NaOH}/1) = \frac{V \times c(\text{HCl}/1)}{V(\text{NaOH})} = \frac{23.4 \text{ mL} \times 0.0932 \text{ mol/L}}{25 \text{ mL}}$$

$$c(\text{NaOH}/1) = 0.0872 \text{ mol/L} = 0.0872 \text{ N}$$

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, aún 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.

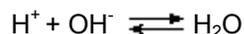
Así, las reacciones que se emplean en los métodos volumétricos de análisis, deben cumplir las siguientes condiciones:

- 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.

2.2. 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 mas 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 :

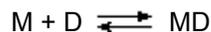


3. **Volumetría de oxidación-reducción:** La volumetría de oxidación-reducción se basa en reacciones donde ocurre una transferencia de electrones de una sustancia a otra donde la oxidación de una especie va siempre acompañada de la reducción de la otra, de ahí que estos procesos ocurran simultáneamente.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

2.3. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

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

Si partimos del hecho de que cualquier solución expresa la cantidad de soluto disuelto en un volumen de disolución, entonces estaremos en presencia de una solución 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 solución resultante será de concentración aproximada.

Ambos tipos de soluciones son importantes en el análisis volumétrico. Las soluciones 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 soluciones de concentración aproximada que juegan un papel auxiliar; por ejemplo una solución 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 soluciones.

2.3.1. Preparación de soluciones de concentración exactamente conocida.

Una solución 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 solución obtenida (L) no es difícil calcular su concentración molar equivalente exacta, según:

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

Sin embargo, el método descrito de preparación de soluciones 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 soluciones 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 x 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 solución 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 soluciones de sustancias que no cumplen con estos requisitos. Entre los patrones primarios más usados puede citarse el ácido oxálico (H₂C₂O₄x2H₂O), el tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇ x 10H₂O), el cloruro de sodio (NaCl), el sulfato de cinc (ZnSO₄) y el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) entre otros.

Cuando la sustancia a partir de la cual se desea preparar una solución 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 solución 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 solución de concentración aproximada, se prepara entonces otra solución de concentración exacta a partir de un patrón primario; luego una de estas soluciones se valora con la otra y conociendo la concentración exacta de la solución patrón primario, puede determinarse la concentración exacta de la solución 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 soluciones.

2.3.2. *Preparación de soluciones de concentración aproximada.*

Cuando se desea preparar una solución 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.

2.3.3. *Cálculos necesarios para preparar una solución, en función de las características del reactivo de partida.*

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

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

A. Preparación de una solución 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 solución, en función de la concentración deseada.

Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo N° 1:

Si se desea preparar 250 mL de solución $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0.1N, debe calcularse que masa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ debe pesarse.

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

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2) \cdot V(D)}$$

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 solución (0.1 mol/L) puede fácilmente calcularse la masa necesaria, según:

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

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0.25 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 63.032 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 1.5758 \text{ g}$$

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 solución resultante posee una concentración exacta igual a 0.1000 mol/L.

Pero si en lugar de pesar 1.5758 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, se pesaran 1.5716 g (pues se conoce que resulta difícil alcanzar justamente el valor calculado, aun en balanza analítica) la concentración de la solución puede recalcularse tomando la masa exactamente pesada y de igual forma la concentración calculada será exacta. Realizando los cálculos para este caso:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.5716 \text{ g}}{63.032 \text{ g/mol} \cdot 0.25 \text{ L}}$$

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0.0997 \text{ mol/L}$$

Ejemplo N° 2:

Se desea preparar 500 mL de solución 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:

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

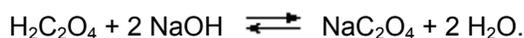
$$m(\text{NaOH}) = V \times c(\text{NaOH} / 1) \times M(\text{NaOH} / 1)$$

$$m(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 40 \text{ g/mol}$$

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

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 solución de concentración aproximada de 0.1N.

Si se desea conocerla concentración exacta de esta solución, es necesario valorarla con un estándar apropiado. Precisamente la solución 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 solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y se trasvasa a un erlenmeyer para valorarla posteriormente con la solución de NaOH (que se coloca en la bureta).

Si asumimos que se tomaron 25 mL de solución 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:

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

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

$$0.025 \text{ L} \times 0.0997 \text{ mol/L} = 0.0261 \text{ L} \times c(\text{NaOH} / 1)$$

$$c(\text{NaOH} / 1) = 0.0955 \text{ mol/L}$$

Con este procedimiento, la solución de NaOH ha sido estandarizada y puede afirmarse que su una 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 solución no esta 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:

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

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

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

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 soluciones 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 solución 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 14g en balanza técnica y disolverlos hasta 200 mL de disolución.

B. Preparación de soluciones 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 solución 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 solución 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 solución.

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

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

$$m(\text{HCl}) = 0.25 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 36.5 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{HCl}) = 0.91 \text{ g}$$

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 g	representan el	100%
X g de HCl	representa el	30%

X = 0.357 g de HCl están contenidos en 1 mL del frasco de partida

Esto quiere decir que al tomar 1 mL de reactivo se extrajeron 0.35 g de HCl.

Conociendo la masa necesaria (0.91 g) para preparar la solución (250 mL) puede calcularse fácilmente el volumen que debe tomarse.

0.357 g de HCl están contenidos en 1 mL

0.91 g de HCl estarán contenidos en X mL

X = 2.5 mL de HCl.

Así, para preparar la solución deseada deben medirse 2.5 mL de HCl PA y diluirse hasta 250 mL de solución, lo que garantiza una concentración de alrededor de 0.1 mol/L.

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

Ejemplo N° 2:

Se desea preparar 500 mL de solución de H₂SO₄ a una concentración de 25 g/L, partiendo de H₂SO₄ PA de densidad igual a 1.84 g/mL y pureza de 96% m-m.

Teniendo en cuenta la expresión de concentración de la solución que desea preparar (H₂SO₄ 25 g/L) se puede calcular fácilmente la masa de reactivo necesaria.

$$25 \text{ g/L} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{0.5 \text{ L}}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12.5 \text{ g}$$

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 H₂SO₄ contenida en 1 mL del reactivo de partida.

1.84 g representan el 100%
 X g H₂SO₄ representa el 96%

$$X = 1.77 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{mL}$$

Conociendo la masa de H₂SO₄ necesaria (12.5 g) para preparar los 500 mL de solución (a una concentración de 25 g/L) y la masa de H₂SO₄ contenida en 1 mL de reactivo (1.77 g) se puede entonces calcular el volumen de H₂SO₄ que debe tomarse.

1.77 g H₂SO₄ están contenidos en 1 mL
 12.5 g H₂SO₄ estarán contenidos en X mL

$$X = 7.1 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4$$

Entonces, en la preparación de la disolución de H₂SO₄, se deben tomar 7.1 mL de H₂SO₄ PA y diluirlos hasta 500 mL de disolución. La concentración de 25 g/L resultante será solo aproximada, dado que el H₂SO₄ no es una sustancia patrón primario.

C. Preparación de soluciones a partir de una solución ya preparada a una mayor concentración.

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

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

El procedimiento a seguir para realizar los cálculos necesarios presentan algunas analogías con el explicado para preparar una solución 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 solución de permanganato de potasio (KMnO₄) 0.1N a partir de una solución ya preparada de esta misma sustancia, cuya concentración es del 35% m-V.

Calculemos primero la masa de KMnO₄ necesaria para preparar 1 L de solución de KMnO₄ 0.1N.

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

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

$$m(\text{KMnO}_4) = 1 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times \frac{158.6 \text{ g/mol}}{5}$$

$$m(\text{KMnO}) = 3.16 \text{ g}$$

Ahora bien, como se parte de una solución de KMnO₄ ya preparada al 35% m-V, se necesita ahora calcular que volumen de esta solución contiene una masa de 3.16g de KMnO₄. Partiendo del concepto de %m-V, puede plantearse:

35 g KMnO₄. están contenidos en 100 mL de disolución

3.16 g KMnO₄ estarán contenidos en X mL de disolución

$$X = 9 \text{ mL de solución de KMnO}_4. \text{ 35\% m-V.}$$

Quiere decir que si se toman 9 mL de solución de KMnO_4 35% m-V y se diluyen hasta un litro de disolución, se obtiene una solución 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 solución concentrada es, por supuesto, idéntica a la presente en la solución 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 solución de KMnO_4 (0.1N), el volumen que desea preparar (1 L) y la concentración de la solución de KMnO_4 de partida (35% m-V) puede calcularse fácilmente el volumen de la solución 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 solución de KMnO_4 35% m-V.

Así:

$$c(\text{KMnO}_4 / 5) = \frac{35 \text{ g}}{\frac{31.6 \text{ g/mol}}{0.1 \text{ L}}}$$

$$c(\text{KMnO}_4 / 5) = 11.1 \text{ mol/L}$$

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 solución de KMnO_4 35% m-V posee una concentración exactamente conocida y el volumen de 9 mL ha sido exactamente medido, entonces la solución preparada de KMnO_4 tendrá una concentración conocida de 0.1000 N. En caso contrario (la solución de partida posee una concentración aproximada de 35% m-V), la solución 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 ampulas que contienen soluciones de sustancias que no son patrones primarios, pero que dadas las condiciones de preparación y envase, al disolver completamente el contenido de esas ampulas (generalmente hasta 500 ó 1000 mL), se obtiene una solución de concentración exactamente conocida. El volumen hasta el cual debe diluirse el contenido de las ampulas y la concentración exacta que alcanzará la solución 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 solución 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 solución valorante; tal es el caso de los análisis seriados. Estas ámpulas se designan generalmente con un nombre que les da el fabricante; en Cuba las más conocidas son el Fixanal y el Titrisol y contienen soluciones 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.

Trabajo Independiente

- Resuelva los ejercicios del 8 al 13 que aparecen en **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**
- Resuelva el ejercicio No 1 y los incisos 3.1, 4.1, 5A, 8(a), 9.1, 12.1 y 14.1, de los problemas que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores..**

2.4. MÉTODOS DE ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES.

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

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

De cualquier manera siempre que se emplee un estándar primario como solución patrón, existen dos procedimientos generales para estandarizar una solución. 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 solución a partir de una porción exactamente pesada del estándar primario y disuelta en un volumen exacto de disolución. De esta solución de concentración exactamente conocida se toman alícuotas con pipeta y se valora con la solución a la cual se quiere determinar su concentración.

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

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

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

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

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

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

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

Método de las pesadas individuales.

En este caso, no se prepara una solución 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 solución de concentración aproximada, contenida igualmente en la bureta.

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

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

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

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

En resumen, la diferencia fundamental de ambos procedimientos radica en que en el método del pipeteo se prepara una solución 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 coloca en el erlenmeyer en tanto la bureta se llena con la solución 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 solución del analito a cuantificar se añade en el erlenmeyer.

Ejemplos concretos de estandarizaciones por el método del pipeteo pueden ser consultados en el capítulo 8 (Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis) en los epígrafes 8.1.2 (Preparación y estandarización de una solución de hidróxido de sodio), 8.3.1 (Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio), 8.3.5 (Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio) y 8.4.1 (Preparación y estandarización de una solución de EDTA.Na₂). Por otra parte la estandarización de una solución de ácido clorhídrico (epígrafe 8.1.5 del propio capítulo 8) ilustra el método de las pesadas individuales.

Trabajo Independiente

*Resuelva los ejercicios 3.2, 4.2, 5B, 9.2, 10.5 y 12.2, que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores.***

2.5. MÉTODOS DE VALORACIÓN

De acuerdo a la forma en que se realiza la valoración, los métodos volumétricos pueden clasificarse en métodos de valoración directos y métodos de valoración indirectos.

2.5.1. Métodos de valoración directos.

Una valoración directa es aquella en la cual el analito (sustancia que se desea cuantificar) reacciona directamente con el patrón valorante contenido en la bureta. Así por ejemplo, en la

determinación de acidez total valorable (expresada como ácido acético) en una muestra de vinagre comercial, se emplea como patrón valorante una solución estandarizada de hidróxido de sodio.

De ahí que la reacción que tiene lugar es:



En esta valoración la solución de NaOH patrón (contenida en la bureta) reacciona directamente con el HAc presente en la alícuota de vinagre valorada.

Con independencia de la expresión de la concentración a la cual se desean expresar los resultados (% m-V, g/L, mg/L, c(x/z^{*}), etc.) es imprescindible calcular la m(HAc) contenida en la alícuota valorada. Se sabe que:

$$n(\text{HAc}/1) = \frac{m(\text{HAc})}{M(\text{HAc}/1)}$$

entonces:

$$m(\text{HAc}) = n(\text{HAc}/1) \times M(\text{HAc}/1) \quad (1)$$

Como la valoración transcurre hasta el momento en que se igualan las cantidades de sustancia equivalente del patrón valorante (NaOH) y el analito (HAc), puede plantearse:

$$n(\text{HAc}/1) = n(\text{NaOH}/1) \text{ consumido en la valoración.}$$

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

Sustituyendo entonces en la expresión (1) podemos calcular la masa de ácido acético presente, según:

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

Supongamos que en el ejemplo considerado se valoró una alícuota de 10 mL de vinagre y se consumió en la valoración un volumen de 18.2 mL de solución patrón de NaOH 0.2314 N.

Conociendo que la $M(\text{HAc}/1) = 60 \text{ g/mol}$ podemos calcular la masa de ácido acético cuantificada.

$$m(\text{HAc}) = 0.0182\text{L} \times 0.2314 \text{ mol/L} \times 60 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{HAc}) = 0.25 \text{ g}$$

Resulta muy fácil ahora expresar la concentración del HAc en % m-V.

$$\% \text{ m - V} = \frac{m(\text{HAc})}{V(\text{vinagre})} \times 100$$

$$\% \text{ m - V} = \frac{0.25 \text{ g}}{10 \text{ mL}} \times 100$$

$$\% \text{ m - V} = 2.5 \% \text{ de ácido acético.}$$

Los métodos de valoración directos se emplean siempre que la reacción entre el analito y el valorante cumpla satisfactoriamente con los requisitos de una reacción para ser empleada en análisis volumétrico.

Sin embargo, muchas reacciones no satisfacen algunos de estos requerimientos; o bien no son lo suficientemente rápidas, o bien no son estequiométricas, o a veces no se dispone de un indicador capaz de detectar el punto de equivalencia. En estos casos, con vistas a no renunciar a la cuantificación de estas reacciones por métodos volumétricos, se recurre a los métodos de valoración indirectos.

2.5.2. Métodos de valoración indirectos.

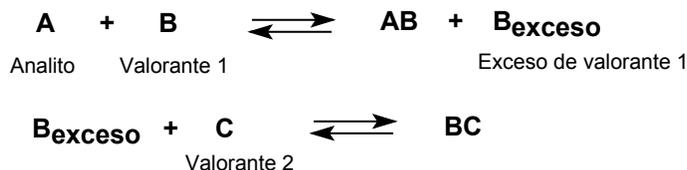
Una valoración indirecta es aquella en la que el analito no reacciona directamente con el patrón valorante contenido en la bureta, sino que se recurre a un procedimiento analítico para cuantificar la sustancia que se desea de forma indirecta.

Existen varias formas de realizar una valoración indirecta, pero en este texto nos vamos a centrar en el estudio de solo dos de ellas por considerar que son las de mayor interés en el análisis químico de los alimentos, ellas son; los métodos de valoración por retroceso y los métodos de valoración por sustitución.

2.5.2.1. Métodos de valoración por retroceso.

En los métodos de valoración por retroceso (o por retorno, como también se les denomina), a la solución que contiene al analito, se añade un volumen conocido de solución patrón de concentración exactamente conocida, de manera que una vez que reaccione completamente con el analito, quede un exceso de sustancia patrón sin reaccionar. Se valora entonces este exceso con un segundo patrón valorante (también de concentración exactamente conocida) contenido en una bureta.

Este procedimiento pudiera representarse esquemáticamente de la siguiente forma:



Veamos un ejemplo concreto que nos ayude a comprender con más claridad este procedimiento:

La determinación de ésteres totales en aguardientes (expresada en función del acetato de etilo) se realiza de la siguiente forma:

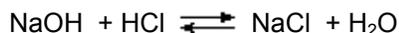
A un volumen de 200 mL de muestra de aguardiente se añaden 20 mL de solución estandarizada de NaOH 0.1N y la mezcla se calienta en un balón durante 2 horas sobre baño de vapor empleando un condensador de reflujo para que ocurra la saponificación completa de esterres presentes según la siguiente reacción:



Acetato de etilo

Posteriormente, el NaOH en exceso que no reaccionó con los ésteres, se valora con solución estandarizada de HCl 0.1N, consumiéndose 10.5 mL.

En este caso la reacción que tiene lugar es:



Nótese que en este ejemplo, resulta imposible emplear un método de valoración directa de los ésteres con la solución de NaOH puesto que esta reacción de saponificación es lenta, por cuanto se requiere de 2 horas sobre baño de vapor a reflujo, para su completamiento.

Si se desea calcular la masa de acetato de etilo presente en los 200 mL de aguardiente puede plantearse:

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1) \times M(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1)$$

Pero en este caso no resulta tan fácil calcular la cantidad de sustancia equivalente de acetato de etilo puesto que no se conoce directamente por los resultados de la valoración, que cantidad de sustancia equivalente de hidróxido de sodio reaccionó con el analito. No obstante la cantidad de sustancia equivalente de acetato de etilo puede calcularse, pues se

sabe exactamente cuanto se añadió de solución NaOH, y el exceso del mismo es idéntico a la cantidad de sustancia equivalente de ácido clorhídrico consumida en la valoración. Así, puede plantearse:

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1) = n(\text{NaOH}/1)_R$$

donde:

$$n(\text{NaOH}/1)_R = n(\text{NaOH}/1) \text{ que reaccionó con } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$$

$$n(\text{NaOH}/1)_R = n(\text{NaOH}/1)_{\text{AÑADIDO}} - n(\text{NaOH}/1)_{\text{EXCESO}}$$

por lo tanto:

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1) = n(\text{NaOH}/1)_{\text{AÑADIDO}} - n(\text{NaOH}/1)_{\text{EXCESO}}$$

y se conoce que:

$$n(\text{NaOH}/1)_{\text{AÑADIDO}} = V \times c(\text{NaOH}/1)_{\text{AÑADIDO}}$$

$$n(\text{NaOH}/1)_{\text{EXCESO}} = n(\text{HCl}/1)_{\text{CONSUMIDO}} = V_{\text{CONSUMIDO}} \times c(\text{HCl}/1)$$

Sustituyendo entonces en la expresión empleada para el cálculo de la masa de acetato de etilo:

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = [(V \times c(\text{NaOH}/1)_{\text{AÑADIDO}}) - (V \times c(\text{HCl}/1)_{\text{CONSUMIDO}})] \times M(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1)$$

Conociendo que la $M(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/1) = 88 \text{ g/mol}$, y que el volumen de HCl consumido en la valoración del exceso de NaOH fue 10.5 mL, puede calcularse la masa de acetato de etilo presente en los 200 mL de aguardiente.

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = [(0.02 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L}) - (0.0105 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L})] \times 88 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = (0.002 \text{ mol} - 0.00105 \text{ mol}) \times 88 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.00025 \text{ mol} \times 88 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.084 \text{ g} = 84 \text{ mg}$$

Con esta masa calculada puede entonces expresarse la concentración de acetato de etilo en el aguardiente.

Si por ejemplo se desean expresar los resultados en mg de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ por litro de aguardiente, el cálculo se realiza fácilmente.

$$\frac{84 \text{ mg } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}{0.2 \text{ L } \text{aguardiente}} = 420 \text{ mg } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 / \text{L } \text{aguardiente}$$

2.5.2.2. Métodos de valoración por sustitución

Las valoraciones por sustitución encuentran su mayor aplicación en la volumetría por oxidación-reducción y de forma análoga a los métodos de valoración por retroceso constituyen un recurso para realizar determinaciones en las que el analito no reacciona directamente con la solución valorante.

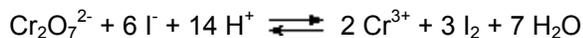
Un análisis que ilustra muy bien el procedimiento de valoración por sustitución es la estandarización de una solución de tiosulfato de sodio.

El estándar primario que se emplea en esta valoración es el dicromato de potasio. Como en la mayoría de las estandarizaciones, la solución del estándar primario ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se coloca en el erlenmeyer y la solución a estandarizar ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en la bureta.

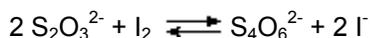
Sin embargo, la reacción entre el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiene un carácter complejo, no estequiométrico y no puede ser expresada con una sola ecuación, por lo que resulta

imposible valorar directamente el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; es por ello que se recurre a un método de valoración por sustitución.

A la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se añade yoduro de potasio (KI) en medio ácido. La reacción entre los iones dicromatos y los iones yoduros produce yodo según la siguiente reacción:



Entonces el yodo liberado se valora con la solución de tiosulfato de sodio contenida en la bureta. La reacción que tiene lugar es:



Considerando las reacciones que tiene lugar, para realizar los cálculos, puede plantearse:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = n(\text{I}_2/2) = n(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2)$$

por lo tanto:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = n(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2)$$

Así, aunque el dicromato y el tiosulfato no reaccionan entre sí, los cálculos se realizan de forma idéntica a la empleada para los métodos directos de valoración.

En este caso interesa determinar la concentración molar del equivalente exacta de la solución de tiosulfato de sodio preparada, de manera que puede aplicarse directamente la ley fundamental de la volumetría según:

$$V \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = V \times c(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2)$$

$$c(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2) = \frac{V \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ consumido en la valoración}}$$

Nótese que el hecho que tipifica a una valoración por sustitución es la formación de una sustancia intermediaria (en este caso el yodo) que reacciona con el valorante.

Los métodos indirectos de valoración (retroceso y sustitución) tienen una enorme aplicación en el análisis químico de los alimentos por la gran cantidad de analitos que se cuantifican empleando estos procedimientos. De ahí la enorme importancia que reviste la correcta interpretación de una técnica analítica con vista a la identificación del tipo de metodología empleada para la cuantificación, dado que el procedimiento para realizar los cálculos que permiten expresar los resultados del análisis, está en función del tipo de método de valoración utilizado.

Trabajo Independiente

- Resuelva los ejercicios del 14 al 16 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios**. No es necesario que conteste los incisos referidos a la selección de los indicadores.
- Resuelva los incisos 3.3.1, 4.3 y 5D, correspondientes a los problemas que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores**.

2.6. EL TITRE

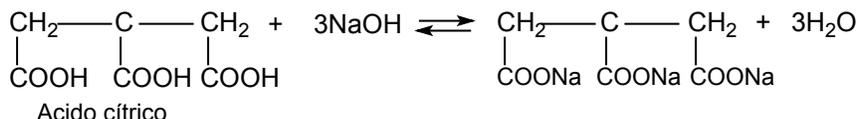
El titre constituye una información muy útil para calcular fácilmente la concentración de un analito cualquiera presente en una matriz dada. El titre se define como **la masa del analito (expresada en mg o g generalmente) que es capaz de reaccionar con 1 mL del patrón valorante a una determinada concentración**.

¿Cómo utilizar el titre?. Veamos un ejemplo:

Ejemplo N° 1

En la determinación de acidez total valorable, expresada como ácido cítrico, en una muestra de jugo de piña natural, se valoran 25 mL del jugo con solución de NaOH 0.1 N consumiéndose 5.4 mL del valorante. Se conoce que el titre del NaOH es de 6.4 mg de ácido cítrico/mL de NaOH 0.1 N. Calcule la masa de ácido cítrico en la muestra analizada.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Analicemos primeramente el significado de la información correspondiente al titre (6.4 mg de ácido cítrico/mL de NaOH 0.1 N). Ello significa que por cada mL de NaOH consumido en la valoración, se cuantifican 6.4 mg de ácido cítrico, por lo tanto, conociendo el volumen real de NaOH consumido en la valoración puede calcularse fácilmente la masa de ácido cítrico (expresada en mg) presente en los 25 mL valorados sin necesidad de considerar la M(ácido cítrico/3).

Visto matemáticamente:

1 mL NaOH 0.1 N reacciona con 6.4 mg de ácido cítrico

5.4 mL NaOH consumidos reaccionarán con X mg de ácido cítrico

X = 34.56 mg de ácido cítrico en la alícuota de 25 mL de jugo

Con este valor calculado resulta ahora muy sencillo expresar el % de ácido cítrico en el jugo, así:

34.56 mg = 0.03456 g

por lo tanto:

0.03456 g de ácido cítrico están contenidos en 25 mL de jugo

X g de ácido cítrico estarán contenidos en 100 mL de jugo

X = 0.14 % m-V

Sobre este cálculo puede generalizarse que:

$m(\text{analito}) = \text{titre (mg o g /mL)} \times V(\text{valorante}) \text{ consumido (mL)}$

El cálculo de la masa del analito resultó extremadamente sencillo en el ejemplo anterior puesto que la concentración real del patrón valorante utilizado en el análisis (NaOH en este caso) es exactamente igual a la concentración del patrón en la expresión del titre (0.1 N en ambos casos). Sin embargo, en la práctica ocurre generalmente que las concentraciones reales de los valorantes no son exactamente iguales a las concentraciones teóricas expresadas para el patrón en el titre.

Analicemos el siguiente ejemplo:

Ejemplo N° 2

Supongamos que la determinación de ácido cítrico se realizó de forma idéntica a la referida en el ejemplo N° 1, pero que en este segundo caso la concentración del equivalente de la solución patrón de NaOH empleada en la valoración es de 0.0932 N.

Entonces no tendrá sentido aplicar la expresión:

1 mL NaOH 0.1 N reacciona con 6.4 mg de ácido cítrico
 5.4 mL NaOH consumidos reaccionarán con X mg de ácido cítrico

dado que la concentración real (0.0932 N) y la teórica (0.1 N) son diferentes y la conocida regla de tres no puede aplicarse bajo estas condiciones.

Habría entonces que corregir el valor del titre teniendo en cuenta la concentración real del patrón de NaOH utilizado en la determinación.

Visto matemáticamente:

Si 1 mL NaOH 0.1 N reacciona con 6.4 mg de ácido cítrico
 1 mL NaOH 0.0932 N reaccionará con X mg de ácido cítrico

Quedaría entonces:

$$\frac{0.0932\text{ N}}{0.1\text{ N}} * 6.4 \text{ mg} = \text{mg ácido cítrico que reaccionan con 1 mL de NaOH 0.0932 N}$$

nótese que la fracción $\frac{0.0932\text{ N}}{0.1\text{ N}} * 6.4 \text{ mg}$ constituye un factor de corrección de la concentración.

Visto así, puede entonces plantearse que:

1 mL NaOH 0.0932 N reacciona con $\frac{0.0932\text{ N}}{0.1\text{ N}} * 6.4 \text{ mg}$
 5.4 mL NaOH 0.0932 N reaccionará con X mg de ácido cítrico

$$\text{Entonces: } X \text{ mg ácido cítrico} = 5.4 \text{ mL} * 6.4 \text{ mg/mL} * \frac{0.0932\text{ N}}{0.1\text{ N}}$$

A partir de este razonamiento puede generalizarse que:

$m(\text{analito}) = \text{titre (mg o g/mL)} \times V(\text{valorante}) \times f$

donde f es el factor de corrección de la concentración y puede calcularse según:

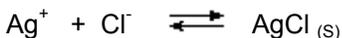
$$f = \frac{c(\text{valorante}) \text{ real utilizada en el análisis}}{c(\text{valorante}) \text{ teórica expresada en el titre}}$$

La expresión arriba planteada para calcular la masa del analito puede aplicarse en cualquier caso. Cuando las concentraciones real y teórica del patrón valorante son diferentes, el factor de corrección ajusta el resultado de la masa del analito y cuando las concentraciones real y teórica del patrón valorante son iguales, entonces el factor de corrección es igual a 1 y el resultado de la masa del analito no necesita ajustarse.

Ejemplo N° 3

En la determinación de NaCl en el líquido de cobertura de una muestra de pepinillos encurtidos, se toman 10 mL del líquido y se valoran con AgNO_3 0.1141 N consumiéndose 2.7 mL de AgNO_3 en el análisis. Conociendo que 1 mL de AgNO_3 0.1 N equivale a 0.0585 g de NaCl. Calcule el %m-V de NaCl en la matriz analizada.

La reacción en cuestión es:



Antes de dar solución a la problemática planteada, debe destacarse que:

1. El titre no está expresado explícitamente como en el ejemplo anterior, no se plantea “el titre es ...” sino que la información esta expresada de forma diferente “1 mL de AgNO_3 0.1 N equivale a 0.0585 g de NaCl”.
2. Las unidades de masa de NaCl están expresadas en este caso en gramos (y no en mg) por lo que la masa de NaCl que será calculada también se expresará directamente en gramos.

Aplicando entonces la expresión general explicada en el ejemplo N° 2:

$$m(\text{NaCl}) = 0.0585 \text{ g/mL} \times 2.7 \text{ mL} \times \frac{0.1141 \text{ N}}{0.1 \text{ N}}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0.18 \text{ g}$$

y para el cálculo del % m-V:

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0.18 \text{ g}}{10 \text{ mL}} \times 100$$

$$\% \text{ NaCl} = 1.8\%$$

Ahora bien, ¿Cómo puede calcularse el valor del titre para el AgNO_3 ?

Se conoce que la reacción entre el AgNO_3 y el NaCl transcurre hasta que $n(\text{AgNO}_3/1) = n(\text{NaCl}/1)$.

Desglosando esta expresión, puede plantearse que:

$$V(\text{AgNO}_3) \times c(\text{AgNO}_3/1) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}/1)}$$

despejando quedaría:

$$m(\text{NaCl}) = V(\text{AgNO}_3) \times c(\text{AgNO}_3/1) \times M(\text{NaCl}/1)$$

sustituyendo entonces los valores de $c(\text{AgNO}_3)$ a la cual quiere expresarse el titre (o sea 0.1 N) y considerando que el titre expresa la $m(\text{analito})$ que reacciona con 1 mL del valorante (AgNO_3), obtendríamos:

$$m(\text{NaCl}) = 0.001 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 58.5 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0.0585 \text{ g}$$

o sea 0.0585 g de NaCl reaccionan con 1 mL de AgNO_3 0.1 N

y también puede plantearse que 58.5 mg de NaCl reaccionan con 1 mL de AgNO_3 0.1 N

En resumen, se puede generalizar que:

$\text{Titre (mg analito/ mL valorante)} = c(\text{valorante/z}) \times M(\text{analito/z})$ $\text{Titre (g analito / mL valorante)} = \frac{c(\text{valorante / z}) \times M(\text{analito / z})}{1000 \text{ mL / L}}$

Trabajo Independiente

Compruebe que ha comprendido lo expuesto en el presente epígrafe dando solución de forma independiente al siguiente ejercicio. Cuidese de no aplicar mecánicamente las expresiones analizadas. Intente deducirlas en función de la comprensión del significado del titre.

En la determinación de la dureza total del agua, expresada como CaCO_3 , se tomaron 50 mL de agua destinada a la fabricación de cervezas y se valoraron con solución estandarizada de EDTA.Na_2 0.0092 N consumiéndose 2.2 mL en la valoración. Conociendo que el titre del EDTA.Na_2 es de 10 mg de CaCO_3 / mL de EDTA.Na_2 0.01 N.

- a) Calcule los mg de CaCO_3 / L de agua (ppm) en la muestra analizada.
- b) Demuestre que el valor informado para el titre es correcto.

RESPUESTAS

- a) **404.8 mg de CaCO_3 / L de agua (ppm)**
- b) **El valor informado para el titre es correcto**

2.7. EL ENSAYO EN BLANCO

Como ya se ha planteado con anterioridad, la etapa de preparación de la muestra persigue como objetivo poner al analito en condiciones de ser cuantificado, lo que involucra en muchas ocasiones un tratamiento de la matriz con el objetivo de eliminar interferencias, es decir, sustancias presentes en la matriz sensibles a experimentar la misma reacción en la cual se fundamenta el procedimiento de cuantificación.

Sin embargo, aun acometiendo una cuidadosa preparación de la muestra, existen procedimientos de cuantificación que por el gran número de etapas, operaciones y reactivos que involucran, o por las propias condiciones de trabajo, pueden introducir interferencias en el análisis conduciendo a la sobrevaloración del resultado analítico por la introducción de interferencias que no provienen de la matriz.

Un sencillo ejemplo que ilustra este fenómeno es la determinación de acidez total valorable en una muestra de leche descremada en polvo (LDP). Si en esta determinación la leche es disuelta en agua destilada que por cualquier causa posea un pH ligeramente ácido (una deficiente destilación pudiera ser la causa), se consumiría un mayor volumen de patrón valorante (NaOH en este caso), puesto que parte del mismo se consumiría en la neutralización de los ácidos presentes en el agua destilada, obteniéndose por consiguiente un mayor valor de acidez. Como se observa, los ácidos presentes en el agua (mal destilada en este caso) constituyen una interferencia que no proviene de la matriz (en este caso la leche).

Precisamente con el objetivo de eliminar en el cálculo final de cualquier cuantificación, la influencia de interferencias que no provienen de la matriz, se realiza un ensayo en blanco.

Ahora bien, **¿Qué es un ensayo en blanco?**

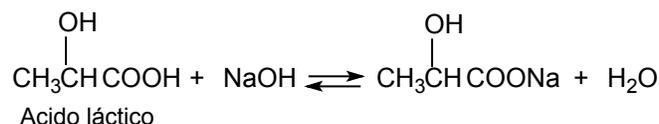
Un ensayo en blanco es un análisis que se realiza de forma paralela a la determinación del analito, exactamente bajo las mismas condiciones experimentales (etapas, operaciones, reactivos, etc) pero **sin adición de matriz**. Ello garantiza precisamente la cuantificación de la interferencia que no proviene de la matriz, cuyo valor numérico se resta al resultado de la determinación realizada a la matriz objeto de análisis.

Veamos un ejemplo:

Ejemplo Nº 1

En la determinación de acidez total valorable en una muestra de salchichas vienesas, se pesan 10 g del alimento y se suspenden en alrededor de 120 mL de agua destilada, se agita y se filtra. Posteriormente el filtrado se trasvasa cuantitativamente a un volumétrico de 200 mL, se enrasa y se toma una alícuota de 20 mL, la cual se valora con solución de NaOH 0.0095 N, consumiéndose 6.2 mL del valorante. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco empleando 20 mL de agua destilada y se consumen 0.2 mL de NaOH. Conociendo que la acidez en la salchicha se expresa en función del ácido láctico, calcule los gramos de ácido láctico presentes en la alícuota valorada.

La reacción que ocurre puede representarse como:



Partamos de la consideración de que si la técnica operatoria plantea la necesidad de realizar un ensayo en blanco, es porque existe la posibilidad de introducción de interferencias no provenientes de las salchichas. De hecho, nótese que al realizar el ensayo en blanco, donde no hay matriz sino solo agua destilada, se consumen 0.2 mL de NaOH, lo que indica la presencia de cierta cantidad de ácidos no provenientes de la muestra de salchichas.

En la valoración de la muestra, puede plantearse que:

$$m(\text{acido láctico}) = n\left(\frac{\text{ácido láctico}}{3}\right) \times M\left(\frac{\text{ácido láctico}}{3}\right)$$

y se sabe que en punto de equivalencia:

$$n\left(\frac{\text{NaOH}}{1}\right) = n\left(\frac{\text{ácido láctico}}{3}\right)$$

Sin embargo, en este caso esta expresión no es totalmente correcta pues al existir una interferencia, la $n(\text{NaOH}/1)$ consumida en la valoración no cuantifica solamente la $n(\text{ácido láctico}/3)$ sino también la $n(\text{interferencia}/z^*)$ introducida, es decir, lo que ocurre realmente es:

$$n\left(\frac{\text{NaOH}}{1}\right)_{\text{CONSUMIDA EN LA MUESTRA}} = n\left(\frac{\text{ácido láctico}}{3}\right) + n\left(\frac{\text{interferencia}}{z^*}\right)$$

De ahí que para eliminar el valor de $n(\text{interferencia}/z^*)$ deben considerarse los resultados experimentales del ensayo en blanco pues en este solo se cuantifica la interferencia, de modo que puede plantearse:

$$n(\text{NaOH}/1)_{\text{consumida en el blanco}} = n(\text{interferencia}/z^*)$$

De tal manera para eliminar el resultado numérico introducido por la interferencia habría que plantear:

$$n(\text{ácido láctico}/3) = (n(\text{ácido láctico}/3) + n(\text{interferencia}/z^*)) - n(\text{interferencia}/z^*)$$

O lo que es lo mismo:

$$n(\text{ácido láctico}/3) = n(\text{NaOH}/1)_M - n(\text{NaOH}/1)_B$$

donde:

$n(\text{NaOH}/1)_M$ son los moles equivalentes de NaOH consumidos en la valoración de la muestra

$n(\text{NaOH}/1)_B$ son los moles equivalentes de NaOH consumidos en el ensayo en blanco

y quedaría:

$$n(\text{ácido láctico}/3) = (V \times c(\text{NaOH}/1))_M - (V \times c(\text{NaOH}/1))_B$$

y sacando factor común $c(\text{NaOH}/1)$ pues es el mismo valorante en ambos casos, obtendríamos:

$$n(\text{ácido láctico}/3) = (V(\text{NaOH})_M - (V(\text{NaOH}))_B) \times c(\text{NaOH}/1)$$

Finalmente, sustituyendo en la expresión general para el cálculo de la $m(\text{ácido láctico})$ tenemos que:

$$m(\text{ácido láctico}) = (V(\text{NaOH})_M - (V(\text{NaOH}))_B) \times c(\text{NaOH}/1) \times M(\text{ácido láctico}/3)$$

y sustituyendo por los resultados experimentales:

$$m(\text{ácido láctico}) = (0.0062 \text{ L} - 0.0002 \text{ L}) \times 0.0095 \text{ mol/L} \times 90 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{ácido láctico}) = 0.00513 \text{ g}$$

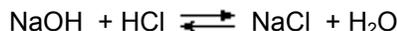
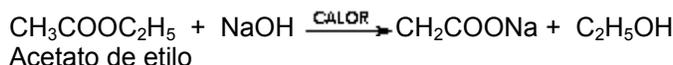
Este primer ejemplo se corresponde con una cuantificación en la que se ha empleado un método directo de valoración y es lógico que el $V(\text{NaOH})$ consumido en el ensayo en blanco sea menor que el consumido en la valoración de la muestra. Sin embargo si la cuantificación se realiza empleando un método de valoración por retroceso, aunque conceptualmente el ensayo en blanco tiene exactamente el mismo significado y se realiza con los mismos objetivos, los cálculos se acometen de forma diferente.

Veamos un ejemplo:

Ejemplo N° 2

En la determinación del contenido de ésteres totales en aguardiente, se destila el producto y al destilado obtenido se añaden 25 mL de NaOH 0.1 N. La mezcla se saponifica con ayuda de calor durante 2 horas y posteriormente se valora el exceso de NaOH, que no reaccionó con los ésteres, con solución de HCl 0.0802 N consumiéndose 20 mL en la valoración. Paralelamente se realizó un ensayo en blanco consumiéndose 24.5 mL de HCl. Calcule los mg de ésteres totales, expresados como acetato de etilo, contenidos en el destilado obtenido.

Las reacciones químicas que tienen lugar son:



Al analizar este ejemplo, llama la atención que contrariamente al caso del ejemplo N° 1, aquí el volumen del valorante (HCl) consumido en el ensayo en blanco es mayor al consumido en la valoración de la muestra. Este comportamiento es totalmente lógico pues recuérdese que estamos en presencia de un método de valoración por retroceso, donde el valorante (HCl en este caso) no reacciona directamente con el analito (los ésteres) sino con el exceso de NaOH que no reaccionó con los ésteres. Visto así, si en el ensayo en blanco no se emplea el destilado, entonces el exceso de NaOH será mayor y por tanto el consumo de HCl tendrá también que ser mayor.

Ahora ¿Cómo proceder entonces con los cálculos en este caso?

Comencemos analizando los resultados de la valoración de la muestra (el destilado)

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = n(\text{acetato de etilo}/1) \times M(\text{acetato de etilo}/1)$$

como se trata de un método de valoración por retroceso:

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = n(\text{NaOH}/1) \text{ añadido} - n(\text{NaOH}/1) \text{ exceso}$$

es decir

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = V \times c(\text{NaOH}/1) \text{ añadido} - V \times c(\text{HCl}/1) \text{ consumido en la muestra}$$

Sustituyendo los resultados experimentales obtenidos en la valoración de la muestra:

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = (0.025 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L}) - (0.020 \text{ L} \times 0.0802 \text{ mol/L})$$

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.604 \times 10^{-3}$$

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = 8.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Sin embargo, de forma análoga a la analizada en el ejemplo N° 1, este valor de **$n(\text{acetato de etilo}/1) = 8.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$** resulta sobrevalorado, pues incluye la magnitud introducida por la

interferencia no proveniente del destilado (recuérdese que por esta razón fue necesario realizar un ensayo en blanco). Así, lo que realmente ocurre es:

$$8.96 \times 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{acetato de etilo/1}) + n(\text{interferencia/z}^*)$$

Quiere decir que para obtener el valor real de la $n(\text{acetato de etilo/1})$ hay que restar a este valor la $n(\text{interferencia/z}^*)$ la cual puede ser calculada fácilmente empleando los resultados experimentales del ensayo en blanco (donde no se analizó la matriz).

Aplicando el mismo análisis, pero ahora para el ensayo en blanco:

$$n(\text{interferencia/z}^*) = n(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - n(\text{NaOH/1}) \text{ exceso}$$

$$n(\text{interferencia/z}^*) = V \times c(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - V \times c(\text{HCl/1}) \text{ consumido en el blanco}$$

$$n(\text{interferencia/z}^*) = (0.025 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L}) - (0.0245 \times 0.0802 \text{ mol/L})$$

$$n(\text{interferencia/z}^*) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.9649 \times 10^{-3}$$

$$n(\text{interferencia/z}^*) = 5.351 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Nótese que efectivamente existe una interferencia cuya magnitud es de 5.351×10^{-4} moles. Restando entonces este valor al valor de la $n(x/z^*)$ obtenida en la valoración de la muestra obtendremos la $n(\text{acetato de etilo/1})$ real.

Así tendremos:

$$n(\text{acetato de etilo/1}) = [n(\text{acetato de etilo/1}) + n(\text{interferencia/z}^*)] - n(\text{interferencia/z}^*)$$

$$n(\text{acetato de etilo/1}) = 8.96 \times 10^{-4} \text{ mol} - 5.351 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{acetato de etilo/1}) = 3.609 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

y con este resultados podemos calcular la masa de acetato de etilo, según:

$$m(\text{acetato de etilo}) = n(\text{acetato de etilo/1}) \times M(\text{acetato de etilo/1})$$

$$m(\text{acetato de etilo}) = 3.609 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 88 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{acetato de etilo}) = 0.0317 \text{ g} = 31.7 \text{ mg}$$

Existe otra vía para realizar estos cálculos, que consiste en agrupar las expresiones obtenidas en las valoraciones de la muestra y el blanco.

Habíamos dicho que:

$$n(\text{acetato de etilo/1}) = [n(\text{acetato de etilo/1}) + n(\text{interferencia/z}^*)] - n(\text{interferencia/z}^*)$$

El primer miembro de esta resta se corresponde con los resultados experimentales obtenidos en la valoración de la muestra, mientras el segundo miembro se corresponde con los resultados del ensayo en blanco. Ya se había planteado que:

$$n(\text{acetato de etilo/1}) + n(\text{interferencia/z}^*) = V \times c(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - V_M \times c(\text{HCl/1})$$

$$n(\text{interferencia/z}^*) = V \times c(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - V_B \times c(\text{HCl/1})$$

donde:

V_M = Volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra.

V_B = Volumen de HCl consumido en el ensayo en blanco.

Restando ambas expresiones quedaría:

$$[V \times c(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - V_M \times c(\text{HCl/1})] - [V \times c(\text{NaOH/1}) \text{ añadido} - V_B \times c(\text{HCl/1})]$$

y operando esta expresión se obtiene:

$$- V_M \times c(\text{HCl/1}) + V_B \times c(\text{HCl/1}) \text{ que es igual a } n(\text{acetato de etilo/1})$$

o lo que es lo mismo

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = (V_B \times c(\text{HCl}/1)) - (V_M \times c(\text{HCl}/1))$$

y sacando como factor común la $c(\text{HCl}/1)$

$$n(\text{acetato de etilo}/1) = (V_B - V_M) \times c(\text{HCl}/1)$$

donde:

V_M = Volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra.

V_B = Volumen de HCl consumido en el ensayo en blanco.

Sustituyendo en la expresión para el cálculo de la masa de acetato de etilo:

$$m(\text{acetato de etilo}) = n(\text{acetato de etilo}/1) \times M(\text{acetato de etilo}/1)$$

$$m(\text{acetato de etilo}) = (V_B - V_M) \times c(\text{HCl}/1) \times M(\text{acetato de etilo}/1)$$

Esta es la expresión simplificada que permite eliminar la magnitud de la interferencia.

Sustituyendo ahora los valores obtenidos experimentalmente:

$$m(\text{acetato de etilo}) = (0.0245 \text{ L} - 0.020 \text{ L}) \times 0.0802 \text{ mol/L} \times 88 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{acetato de etilo}) = 0.0317 \text{ g} = 31.7 \text{ mg}$$

Debe señalarse que si bien en el caso de una valoración por retroceso, con el empleo de un ensayo en blanco, los cálculos se hacen más complicados, lo importante no es intentar aprender de memoria las expresiones finales, sino **entender** como ocurre el proceso y deducir la vía a través de la cual puede calcularse la $n(\text{analito}/z^*)$. Como se ha demostrado, las dos vías arriba expuestas son igualmente válidas.

Está claro que en los ejemplos anteriores, lo correcto habría sido consignar las fórmulas químicas de los analitos (ácido láctico y acetato de etilo) en las expresiones de $n(x/z^)$, $c(x/z^*)$ y $M(x/z^*)$, pero optamos por omitir esta nomenclatura y designar los nombres completos de los analitos con vistas a facilitar la comprensión del procedimiento explicado.*

Trabajo Independiente

Intente usted ahora dar solución de forma independiente a los siguientes ejercicios. Cuidese de no aplicar mecánicamente las expresiones consideradas. Intente deducirlas.

Ejercicio N° 1

En la determinación del ion amonio en aguas de proceso se toman 100 mL de agua y se destila en amoníaco recogiendo el destilado en solución de ácido bórico. El borato de amonio formado se valora entonces, en presencia del indicador adecuado, con solución de HCl 0.0175 N consumiéndose 13.8 mL en la valoración. Paralelamente se realizó un ensayo en blanco en el cual se consumió 0.1 mL del HCl. Teniendo en cuenta que la $M(\text{NH}_4/1) = 18 \text{ g/mol}$. Calcule los mg NH_4/L de agua.



RESPUESTA = 43.155 mg NH_4/L de agua

Ejercicio N° 2

En la determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos, se incineran 100 mL de vino blanco y

las cenizas obtenidas son disueltas en 20 mL de H_2SO_4 0.1145 N. Posteriormente se añade un indicador apropiado y se valora el exceso de H_2SO_4 con solución de NaOH 0.0958 N consumiéndose 17.6 mL de la base. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco en el que se consumen 21.2 mL de NaOH . Conociendo que la alcalinidad de las cenizas se expresa en función de K_2CO_3 cuya $M(\text{K}_2\text{CO}_3/2) = 69$ g/mol. Calcule los g de $\text{K}_2\text{CO}_3/100$ mL de vino.



RESPUESTA = 0.024 g de $\text{K}_2\text{CO}_3/100$ mL de vino.

Ejercicio N° 3

Resuelva el ejercicio No 17 que aparece en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**

Capítulo 3

Volumetría de neutralización

3.1. FUNDAMENTOS GENERALES DE LA VOLUMETRÍA DE NEUTRALIZACIÓN

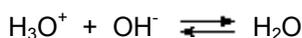
La volumetría de neutralización comprende un conjunto de reacciones que tienen lugar entre un ácido y una base con la correspondiente formación de sal y agua.

Mediante estos métodos, utilizando una solución valorada de algún ácido se puede realizar la determinación cuantitativa de sustancias que se comportan como base (acidimetría) o, empleando una solución valorada de algún álcali, se pueden determinar cuantitativamente sustancias que se comportan como ácidos (alcalimetría).

Para los métodos volumétricos de neutralización, las definiciones de ácidos o álcalis que más se adecuan son las propuestas por Brønsted y Lowry, los cuales definieron los ácidos como las sustancias que ceden uno o más protones (H_3O^+) y las bases como las sustancias que aceptan uno o más protones. De esta definición se deduce que pueden existir sustancias que actúen como ácidos o como bases según las circunstancias en que se encuentren. Así por ejemplo, el agua en presencia de ácido clorhídrico acepta protones y se comporta como una base, mientras que en presencia de amoníaco actúa como donadora de protones, comportándose como un ácido.

Las principales soluciones patrones que se emplean en los métodos volumétricos de neutralización son soluciones ácidas de HCl y H_2SO_4 o soluciones básicas de NaOH y KOH. Ninguna de estas sustancias satisfacen las exigencias que deben reunir los patrones primarios, por lo que una vez preparadas a una concentración aproximada deben ser valoradas o estandarizadas para determinar exactamente su concentración.

La reacción general en la cual se basan los métodos volumétricos de neutralización es la siguiente:



Toda solución acuosa, sea cual fuese su reacción, contiene iones H_3O^+ y OH^- debido a la ionización del agua. El producto de las concentraciones de estos iones, a una temperatura dada, tiene un valor aproximadamente constante. Así, a 25°C , en cualquier solución acuosa el producto iónico del agua es:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \times c(\text{OH}^-) = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

Como ya se ha mencionado, de acuerdo con la teoría de la disociación electrolítica, las propiedades ácidas de las soluciones dependen de los iones H_3O^+ , en tanto las propiedades básicas dependen de los iones OH^- .

En el agua, al igual que en todas las soluciones acuosas neutras, las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- deben ser iguales entre sí. Por consiguiente, a 25°C , estas concentraciones son:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Entonces, en las soluciones ácidas:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-), \text{ es decir, } c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ y } c(\text{OH}^-) < 10^{-7}$$

y en las soluciones básicas:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < c(\text{OH}^-), \text{ es decir, } c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ y } c(\text{OH}^-) > 10^{-7}$$

Como las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- son inversamente proporcionales, es posible determinar la concentración de uno de ellos conociendo la del otro. Así por ejemplo, si la concentración de iones H_3O^+ es igual a 10^{-10} mol/L, se puede calcular la concentración de iones OH^- según:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

y puede plantearse en este caso que la solución en cuestión tiene carácter básico.

Ahora bien, para caracterizar las reacciones de neutralización es más práctico, en lugar de utilizar las magnitudes de las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- , emplear sus logaritmos negativos, conocidos como pH y pOH.

Así, $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$ y $\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$

Aplicando logaritmos a la expresión del producto iónico del agua:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) \times c(\text{OH}^-) &= 10^{-14} \\ (-\log c(\text{H}_3\text{O}^+)) + (-\log c(\text{OH}^-)) &= -\log 10^{-14} \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

De lo cual se deduce que:

para soluciones neutras: $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

para soluciones ácidas: $\text{pH} < 7$ y $\text{pOH} > 7$

para soluciones básicas: $\text{pH} > 7$ y $\text{pOH} < 7$

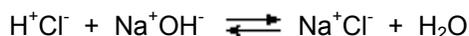
Obviamente, el aumento de una unidad de pH se corresponde con la disminución de 10 veces la concentración molar de iones H_3O^+ .

3.1.1. pH y punto de equivalencia.

Si una solución de cualquier ácido se valora con una base, los iones OH^- se combinan con los iones H_3O^+ del ácido y la concentración de estos últimos decrece gradualmente mientras que el pH aumenta. A un valor definido de pH se alcanza el punto de equivalencia y se suprime la adición del álcali. Lo mismo puede aplicarse cuando se añade un ácido a una solución de base; el pH disminuirá gradualmente hasta que se alcance el punto de equivalencia y se de por terminada la valoración.

Ahora bien, la magnitud del pH en el punto de equivalencia no será siempre la misma, por cuanto dependerá de la naturaleza de las sustancias que reaccionan (fortaleza de los ácidos y bases).

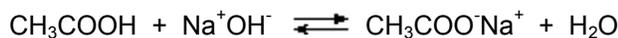
Por ejemplo, la valoración de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH) se produce según:



En este caso, al alcanzarse el punto de equivalencia, la cantidad de base fuerte agregada será equivalente a la cantidad de ácido valorado, es decir, en ese momento en la solución estará presente solo la sal (NaCl) que se ha formado durante la reacción, sin ningún exceso de ácido o base. Las sales de ácidos y bases fuertes no se hidrolizan, debido a lo cual sus soluciones tienen un carácter neutro ($\text{pH} = 7$).

Por lo tanto, en el caso considerado, el pH en el punto de equivalencia será también igual a 7, y lo mismo ocurrirá durante cualquier valoración que involucre la reacción entre ácidos y bases fuertes.

Sin embargo, si se valora un ácido débil, por ejemplo el ácido acético (CH_3COOH), con una base fuerte (NaOH), durante la valoración ocurre la siguiente reacción:



En el punto de equivalencia, en la solución está presente la sal formada (CH_3COONa), que se hidroliza por el esquema:



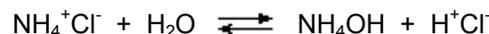
Como se ve, la hidrólisis es una reacción inversa a la neutralización. La reacción que se produce durante la valoración en este caso será reversible y no se desarrollará hasta el final. una parte del ácido permanecerá en solución es estado libre. En el punto de equivalencia las cantidades de CH_3COOH y de NaOH libres serán, evidentemente, equivalentes; pero mientras el ácido acético, que está presente principalmente como moléculas no ionizadas de CH_3COOH (por ser débil), suministrará a la solución una cantidad muy pequeña de iones H_3O^+ , el hidróxido de sodio (Na^+OH^-), disociado casi por completo, creará una concentración mucho más elevada de iones OH^- en la solución.

Por consiguiente, en este caso, el punto de equivalencia se encontrará a $\text{pH} > 7$ como resultado de la hidrólisis básica de la sal.

Si por el contrario, se valora una base débil (NH_4OH) con un ácido fuerte (HCl), la reacción que ocurre es:



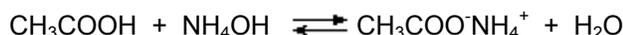
Y en el punto de equivalencia el pH estará determinado por la hidrólisis ácida de la sal (NH_4^+Cl^-) que conduce a una mayor acumulación de iones H_3O^+ en la solución, como resultado de la disociación total del ácido (H^+Cl^-). La reacción de hidrólisis puede representarse de la siguiente forma:



Lógicamente en este caso, el punto de equivalencia se alcanzará a $\text{pH} < 7$.

En la valoración de un ácido débil con una base débil, el pH del punto de equivalencia dependerá de la fortaleza relativa del ácido y la base que reaccionan, dado que ambos son débiles.

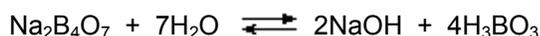
Así por ejemplo, la reacción entre el ácido acético (CH_3COOH) y el hidróxido de amonio (NH_4OH), puede escribirse:



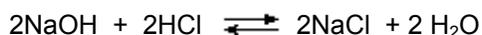
En este caso particular, el pH en el punto de equivalencia es aproximadamente igual a 7, porque la fortaleza de ambos reaccionantes es similar ($K_a=K_b=1.74 \times 10^{-5}$). En general, si el ácido es más débil, el punto de equivalencia se alcanza a $\text{pH} > 7$, y si la base es más débil, la reacción termina a $\text{pH} < 7$.

Mediante la volumetría de neutralización pueden valorarse también soluciones de sales como Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, que manifiestan hidrólisis básica y la solución alcalina resultante puede valorarse con un ácido. Un típico ejemplo lo constituye la reacción entre el HCl y el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

El $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se hidroliza según:



El NaOH resultante puede valorarse entonces con HCl según:



y sumando ambas expresiones se obtiene la ecuación general de reacción:



En este caso el punto de equivalencia se alcanzará a $\text{pH} < 7$, debido a la presencia del ácido débil (H_3BO_3), puesto que el NaCl no se hidroliza.

A manera de resumen se puede plantear que el valor del pH en el punto de equivalencia depende de la fortaleza de los ácidos y bases que participan en la reacción y que en el caso de la valoración de soluciones de sales, será posible valorar aquellas que manifiesten hidrólisis alcalina, estando el pH del punto de equivalencia determinado por la presencia del ácido débil resultante de la hidrólisis de la sal.

3.2. INDICADORES ACIDO BASE

Una reacción de neutralización no va acompañada de modificaciones físicas visibles, por ejemplo de la variación del color de la solución durante la valoración. Por ello, para establecer el punto de equivalencia se debe agregar a la solución que se valora, un indicador apropiado.

En los métodos de valoración ácido base, se emplean como **indicadores** sustancias orgánicas que cambian de color en función de la variación de pH durante el transcurso de la valoración. El color de los indicadores cambia en un cierto intervalo de pH el cual depende exclusivamente de las propiedades del indicador y es independiente de la naturaleza del ácido o de la base que constituyen los reaccionantes.

Así una sustancia que pretenda ser empleada como indicador en la volumetría de neutralización, debe cumplir los siguientes requisitos.

1. El color del indicador debe cambiar bruscamente en un pequeño intervalo de pH.
2. El color del indicador debe ser lo más intenso posible.
3. La cantidad de base o ácido (reaccionantes) que reaccione con el indicador debe ser tan insignificante que no altere los resultados de la valoración.
4. El cambio de color del indicador debe ser un proceso plenamente reversible.

Todas estas exigencias limitan mucho la elección de los indicadores y pese al gran número de sustancias conocidas que pueden cambiar de color con las variaciones de pH, el número de indicadores que se emplean ampliamente no supera a veinte.

Como ya se ha mencionado los indicadores ácido base cambian de color en un pequeño intervalo de pH. Este intervalo se conoce con el nombre de **rango de viraje** del indicador.

El anaranjado de metilo por ejemplo, es un indicador que posee un rango de viraje entre 3.1 y 4.4; lo cual significa que a valores de pH inferiores a 3.1, este indicador manifiesta un color (rosa) y a valores de pH mayores de 4.4, su color es diferente (amarillo en este caso). Obviamente en el intervalo de pH comprendido entre 3.1 y 4.4, el anaranjado de metilo evidenciará la gama de colores que está comprendida entre el anaranjado y el amarillo.

*Los elementos teóricos correspondientes al cálculo del rango de viraje de los indicadores ácido base, se tratan más adelante en el **epígrafe 3.2.2. Intervalo de viraje de los indicadores.***

Ahora bien, el cambio de color de un indicador, generalmente ocurre no exactamente en el punto de equivalencia de la reacción, sino algo alejado de él. Esta desviación da lugar a un cierto error, conocido como error del indicador en la valoración. La magnitud de este error varía en función del rango de viraje del indicador y de la naturaleza del ácido y la base que reaccionan. Si el indicador se selecciona correctamente, el error no excede los límites visuales del error analítico y puede despreciarse, pero si se utiliza un indicador inapropiado el error puede ser considerable y por tanto los resultados de la valoración no serán válidos.

Por ejemplo, si una solución de ácido acético 0.1N se valora con hidróxido de sodio de igual concentración utilizando anaranjado de metilo como indicador, antes de comenzar la valoración la solución de ácido se tornará rosa puesto que este es el color del anaranjado de metilo a pH menor de 3.1. Al comenzar a valorar con el álcali, el pH comenzará a aumentar gradualmente y el analista detendrá la valoración al primer cambio de color a naranja, pues es el intermedio entre el rosa y el amarillo, el cual se alcanzará a $\text{pH} < 4.4$, es decir mucho antes de haber alcanzado el punto de equivalencia (recuérdese que la reacción entre el ácido acético (ácido débil) y el hidróxido de sodio (base fuerte) produce acetato de sodio, que es una sal con hidrólisis básica, por lo que el punto de equivalencia se alcanzará a pH

básico). En este caso el error del indicador es enorme pues solo se ha neutralizado el 15% del ácido.

Sin embargo, si esta misma valoración se realiza en presencia de fenolftaleína, cuyo rango de viraje se encuentra entre 8 y 10 (incolora a $\text{pH} < 8$ y roja a $\text{pH} > 10$), una gota adicional de la solución de NaOH, una vez alcanzado el punto de equivalencia (a pH básico, por la hidrólisis básica antes mencionada) produce un marcado cambio de color (de incoloro a rosado) y el error del indicador es de solo 0.01%, o sea, dentro de los límites del error experimental.

Con este ejemplo se evidencia la gran importancia que reviste la correcta selección de un indicador en una valoración ácido-base y para comprender de manera científica el funcionamiento de los indicadores de neutralización se requiere del profundo conocimiento de la teoría de los indicadores.

3.2.1. Teoría de los indicadores

Desde hace mucho los químicos reconocieron la importancia de los indicadores para el análisis volumétrico. Sin embargo, incluso hasta finales del siglo pasado las investigaciones en la esfera de los indicadores revestían un carácter puramente empírico sin tocar la esencia de los fenómenos físicos y químicos que se operan durante el cambio de color de los indicadores. Esto se debía a la ausencia de una doctrina química general que sirviera de base para elaborar la teoría de los indicadores y permitiese examinar toda la variedad de la información experimental desde un punto de vista general.

Cumplió este cometido la teoría de la disociación electrolítica, enunciada por S. Arrhenius en 1887. Siete años más tarde (en 1894) Ostwald elaboró **la teoría iónica de los indicadores**.

Teoría iónica

Conforme a esta teoría, los indicadores utilizados en el método de valoración ácido-base son ácidos o bases orgánicas débiles, cuyas moléculas e iones no ionizados tienen diferente color.

Por ejemplo, según esta teoría el tornasol contiene un ácido especial (azolitmina), cuyas moléculas no ionizadas son de color rojo y los aniones, de color azul. Convengamos en designar esquemáticamente todo ácido indicador con HInd y sus aniones como Ind^- entonces se puede representar la ionización del tornasol por la siguiente ecuación:



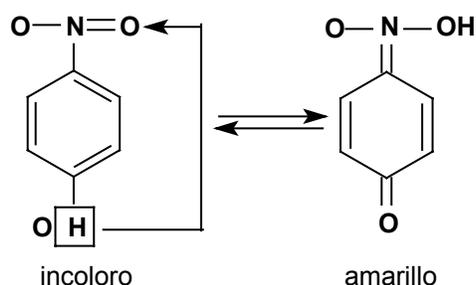
Al disolver el tornasol en agua, sus moléculas no ionizadas (HInd), que están presentes junto con los iones, dan a la solución una coloración intermedia, es decir, violeta. Si a esta solución violeta, se le añade una gota de ácido, como por ejemplo HCl, el equilibrio arriba señalado se desplazará hacia la izquierda. En otras palabras Los iones H^+ introducidos por el HCl fijarán la mayor parte de los aniones Ind^- , y la solución enrojecerá.

Por el contrario, si a la solución de tornasol se agrega un álcali, sus iones OH^- fijarán los iones H^+ del indicador en moléculas no ionizadas (H_2O). Como resultado el equilibrio de ionización del indicador se desplazará hacia la derecha, en dirección de la acumulación de los aniones Ind^- en la solución y esta tomará un color azul.

Las dos formas de tornasol (es decir, moléculas HInd e iones Ind^-) son coloreadas. Tales indicadores se denominan bicolores. Existen también indicadores monocolors, en los cuales sólo una de las dos formas es coloreada y la otra, incolora. Entre éstos figuran, por ejemplo la Fenolftaleína, incolora en soluciones ácidas, y de color rojo en soluciones alcalinas. Teniendo en cuenta que este indicador es un ácido débil y que sus moléculas no ionizadas deben acumularse en soluciones ácidas, mientras que sus aniones, en las alcalinas a base de la teoría considerada se puede representar el proceso de ionización de la fenolftaleína así:

Si en el curso de esta redistribución aparecen (o desaparecen) grupos cromóforos o auxocromos que influyen en el color, éste varía. Se debe señalar que la transformación de las formas isómeras de indicadores es un proceso reversible. Tal isomería reversible se le denomina tautomería y a los isómeros correspondientes, tautómeros. De acuerdo con la teoría cromofórica, en la solución de cualquier indicador ácido – base están presentes sus diferentes formas tautómeras que poseen diferente color y están en equilibrio unas respecto a otras.

Ilustremos la teoría examinada con el ejemplo del indicador paranitrofenol, cuya estructura es mucho más simple que la de otros indicadores empleados corrientemente. En este caso se produce la transformación tautomérica siguiente:



Como se ve del esquema citado, la esencia de esta transformación es que la estructura bencénica del indicador se transforma en quinónica. Precisamente la formación de la estructura quinónica causa el cambio de color del paranitrofenol durante la alcalinización de la solución. Si ésta se acidifica, el equilibrio entre ambos tautómeros se desplaza en dirección contraria y la solución amarilla del indicador se decolora.

De la misma manera se puede explicar desde el punto de vista de la teoría cromofórica el cambio de color de otros indicadores.

Como se deduce de lo expuesto, las teorías iónicas y cromofórica aclaran de una manera absolutamente diferente los procesos que se operan en los indicadores y parecen incompatibles a primera vista. Mas no se excluyen mutuamente, sino por el contrario, se completan muy bien.

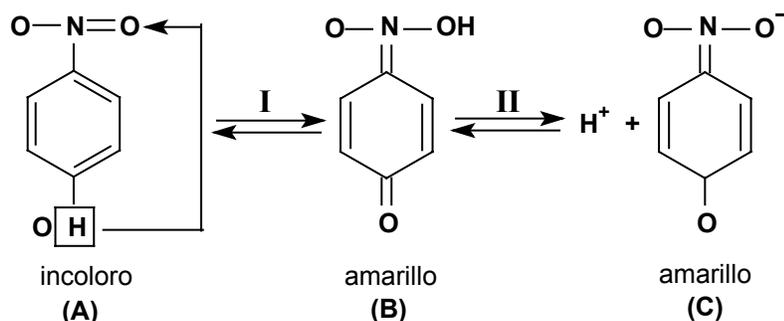
Teoría iónico cromofórica

En efecto, se puede considerar como irrefutable el hecho de que el cambio de color del indicador está relacionado con la modificación de su estructura. ¿Por qué entonces esta modificación se produce, al agregar a las soluciones ácidos o álcalis? Para explicarlo, habrá que recurrir a la teoría iónica de los indicadores. Conforme a esta teoría una de las formas tautómeras (y a veces ambas) de los indicadores resulta bien un ácido débil, bien una base débil, o bien una sustancia anfótera. Así, en el caso del p-nitrofenol su tautómero amarillo es un ácido. Esto será evidente, si se presta atención a la circunstancia de que el grupo -OH en

la molécula de este tautómero forma parte del grupo $\text{O}-\text{N}(\text{OH})=\text{O}$, es decir, se combina con

el nitrógeno oxidado, como en las moléculas de los ácidos nítrico ($\text{O}=\text{N}(\text{OH})-\text{OH}$) o nitroso ($\text{O}=\text{N}-\text{OH}$). A la analogía de la estructura debe corresponder la de las propiedades, que consiste en que los tres compuestos poseen propiedades ácidas, es decir, son capaces de separar en soluciones acuosas al átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo en forma del ion H^+ .

Por consiguiente, en la solución de p-nitrofenol, a la par con el equilibrio (I) entre ambos tautómeros, debe haber también el equilibrio de ionización (II):



La existencia de estos equilibrios permite comprender con absoluta claridad la relación entre la reacción de la solución y el color del indicador dado. Supongamos, por ejemplo, que se ha tomado una solución amarilla de paranitrofenol. Casi toda la cantidad del indicador está presente en la solución como aniones (C) que se hallan en equilibrio con una pequeña cantidad de moléculas no ionizadas del tautómero (B) y estas últimas se hallan en equilibrio con el tautómero (A). Si a la solución se le agrega un ácido cualquiera, el equilibrio (II) deberá desplazarse hacia la izquierda. En otras palabras, la mayor parte de los aniones del indicador se combinará con los iones H^+ del ácido, formando moléculas no ionizadas del tautómero (B). Es evidente que esta transformación de por sí no va acompañada del cambio de color, puesto que la estructura, y por tanto, el color de los iones y moléculas indicados son absolutamente idénticas.

Pero el aumento de concentración del tautómero (B) a causa de este fenómeno, debe evidentemente, provocar también el desplazamiento del equilibrio (I) entre ambas formas tautoméricas del indicador. En este caso la forma amarilla (B) se transformará en forma incolora (A) y la solución se descolorará.

Por el contrario, la adición de un álcali a la solución incolora de p-nitrofenol (A) provoca la fijación de los iones H^+ , que están presentes conforme el equilibrio (II), y el desplazamiento de los equilibrios (I) y (II) hacia la derecha. Como resultado, las moléculas de la forma (A) casi desaparecen de la solución, los aniones (C) se acumulan en ella y la solución vira al amarillo.

Todo lo expuesto anteriormente evidencia que a medida que se iba desarrollando la ciencia, ambas teorías se unieron en una sola **teoría iónica cromofórica de los indicadores**.

Se debe tener en cuenta que mientras que el equilibrio de ionización del indicador se establece de hecho instantáneamente, el proceso de transformación tautómera es duradero. Por esto el cambio de color de los indicadores no siempre se produce con suficiente rapidez. Esta circunstancia es una de las pruebas más convincentes de que durante el cambio de color de los indicadores se opera la transformación tautómera, lo que sería absolutamente incomprensible desde el punto de vista de la teoría iónica de los indicadores. Es evidente que en el análisis volumétrico se pueden utilizar sólo los indicadores que cambian su color con suficiente rapidez.

3.2.2. Intervalo de viraje de los indicadores ácido base

El cambio de color de los indicadores ácido-base se produce al introducir en las solución iones H^+ y OH^- . Mas la introducción de estos iones cambia, evidentemente, el pH de la solución.

La relación entre el color de un indicador y la magnitud de pH de la solución es fácil de establecer a base de la teoría iónico-cromofórica de los indicadores. En efecto, conforme a dicha teoría, en la solución de indicadores ácidos existe la siguiente cadena de equilibrios ligados entre sí:



donde:

HInd^o es una de las formas tautómeras del indicador.

HInd es otra forma tautómera.

Ind⁻ son los aniones formados por HInd.

Puesto que en las soluciones fuertemente ácidas prácticamente todo el indicador está presente como moléculas HInd^o y en las soluciones fuertemente alcalinas como aniones Ind⁻, se puede considerar las primeras como la forma ácida y los segundos como la forma alcalina del indicador (aunque en el caso de los indicadores básicos el equilibrio corresponde a: $\text{IndOH}^{\circ} \rightleftharpoons \text{IndOH} \rightleftharpoons \text{Ind}^+ + \text{OH}^-$)

Aplicando al equilibrio (I) y (II) la ley de acción de masas:

a. Equilibrio (I)

$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{HInd}^{\circ})} = K_{\text{taut}}$$

b. Equilibrio (II)

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})} = K_{\text{ioniz}}$$

Multiplicando miembro por miembro estas ecuaciones, obtendremos:

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{Ind}^-) \times c(\text{HInd})}{c(\text{HInd}) \times c(\text{HInd}^{\circ})} = K_{\text{ioniz}} \times K_{\text{taut}}$$

Simplificando el numerador y el denominador de la fracción por la magnitud c(HInd) y designando con K los productos de ambas constantes, obtendremos:

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd}^{\circ})} = K \quad \text{ó} \quad \frac{c(\text{H}^+) \times C_{\text{forma alcalina}}}{C_{\text{forma ácida}}} = K \quad [\text{Ecuación (1)}]$$

La magnitud K se denomina la constante de ionización aparente del indicador.

Resolviendo la ecuación (1) respecto a c(H⁺), obtendremos:

$$c(\text{H}^+) = K \frac{C_{\text{forma ácida}}}{C_{\text{forma alcalina}}}$$

de donde:

$$-\log c(\text{H}^+) = -\log K - \log \frac{C_{\text{forma ácida}}}{C_{\text{forma alcalina}}}$$

y definitivamente

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{C_{\text{forma ácida}}}{C_{\text{forma alcalina}}} \quad [\text{Ecuación (2)}]$$

Aquí $pK = -\log K$ es el llamado factor de actividad del indicador. La ecuación (2) que es la ecuación fundamental de la teoría de los indicadores expresa la relación entre el color del indicador y la magnitud de pH de la solución.

En efecto, al agregar unas gotas del indicador a la solución con un pH definido se debe establecer una relación $C_{\text{forma ácida}} / C_{\text{forma alcalina}}$ correspondiente a este valor de pH. Mas ambas formas del indicador tienen un color diferente y, por tanto, de la magnitud de la relación indicada depende el matiz de color que toma el indicador en la solución.

Puesto que el factor de actividad pK es una magnitud constante para el indicador dado (a temperatura constante), de la ecuación (2) se deduce que a cualquier modificación de pH de la solución le debe corresponder un cambio de la magnitud de la relación $C_{\text{forma ácida}} / C_{\text{forma alcalina}}$. Sin embargo, no cualquier cambio de esta relación, ni mucho menos, se percibe como una variación de color.

La vista humana tiene una sensibilidad limitada para percibir colores y generalmente, deja de notar la presencia de una de las formas coloreadas del indicador, si su concentración es unas 10 veces menor que la de la otra forma. En consecuencia, el color de todo indicador no cambia en función de cualquier variación de pH, sino que en cierto intervalo de valores de pH, llamado **zona de viraje del indicador**.

Así pues, la zona de viraje se extiende en general en una unidad de pH hacia uno u otro lado de la magnitud de pK del indicador, es decir, la zona de viraje de $pH \approx pK \pm 1$.

Por ejemplo, para la fenolftaleína, cuya constante de ionización es de 10^{-9} , la zona de viraje debe hallarse entre pH 8 y pH 10. En este caso hasta pH 8 se verá el color de la forma ácida del indicador, es decir, la solución será incolora, y a partir de pH 10, el color de la forma alcalina, es decir, rojo. En el intervalo de pH 8 a pH 10 la solución incolora obtiene paulatinamente un color rojo vivo.

En el caso del anaranjado de metilo, la vista deja de distinguir una de las formas coloreadas en el momento en que su concentración llega a ser sólo 4 veces menor que la de la otra forma. Por esto, la zona de viraje de este indicador es mucho más estrecha que para la mayoría de otros indicadores y se halla entre los límites de pH 3,0 a pH 4,4. Para pH 3,0 o menor, la vista percibe el color de la forma ácida del indicador (es decir, rosa) y a pH 4,4 o mayor, el color de la forma alcalina (amarillo). En el intervalo indicado de valores de pH, el color del anaranjado de metilo vira paulatinamente de rosa al amarillo, de modo que a cada valor de pH en este intervalo le corresponde un matiz definido de color.

Ahora bien, de todos los matices intermedios del color de los indicadores, resulta de mayor interés el matiz a que se termina la valoración. Por ejemplo, si se valora una solución de NaOH 0.1 N (cuyo pH es aproximadamente igual a 13) con solución de HCl de igual concentración, en presencia de anaranjado de metilo (rango de viraje entre 3.1 y 4.4), el color del indicador, a pesar de la disminución paulatina del pH, permanecerá todo el tiempo amarillo, incluso hasta el momento en que el pH de la solución se iguale a 4.4. A partir de ese momento el color del indicador comenzará a cambiar, sin embargo este cambio se manifiesta claramente solo a pH 4.0, cuando la solución adquiere un matiz naranja-rosado fácilmente perceptible. De ahí que la valoración con anaranjado de metilo se realiza hasta la obtención de ese matiz y termina a $pH = 4.0$.

El valor de pH a que se termina la valoración con un indicador dado se denomina **Índice de Titulación** y se designa con **pT**. Por consiguiente, el anaranjado de metilo tiene un $pT = 4.0$.

Las magnitudes de pT para los cuatro indicadores ácido-base más comúnmente empleados se relacionan a continuación:

Anaranjado de metilo	($pT = 4.0$)
Rojo de metilo	($pT = 5.5$)
Tornasol	($pT = 7.0$)
Fenolftaleína	($pT = 9.0$)

Se conocen muchos indicadores de pH, y sus constantes de ionización aparentes se distinguen muy nítidamente. Por eso, las zonas de viraje de diferentes indicadores cubren prácticamente toda la escala de pH, comenzando por pH 0 a pH 12 y mayor. Lo expuesto se ilustra en la tabla 3.2.A.

Tabla 3.2.A. Algunos indicadores ácido base y sus intervalos de viraje

Indicador	Disolvente	Concentración %	Tipo de indicador	COLOR		Zona de viraje
				Forma ácida	Forma alcalina	
Amarillo de alizarina	Agua	0,1	Ácido	Amarillo	Violeta	10,1 – 12,1
Timolftaleína	Alcohol al 90%	0,1	Acido	Incoloro	Azul	9,4- 10,6
Fenolftaleína	Alcohol al 60%	0,1 y 1,0	Acido	Incoloro	Rojo	8,2 – 10,0
Púrpura de cresol	Alcohol al 20%	0,5	Acido	Amarillo	Purpúreo	7,4 – 9,0
Rojo neutro	Alcohol al 60%	0,1	Base	Rojo	Amarillo-castaño	6,8 – 8,0
Rojo de fenol	Alcohol al 20%	0,1	Acido	Amarillo	Rojo	6,8 – 8,0
Azul de bromotinol	Alcohol al 20%	0,05	Acido	Amarillo	Azul	6,0 – 7,6
Tornasol	Agua	1,0	Acido	Rojo	Azul	5,0 – 8,0
Rojo de metilo	Alcohol al 60%	0,1 y 0,2	Base	Rojo	Amarillo	4,4 – 6,2
Anaranjado de metilo	Agua	0,1	Base	Rosa	Amarillo	3,0 – 4,4
Azul de bromofenol	Agua	0,1	Acido	Amarillo	Azul	3,0 – 4,6
Tropeolina	Agua	0,01; 0,1 y 1,0	Base	Rojo	Amarillo	1,4 – 3,2
Violeta cristalino	Agua	-		Verde	Violeta	0,0 – 2,0

3.2.3. Indicadores mezclas

Para hacer que el cambio de color del indicador sea más pronunciado y se produzca en un intervalo más estrecho de valores de pH se emplean los llamados **indicadores mezclas**: en general, son mezclas de algún indicador y un colorante indiferente. El color de este último debe complementar el color que el indicador tiene a pH igual al índice de valoración del indicador. Por consiguiente, al alcanzar este pH, la solución se decolora. A veces en lugar de tales mezclas se utilizan mezclas de dos indicadores diferentes, elegidos de una manera conveniente.

Examinemos el indicador obtenido por la disolución de 1g de anaranjado de metilo y de 2,5g de carmín de índigo en 1 litro de agua. El carmín de índigo es un colorante azul, cuyo color no cambia durante la valoración. Por consiguiente, el color de la solución es una combinación de este último con el anaranjado de metilo.

En medio alcalino (más exactamente a $\text{pH} \geq 4,4$) el indicador considerado resulta de color verde (combinación de amarillo con azul). En medio ácido (a pH menor o igual a 3,1) el indicador debe ser violeta (combinación de color rosa con azul). Para un valor de pH correspondiente al pT del indicador ($\text{pT} = 4.0$ en este caso), el color de la solución es una combinación de rosa-anaranjado con azul, que son complementarios, razón por la cual es gris pálido, casi incoloro. El momento de esta decoloración de la solución verde o violeta, durante la valoración con el indicador considerado, es mucho más fácil de percibir (sobre todo a la luz artificial) que la aparición del color intermedio naranja-rosado, propio del anaranjado de metilo.

Por el color de los indicadores mezclas se pueden notar las variaciones de pH orden de 0,1 a 0,15. Por eso, tales indicadores son muy cómodos en el caso de que el salto de pH en la curva de valoración no es grande. Con su ayuda se logra a veces realizar la valoración incluso si no hay ningún salto de pH. Por ejemplo, se ha establecido que con un indicador mezcla, compuesto de rojo neutro y de azul de metileno se puede valorar una solución de NH_4OH con al ácido acético. Algunas mezclas de indicadores se relacionan el la tabla 3.2.B.

Tabla 3.2.B. Algunas mezclas de indicadores más empleadas

Composición de las soluciones del indicador	A :B	Color de la forma ácida.	Color de la forma alcalina.	(pT) pH a que se termina la titulación
A. Anaranjado de metilo (0,1% en agua). B. Carmín de índigo (0,25% en agua).	1:1	Violeta	Verde	4,1
A. Azul de bromocresol (0,1% en alcohol). B. Rojo de metilo (0,2% en alcohol).	3:1	Rojo	Verde	5,1
A. Rojo neutro (0,1% en agua). B. Azul de metileno (0,1% en alcohol).	1:1	Violeta	Verde	7,0
A. Fenolftaleína (0,1% en alcohol al 50%). B. α -Naftolftaleína (0,1% en alcohol al 50%).	3:1	Rosa pálido	Violeta	8,9
A. Azul de timol (0,1% en alcohol al 50%). B. Fenolftaleína (0,1% en alcohol al 50%).	1:3	Amarillo	Violeta	9,0

3.3. Curvas de valoración ácido base

Para seleccionar correctamente un indicador no es suficiente conocer cómo y cuando se produce su cambio de color, sino que debe saberse además como va variando el pH en el transcurso de la valoración (sobre todo en las proximidades del punto de equivalencia) y que valor de pH tiene la solución en ese momento (punto de equivalencia). Para poder realizar una correcta selección del indicador en una valoración se recurre entonces al cálculo y trazado de las **curvas de valoración**.

Una curva de valoración ácido base es por tanto un procedimiento a través del cual se calcula el pH de la solución que se valora en la medida que se añaden cantidades crecientes de la solución valorante. Estos valores se plotean finalmente en un gráfico de pH (eje y) vs mL de la solución valorante (eje x)

Ahora bien, atendiendo a la fortaleza de las sustancias reaccionantes, pueden presentarse 4 tipos de curvas de valoración ácido base, ellos son:

- **Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte.**
- **Curvas de valoración entre un ácido débil y una base fuerte.**
- **Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base débil.**
- **Curvas de valoración entre un ácido débil y una base débil.**

En cualquiera de los cuatro casos arriba mencionados siempre va a ser necesario calcular el pH en diferentes puntos o momentos del transcurso de la valoración. Estos puntos son los siguientes:

1. **Punto Inicial:** Cuando aun no se ha añadido volumen alguno de solución valorante (ácido o base según el caso) y el pH viene dado por el aporte hidrogeniónico de la solución que se valora.
2. **Puntos Intermedios:** Cuando la cantidad de sustancia añadida del patrón no es suficiente para completar la reacción y por tanto no se neutraliza la totalidad de la sustancia que se valora (ácido o base) y queda un exceso del mismo.

3. **Punto de Equivalencia:** Cuando la cantidad de sustancia añadida del patrón valorante se iguala a la cantidad de sustancia inicialmente valorada del ácido o la base según el caso, y la reacción alcanza el equilibrio.
4. **Puntos posteriores al Punto de Equivalencia:** A partir del punto de equivalencia, cualquier adición del valorante produce una sobrevaloración y la presencia de un exceso de patrón valorante, puesto que la cantidad de sustancia inicial del ácido o la base que se valora ha sido ya totalmente consumida.

3.3.1. Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte

Estas curvas comprenden las reacciones entre los electrolitos que se ionizan completamente en disolución. Esto significa que las concentraciones de los iones H^+ o OH^- son iguales a las concentraciones totales del ácido o de la base:

$$c(\text{ácido}) = c(H^+) \quad \text{y} \quad c(\text{base}) = c(OH^-)$$

Por este motivo en este tipo de curva se puede calcular el pH como el menos logaritmo de la concentración de iones H^+ u OH^- según el que predomine en ese momento en la solución.

$$pH = -\log c(H^+) \quad \text{o} \quad pOH = -\log c(OH^-)$$

Tomemos como ejemplo para el cálculo del pH en estos cuatro momentos, la valoración de 50 mL de una disolución de HCl 0.1 N con una disolución patrón de NaOH de igual concentración. Quiere esto decir que en el erlenmeyer está contenido el ácido en tanto el álcali está en la bureta. El procedimiento para construir la curva de valoración consiste entonces en calcular el pH en la medida que se añaden cantidades crecientes de la solución de NaOH.

La reacción general que tendrá lugar es:



Punto inicial:

Cuando aun no se ha añadido volumen alguno de NaOH, la concentración hidrogeniónica es 0.1 mol/L (aportada por la solución de HCl) y por lo tanto:

$$c(HCl) = c(H^+) = c(Cl^-) \quad \text{porque se disocia en sus iones completamente.}$$

$$pH = -\log c(H^+) = -\log 0.1$$

$$pH = 1$$

Puntos intermedios:

En la medida que se añade patrón valorante de NaOH la concentración de iones H^+ va decreciendo debido a la formación de la sal (NaCl) y al aumento del volumen.

Al añadir, por ejemplo, 10 mL de NaOH las concentraciones de los iones H^+ y OH^- se determinan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} n(HCl) &= V(HCl) \times c(HCl) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(NaOH) &= V(NaOH) \times c(NaOH) = 0.010 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{4 \times 10^{-3} \text{ moles de HCl en exceso}} \end{aligned}$$

En este momento, el volumen añadido de NaOH (10 mL) introduce una cantidad de sustancia de 1×10^{-3} moles, los cuales neutralizan una idéntica cantidad de sustancia del HCl que se valora (1×10^{-3} moles). La solución resultante contiene ahora 1×10^{-3} moles de NaCl y 4×10^{-3} moles de HCl sin reaccionar (en exceso) que le da un carácter ácido a la solución.

La concentración de iones H^+ puede calcularse fácilmente por el cociente de la cantidad de sustancia de HCl sin reaccionar (4×10^{-3} moles) sobre el volumen total ($0.05L + 0.01L = 0.06L$):

$$c(H^+) = \frac{n(HCl)}{V} = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ moles}}{6 \times 10^{-2} \text{ L}} = 0.66 \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log c(H^+) = -\log 0.66$$

$$pH = 1.18$$

Para todos los puntos intermedios de la curva de valoración se procede de igual manera.

Si se desea por ejemplo calcular el pH al añadir 49.9 mL de NaOH los cálculos serían:

$$\begin{aligned} n(HCl) &= V(HCl) \times c(HCl) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(NaOH) &= V(NaOH) \times c(NaOH) = 0.0499 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \underline{4.99 \times 10^{-3} \text{ moles}} \\ & \qquad \qquad \qquad 10^{-5} \text{ moles de HCl en exceso} \end{aligned}$$

De forma análoga al punto anterior, en este momento una cierta cantidad de sustancia de NaOH (4.99×10^{-3} mol) ha neutralizado la casi totalidad del HCl contenido en el erlenmeyer, pero queda aun un pequeño exceso de ácido (10^{-5} mol) que le ofrece un ligero carácter ácido a la solución resultante.

La concentración del ion H^+ viene dada por la cantidad de sustancia de ácido en exceso entre el volumen total ($0.05 \text{ L} + 0.0499 \text{ L} = 0.999 \text{ L}$).

$$c(H^+) = \frac{n(HCl)}{V} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ moles}}{0.999 \text{ L} \approx 0.1 \text{ L}} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ moles}}{0.1 \text{ L}} = 1 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log c(H^+) = -\log 1 \times 10^{-4}$$

$$pH = 4$$

Punto de equivalencia:

Cuando se ha añadido una cantidad de iones OH^- igual a la cantidad de iones H^+ presentes se alcanzará el punto de equivalencia de la reacción.

En esta valoración, el punto de equivalencia se alcanza al añadir 50 mL de NaOH según:

$$\begin{aligned} n(HCl) &= V(HCl) \times c(HCl) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(NaOH) &= V(NaOH) \times c(NaOH) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \underline{5 \times 10^{-3} \text{ moles}} \\ & \qquad \qquad \qquad \text{no hay exceso} \end{aligned}$$

En este caso no hay ninguna sustancia que quede en exceso ya que se ha neutralizado la totalidad del HCl presente en el erlenmeyer y la solución resultante contendrá únicamente NaCl y H_2O . Dado que el NaCl es una sal que no se hidróliza el pH en este momento será neutro puesto que $c(H^+) = c(OH^-) = 10^{-7}$.

Así:

$$pH = pOH = -\log c(H^+) = -\log c(OH^-)$$

$$pH = pOH = 7$$

Precisamente en este momento se debe culminar la valoración. Sin embargo, para tener una idea de la variación del pH en las proximidades del punto de equivalencia, calculemos entonces el pH al seguir adicionando solución de NaOH 0.1 N.

Puntos posteriores al punto de equivalencia:

Después del punto de equivalencia, cualquier adición de patrón de álcali conduce a un exceso de NaOH. Por ejemplo, cuando se han añadido 50.1 mL de NaOH los cálculos se realizan de la siguiente forma:

$$n(\text{HCl}) = V(\text{HCl}) \times c(\text{HCl}) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) = 0.0501 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5.01 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

10⁻⁵ moles de NaOH en exceso

El exceso de NaOH (1 x 10⁻⁵ mol), es es este caso el responsable del carácter básico de la solución resultante. Puede entonces plantearse:

c(OH⁻) = c(NaOH) porque al igual que el ácido, el NaOH se disocia en sus iones completamente.

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ moles}}{0.1001 \approx 0.1 \text{ L}} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ moles}}{0.1 \text{ L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-) = -\log 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 4$$

y se sabe que

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4$$

$$\text{pOH} = 10$$

Operando de esta forma se puede calcular el pH en todos los puntos posteriores al punto de equivalencia de la curva de valoración considerada.

Los resultados de los magnitud de pH calculadas y la curva de valoración obtenida para estos datos aparecen en la figura 3.3.A.

Volumen de NaOH	pH
0	1
10	1.18
45	2
49.9	4
50	7
50.1	10
50.5	11
55	12
100	13

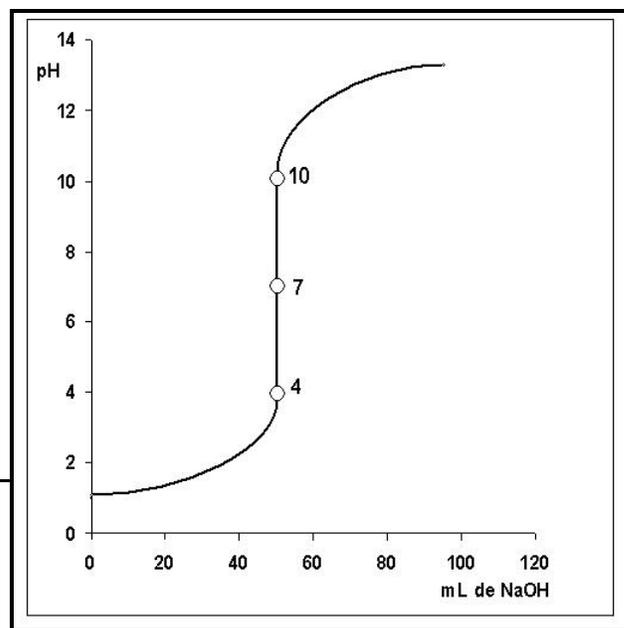


Figura 3.3.A.
Curva de valoración de una solución de HCl 0.1 N con NaOH de igual concentración

Examinando los resultados obtenidos de la curva de valoración entre las soluciones de HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N, se denota en primer lugar que el punto de equivalencia coincide exactamente con el pH de neutralización (pH= 7). Luego atrae la atención un salto extremadamente brusco de pH en las proximidades del punto de equivalencia. En efecto, mientras que durante la adición de la casi totalidad del álcali (49.9 mL) el pH no cambia más que 3 unidades (de 1 a 4), al pasar de un exceso de 0.1 mL de ácido al de 0.1 mL de álcali (es decir desde 49.9 mL hasta 50.1 mL de NaOH agregado) el pH varía en 6 unidades (de 4 a 10).

No es difícil comprender que el salto brusco de pH que aparece en la curva de valoración al adicionar una o dos gotas de álcali en las proximidades del punto de equivalencia producirá también un cambio brusco en la relación de las concentraciones de la forma ácida y la forma básica del indicador y por consiguiente un cambio brusco en su coloración. De no existir el salto brusco en la curva de valoración, el cambio de color de la solución (por la presencia del indicador) se produciría lenta y paulatinamente y no se sabría cuando se debe terminar la valoración. Obviamente, en estas condiciones sería imposible realizar una valoración precisa.

De todo lo antes expuesto puede deducirse la regla general de selección de los indicadores: **“en una valoración ácido base, se pueden utilizar como indicadores solo aquellos cuyo rango de viraje se hallen total o parcialmente dentro de los límites del salto brusco de la curva de valoración”**.

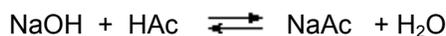
En la valoración considerada (NaOH 0.1 y HCl 0.1) se pueden emplear como indicadores todos aquellos, desde el anaranjado de metilo (3.1 – 4.4) hasta la timolftaleína (9.4 – 10.6) que cumplan estos requerimientos. Usualmente se emplea en esta valoración la fenolftaleína (8 – 10).

De lo anterior se puede concluir que en las curvas de valoración ácido-base, 0.1 ml antes y 0.1 ml después del punto de equivalencia se produce un salto brusco de pH (4 – 10 en este caso), el cual juega un papel decisivo en la selección de los indicadores que deben emplearse para detectar el punto final de la valoración.

3.3.2. Curvas de valoración entre un ácido débil y una base fuerte.

Tomemos como ejemplo para la construcción de esta curva, la valoración de 50 mL de una disolución de ácido acético (CH_3COOH ; HAc en su fórmula abreviada) 0.1 N con una disolución patrón de NaOH de igual concentración. De forma análoga a la considerada en el ejemplo anterior, en el erlenmeyer está contenido el ácido en tanto el álcali está en la bureta y el procedimiento para construir la curva de valoración consiste entonces en calcular el pH en la medida que se añaden cantidades crecientes de la solución de NaOH.

La reacción que tendrá lugar es:



Ahora bien, Al calcular el pH en este tipo de reacción, no se puede ya admitir que la concentración de iones H^+ es igual a la concentración total del ácido en la solución puesto que se trata de un ácido débil poco disociado; es decir, su masa principal está presente como moléculas no ionizadas y solo una parte insignificante del ácido se ioniza con la formación de iones H^+ .

Por eso, al calcular el pH se parte de la ecuación de disociación del ácido débil correspondiente y resulta indispensable deducir tres fórmulas:

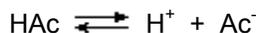
- A. Cálculo del pH al inicio de la valoración, cuando aun no se ha añadido cantidad alguna de NaOH; es decir, en la solución del HAc débil.
- B. Cálculo del pH en el transcurso de la valoración (puntos intermedios) cuando en la solución están presentes el ácido débil (HAc) y su sal (NaAc).

- C. Cálculo del pH en el punto de equivalencia, cuando ya se ha neutralizado la totalidad del ácido inicialmente presente y en la solución solo hay presencia de sal (NaAc).

En primer lugar calculemos el pH de la solución al inicio de la valoración:

Punto inicial

En este momento no se ha comenzado a añadir ninguna cantidad de sustancia de NaOH porque aún no se ha comenzado la valoración, por lo que el pH de la solución dependerá del aporte de iones H^+ resultantes de la disociación del ácido, el cual se ioniza en la solución según:



Se puede escribir la constante de disociación (K_a) del modo siguiente:

$$K_a = \frac{c(H^+) \times c(Ac^-)}{c(HAc)}$$

La $c(HAc)$ no es igual a la $c(H^+)$ pero puede admitirse que en estos momentos (al inicio), la $c(H^+) = c(Ac^-)$, por lo que se pueden igualar en la ecuación de la constante de disociación. Esto se debe a que por cada ion formado de H^+ en esta disociación hay la misma cantidad de iones de Ac^- .

Al sustituir en la ecuación inicial la concentración de Ac^- por la de H^+ , obtenemos:

$$K_a = \frac{c^2(H^+)}{c(HAc)}$$

Despejando esta ecuación para obtener la concentración de H^+ :

$$c(H^+) = \sqrt{K_a \times c(HAc)}$$

Aplicando $-\log$ para el cálculo del pH de la solución

$$-\log c(H^+) = -\log \sqrt{K_a \times c(HAc)}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_a \times c(HAc)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c(HAc)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c(HAc)$$

Conociendo que la constante de disociación (K_a) del ácido acético es 1.74×10^{-5} se puede calcular el pK_a y sustituir los valores experimentales. Así:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_a = -\log 1.74 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = 4.76$$

Entonces

$$pH = \frac{1}{2} 4.76 - \frac{1}{2} \log 0.1$$

$$pH = 2.88$$

Puede generalizarse entonces que el cálculo del pH en el punto inicial de una valoración entre un ácido débil y una base fuerte puede realizarse empleando la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log c_{\text{Acido}}$$

Puntos intermedios

Pasemos ahora a la deducción de la fórmula para el cálculo del pH en el transcurso de la valoración, es decir, para los casos en los cuales en la solución están presentes el ácido (HAc) y su sal (NaAc).

Tomemos como ejemplo el momento en que **se han añadido 10 mL de solución de NaOH 0.1 N** y calculemos la magnitud del exceso de ácido presente:

$$\begin{aligned} n(\text{HAc}) &= V(\text{HAc}) \times c(\text{HAc}) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(\text{NaOH}) &= V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) = 0.010 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{4 \times 10^{-3} \text{ moles de HAc en exceso}} \end{aligned}$$

En estos momentos hay una cantidad de sustancia del ácido que reaccionó con la base formando la sal NaAc (solo 1×10^{-3} mol) mientras que quedan 4×10^{-3} mol de HAc sin reaccionar.

La disociación sigue dada por:



Escribamos la expresión para la constante de disociación del ácido

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

Pero en estos momentos la concentración de H^+ no es la misma que la de Ac^- ya que no se consumen por igual en el transcurso de la valoración.

La concentración hidrogeniónica será entonces:

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_a \times c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

Como ya se ha mencionado el ácido acético (HAc) es un ácido débil que está presente en la solución casi exclusivamente como moléculas no ionizadas, puesto que los iones comunes (Ac^-) inhiben casi totalmente su ionización, es decir $c(\text{HAc}) = c_{\text{acido}}$.

Por otro lado, puesto que la sal NaAc está disociada por completo y el ácido está poco ionizado entonces casi todos los aniones Ac^- que están presentes en la solución se han obtenido como resultado de la disociación de la sal (NaAc), con la particularidad de que cada molécula de sal da un anión Ac^- . De ahí se deduce que la concentración de aniones Ac^- se puede considerar igual a la concentración total de la sal.

Entonces se puede escribir:

$$c(\text{H}^+) = K_a \times \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})}$$

y aplicando $-\log$ para calcular el pH, quedaría:

$$-\log c(\text{H}^+) = -\log K_a - \log \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})}$$

$$\text{pH} = -\text{pKa} - \log \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})}$$

Así, puede plantearse que el cálculo del pH en cualquier punto intermedio de una valoración entre un ácido débil y una base fuerte puede realizarse empleando la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{C_{\text{Acido}}}{C_{\text{Sal}}}$$

En el ejemplo considerado (al añadir 10 mL de NaOH 0.1 N) la concentración del ácido (HAc) viene dado por la cantidad de sustancia de ácido que no reacciona (4×10^{-3} moles) sobre el volumen total de la solución (0.06 L) según:

$$c(\text{HAc}) = \frac{n(\text{HAc})}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.06 \text{ L}}$$

y la concentración de la sal (NaAc) es la cantidad de sustancia de sal formada, que es igual a la cantidad de NaOH añadida (1×10^{-3} moles) que reaccionó para formar la sal, sobre el volumen total de la solución (0.06 L) según:

$$c(\text{NaAc}) = \frac{n(\text{NaAc})}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.06 \text{ L}}$$

Sustituyendo entonces en la expresión para el cálculo del pH

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{\frac{4 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.06 \text{ L}}}{\frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.06 \text{ L}}}$$

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{4 \times 10^{-3} \text{ moles}}{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}$$

$$\text{pH} = 4.76 - 0.60$$

pH = 4.16

Calculemos ahora la magnitud del pH en las proximidades del punto de equivalencia, es decir 0.1 mL antes de alcanzar este momento; o sea **al añadir 49.9 mL de NaOH 0.1 N**.

$$\begin{aligned} n(\text{HAc}) &= V(\text{HAc}) \times c(\text{HAc}) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(\text{NaOH}) &= V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) = 0.0499 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \frac{4.99 \times 10^{-3} \text{ moles}}{1 \times 10^{-5} \text{ moles de HAc en exceso}} \end{aligned}$$

En este instante aún no se ha neutralizado todo el ácido acético y quedan 10^{-5} moles sin reaccionar. El cálculo del pH se realiza de forma idéntica a la anteriormente explicada, empleando la expresión ya deducida.

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})}$$

$$c(\text{HAc}) = \frac{n(\text{HAc})}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{10^{-5} \text{ moles}}{0.0999 \text{ L}}$$

$$c(\text{NaAc}) = \frac{n(\text{NaAc})}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{4.99 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.0999 \text{ L}}$$

Sustituyendo entonces en la expresión para el cálculo del pH

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{10^{-5}}{4.99 \times 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 7.46$$

Punto de equivalencia

Deduzcamos ahora la fórmula para el cálculo del pH en el punto de equivalencia, que se alcanza al añadir 50 mL de NaOH 0.1 N.

$$\begin{aligned} n(\text{HAc}) &= V(\text{HAc}) \times c(\text{HAc}) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(\text{NaOH}) &= V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) = 0.050 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ &\text{No hay exceso} \end{aligned}$$

En este momento, en la solución solo están presentes 5×10^{-3} moles de sal (NaAc), formada por la reacción entre un ácido débil y una base fuerte por lo que la sal tiene hidrólisis básica según:



La constante de equilibrio de la reacción de hidrólisis viene dada por la siguiente expresión:

$$K_{\text{eq}} = \frac{c(\text{HAc}) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O}) \times c(\text{Ac}^-)}$$

La constante de hidrólisis (K_h) está dada por el producto de la constante de equilibrio y la concentración del agua.

$$K_{\text{eq}} \times c(\text{H}_2\text{O}) = K_h = \frac{c(\text{HAc}) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} \quad [\text{Ecuación (1)}]$$

El valor numérico de la constante de hidrólisis (K_h) se determina fácilmente a partir de las magnitudes del producto iónico del agua ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) y de la constante de disociación del ácido (K_a). En efecto, de la expresión para $K_{\text{H}_2\text{O}}$ encontramos:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c(\text{H}^+)} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Sustituyendo la magnitud obtenida de $c(\text{OH}^-)$ en la ecuación (1) obtendremos:

$$K_h = \frac{c(\text{HAc}) \times K_{\text{H}_2\text{O}}}{c(\text{Ac}^-) \times c(\text{H}^+)}$$

Pero la fracción $\frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-) \times c(\text{H}^+)}$ es la magnitud inversa de la constante de disociación del ácido (K_a).

Por consiguiente puede escribirse:

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

y entonces se puede establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{c(\text{HAc}) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

Pero como en el punto de equivalencia la concentración del ácido acético es igual a la del ion hidroxilo, dado que se igualan las cantidades de sustancias y ambas están disueltas en el mismo volumen de solución, se puede plantear.

$$\frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

Se puede admitir además que $c(\text{Ac}^-) = c(\text{sal})$, y despejando la concentración de OH^- se obtiene:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \times c(\text{sal})}{K_a}}$$

Aplicando $-\log$ para calcular el pOH

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{\frac{K_{H_2O} \times c(\text{sal})}{K_a}}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \log \frac{K_{H_2O} \times c(\text{sal})}{K_a}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \log K_{H_2O} + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c(\text{sal})$$

$$\boxed{\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C_{\text{Sal}}}$$

Y esta es la expresión general que se emplea para calcular el pOH en el punto de equivalencia de una reacción entre un ácido débil y una base fuerte. Por supuesto la magnitud del pH se calcula mediante la expresión **pH = 14 - pOH**.

Aplicando estas expresiones al ejemplo práctico que nos ocupa tenemos que:

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log c(\text{NaAc})$$

$$c(\text{NaAc}) = \frac{n(\text{NaAc})}{V} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.1 \text{ L}} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} 4.76 - \frac{1}{2} \log 0.05$$

$$\text{pOH} = 5.12$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.27$$

$$\text{pH} = 8.88$$

Nótese que en esta valoración el punto de equivalencia se encuentra en zona básica (8.73), lo cual resulta totalmente lógico pues la sal formada presenta, como ya se ha dicho, hidrólisis básica.

Puntos posteriores al Punto de Equivalencia

Calculemos ahora el pH para los momentos de la valoración en los que a la solución se ha agregado un exceso de NaOH. Por ejemplo, **al añadir 50.1 mL de NaOH 0.1 N.**

$$n(\text{HAc}) = V(\text{HAc}) \times c(\text{HAc}) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) = 0.0501 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol/L} = \frac{5.01 \times 10^{-3} \text{ moles}}{1 \times 10^{-5} \text{ moles de NaOH en exceso}}$$

Como el exceso existente (10^{-5} moles de NaOH) corresponde a una base fuerte se puede admitir que la magnitud del pH se calcula por el NaOH libre presente en la disolución y puede asumirse que la concentración de OH^- es igual a la concentración de NaOH.

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{exceso}}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{10^{-5} \text{ moles}}{0.01001 \text{ L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4$$

pH = 10

Operando de esta forma se puede calcular el pH en todos los puntos posteriores al punto de equivalencia de la curva de valoración entre un ácido débil y una base fuerte.

En la figura 3.3.B se relacionan algunos valores calculados de pH y la curva de valoración resultante.

Volumen de NaOH	pH
0	2.88
10	4.16
45	5.71
49.9	7.76
50	8.88
50.1	10
50.5	11
55	12
100	13

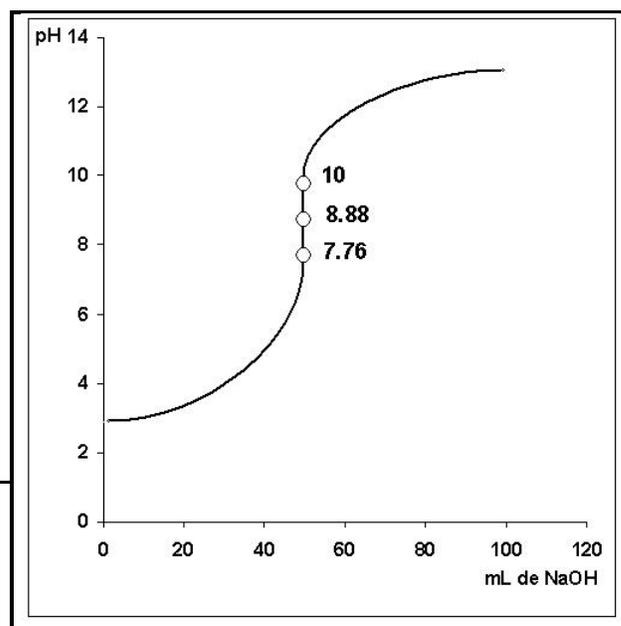


Figura 3.3.B.
Curva de valoración de una solución de CH_3COOH 0.1 N con NaOH de igual concentración

Al comparar esta curva con la obtenida de la reacción de un ácido fuerte con una base fuerte se destacan algunos elementos interesantes de comentar:

1. El punto de equivalencia no coincide aquí con el valor de $\text{pH}=7$, como en el caso de la valoración del HCl sino que se halla en una zona de pH alcalino ($\text{pH}>7$), es decir a $\text{pH}=8.88$, lo que está condicionado por la hidrólisis básica que experimenta la sal (NaAc).
2. El salto brusco de pH de la curva de valoración es menor que durante la valoración del HCl (desde 7.75 hasta 10 en este caso mientras que en la valoración del HCl fue desde 4 hasta 10).
3. En el caso de la valoración del ácido acético, de los cuatro indicadores más corrientes, se puede utilizar únicamente la fenolftaleína puesto que su rango de viraje (8 – 10) se halla entre los límites del salto brusco. En lo que se refiere al anaranjado de metilo (3.1 – 4.4) el cambio de color aparece en el momento en que se ha valorado solo el 15% de la cantidad total de ácido acético por lo que resulta evidente que su empleo en este caso es inadmisibile. El rojo de metilo (4.4 – 6.2) tampoco puede emplearse en esta valoración.

La causa de la disminución de la magnitud del salto brusco en la curva de valoración del ácido acético en comparación con la curva de valoración del ácido clorhídrico radica en el hecho de que el ácido acético, como ácido débil, crea en la solución una concentración de H^+ mucho menor que la creada por el ácido clorhídrico. Por eso el salto brusco de la curva comienza aquí en un valor de pH más alto (7.76) que para el HCl ($\text{pH}=4$). Este salto sin embargo, termina de la misma para ambas valoraciones ($\text{pH}=10$) puesto que se valora con la misma solución alcalina (NaOH 0.1 N).

De lo anteriormente expuesto se deduce que **cuanto más débil es el ácido que se valora, tanto menor se hace el salto brusco de pH en la curva de valoración** hasta el punto en que si el ácido valorado posee una $K_a < 10^{-7}$, el salto desaparece por completo, lo cual hace imposible la detección del punto final de la valoración con el empleo de indicadores.

3.3.3. Curvas de valoración entre un ácido fuerte y una base débil.

La deducción de las fórmulas para calcular el pH en los diferentes momentos de una valoración entre un ácido fuerte y una base débil se realiza de forma muy similar al caso de una valoración entre un ácido débil y una base fuerte, pero aquí, al ser la base la que no está prácticamente ionizada es necesario considerar la constante de disociación de la base (K_b). Por otra parte, al inicio y en los puntos intermedios existe en este caso un exceso de álcali por lo que resulta más cómodo calcular el pOH en estos puntos.

Finalmente, como resultado de la hidrólisis ácida de la sal, que tiene lugar en el punto de equivalencia (pues se trata de una reacción entre una base débil y un ácido fuerte), el pH en este momento se encontrará en zona ácida ($\text{pH}<7$).

Supongamos que se valoran 50 mL de solución de NH_4OH 0.1 N con solución de HCl de igual concentración. La reacción que tiene lugar en este caso es la siguiente:



Punto inicial

En el punto inicial de la valoración está presente la solución de una base débil cuyo pH se calcula a través de la fórmula deducida de forma similar a la explicada para el caso de un ácido débil pero considerando en este caso la constante de disociación de la base (K_b) pues es el álcali el que no está ahora ionizado.

En este caso:



Se puede escribir la constante de disociación (K_b) del modo siguiente:

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_4\text{OH})}$$

y finalmente el pOH se calcula por:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\log c_{\text{Base}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned}$$

Puntos intermedios

La expresión para el cálculo del pH en cualquiera de los puntos intermedios se deducen de forma similar y se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_b - \log \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Sal}}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned}$$

Punto de equivalencia

En este momento hay que considerar la hidrólisis de la sal:



y partiendo de la expresión de la constante de hidrólisis (K_h)

$$K_h = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

se puede finalmente arribar a la expresión que permite calcular el pH en el punto de equivalencia

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\log c_{\text{Sal}}$$

Puntos posteriores al punto de equivalencia

Para los puntos de la valoración correspondientes a la adición de un exceso de solución de HCl, el pH se calcula a partir de la concentración de iones H^+ aportada por este exceso, el cual se corresponde con un ácido fuerte totalmente disociado. De ahí que el pH puede determinarse a partir de:

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)$$

Considerando que la constante de disociación (K_b) del hidróxido de amonio (NH_4OH) tiene una magnitud de 1.74×10^{-5} se puede calcular el pH en los diferentes momentos de la valoración. Por su analogía con las curvas de valoración anteriormente explicadas, omitimos esos cálculos.

La curva de valoración resultante y algunas magnitudes de pH calculados, se muestran en la figura 3.3.C.

Volumen de HCl	pH
0	11.12
32.5	8.97
45	8.29
49.9	6.24
50	5.11
50.1	4
50.5	3
55	2
100	1

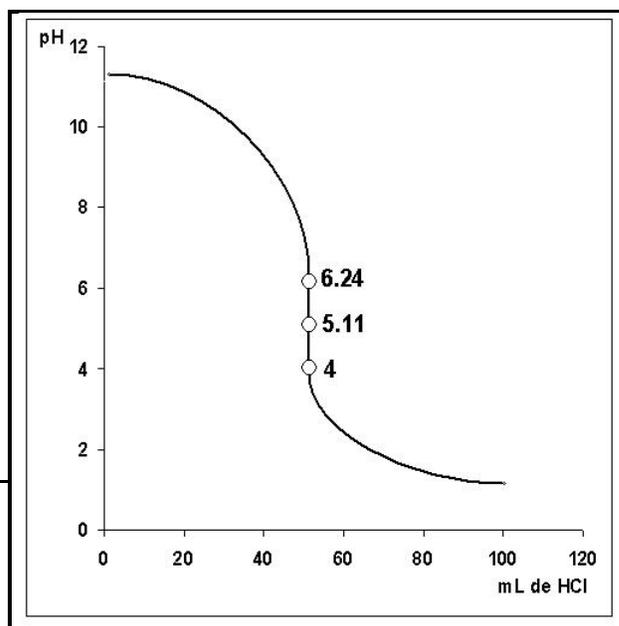


Figura 3.3.C.
Curva de valoración de una solución de NH_4OH 0.1 N con HCl de igual concentración

El análisis de esta curva de valoración evidencia que:

1. El pH del punto de equivalencia se halla en zona ácida (5.11) como resultado de la hidrólisis ácida de la sal (NH_4Cl).
2. La zona del salto brusco de pH se halla entre los límites de pH 6.24 hasta pH 4, es decir, cambia tan solo 2.24 unidades de pH mientras que en el caso de la valoración del HCl con NaOH (ambos fuertes) la variación es de 6 unidades (desde pH 4 hasta pH 10).

Por consiguiente, puede plantearse que **cuanto más débil es la base que se valora, tanto menor será el salto de pH en la curva de valoración y tanto más limitada es la selección de los indicadores**. Las bases muy débiles con $K_b < 10^{-7}$ no se pueden valorar con precisión puesto que el salto de pH desaparece.

En esta valoración se pueden emplear todos aquellos indicadores cuya zona de viraje se halle total o parcialmente entre los límites del salto de pH (6.24 – 4). En particular se emplean el anaranjado de metilo (3.1 – 4.4) y el rojo de metilo (4.4 – 6.2). Obviamente en este caso no puede emplearse la fenolftaleína (8 – 10).

3.3.4. Curvas de valoración entre un ácido débil y una base débil.

Independientemente de la concentración de la sal formada, el pH de la solución resultante de la reacción entre un ácido débil y una base débil, es igual a 7 siempre que se cumpla que la constante de disociación del ácido es igual a la de la base, es decir, que la fortaleza de ambas sustancias sean iguales.

Si el ácido es menos débil, o sea que la constante de disociación del ácido es mayor que la de la base ($K_{\text{ACIDO}} > K_{\text{BASE}}$), entonces el pH de la solución resultante será menor que 7, o sea, la solución será ácida. En el caso contrario, si la base es menos débil ($K_{\text{ACIDO}} < K_{\text{BASE}}$), el pH de la solución resultante será mayor que 7 y tendrá carácter básico.

Puesto que este tipo de valoración no tiene importancia práctica, omitiremos las deducciones de las fórmulas y el cálculo del pH en cada punto de la curva de valoración y citaremos solo el gráfico resultante, el cual se muestra en la figura 3.3.D.

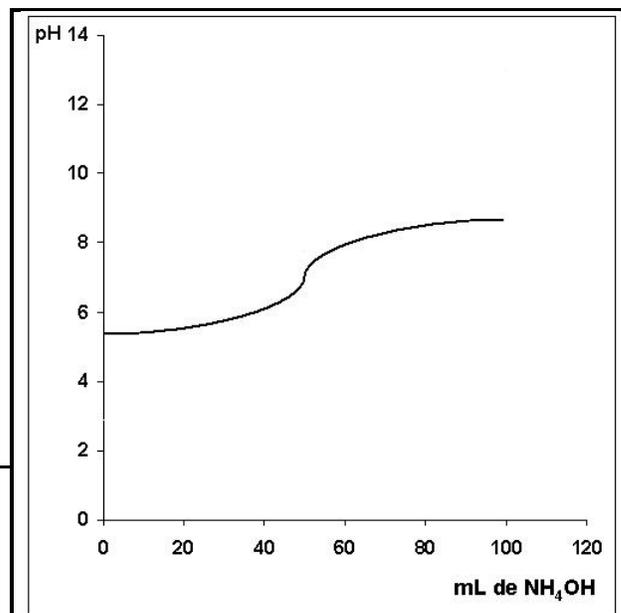


Figura 3.3.D.
Curva de valoración de una solución de CH₃COOH 0.1 N con NH₄OH de igual concentración

Del análisis de esta curva se denota que **no hay presencia de un salto brusco de pH**. Esto quiere decir que resulta imposible realizar dicha valoración con precisión por métodos de volumetría clásica dado que el cambio de color del indicador no será brusco, sino que ocurrirá muy lentamente.

De esto se deduce que en el caso de una valoración ácido base **por lo menos una de las sustancias que reaccionan debe ser un electrolito fuerte**. Por eso, independientemente de la sustancia que se valora (ácidos y bases fuertes o débiles) siempre se utilizan como soluciones patrón las soluciones de ácidos o bases fuertes.

3.3.5. Factores que afectan el salto de pH de las curvas de valoración

La magnitud del salto de pH en las cercanías del punto de equivalencia en una curva de valoración ácido base se ve afectada por la concentración de los reactivos y por la fortaleza de los reaccionantes.

Concentración de los reactivos: A menor concentración de los reactivos reaccionantes, la magnitud del salto brusco de pH disminuye. De hecho, se requiere que la concentración de los reaccionantes supere el valor de 10^{-4} mol/L para poder observar un cambio apreciable de pH en las cercanías del punto estequiométrico. En caso contrario, no será posible realizar la valoración dada la imposibilidad de observar un cambio brusco de color del indicador.

Fortaleza de los reaccionantes: En la medida que las sustancias a valorar (ácidos o bases) son más débiles, existirá mayor dificultad para detectar el punto de equivalencia con el empleo de indicadores. Así, cuando los ácidos y bases que se valoran poseen constantes de disociación menores que 10^{-7} no se observa salto brusco de pH en las cercanías del punto de equivalencia, por lo que no es posible realizar la valoración.

Del efecto de los factores considerados, se pueden extraer algunas conclusiones de interés:

1. Al valorar un ácido con una base, el pH inicial será mayor mientras más diluido o más débil sea el ácido que se valora. Obviamente, el pH inicial de la valoración de

una base con un ácido dependerá también de la fortaleza y concentración de la base, siendo mayor, en tanto más fuerte o más concentrada sea el álcali.

2. En la zona anterior al punto de equivalencia, el pH estará dado por el efecto regulador de la mezcla del ácido o base débil y su sal, con independencia de la dilución, siempre y cuando uno de los reaccionantes sea débil.
3. El pH en el punto de equivalencia dependerá de la hidrólisis de la sal formada. Si la sal formada proviene de la reacción entre un ácido fuerte y una base débil, tendrá lugar una hidrólisis ácida y el pH en el punto estequiométrico será menor que 7; mientras que si la reacción tiene lugar entre un ácido débil y una base fuerte, la sal formada experimentará una hidrólisis básica y el punto de equivalencia se alcanzará en zona alcalina ($\text{pH} < 7$).
4. Después del punto de equivalencia el pH del medio dependerá de la concentración de la base fuerte o del ácido fuerte en exceso.

3.4. Valoración de soluciones de sales

El método de valoración ácido-base permite valorar no solamente las soluciones de ácidos o álcalis, sino también de algunas sales, por ejemplo, de Na_2CO_3 y de NaHCO_3 . Sin embargo, tal valoración de sales, cuyas soluciones debido a la hidrólisis, son alcalinas o ácidas, no siempre es posible.

En la valoración de una solución de sal tipo NaAn , formada por una base fuerte (NaOH) y un ácido débil (HAn), con la solución de un ácido fuerte, el pH de la solución debe variar exactamente de la misma manera que en el caso de la valoración de bases débiles.

Para comprobarlo, calculemos y obtengamos la curva de valoración para ese caso.

Al principio de la valoración en la solución está presente la sal NaAn , por eso el pH se calcula por la fórmula:

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2}\log c(\text{NaAn})$$

En los momentos intermedios de la valoración, en la solución están presentes el ácido débil HAn en estado libre.



y el resto de sal NaAn no valorada. El cálculo de pH de tales mezclas se realiza por la fórmula:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \log \frac{c(\text{HAn})}{c(\text{NaAn})}$$

En el punto de equivalencia toda la sal tomada se transforma en ácido libre HAn , cuyo pH puede ser calculado por la fórmula:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2}\log c(\text{HAn})$$

Por último, en el caso de que exista un exceso de ácido con que se valora, el pH de la solución se calcula de un modo corriente, es decir, por la concentración total de HCl en la solución (la presencia en la solución de ácido HAn libre, cuya ionización es despreciable de por sí y además está inhibida fuertemente por la presencia de un ácido fuerte, no influye prácticamente en la magnitud de pH de la solución y se puede desestimar.)

La figura 3.3.E muestra los resultados obtenidos en el cálculo de una curva de valoración de una sal del tipo NaAn 0.1 N con solución de HCl de igual concentración (asumiendo $K_{\text{HAn}} = 10^{-9}$ o sea $\text{p}K_{\text{HAn}} = 9$)

Volumen de HCl	pH
0	11.12
32.5	8.97
45	8.29
49.9	6.24
50	5.11
50.1	4
50.5	3
55	2
100	1

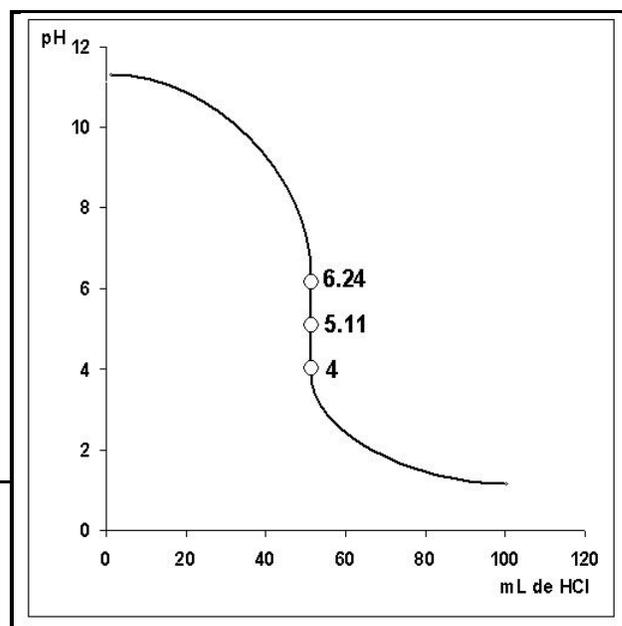


Figura 3.3.E.

Curva de valoración de una solución de sal del tipo NaAn 0.1 N con HCl de igual concentración

El examen de esta curva evidencia que ella es absolutamente idéntica a la curva de valoración de soluciones de bases débiles con ácidos fuertes. Así, al igual que en el caso se las valoraciones de bases débiles con $\text{p}K_{\text{BASE}} \geq 10^{-5}$, el punto de equivalencia se halla en zona ácida ($\text{pH} = 5.11$) y en las proximidades del punto de equivalencia existe un salto de pH entre 6.24 y 4.0, gracias a lo cual es posible realizar una valoración precisa empleando el anaranjado de metilo o el rojo de metilo como indicador

De ahí que pueda plantearse que **valorar una sal, formada por una base fuerte y un ácido débil con el índice $\text{p}K$, es lo mismo que valorar una solución de base débil de la misma concentración con el índice $14 - \text{p}K$: en ambos casos las curvas son idénticas.**

De la identidad de las curvas de valoración se puede sacar una conclusión importante: la valoración de sales de ácidos débiles tipo NaAn con ácidos fuertes es posible sólo a condición de que el ácido débil correspondiente HAn tenga una constante de ionización suficientemente pequeña (es decir, un $\text{p}K$ suficientemente grande.) En efecto, arriba se ha indicado que si $\text{p}K_{\text{HAn}} = 9$, o sea $K_{\text{HAn}} = 10^{-9}$ entonces la sal correspondiente puede ser valorada con precisión como una base con $\text{p}K_{\text{base}} = 5$.

Por ejemplo, si se tiene un ácido con $\text{p}K_{\text{HAn}} = 5$, la curva de valoración de su sal con un ácido fuerte sería idéntica a la curva de valoración de una base con $\text{p}K_{\text{BASE}} = 9$, es decir, con $K_{\text{BASE}} = 10^{-9}$. Sin embargo, en las curvas de valoración de tales bases débiles no existe el salto de pH, razón por la cual es imposible su valoración precisa.

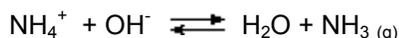
Así, sería imposible valorar sales como CH_3COONa ó HCOONa puesto que las magnitudes de las constantes de ionización de los ácidos correspondientes (acético y fórmico) son relativamente grandes (1.74×10^{-5} y 1.8×10^{-4}). Por el contrario, las sales similares a KCN ($K_{\text{HCN}} = 6.2 \times 10^{-10}$ y $\text{p}K = 9.21$) se puede valorar con ácidos fuertes.

Lo mismo es válido para las sales de diácidos y poliacidos. Por ejemplo, las sales semejantes a Na_2CO_3 o $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, como sales de ácidos muy débiles (ácido carbónico y ácido bórico respectivamente), se valoran bien con ácidos fuertes. Por el contrario, las sales como $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, formadas por ácidos mucho más fuertes (oxálico y tartárico) no se pueden valorar con ácidos.

En la valoración de sales de bases débiles y de ácidos fuertes se observan unas regularidades absolutamente análogas. Por ejemplo, la valoración de NH_4Cl con una solución de NaOH es equivalente a la valoración con álcali de un ácido débil HAn con índice de valoración igual a:

$$\text{pK}_{\text{HAn}} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 14 - 4.76 = 9.24.$$

Esta magnitud de pK_{HAn} corresponde a la constante de ionización $K_{\text{HAn}} = 10^{-9.25} = 5.6 \times 10^{-10}$, y a tal magnitud de K , en la curva de valoración no existe el salto de pH. Por consiguiente el NH_4Cl tampoco se puede valorar directamente con NaOH en presencia de indicador alguno. Sin embargo, la determinación volumétrica de esta sal se realiza por los métodos indirectos. La solución de NH_4Cl se calienta con un volumen exactamente medido de una solución de NaOH , tomado a sabiendas en exceso. El calentamiento se prosigue hasta la eliminación completa de amoníaco:



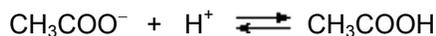
La cantidad de NaOH que no ha participado en la reacción, se valora con la solución de HCl . Conociendo la cantidad inicial NaOH y su cantidad remanente, así como la que se ha valorado con HCl , por la diferencia se halla la cantidad de solución de NaOH utilizada en la reacción con NH_4Cl . De aquí es fácil ya calcular también la cantidad de sal que se determina.

3.5. Soluciones reguladoras

Al examinar las curvas de valoración se ve que en ellas existen sectores de dos tipos. Precisamente en la zona del salto, las curvas suben casi verticalmente, de suerte que la adición de cantidades ínfimas de ácido o de álcali provoca aquí un cambio extremadamente brusco de la magnitud de pH de la solución. Por el contrario, en otros sectores, las curvas están poco inclinadas, casi horizontales. Esto significa que en los momentos correspondientes de valoración, la solución casi no cambia su pH al agregar el ácido o el álcali. Acerca de tales soluciones se suele decir que ellas son soluciones reguladoras.

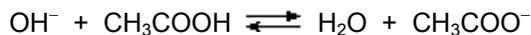
Las soluciones reguladoras (también conocidas como soluciones tampón o soluciones buffer) suavizan la influencia de diferentes factores que varían la magnitud de pH. Si en el sistema de sustancias que reaccionan, se introduce una solución reguladora, el pH de la solución permanecerá casi constante, pese a que durante la reacción se forme un ácido o una base.

Las soluciones reguladoras son mezclas de ácidos débiles y sus sales o mezclas de bases débiles y sus sales. La causa de la acción reguladora de tales mezclas está clara. Si en la solución que contiene CH_3COOH y CH_3COONa (solución reguladora de acetato), se introduce cierta cantidad de ácido fuerte HCl , este reaccionará con los iones acetato, formando una cantidad equivalente de CH_3COOH :



es decir, los iones H^+ que pasan a la solución, no permanecerán en estado libre, sino que se combinarán con los iones CH_3COO^- y el pH de la solución cambiará poco.

Lo mismo se observará al introducir algún álcali en la solución que contiene una solución reguladora de acetato. En este caso los iones OH^- de álcali no permanecerán en estado libre, sino que se combinarán inmediatamente con los iones H^+ de ácido acético, es decir, se producirá la reacción:



Por consiguiente, también en este caso el pH de la solución casi no cambiará.

El hecho de que las mezclas de ácidos débiles con sus sales deben, en efecto, poseer la acción reguladora se comprueba con las curvas de valoración correspondientes. Por ejemplo, el sector poco inclinado de la curva de valoración del ácido acético con hidróxido de

sodio corresponde a los momentos en los cuales sólo una parte de CH_3COOH está valorada (es decir, transformada en sal) y otra parte suya está presente en estado libre. Por consiguiente, la mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa es una solución reguladora que cambia muy lentamente el valor de pH durante la adición de un ácido o un álcali.

La magnitud de pH de esta solución reguladora para cualesquiera concentraciones de ácido libre y de sal es fácil de calcular por la ecuación conocida:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{Acido}} - \log \frac{C_{\text{Acido}}}{C_{\text{Sal}}}$$

Por ejemplo, si la solución contiene 0.1 mol de ácido acético y 0.1 mol de su sal, entonces:

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{0.1}{0.1} = 4.76$$

Si a 1 litro de tal solución se agrega 0.01 mol de algún ácido fuerte, entonces 0.01 mol de sal (CH_3COONa) se transformará en la cantidad equivalente de ácido libre (CH_3COOH). Por consiguiente, el pH de la solución será igual a:

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{0.11}{0.09} = 4.67$$

De la misma manera, al agregar a 1 litro de solución 0.01 mol de álcali, obtendremos:

$$\text{pH} = 4.76 - \log \frac{0.09}{0.11} = 4.85$$

Por consiguiente, en ambos casos el pH varía tan sólo en 0.09.

Por el contrario, si se agrega la misma cantidad de ácido o de base a 1 litro de agua pura, el pH cambiará en 5 unidades (es decir, disminuirá de 7 a 2 o aumentará de 7 a 12). No es difícil ver que el pH de la solución reguladora tampoco cambia al diluir la solución de manera que $C_{\text{ácido}}$ y C_{sal} varían el mismo número de veces.

La curva de valoración de la solución de NH_4OH con el ácido clorhídrico comprueba que las mezclas de bases débiles y sus sales, en el caso considerado de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, también poseen la acción reguladora, puesto que también aquí el sector de la curva de valoración que corresponde a la presencia de estas sustancias en la solución, será muy poco inclinado. La magnitud de pH de semejantes mezclas se calcula por la fórmula:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{Base}} + \log \frac{C_{\text{Base}}}{C_{\text{Sal}}}$$

La mezcla de cantidades equivalentes de NH_4OH y de NH_4Cl crea un pH igual a:

$$14 - \text{pK}_{\text{Base}} = 14 - 4.75 = 9.25$$

Las mezclas de sales ácidas de diferente basicidad deben también poseer la acción reguladora; por ejemplo, en el caso de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, la primera sal juega el papel de ácido débil y la segunda, de su sal.

Por último, de las curvas de valoración de ácido fuerte con base fuerte o viceversa se ve que también los ácidos o las bases fuertes, si sus concentraciones en la solución son suficientemente grandes, poseen la acción reguladora, puesto que también en este caso los sectores correspondientes de la curva de valoración son muy poco inclinados. Desde luego, el mecanismo de la acción reguladora es completamente diferente que en los casos arriba examinados. Resulta que a concentración suficientemente alta de ácido (o base) en la solución, para provocar un cambio perceptible de pH, hay que agregar a la solución una cantidad bastante grande de base (o de ácido). La adición de pequeñas cantidades de ácido o de base no cambia prácticamente la magnitud de pH.

Por ejemplo, si a un litro de solución de HCl 0.1N, cuyo pH es igual a 1, se agrega 0.01 mol de HCl, la concentración de iones H^+ se elevará a 0.11 ion-g/L y el pH disminuirá a 0.96, es decir, tan solo en 0.04. Del mismo modo, al agregar 0.01 mol de NaOH, la concentración de iones H^+ en la solución disminuirá a 0.09, es decir, el pH aumentará a 1.05. El cambio de pH es igualmente insignificante si se agregan pequeñas cantidades de ácidos y álcalis a las soluciones suficientemente concentradas de un álcali fuerte. Por el contrario, las soluciones muy diluidas de ácidos o de álcalis fuertes y las soluciones de sales, así como el agua pura no poseen acción reguladora. Por ejemplo, si a 1 litro de solución que contiene 10^{-4} mol/L de HCl se agrega 0.01 mol de NaOH, todo el ácido se transformará en sal y quedará un exceso de álcali igual a $0.01 - 0.0001 = 0.0099$ mol. La concentración de iones OH^- en la solución obtenida es igual a 9.9×10^{-3} , es decir, $pOH=2$ y $pH=12$. Por consiguiente, la adición de 0.01 mol de NaOH ha provocado un cambio de pH de 4 a 12.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto acerca de la acción reguladora, se puede formular de la manera siguiente la regla para elegir los indicadores en la valoración: **para cada reacción dada se deben elegir indicadores que cambien su color en el momento en que la solución que se valora, no posea la acción reguladora**, puesto que solo en este caso el cambio de color será suficientemente brusco.

Las soluciones reguladoras se utilizan ampliamente en la práctica del análisis tanto cualitativo como cuantitativo en los casos en que la realización de tal operación analítica exige que el pH de la solución permanezca invariable. Estas soluciones se emplean también en la determinación experimental de pH.

3.6. Algunas aplicaciones en el análisis de los alimentos

Las aplicaciones de los métodos volumétricos por neutralización en el análisis de los alimentos son muy amplias y variadas, pudiéndose cuantificar un gran número de analitos en matrices alimentarias con el empleo de métodos de valoración directos y por retroceso.

Dentro de las técnicas de análisis que emplean métodos de valoración directos pueden citarse la *determinación de acidez total valorable en alimentos*, la *determinación de proteínas totales por el método Micro Kjeldahl*, la *determinación del índice de acidez en aceites y grasas comestibles* y la *determinación de la alcalinidad total en aguas de proceso*, entre muchas otras técnicas.

Así mismo, constituyen ejemplos de determinaciones a través de métodos de valoración por retroceso, la *determinación del índice de saponificación en aceites y grasas comestibles*, la *determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos*, la *determinación de ésteres totales en ronones y aguardientes* y otra variante de la *determinación de proteínas totales por el método Kjeldahl*.

Todas estas técnicas pueden ser consultadas en el *Capítulo 8. Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis*.

Trabajo Independiente

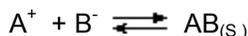
- Resuelva los incisos correspondientes a la selección de los indicadores de los ejercicios 14, 15 y 16 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**
- Resuelva los ejercicios del 18 al 21 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**
- Resuelva completamente los ejercicios del 2 al 7, que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores.**

Capítulo 4

Volumetría de precipitación

4.1. FUNDAMENTOS GENERALES DE LA VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN

La volumetría de precipitación se basa en reacciones que van acompañadas de la formación de un producto difícilmente soluble según la reacción general:



Pese a que se conocen muchísimas reacciones que culminan con la formación de un precipitado, solo muy pocas de ellas pueden emplearse en el análisis volumétrico. Ello se debe a un conjunto de requisitos que debe cumplir una reacción química para ser empleada en volumetría de precipitación. Ellos son:

1. El precipitado formado debe ser prácticamente insoluble.
2. La precipitación debe ser rápida, es decir, el fenómeno de formación de soluciones sobresaturadas no debe tener lugar.
3. Los resultados de la valoración no deben verse afectados por fenómenos de adsorción o coprecipitación.
4. Debe existir la posibilidad de establecer el punto de equivalencia de la valoración.

Estas exigencias limitan considerablemente el número de reacciones de precipitación prácticamente aplicables en el análisis volumétrico. De hecho, los métodos más importantes son los llamados "métodos argentométricos" los cuales se basan en reacciones de formación de sales de plata difícilmente solubles.

En este caso, la reacción general que tiene lugar es:



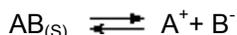
donde X^- puede ser Cl^- , I^- , Br^- , SCN^- , entre otros.

La solución patrón valorante principal de los métodos argentométricos es el $AgNO_3$, el cual puede ser considerado, hasta cierto punto, un estándar primario dado que sus soluciones pueden ser preparadas directamente a partir de una masa de $AgNO_3$ (químicamente puro) exactamente pesada en balanza analítica y posteriormente disuelta en un volumen de disolución exactamente conocido. Sin embargo, se conoce que la concentración de esta solución puede cambiar durante la conservación por lo que se hace necesario verificarlo de vez en cuando. Esto se hace por medio de una solución de $NaCl$ (químicamente puro).

Un concepto esencial directamente relacionado con los principios que rigen la volumetría de precipitación, es el concepto de constante del producto de solubilidad (K_{ps}), al cual dedicaremos un epígrafe particular dada su importancia en la comprensión de fenómeno de precipitación.

4.2. CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

A modo de repaso digamos que existe una condición de equilibrio entre un compuesto de escasa solubilidad y sus iones en solución. Si consideramos una solución acuosa de una sal poco soluble AB , el equilibrio de esta reacción puede describirse mediante la siguiente ecuación:



donde $AB_{(s)}$ representa la fase sólida.

Esto es un equilibrio dinámico en el sentido de que la sal poco soluble $AB(s)$ está sometida a un constante proceso de disolución así como de formación, pero las velocidades de estos dos procesos son iguales en el estado de equilibrio, por lo que el sistema no experimenta ningún cambio apreciable en su composición.

Así pues, el equilibrio entre la sal $AB(s)$ y sus iones en solución acuosa 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 molares.

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 la soluciones saturadas puesto que su concentración (mas exactamente actividad) es constante y se define como la unidad, o sea, en este caso: $c(AB_{(s)}) = \text{constante}$.

Entonces puede escribirse:

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

y 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 solución en equilibrio con su precipitado”**.

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 concentraciones de los iones en solución 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 solución, una vez que el producto de las concentraciones de sus iones en solución alcance o supere el valor numérico de la K_{ps} y que no ocurrirá precipitación en soluciones en que este producto sea numéricamente inferior al valor de K_{ps} del sólido.

Así por ejemplo para el caso del NaCl :



$$K_{ps} AgCl = c(Cl^-) \times c(Ag^+) = 1.8 \times 10^{-10}$$

En una solución que contenga iones Cl^- a una determinada concentración y a la cual se adiciona una solución 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 solución no alcance el valor de 1.82×10^{-10} . A partir de este momento la sucesiva adición de iones Ag^+ contribuirá al incremento de la cantidad de precipitado de $AgCl_{(s)}$ y la del producto de las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ será siempre de 1.8×10^{-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 solución saturada que está en contacto con un exceso de sólido sin disolver. Los valores numéricos de la K_{ps} dependen de la temperatura. Una relación de estos valores para diferentes precipitados, puede observarse en el anexo 6.

La gran utilidad de la K_{ps} radica en que permite calcular la concentración de un ión en solución en equilibrio con su precipitado, si se conoce la concentración de otro ión, lo cual constituye una importante herramienta si se desea deducir el orden de precipitación de varios iones en solución al ser valorados con $AgNO_3$.

Veamos un ejemplo:

En una solución se tienen iones Cl^- e iones I^- a una concentración de 10^{-2} mol/L. Si esta solución se valora con AgNO_3 0.1 N ¿Cuál de estos iones comenzará a precipitar primero?

Para conocer el orden de precipitación en este caso, se requiere calcular la concentración de iones Ag^+ que debe alcanzarse en la solución para comenzar a formar ambos precipitados. Es decir, la $c(\text{Ag}^+)$ necesaria para alcanzar los valores numéricos de K_{ps} del AgCl y del AgI .

Para el caso de la formación de AgCl :



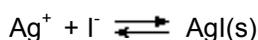
$$K_{ps_{\text{AgCl}}} = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = 1.82 \times 10^{-10}$$

conociendo que la $c(\text{Cl}^-)$ en solución es 10^{-2} mol/L.

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{ps_{\text{AgCl}}}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{10^{-2}} = 1.82 \times 10^{-8}$$

quiere esto decir que el precipitado de $\text{AgCl}(s)$ comenzará a formarse a partir del momento en que en la solución se alcance una concentración de plata igual a 1.82×10^{-8} .

Para el caso de la formación del AgI :



$$K_{ps_{\text{AgI}}} = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{I}^-) = 8.3 \times 10^{-17}$$

Conociendo que la $C(\text{I}^-) = 10^{-2}$ mol/L:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{ps_{\text{AgI}}}}{c(\text{I}^-)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{10^{-2}} = 8.3 \times 10^{-15}$$

Obviamente comienza a formarse primero el precipitado de AgI pues requiere una menor concentración de plata (8.3×10^{-15}) que el precipitado de AgCl (1.82×10^{-8}).

El cálculo del orden de precipitación reviste una particular importancia en los métodos de valoración en los cuales la detección del punto final se fundamenta en la formación de un precipitado con el indicador. Esto se analizará con detalle más adelante cuando se estudie el Método de Mohr.

El cálculo de las concentraciones de los iones plata y los iones halogenuros a través de la expresión de K_{ps} tiene también una gran importancia para la deducción de una curva de valoración por precipitación.

4.3. CURVAS DE VALORACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Las curvas de valoración por precipitación son similares a las de valoraciones ácido base, pero en este caso interesa seguir el comportamiento de la concentración del halogenuro (expresado como $-\log$) en la medida que se añaden cantidades crecientes del patrón valorante de AgNO_3 . Es decir, en lugar de calcular el pH (como en las curvas de neutralización) se calcula el pX (donde X es el halogenuro que se cuantifica).

Por lo demás, las curvas de valoración por precipitación presentan los mismos cuatro momentos básicos que caracterizan a las curvas por neutralización, es decir:

1. **Punto Inicial:** Cuando aun no se ha añadido volumen alguno de solución valorante (AgNO_3)

2. **Puntos Intermedios:** Cuando la cantidad de sustancia añadida del patrón no es suficiente para completar la reacción y hay exceso del halogenuro que se valora.
3. **Punto de Equivalencia:** Cuando la cantidad de sustancia añadida del patrón valorante (AgNO_3) se iguala a la cantidad de sustancia inicialmente valorada del halogenuro y la reacción alcanza el equilibrio.
4. **Puntos posteriores al Punto de Equivalencia:** A partir del punto de equivalencia, cualquier adición del valorante conduce a una sobrevaloración y la presencia de un exceso de patrón (AgNO_3), puesto que la cantidad de sustancia inicial del halogenuro ha sido ya totalmente consumida.

Se puede tomar como ejemplo para el cálculo del pX en estos cuatro momentos, la valoración de 50 mL de una disolución de NaCl 0.1 N con una disolución patrón de AgNO_3 de igual concentración. Téngase en cuenta además que $K_{\text{ps AgCl}} = c(\text{Cl}^-) \times c(\text{Ag}^+) = 1.82 \times 10^{-10}$ a 25°C .

Se pueden calcular las concentraciones de los iones Cl^- y de los iones Ag^+ en el equilibrio, resultantes de la adición de cualquier volumen de AgNO_3 , de la siguiente forma:

Punto Inicial

Cuando aun no se ha añadido volumen alguno de AgNO_3 , la concentración molar del ión Cl^- es 0.1 mol/L y por lo tanto:

$$\text{pCl}^- = -\log 10^{-1} = 1$$

como en este momento no se ha añadido volumen alguno de patrón valorante de AgNO_3 , la concentración del ion Ag^+ es igual a 0 y el pAg^+ es indeterminado.

Puntos Intermedios

En la medida que se añade patrón valorante de AgNO_3 , la concentración de iones Cl^- va decreciendo debido a la formación del precipitado de AgCl y al aumento del volumen.

Al añadir, por ejemplo, 10 mL de AgNO_3 , las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ se determinan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= V \times c(\text{Cl}^-) = 0.05 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^- \\ n(\text{Ag}^+) &= V \times c(\text{Ag}^+) = 0.01 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+ \\ &\quad 4 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^- \text{ en exceso} \end{aligned}$$

Como la cantidad de sustancia de Ag^+ añadida (1×10^{-3} mol) no es suficiente para completar la reacción, quedan en exceso 4×10^{-3} mol de ion Cl^- disueltos en un volumen de 0.06 L (0,05 L + 0.01 L). Por lo tanto:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_T} = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.06 \text{ L}} = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ mol}}{6 \times 10^{-2} \text{ L}} = 6.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

y el pCl^- puede entonces ser calculado:

$$\text{pCl}^- = -\log c(\text{Cl}^-)$$

$$\text{pCl}^- = -\log 6.6 \times 10^{-2}$$

$$\text{pCl}^- = 1.18$$

La concentración de iones Ag^+ en el medio es muy pequeña y producto de la disociación del precipitado de AgCl formado; por lo tanto, si se quisiera calcular esta concentración habría que hacerlo a partir de la expresión de K_{ps} . Así:

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

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{ps} \text{ AgCl}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{6.6 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Ahora puede calcularse fácilmente el pAg^+ según:

$$\text{pAg}^+ = -\log c(\text{Ag}^+)$$

$$\text{pAg}^+ = -\log 2.7 \times 10^{-9}$$

$$\text{pAg}^+ = 8.56$$

Para todos los puntos intermedios de la curva de valoración se procede de igual manera. Nótese que es posible siempre (con excepción del punto inicial) calcular tanto las concentraciones del ion Cl^- como las del ion Ag^+ y por tanto, sus respectivos valores de pCl^- y pAg^+ .

Si se desea por ejemplo calcular el pCl^- y el pAg^+ al añadir 49.9 mL de AgNO_3 , los cálculos serían:

$$n(\text{Cl}^-) = V \times c(\text{Cl}^-) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^-$$

$$n(\text{Ag}^+) = V \times c(\text{Ag}^+) = 0.0499 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 4.99 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+$$

$$\frac{10^{-5} \text{ mol Cl}^-}{\text{en exceso}}$$

En este momento hay un pequeño exceso de iones Cl^- (10^{-5} mol) disueltos en un volumen de 0.0999 L (0.05 L + 0.0499 L). Por lo tanto :

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_T} = \frac{10^{-5} \text{ mol}}{0.999 \times 10^{-1} \text{ L}} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

y para calcular pCl^-

$$\text{pCl}^- = -\log 10^{-4}$$

$$\text{pCl}^- = 4$$

y a partir de la expresión de K_{ps} pueden calcularse, primero la $c(\text{Ag}^+)$ y luego el pAg^+ .

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

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{ps \text{ AgCl}}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{10^{-4}} = 1.82 \times 10^{-6}$$

entonces :

$$\text{pAg}^+ = -\log 1.82 \times 10^{-6}$$

$$\text{pAg}^+ = 5.74$$

Punto de Equivalencia

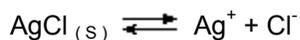
Cuando se ha añadido una cantidad de iones Ag^+ igual a la cantidad de iones Cl^- presente se alcanzará el punto de equivalencia de la reacción.

En este ejemplo, el punto de equivalencia se alcanza al añadir 50 mL de AgNO_3 según :

$$n(\text{Cl}^-) = 0.05 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^-$$

$$n(\text{Ag}^+) = 0.05 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+$$

En este momento se tendrá una solución saturada de AgCl y las concentraciones de Cl^- y Ag^+ serán idénticas y son el resultado del equilibrio del precipitado de AgCl con sus iones según:



Obviamente las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ pueden ser calculadas a partir de la expresión del producto de solubilidad. Así :

$K_{ps_{\text{AgCl}}} = c(\text{Cl}^-) \times c(\text{Ag}^+)$ y en este momento, la $c(\text{Cl}^-)$ es igual a la $c(\text{Ag}^+)$

por lo tanto:

$K_{ps_{\text{AgCl}}} = c^2(\text{Cl}^-)$ o $K_{ps_{\text{AgCl}}} = c^2(\text{Ag}^+)$

entonces:

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{ps_{\text{AgCl}}}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

y puede plantearse:

$$p\text{Ag}^+ = p\text{Cl}^- = -\log 1.35 \times 10^{-5}$$

$$p\text{Ag}^+ = p\text{Cl}^- = 4.89.$$

Puntos posteriores al Punto de Equivalencia

Después del punto de equivalencia, cualquier adición de patrón conduce a un exceso de AgNO_3 . La concentración total de iones Ag^+ es la concentración debida al exceso añadido mas la concentración debida a la disociación del precipitado, pero esta última puede despreciarse.

Por ejemplo, cuando se han añadido 50.1 mL AgNO_3 los cálculos se realizan de la siguiente forma:

$$n(\text{Ag}^+) = V \times c(\text{Ag}^+) = 0.0500 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+$$

$$n(\text{Cl}^-) = V \times c(\text{Cl}^-) = 0.0501 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = \frac{5.01 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^-}{10^{-5} \text{ mol Ag}^+} \text{ en exceso}$$

Con el exceso de iones Ag^+ (10^{-5} mol) y el volumen en el cual se encuentra disuelto este ion (0.1001 L) puede calcularse la $c(\text{Ag}^+)$ y luego el $p\text{Ag}^+$.

$$p\text{Ag}^+ = -\log 10^{-4}$$

$$p\text{Ag}^+ = 4.$$

y a partir de la expresión de K_{ps} pueden calcularse la $c(\text{Cl}^-)$ y luego el $p\text{Cl}^-$

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

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{ps_{\text{AgCl}}}}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{10^{-4}} = 1.82 \times 10^{-6}$$

entonces:

$$p\text{Cl}^- = -\log 1.82 \times 10^{-6}$$

$$p\text{Cl}^- = 5.74.$$

La curva de valoración se puede construir llevando a un gráfico $p\text{Ag}^+$ o $p\text{Cl}^-$ en función del volumen de AgNO_3 (figura 4.3.A).

Volumen de AgNO ₃	pCl	pAg
0	1	-
10	1.17	8.57
45	2	7.80
49.9	4	5.74
50	4.89	4.89
50.1	5.74	4
50.2	6	3.80
52.5	7.12	2.62

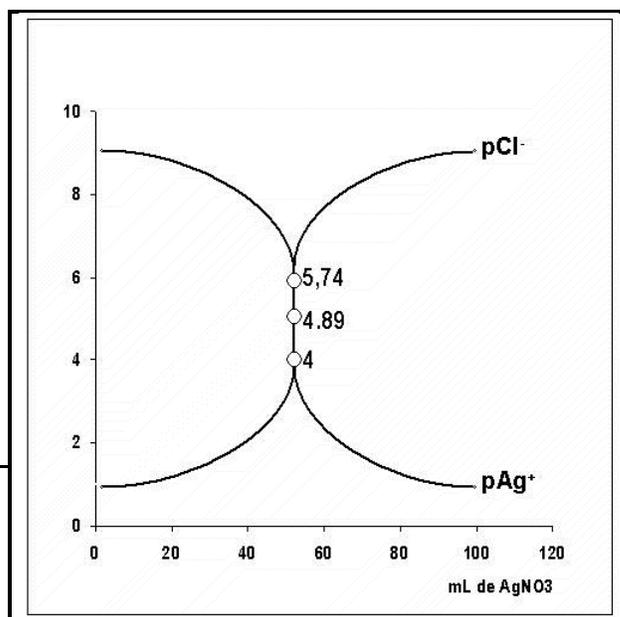


Figura 4.3.A.

Curva de valoración de una solución de NaCl 0.1 N con AgNO₃ de igual concentración

4.3.1. Factores que influyen sobre la forma de la curva de valoración

Las curvas de valoración mantienen una forma constante para determinar condiciones. Sin embargo la influencia de algunos factores pueden provocar variaciones significativas en la zona cercana al punto de equivalencia. Dicho en otras palabras, se puede lograr incrementar o disminuir el salto brusco en la curva de valoración en función de la influencia de 2 factores fundamentales: la concentración de los reactivos y el valor de Kps del precipitado formado.

1. Concentración de los reactivos:

Al disminuirse la concentración de los reactivos será menor el cambio de pCl⁻ y pAg⁺ en las proximidades del punto de equivalencia. Cuando se emplean soluciones de concentración molar 0.001 mol/L, los cambios de pAg⁺ y pCl⁻ son tan pequeños que no se puede detectar prácticamente el punto final. Con soluciones de concentraciones molares de 0.01 mol/L los puntos finales se detectan con dificultad y con soluciones de concentración molar 0.1 mol/L o mayores, el punto final de valoración se detecta más fácilmente.

2. Constante del producto de solubilidad

Una reacción de precipitación es más completa mientras menor sea el valor de Kps del precipitado formado. Si varias disoluciones de diferentes aniones se valoran con una solución de AgNO₃, todas a la misma concentración se observará que en la medida que el valor de Kps es menor, se obtendrá un mayor salto brusco. Así, si se compara la valoración del ion I⁻ y el ion Cl⁻ (ambas a igual concentración) con solución de AgNO₃, se produce un mayor cambio de pAg⁺ y pX⁻ para el caso del ion I⁻, puesto que el producto de solubilidad de su precipitado con la plata es menor que el del Cl⁻ ($K_{ps_{AgI}} \approx 10^{-16} < K_{ps_{AgCl}} \approx 10^{-10}$).

En resumen, cuando las reacciones químicas son más completas (menor Kps) será mayor el salto brusco de la curva de valoración y se podrá detectar con mayor facilidad el punto final.

4.4. METODOS DE DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

En los métodos volumétricos se hace necesario disponer de alguna forma para detectar el punto final de la valoración. Como se sabe, el medio más sencillo consiste en el empleo de un indicador que produzca un cambio físico visible en la solución en las cercanías del punto de equivalencia. En volumetría de precipitación no es posible ofrecer una teoría general de los indicadores como se hizo para el caso de la volumetría ácido-base, puesto que los indicadores más empleados en la volumetría de precipitación son completamente específicos para ciertas valoraciones.

En los métodos de valoración argentométricos con mayor aplicación en el análisis de los alimentos, los indicadores que con mayor frecuencia se utilizan son el cromato de potasio (K_2CrO_4) en el método de Mohr y el alumbre férrico amónico ($NH_4Fe(SO_4)_2$) en el método de Volhard.

4.4.1. 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:

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

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

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

$$K_{ps} Ag_2CrO_4 = c^2(Ag^+) \times c(CrO_4^{2-})$$

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

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 1.05×10^{-5} 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.

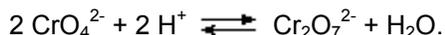
Cualquiera de las dos vías arriba explicadas permiten darse cuenta de la enorme importancia del control de la concentración del indicador de K_2CrO_4 en el método de Mohr.

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 .

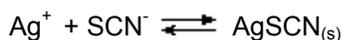
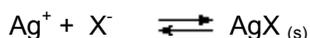
En el método de Mohr se presentan interferencias de otras especies. Cualquier anión que forme una sal de plata menos soluble que el Cl^- precipitará antes que este y por lo tanto antes que el indicador. Pueden precipitar también los aniones CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc, que forman sales 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).

4.4.2. Método de Volhard

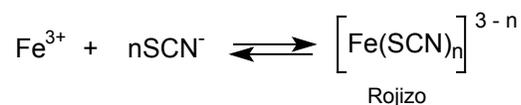
Otro método a través del cual se puede detectar el punto final de la valoración y que no implica la formación de un segundo precipitado, es aquel en que el punto final se detecta por la formación de un complejo coloreado. El procedimiento de este tipo más conocido es el método tiocianométrico de Volhard.

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:



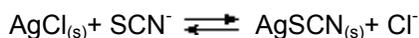
Al consumirse totalmente el exceso de AgNO_3 en la valoración con el SCN^- , una gota adicional de este último reacciona con el indicador de Fe(III) formando un complejo de color rojizo e indicando el final de la valoración. La reacción que ocurre es:



En la práctica se emplea con frecuencia como indicador una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 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 (nitrobenzeno, 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.

Además de estos dos métodos descritos para establecer el punto final de la valoración, en argentometría se emplean métodos basados en los fenómenos de adsorción. Tal es el caso del método de Fajans.

4.4.3. Método de Fajans

La adsorción de algunos iones sobre la superficie de los precipitados también puede servir para indicar el final de valoraciones por precipitación. Se conoce que el color de una sustancia se puede cambiar por adsorción de colorantes sobre su superficie.

Fajans y sus colaboradores investigaron las propiedades de la fluoresceína y fluoresceínas sustituidas fundamentalmente como indicadores de adsorción. Estos reactivos son compuestos orgánicos coloreados, ácidos o bases débiles, cuyo funcionamiento como indicadores se puede explicar tomando como ejemplo a la fluoresceína y una valoración de iones Cl^- con AgNO_3 .

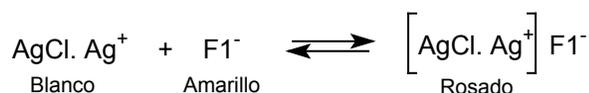
Cuando a una disolución diluida de cloruro de sodio se le añade nitrato de plata, se produce una turbidez y si no existen otros electrolitos presentes la coagulación no es inmediata. Las partículas de AgCl adsorben los iones cloruro que se encuentran en exceso cargándose negativamente. Se adsorben los iones cloruro preferentemente a otros iones negativos ya que los iones cloruro forman parte del enrejado cristalino del AgCl .

Estas partículas coloidales están cargadas eléctricamente y se repelen entre sí, evitando la coagulación. Las partículas negativas atraen otras positivas (contraiones) de la solución.

La fluoresceína es un ácido débil que se representa HF1 y su solución acuosa es de color amarillo-verdoso. El anión del indicador (F1^-) no es atraído por las partículas coloidales sino que se repelen por tener cargas eléctricas iguales. Al continuar la valoración la concentración de ión cloruro disminuye reduciéndose las cargas superficiales. Poco antes del punto de equivalencia, esta disminución de cargas negativas, es bastante considerable y comienza la coagulación del precipitado.

Después del punto de equivalencia se sigue añadiendo nitrato de plata y los iones plata son adsorbidos sobre el precipitado y atraen los iones de carga contraria (F1^-), cambiando el color de amarillo a rosado.

Se puede representar esta situación:



El color rosado se debe a fluoresceinato de plata formado sobre la superficie del precipitado. Es un fenómeno de adsorción, no de precipitación ya que no se excede la Kps del fluoresceinato de plata. El proceso es reversible.

Deben tenerse en cuenta algunos requerimientos para que sea efectivo el método de valoración que emplea indicadores de adsorción.

1. El indicador sólo se adsorbe en su forma aniónica y por lo tanto, su constante de disociación define el pH mínimo para lograr un punto final satisfactorio. En el caso de la fluoresceína la valoración de cloruros se puede efectuar en el intervalo de pH de 6.5 a 10. El límite superior se debe a la precipitación del óxido de plata hidratado. La fluoresceína se emplea también para la valoración de bromuros y yoduros. La diclorofluoresceína es un derivado de la fluoresceína con un carácter ácido más fuerte, por lo tanto se permite mayor acidez en las valoraciones (hasta pH 4). Otro derivado es la tetrabromofluoresceína (eosina) que se emplea para la valoración de bromuros, yoduros y tiocianatos (incluso hasta pH=2) pero no se emplea para valorar cloruros ya que este indicador se adsorbe sobre el AgCl antes de que este precipite cuantitativamente.

En la valoración de cloruros con fluoresceína existen las mismas interferencias que en el método de Mohr, debidas la pH del medio.

2. Como la adsorción es un fenómeno de superficie, el precipitado debe producirse en un estado de alta dispersión (mantenerse en estado coloidal). Se debe añadir alguna sustancia que preserve el coloide, por ejemplo, la dextrina cumple con esta función.
3. El precipitado debe adsorber fuertemente a sus iones.
4. El ion del indicador que se emplee debe ser repelido por los iones que se adsorben antes del punto de equivalencia y debe ser fuertemente atraído por los iones adsorbidos sobre el precipitado después del punto de equivalencia.
5. No deben estar presentes en la solución, altas concentraciones de electrolitos, ya que se reduce la superficie del precipitado (se destruye el coloide).

Trabajo Independiente

- Resuelva los ejercicios del 22 al 24 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios** y el ejercicio No 8 que aparece en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores.**
- Estudie cuidadosamente las técnicas **Determinación del contenido de cloruro de sodio en alimentos por el método de Mohr**, correspondiente al Capítulo 8 / Práctica de Laboratorio No 7 / Epígrafe 8.1.7 y **Determinación de cloruro de sodio en productos cárnicos por el método de Volhard**, que aparece en este mismo capítulo / **Otras técnicas de análisis en alimentos / Epígrafe 8.2.2.1.**

En ambos casos, proponga una expresión general para el cálculo del contenido de cloruro de sodio, expresado en %, para ambos métodos.

Capítulo 5

Volumetría de oxidación reducción

5.1. FUNDAMENTOS GENERALES DE LA VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

La volumetría de oxidación reducción, también conocida como volumetría redox, se basa en reacciones que llevan implícito una transferencia de electrones entre dos sustancias, una de las cuales se reduce (acepta electrones) y la otra, simultáneamente, se oxida (cede electrones). La sustancia que se reduce o acepta electrones se denomina agente oxidante y la que se oxida o cede electrones se denomina agente reductor, es decir, el agente oxidante acepta los electrones que le transfiere el agente reductor.

Los métodos volumétricos basados en procesos de oxidación reducción son más numerosos y diversos que los basados en cualquier otro tipo de reacción.

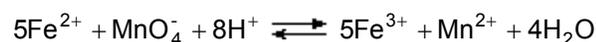
En su forma más sencilla, una reacción de oxidación reducción se puede escribir:



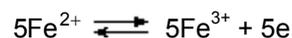
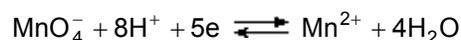
El equilibrio de una reacción de oxidación reducción esta determinado por la facultad que tienen los reaccionantes de donar o aceptar electrones; por ello, la mezcla de un oxidante (Oxi_2) con alta capacidad para aceptar electrones (oxidante fuerte) con un reductor (Red_1) que tenga una alta disposición para cederlos (reductor fuerte) alcanza una posición de equilibrio en que la formación de los productos de reacción (Oxi_1 y Red_2) está ampliamente favorecida, es decir, desplazada hacia la formación de los productos. Por supuesto, una reacción menos completa ocurrirá cuando esta capacidad para aceptar o ceder electrones en las sustancia reaccionantes sea menor o no sea tan favorable.

5.1.1. Semirreacciones de oxidación reducción

A menudo, es útil desglosar una ecuación de oxidación reducción en dos semireacciones, una de las cuales describe el proceso de oxidación y la otra el proceso de reducción. Considérese por ejemplo, la ecuación para la oxidación de los iones hierro (II) por los iones permanganato en una solución ácida:



Las dos semiecuaciones serian:



Estas ecuaciones muestran claramente que el ion permanganato es el agente oxidante (gana electrones y se reduce a manganeso) y el ion hierro (II) es el agente reductor (cede electrones y se oxida a hierro (III)). Obsérvese que antes de sumar las dos semireacciones es necesario multiplicar la segunda por cinco puesto que si bien el hierro (II) cede solo un electrón para oxidarse a hierro (III), el permanganato necesita ganar cinco electrones para reducirse a manganeso, es decir, un mol de permanganato requiere de cinco moles de hierro (II) para completar la reacción.

Por estas razones, en esta reacción el numero de equivalente del permanganato es cinco mientras que el del hierro(II) es uno, puesto que en los procesos de oxidación reducción el número de equivalente puede inferirse del número de electrones intercambiados por la especie en cuestión.

Asi, las masas molares del equivalente para ambas especies serian:

Para el permanganato.

$$M\left(\frac{\text{KMnO}_4}{5}\right) = \frac{158 \text{ g/mol}}{5} = 31.6 \text{ g/mol}$$

Para el hierro.

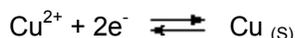
$$M\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{1}\right) = \frac{56 \text{ g/mol}}{1} = 56 \text{ g/mol}$$

La magnitud de la transferencia electrónica puede ser medida y los valores de esta medición resultan muy útiles pues permiten asignar valores numéricos a la constante de equilibrio de una reacción de oxidación reducción.

Ahora bien, para poder comprender en toda su magnitud los principios que rigen la volumetría redox resulta imprescindible comentar algunos conceptos, términos e ideas propias de la electroquímica.

5.1.2. Reacciones de oxidación reducción en celdas electroquímicas

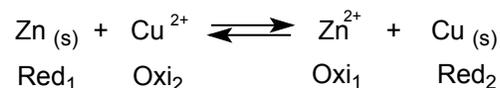
Las reacciones de oxidación- reducción pueden ser el resultado de una transferencia directa de electrones de un dador a un aceptor. Así, si se sumerge cinc metálico en una solución que contenga sulfato de cobre, los iones cobre(II) emigran hacia la superficie del cinc y se reducen,



A la vez que se oxida una cantidad equivalente de cinc



La ecuación global se obtiene sumando las dos semirreacciones:



Un aspecto interesante de muchas reacciones de oxidación-reducción es que las dos semirreacciones que la constituyen se pueden llevar a cabo en zonas que están aisladas físicamente unas de otras. Por ejemplo, la figura 5.1.A muestra como las semirreacciones que se acaban de considerar, pueden producirse en compartimentos separados de un recipiente o pila.

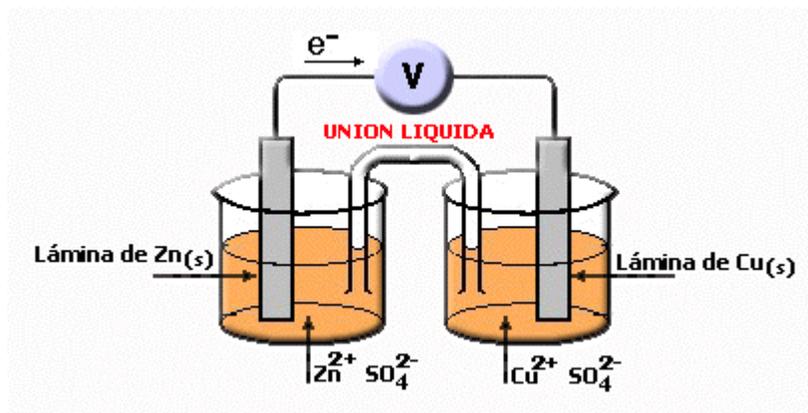
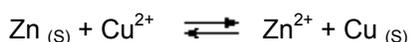


Figura 5.1.A. Celda electroquímica

El compartimento de la izquierda contiene un trozo de cinc sumergido en una solución de sulfato de cinc; el de la derecha cuenta con una lamina de cobre en una solución de sulfato

de cobre. Un conductor externo proporciona un medio por el cual los electrones se transfieren desde el cinc al cobre. Sin embargo este flujo de electrones no puede producirse de manera significativa, a menos que se tengan los medios por los cuales el desequilibrio de carga creado por el movimiento de electrones se pueda compensar; es decir, el movimiento de electrones del cinc al cobre, crearía un exceso de iones positivos en la superficie del cinc que por atracción electrostática, evitaría que continuase la emigración de electrones. Similarmente, la solución inmediatamente adyacente al cobre se cargaría negativamente debido a la eliminación de los iones cobre positivos. Sin embargo estos desequilibrios de carga no ocurren, puesto que el disco poroso (que impide la mezcla de las dos soluciones) proporciona una trayectoria por la cual los iones del cinc pueden circular desde su superficie hasta el compartimiento que contiene los iones cobre y el exceso de los iones sulfato puede moverse desde la superficie del cobre hasta la del cinc.

El equilibrio que se establece en esta pila, es idéntico en todos los aspectos al descrito anteriormente. Sin embargo, en este caso los electrones se transfieren de una especie a otra como una corriente eléctrica. La transferencia de electrones continuara hasta que las concentraciones de cinc(II) y cobre(II), alcancen los niveles que correspondan al equilibrio de la reacción:



Una vez alcanzada esta situación ya no se observa un flujo neto de electrones y la corriente baja a cero. Es esencial reconocer que el proceso global y las concentraciones que existen en el equilibrio son totalmente independientes del camino a seguir para alcanzar la condición de equilibrio, bien por contacto directo entre los reaccionantes, o por una reacción indirecta como la de la figura arriba mostrada. Es igualmente importante reconocer que *la ecuación para la reacción y la constante numérica asociada a ella son también independientes del modo como se haya alcanzado la condición de equilibrio.*

5.2. Potencial de electrodo

Un potencial de electrodo se define como la diferencia de potencial generada por una pila formada por un electrodo de un elemento en cuestión y el electrodo normal de hidrógeno, el cual se toma como referencia y contra el que se compara todos los potenciales de electrodos.

Al electrodo normal de hidrogeno se le asigna por convenio el valor de 0,00 V y exhibe un comportamiento reversible dando potenciales constantes y reproducibles en las condiciones experimentales dadas.

Su construcción es sencilla y consta de una lamina de platino sumergida en una solución de una actividad iónica de H^+ constante (1 mol/L) que se mantiene saturada haciendo burbujear hidrogeno gaseoso (H_2) continuamente a una presión del gas de 1 atmósfera (100 kPa) (figura 5.2.A).

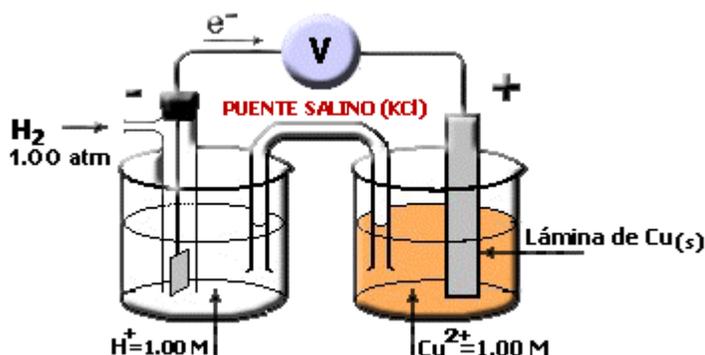
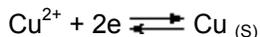


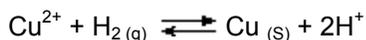
Figura 5.2.A. Celda electroquímica para la medida del potencial de electrodo contra el electrodo normal de hidrógeno

La pila de la figura del electrodo normal de hidrogeno ilustra la definición del potencial de electrodo para la semirreacción:



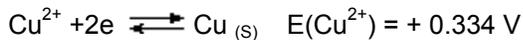
La semipila de la derecha consiste en una pieza de cobre puro sumergida en una solución 1M de Cu(II) mientras la semipila de la izquierda representa al electrodo normal de hidrogeno.

Si la actividad del ion cobre en esta pila es igual a la unidad, se desarrolla un potencial de 0.334 V ocurriendo la reducción del Cu(II) (actuando el cobre como cátodo) a expensas de la oxidación del hidrogeno (H_2) el cual actúa como ánodo. La reacción espontánea que tiene lugar es:

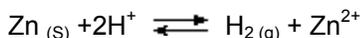


El potencial medido en esta pila es por definición el potencial de electrodo de la semirreacción del cobre (o del par cobre) y expresa la capacidad de los iones Cu(II) de ganar electrones a las moléculas de H_2 oxidándolas a iones H^+ .

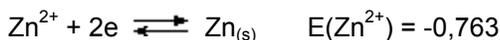
Teniendo en cuenta el convenio adoptado en 1953 por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) que expresa: "El termino potencial de electrodo se reservará exclusivamente para describir las semirreacciones de reducción"; al potencial del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ se le asigna un signo positivo y se puede entonces escribir:



Ahora bien, si se sustituye la semipila $\text{Cu}-\text{Cu}^{2+}$ por un electrodo de Zn sumergido en una solución de iones Zn con una actividad igual a la unidad, el potencial resultante será igual a 0,763 V. Sin embargo, a diferencia de la pila anterior, la reacción espontánea que tendrá lugar ahora es:



Es decir en este caso, el Zn se oxida a Zn^{2+} (actuando como ánodo) a expensas de la reducción de los iones H^+ por lo que el electrodo normal de hidrogeno actúa ahora como cátodo. Quiere decir que el potencial medido de 0.763 V para el par $\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ es un potencial de oxidación mas que un potencial de reducción por lo que para ser consecuente con el convenio de la IUPAC se debe asignar al mismo un signo negativo, pudiéndose escribir entonces:



Este valor de potencial expresa que el Zn^{2+} no es un buen agente oxidante dado que su potencial de reducción es muy bajo.

Cuando al electrodo normal de hidrógeno se acopla un electrodo de cadmio sumergido en una solución 1.00 M de iones cadmio, se forma una pila que genera un potencial de 0.403 V. De forma análoga a la pila formada por el par Zn-Zn²⁺, en este caso el electrodo de cadmio actúa como ánodo y el potencial de electrodo para el sistema Cd-Cd²⁺ es de -0,403 V.

Los potenciales de electrodos para las cuatro semipilas descritas pueden ordenarse de la siguiente forma:

Semireacción	Potencial de electrodos
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,334 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,000 V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,403 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,763 V

Las magnitudes de estos potenciales indican la fuerza relativa de las cuatro especies de la izquierda como aceptor de electrones (o agente oxidante), es decir, en orden decreciente $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Cuando todos los reaccionantes y productos poseen una concentración (más exactamente actividad) igual a la unidad (1,00 M) en una semipila (en contraste con el electrodo normal de hidrógeno) el potencial de electrodo se define como **potencial normal de electrodo (E°)**, el cual es una constante física importantísima que proporciona una descripción cuantitativa de la fuerza relativa que gobierna una reacción de oxidación reducción.

*En muchos textos el potencial normal de electrodo es llamado también **potencial estándar de electrodo**.*

Una tabla de potenciales de potenciales normales de electrodo brinda al químico información cualitativa de la extensión y dirección de las reacciones de transferencias de electrones de las especies tabuladas.

En la tabla 5.2.A aparecen los potenciales normales de electrodo (E°) de algunas especies.

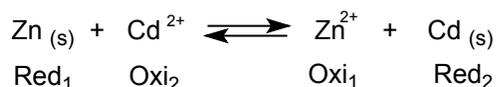
Tabla 5.2.A. Potenciales normales de electrodos de algunas especies⁽¹⁾.

Semirreacción	E° (en V a 25°C)
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,359
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,087
$\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+ 0,7_9
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{I}_3^- + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+ 0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0.000
$\text{AgI}_{(\text{s})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{I}^-$	- 0,151
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	- 0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	- 0,763

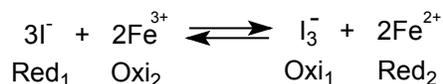
(1) Para ver un listado más amplio, consúltese la tabla de potenciales normales de electrodo en el anexo 7

Las tablas de potenciales normales de electrodos están ordenadas según los valores numéricos de E° . Descendiendo por el lado izquierdo de cada tabulación, cada especie es un aceptor de electrones menos eficaz que el anterior (recuérdese que, siguiendo el convenio de la IUPAC, nos estamos refiriendo a potenciales normales de reducción). Las semirrecciones al final de la tabla (con potenciales normales de signo negativo) tienen poca tendencia a tener lugar tal como están escritas. Por lo contrario tienden a transcurrir en sentido opuesto, es decir, como dadores de electrones. Así, en una tabla de potenciales normales (de reducción) de electrodos, los agentes reductores más eficaces, son las especies que aparecen en la parte inferior derecha de las ecuaciones.

El examen de la tabla 5.2.A, relacionada más arriba, indica que el cinc ($Zn_{(s)}$) se oxida más rápidamente que el cadmio ($Cd_{(s)}$) y por lo tanto una reacción entre ambos, tendrá lugar de la siguiente forma:



Esta reacción es espontánea tal y como se ha descrito y no en el sentido contrario. Análogamente, el hierro (III) es un aceptor de electrones (agente oxidante) mas efectivo que el ion triyoduro (I_3^-) por lo tanto en una reacción entre ellos, la semirreacción del par $I_3^-/3I^-$ ocurría en sentido contrario según:



En resumen puede plantearse que el aumento de la magnitud de los potenciales normales de reducción indica un incremento de la fuerza de los oxidantes por eso los oxidantes mas fuertes están colocados al principio de la tabla en el miembro de la izquierda, mientras los reductores más potentes se ubican al final de la tabla en el miembro de la derecha. (Ver tablas de potenciales normales de electrodos en el anexo 7). Así, entre los oxidantes que con más frecuencia se emplean en las valoraciones redox pueden citarse el MnO_4^- en medio ácido ($E^\circ = + 1,51$ V) y el $Cr_2O_7^{2-}$ en medio ácido ($E^\circ = + 1,33$ V) mientras que entre los reductores se destaca el $S_2O_3^{2-}$ ($E^\circ[S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}] = - 0,08$ V) el cual tiene una amplia aplicación en el análisis de los alimentos conjuntamente con el par $I_2 / 2I^-$ el cual por su potencial medio ($E^\circ = 0,53$ V) puede actuar como oxidante o como reductor según las características de la especie con la cual reaccione.

5.2.1. Influencia de las concentraciones sobre el potencial de electrodo

La relación entre el potencial de oxidación–reducción (E) de algún par dado y las concentraciones (mas exactamente, actividades) correspondientes a las formas oxidadas [Ox] y reducida [Red] se expresa por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{c(\text{forma oxidada})}{c(\text{forma reducida})}$$

Donde E° es el potencial normal del par dado; R es la constante de los gases [8,313 j/(mol·gr)]; T es la temperatura absoluta, °K; F es el número de Faraday (96500 culombios/equiv·g) y n es el número de electrones (que se pierden o ganan).

Sustituyendo los valores numéricos de las constantes y pasando de logaritmos naturales a logaritmos decimales, a la temperatura ambiente (25°C) obtendremos:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{c(\text{oxi})}{c(\text{red})}$$

Así, para el par Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \times \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

Sí, por ejemplo, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mol/L}$, y $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,0001 \text{ mol/L}$, entonces:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \times \frac{1}{0,0001} = 1,002 \text{ V}$$

En el caso general, si en la reacción de oxidación-reducción en el electrodo participan, paralelamente con las dos formas del par de oxidación-reducción, otros componentes, que no cambian su grado de oxidación



Entonces la ecuación de Nernst se escribe en forma siguiente:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \times \frac{c(A)^a \times c(B)^b \times c(C)^c}{c(D)^d \times c(F)^f}$$

En este caso, si algunos de los componentes representan la fase sólida, la sustancia gaseosa que satura la solución a presión constante de una atmósfera, o las moléculas de una sustancia, cuya concentración es tan alta que se puede considerarla constante (por ejemplo, moléculas del disolvente), entonces ellos no figuran bajo el signo de logaritmo, puesto que sus actividades, siendo constantes, forman parte de la magnitud E° , como se mostrará en los ejemplos citados a continuación.

Si en la ecuación de reacción, que se produce durante la transformación de la forma oxidada en forma reducida, hay coeficientes estequiométricos no iguales a 1, ellos entran en la ecuación de Nernst en forma de exponentes a concentraciones correspondientes. Por ejemplo, para el par $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ se puede escribir:

$$E = 1,08 + \frac{0,059}{2} \times \frac{c(\text{Br}_2)}{c^2(\text{Br}^-)}$$

En el caso de los pares, como Zn^{2+}/Zn , en los que uno de los componentes es una sustancia prácticamente insoluble en agua (Zn), su concentración es una magnitud constante y por eso forma parte de la magnitud E° . De esta manera, para el par considerado:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \times \log c(\text{Zn}^{2+})$$

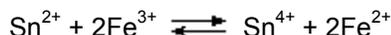
Evidentemente, la magnitud de E° (igual a $-0,76 \text{ V}$) es el potencial que el par Zn^{2+}/Zn tiene para $\text{Zn}^{2+} = 1 \text{ mol/L}$, puesto que solo a esta condición $\log c(\text{Zn}^{2+}) = 0$ y $E = E^\circ$.

Otros factores que afectan la magnitud del potencial, como es el caso de la concentración hidrogeniónica, la formación de complejos y la formación de precipitados durante la reacción, serán analizados más adelante en el epígrafe 5.4.1.

5.3. CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

La posibilidad de invertir la dirección de las reacciones de oxidación-reducción es, evidentemente, la consecuencia de la reversibilidad de estas reacciones. Las reacciones reversibles, como se sabe, conducen al establecimiento del equilibrio químico. No es difícil calcular la constante de equilibrio, conociendo los potenciales normales de ambos pares de oxidación-reducción.

Hagamos tal cálculo para la reacción:



Su constante de equilibrio es igual a:

$$K = \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \times c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \times c^2(\text{Fe}^{3+})}$$

Escribamos en primer lugar las expresiones para los potenciales de oxidación-reducción de los pares $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 + \frac{0,059}{2} \times \log \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} \quad [\text{Ecuación (1)}]$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 + 0,059 \times \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad [\text{Ecuación (2)}]$$

De estas ecuaciones se ve que a medida que se elevan las concentraciones de los iones Sn^{4+} y Fe^{2+} y disminuyen las de los iones Sn^{2+} y Fe^{3+} , como resultado de la reacción, el potencial del par, que ha sido menor al principio, debe aumentar paulatinamente, y el del segundo, disminuir. Al fin de cuentas, estos potenciales se igualarán.

Mas como se sabe, el paso de electrones es posible solo a condición de que haya una diferencia de potencial y debe cesar tan pronto como esta desaparezca. Por consiguiente, en el caso de:

$$E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$

Se establecerá el equilibrio. Sustituyendo en esta ecuación los valores de $E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})$ y $E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ de las ecuaciones (1) y (2), obtendremos:

$$0,15 + \frac{0,059}{2} \times \log \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = 0,77 + 0,059 \times \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

de donde:

$$\frac{0,059}{2} \times \log \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} - 0,059 \times \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 - 0,15$$

el segundo término del primer miembro de la ecuación obtenida se puede transformar:

$$0,059 \times \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,059}{2} \times 2 \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,059}{2} \log \frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^2(\text{Fe}^{2+})}$$

El coeficiente $0,059 / 2$ se puede sacar fuera de paréntesis:

$$\frac{0,059}{2} \left(\log \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} - \log \frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^2(\text{Fe}^{2+})} \right) = 0,77 - 0,15$$

de donde:

$$\log \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \times c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \times c^2(\text{Fe}^{3+})} = \frac{(0,77 - 0,15) \times 2}{0,059}$$

Por cuanto la expresión que se halla bajo el signo de logaritmo es la constante de equilibrio de la reacción considerada, por tanto:

$$\log K = \frac{(0,77 - 0,15) \times 2}{0,059} \approx 21$$

De donde : $K \approx 10^{21}$

El resultado hallado muestra que en el estado de equilibrio, el producto de concentraciones de Sn^{4+} y de Fe^{2+} es 10^{21} veces mayor que el producto de concentraciones de Sn^{2+} y Fe^{3+} .

En otras palabras, *el valor numérico grande de la constante de equilibrio evidencia que la reacción correspondiente es prácticamente completa.*

Utilizando el cálculo citado de la constante de equilibrio K, obtendremos, para cualquier proceso de oxidación-reducción reversible (a 25°C), la ecuación siguiente:

$$\log K = \frac{(E^{\circ}_{\text{Ox}} - E^{\circ}_{\text{Red}}) \times n}{0,059} \quad [\text{Ecuación (3)}]$$

Donde E°_{Ox} y E°_{Red} son los potenciales normales de los pares correspondientes al oxidante E°_1 y al reductor E°_2 tomados; n es el número de electrones.

De la ecuación (3) se ve que *la constante de equilibrio debe ser tanto más grande, cuanto mayor es la diferencia de potenciales normales de ambos pares.*

Si esta diferencia es grande, la reacción es prácticamente completa. Por el contrario, si la diferencia de potencial es pequeña, la transformación química de las sustancias consideradas no será completa. Para utilizar semejante reacción en el análisis es indispensable elegir las concentraciones de las sustancias o iones, que participan en la misma, de manera que la reacción sea lo mas completa posible.

La ecuación:

$$\log K = \frac{(E^{\circ}_{\text{Ox}} - E^{\circ}_{\text{Red}}) \times n}{0,059}$$

comprueba la validez de la regla de acuerdo con la cual las reacciones de oxidación-reducción (en las condiciones, correspondientes a las empleadas para determinar los potenciales normales) se producen siempre en la dirección de la formación de oxidantes y reductores menos fuertes que los iniciales.

En efecto, si el oxidante y el reductor tomados son más fuertes, respectivamente, que los formados durante la reacción, esto quiere decir que $E^{\circ}_{\text{Ox}} - E^{\circ}_{\text{Red}} > 0$. En tal caso, $\log K > 0$ y $K > 1$. Esto demuestra que el producto de concentraciones de las sustancias formadas durante la reacción, en el caso de equilibrio, es mayor que el producto de concentraciones de las sustancias que no entraron en la reacción, es decir, que la reacción se produce en la dirección de izquierda a derecha y, a una diferencia de potenciales normales suficientemente grande, será prácticamente completa. Por el contrario, si $E^{\circ}_{\text{Ox}} < E^{\circ}_{\text{Red}}$, es decir, si el oxidante y el reductor inicial son más débiles que los que se deben obtener durante la reacción entonces $\log E < 0$ y $K < 1$. Esto significa que la reacción tiende a efectuarse en dirección opuesta y que, además, será tanto mas completa, cuanto mayor sea la magnitud absoluta de la diferencia de potenciales normales de ambos pares.

5.4. CURVAS DE VALORACIÓN DE OXIDACIÓN- REDUCCIÓN.

En el transcurso de una valoración por oxidación reducción, las concentraciones de las sustancias o iones que participan en la reacción se modifican constantemente. Por consiguiente, también el potencial de oxidación-reducción (E) debe cambiar de la misma manera que en una valoración ácido base cambia todo el tiempo el pH o en valoración por precipitación cambia el pX. Así, si las magnitudes de los potenciales de oxidación-reducción (E) en diferentes momentos de una valoración se llevan a un grafico vs el volumen añadido de la solución valorante, se obtendrán curvas de valoración análogas a las estudiadas para los métodos de neutralización y precipitación.

De la misma forma, una curva de valoración por oxidación-reducción estará caracterizada por los cuatro momentos que tipifican las curvas ácido base y de precipitación, es decir: punto inicial, puntos intermedios, punto de equivalencia y puntos posteriores al punto de equivalencia.

Analicemos ahora un ejemplo concreto y obtengamos la curva de valoración de 50 mL de una sal de hierro (II) a una concentración molar del equivalente (normalidad) de 0,1 mol/L que se valora con una sal de cerio (IV) de igual concentración.

La ecuación iónica de esta reacción es la siguiente:

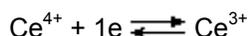
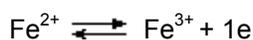


Siendo los potenciales normales de las especies reaccionantes:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ V}$$

Y las medias ecuaciones de los pares redox considerados:



El equilibrio de la reacción general entre el Fe^{2+} y el Ce^{4+} se restablecerá después de cada adición del valorante (Ce^{4+}) y por lo tanto:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{SISTEMA}}$$

En cualquiera de los momentos de la valoración, la solución contiene siempre dos pares de oxidación-reducción: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Por consiguiente, para calcular las magnitudes de E existen dos ecuaciones:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad [\text{Ecuación (1)}]$$

$$E = 1,44 + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \quad [\text{Ecuación (2)}]$$

Teniendo en cuenta que el potencial en la solución que contiene los dos sistemas de oxidación-reducción, satisface ambas ecuaciones, para el cálculo del potencial del sistema se puede aplicar la ecuación de Nernst a cualquiera de los dos sistemas. Sin embargo, cuando aun no ha sido valorado todo el Fe^{2+} , es decir hay aun un exceso de este en la solución (punto intermedio), resulta más fácil calcular, por estequiometría, las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} . La concentración de Ce^{4+} es en este punto mucho más difícil de calcular, puesto que sería necesario considerar la constante de equilibrio de la reacción y tener en cuenta las concentraciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ce^{3+} en cada momento de la valoración, haciéndose más engorroso el cálculo de E. Por esto, en este caso (exceso de iones Fe^{2+}) es mucho más cómodo aplicar la ecuación de Nernst al sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (ecuación (1)) para el cálculo del potencial.

Por el contrario, en el caso de introducir un exceso de iones Ce^{4+} (pasado el punto de equivalencia) es fácil calcular las concentraciones de Ce^{4+} y Ce^{3+} en la solución y mucho más difícil determinar las concentraciones de Fe^{2+} remanente que no han participado en la reacción. Por eso para calcular E, debe recurrirse a la ecuación (2), o sea, aplicar la ecuación de Nernst al sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

En resumen puede plantearse que para el cálculo del potencial del sistema conviene aplicar la ecuación de Nernst al par redox que se encuentra en exceso. Esto es válido por supuesto para los puntos iniciales, intermedios y después del punto de equivalencia.

Para entender más fácilmente lo arriba expuesto, volvamos al ejemplo considerado de la valoración de 50 mL de Fe^{2+} 0,1N con Ce^{4+} de igual concentración y construyamos la curva de valoración resultante de la reacción de ambas sustancias.

Punto inicial

Este punto representa el momento en que aun no se ha añadido volumen alguno de valorante Ce^{4+} por lo tanto, teóricamente la solución a valorar solo contiene iones Fe^{2+} puesto que este aun no ha sido oxidado. Así, al aplicar la ecuación de Nernst al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ quedaría:

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + 0,059 \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

Y como resulta imposible a nivel teórico calcular la concentración de Fe^{3+} , el potencial del sistema en este momento sería indeterminado.

Debe aclararse, que si bien a nivel teórico el potencial de este punto no puede calcularse, si puede ser medido experimentalmente. De hecho, en la solución inicial que contiene Fe^{2+} existen también cantidades apreciables de Fe^{3+} producto de impurezas presentes en la sal de Fe^{2+} o a la oxidación provocada por acción de oxígeno del aire.

Puntos intermedios

Supongamos que se ha añadido un volumen de 10 mL de sal de Ce^{4+} 0,1 N, la cual resulta, sin dudas, insuficiente para oxidar todo el Fe^{2+} que se valora, por lo que parte de este último queda en exceso.

Calculamos entonces la magnitud de este exceso.

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= V(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{Fe}^{2+}) = 0,05\text{L} \times 0,1\text{mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles } \text{Fe}^{2+} \\ n(\text{Ce}^{4+}) &= V(\text{Ce}^{4+}) \times c(\text{Ce}^{4+}) = 0,01\text{L} \times 0,1\text{mol/L} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles } \text{Ce}^{4+} \\ &\qquad\qquad\qquad 4 \times 10^{-3} \text{ moles } \text{Fe}^{2+} \text{ exceso} \end{aligned}$$

Como ya se ha explicado, conviene calcular el potencial del sistema a través de la ecuación de Nernst aplicada a la sustancia que está en exceso, es decir al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Así quedaría:

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

Salta a la vista que la $c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{exceso}}}{V_{\text{total}}} = \frac{4 \times 10^{-3}}{0,06\text{L}} = 6,67 \times 10^{-2}$ moles y que la

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{n(\text{Fe}^{3+})_{\text{FORMADO}}}{V_{\text{total}}}$$

Obviamente la $n(\text{Fe}^{3+})$ formado es igual a 1×10^{-3} moles, puesto que la estequiometría de la reacción indica que 1×10^{-3} moles de Fe^{2+} reaccionan con 1×10^{-3} moles de Ce^{4+} para producir 1×10^{-3} moles de Ce^{3+} y 1×10^{-3} moles de Fe^{3+} . Por lo tanto:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,06\text{L}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1,67 \times 10^{-2}}{6,67 \times 10^{-2}}$$

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + 0,059 \log 25 \times 10^{-2}$$

$$E_{\text{sistema}} = 0,735 \text{ V}$$

De forma similar se calcula el potencial del sistema en cualquier punto de la curva de valoración en que exista un exceso de Fe^{2+} , es decir, en cualquiera de los infinitos puntos anteriores al punto de equivalencia.

De cualquier manera, si bien se ha realizado el cálculo al añadir 10 mL de solución valorante (Ce^{4+}) para ilustrar el modo de determinar la magnitud del potencial en cualquiera de los puntos intermedios, se conoce que el punto de la curva correspondiente a 0,1 mL antes del punto de equivalencia presenta un interés particular pues indica el comienzo del salto brusco del potencial, el cual tiene una marcada importancia a la hora de seleccionar el indicador, como veremos mas adelante. Calculemos entonces el valor del potencial del sistema al añadir 49,9 mL de solución de sal de Ce^{4+} 0,1N.

Para determinar la magnitud del exceso de Fe^{2+} escribamos:

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= 0,0500 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ n(\text{Ce}^{4+}) &= 0,0499 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 4,99 \times 10^{-3} \text{ moles} \\ &\quad \underline{\quad\quad\quad} \\ &\quad\quad\quad 0,01 \times 10^{-3} \text{ moles} = 10^{-5} \text{ mol es } \text{Fe}^{2+} \text{ exceso} \end{aligned}$$

Aplicando la ecuación de Nernst al sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

donde

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{n(\text{Fe}^{3+})_{\text{formado}}}{V_{\text{total}}} = \frac{4,99 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0999 \text{ L}} = 4,99 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{exceso}}}{V_{\text{total}}} = \frac{10^{-5} \text{ mol}}{0,0999 \text{ L}} = 10^{-4} \text{ mol}$$

y sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + 0,059 \log \frac{4,99 \times 10^{-2}}{10^{-4}}$$

$$E_{\text{sistema}} = 0,77 + 0,059 \log 499$$

$$E_{\text{sistema}} = 0,93 \text{ V}$$

Punto de equivalencia

Cuando la cantidad de sustancia de Ce^{4+} añadido se iguala a la cantidad de sustancia de Fe^{2+} se alcanza el punto de equivalencia de la reacción. Como las concentraciones iniciales de las soluciones de Ce^{4+} y Fe^{2+} son idénticas (0.1 mol/L) el punto de equivalencia se alcanza al añadir 50 mL del valorante (Ce^{4+}).

En este instante, el potencial resultante no es ni mas ni menos que el potencial del sistema $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ en equilibrio.

De hecho el potencial del sistema podría calcularse a partir de la ecuación de Nernst aplicada a cualquiera de las dos siguientes ecuaciones.

$$E_{\text{sistema}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E_{\text{sistema}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

Por estequiometría resulta fácil calcular las concentraciones de Fe^{3+} y Ce^{3+} presentes, pero no así las concentraciones de Fe^{2+} y Ce^{4+} pues para ello habría que acudir a la constante de equilibrio y el cálculo sería engorroso. Es por ello que resulta recomendable sumar ambas ecuaciones, obteniendo finalmente:

$$2E_{\text{sistema}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \times c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{Ce}^{3+})}$$

Puesto que el punto de equivalencia las cantidades de sustancias equivalentes de ambos reaccionantes se iguala y todas las especies se encuentran disueltas en el mismo volumen de solución (100 mL en este caso), puede plantearse que:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Ce}^{3+})$$

y las concentraciones de Fe^{2+} y Ce^{4+} resultante del equilibrio también son iguales, o sea:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ce}^{4+})$$

por lo tanto el término

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+}) \times c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{Ce}^{3+})} \text{ se hace igual a } 1$$

y puesto que el $\log 1 = 0$, la ecuación quedaría:

$$2E_{\text{sistema}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$$

$$E_{\text{sistema}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2}$$

$$E_{\text{sistema}} = \frac{0,77 + 1,44}{2}$$

$$E_{\text{sistema}} = 1,105 \text{ V}$$

Si se pudiera generalizar esta ecuación, pudiera plantearse:

$$E_{\text{sistema}} = \frac{a E^{\circ}_{\text{oxi}} + b E^{\circ}_{\text{red}}}{a + b}$$

donde:

E°_{oxi} = potencial normal de reducción de la especie que se oxida

E°_{red} = potencial normal de reducción de la especie que se reduce.

a y b = número de electrones intercambiados por las especies que se oxidan y reducen respectivamente.

Sin embargo, sería un error aplicar esta ecuación para el cálculo del potencial de cualquier sistema en equilibrio.

Debe señalarse que esta expresión es válida solo en los casos en que la reacción que tiene lugar sea equimolar y los coeficientes estequiométricos de los pares redox participantes sean iguales a uno.

Nótese que en el caso considerado ambas condiciones se cumplen dado que:



Un mol de Fe^{2+} reacciona con un mol de Ce^{4+} (reacción equimolar).

Un mol de Fe^{2+} es oxidado a un mol de Fe^{3+} a expensas de la reducción de un mol de Ce^{4+} a un mol de Ce^{3+} (coeficientes estequiométricos de las medias ecuaciones iguales a uno).

Para las reacciones en que alguna de estas condiciones no se cumpla el cálculo del potencial en el punto de equivalencia se estudiará un poco más adelante.

Puntos posteriores al punto de equivalencia

Después del punto de equivalencia cualquier adición de solución valorante de Ce^{4+} conducirá a la presencia de un exceso del mismo en la solución.

Ahora bien, el punto correspondiente a la adición de 0,1 mL de exceso de Ce^{4+} presenta una particular importancia pues indica la magnitud del potencial al final del salto brusco de la curva de valoración.

Calculemos entonces el potencial del sistema al añadir 50,1 mL de solución de Ce^{4+} .

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= 0,0500 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol es } \text{Fe}^{2+} \\ n(\text{Ce}^{4+}) &= 0,0501 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = \frac{5,01 \times 10^{-3} \text{ moles } \text{Ce}^{4+}}{10^{-5} \text{ mol es } \text{Ce}^{4+} \text{ exceso}} \end{aligned}$$

Por las razones ya apuntadas resulta conveniente ahora calcular el potencial utilizando la ecuación de Nernst en función del sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

$$E_{\text{sistema}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

Donde:

$$c(\text{Ce}^{4+}) = \frac{n(\text{Ce}^{4+})_{\text{exceso}}}{V_{\text{TOTALI}}} = \frac{10^{-5} \text{ moles}}{0,1001 \text{ L}} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ce}^{3+}) = \frac{n(\text{Ce}^{3+})}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,1001 \text{ L}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial.

$$E_{\text{sistema}} = 1,44 + 0,059 \log \frac{10^{-4}}{5 \times 10^{-2}}$$

$$E_{\text{sistema}} = 1,44 + 0,059 \log 2 \times 10^{-3}$$

$$E_{\text{sistema}} = 1,28 \text{ V}$$

El cálculo del potencial en cualquier otro punto posterior al punto de equivalencia, correspondiente a la adición de mayores volúmenes de Ce^{4+} , se realiza de forma análoga a la explicada en este caso.

Teniendo en cuenta el valor de potencial, ya calculado, correspondiente a 0,1 mL antes del punto de equivalencia, encontramos un salto de potencial entre 0,93 y 1,28 V.

Antes de construir la curva de valoración correspondiente a la reacción considerada, y realizar un análisis de su comportamiento, realicemos el cálculo del potencial en el punto de equivalencia cuando la reacción no es equimolar y/o los coeficientes estequiométricos de los pares redox de las especies reaccionantes son diferentes de la unidad.

Veamos entonces dos ejemplos concretos:

Ejemplo N° 1

Valoración de 50 mL de solución de Fe²⁺ 0,1 N con solución de MnO₄⁻ de igual concentración.

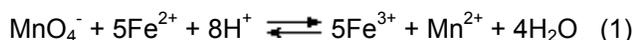
$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$$

Para calcular los potenciales en cualquier momento de la valoración antes del punto de equivalencia (cuando hay exceso de Fe²⁺) o después del punto de equivalencia (cuando hay un exceso de MnO₄⁻) se procede como se explicó en el ejemplo anterior y solamente hay que tener en cuenta que la concentración molar es igual a 1/5 de la concentración molar del equivalente para el caso del par MnO₄⁻/Mn²⁺ (recordar que en la ecuación de Nernst se trabaja con concentraciones molares). No obstante como quiera que en la expresión de Nernst aparece el cociente de estas concentraciones [c(MnO₄⁻) / c(Mn²⁺)], no se comete error alguno en el cálculo del potencial, aún trabajando con las concentraciones molares del equivalente puesto que la relación [c(MnO₄⁻) / c(Mn²⁺)] se mantiene constante.

La diferencia fundamental entre este ejemplo y el anterior radica en el cálculo del potencial del sistema en el punto de equivalencia, como se verá a continuación.

Las reacciones que tienen lugar son:



y las expresiones para el cálculo del potencial, pueden escribirse:

$$E_{\text{SISTEMA}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \times c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \quad (4)$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (5)$$

Ahora bien, para poder combinar el término logarítmico para el cálculo del potencial del sistema en el punto de equivalencia es necesario multiplicar la expresión (4) por 5 resultando:

$$5E_{\text{SISTEMA}} = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059 \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \times c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

sumando (4) y (5) se obtendría :

$$6E_{\text{SISTEMA}} = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \times c^8(\text{H}^+) \times c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Mn}^{2+}) \times c(\text{Fe}^{2+})} \quad (6)$$

De la reacción (1) resulta claro que por cada mol de MnO₄⁻ en la solución habrá 5 moles de Fe²⁺ y por cada mol de Mn²⁺ habrá 5 moles de Fe³⁺ y si todo está disuelto en el mismo volumen por estequiometría puede decirse que:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 5c(\text{MnO}_4^-) \text{ y } c(\text{Fe}^{3+}) = 5c(\text{Mn}^{2+})$$

sustituyendo estos valores de concentración en la expresión (6) resultaría:

$$6E_{\text{SISTEMA}} = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \times c^8(\text{H}^+) \times c^5(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Mn}^{2+}) \times c^5(\text{MnO}_4^-)}$$

$$6E_{\text{SISTEMA}} = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log c^8(\text{H}^+)$$

por tanto :

$$E_{\text{SISTEMA}} = \frac{5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{6} + \frac{0,059}{6} \log c^8(\text{H}^+)$$

si en la práctica la $c^8(\text{H}^+)$ se considera igual a 1mol/L, el término logaritmo es cero y el potencial del sistema en el punto de equivalencia sera:

$$E_{\text{SISTEMA}} = \frac{5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{6} = \frac{5(1,51) + 0,77}{6}$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = 1,39\text{V}$$

Ejemplo N° 2

Valoración de 50 mL de solución de Fe^{2+} 0,1N con solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de igual concentración.

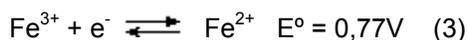
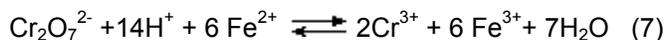
Lo explicado ya anteriormente es valido para todos puntos y después del punto de equivalencia y solo existe diferencia en cuanto al cálculo del potencial del sistema en el punto de equivalencia.

Se tiene que:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,34\text{V}$$

y las reacciones que tienen lugar son:



Entonces las ecuaciones para el cálculo del potencial se pueden escribir:

$$E_{\text{SISTEMA}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \log \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})} \quad (9)$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (5)$$

multiplicando la ecuación (9) por 6 para poder combinar la fracción logarítmica y sumando estas se obtendría:

$$7E_{\text{SISTEMA}} = 6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^{14}(\text{H}^+) \times c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \times c^2(\text{Cr}^{3+})} \quad (10)$$

del equilibrio (7) se deduce que por cada mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ presente habrá 6 moles de Fe^{2+} y por cada 2 moles de Cr^{3+} habrá 6 moles de Fe^{3+} en el mismo volumen por lo que:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 3c(\text{Cr}^{3+})$$

Sustituyendo las concentraciones de los iones hierro (II y III) en la expresión (10)

$$7E_{\text{SISTEMA}} = 6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^{14}(\text{H}^+) \times 3c(\text{Cr}^{3+})}{6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = \frac{6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{c^{14}(\text{H}^+)}{2c(\text{Cr}^{3+})}$$

si la concentración molar de H^+ es igual a 1 queda:

$$E_{\text{SISTEMA}} = \frac{6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{1}{2c(\text{Cr}^{3+})} \quad (11)$$

Para poder calcular el potencial en el punto estequiométrico hay que determinar la concentración de Cr^{3+} .

$$c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{0,05 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L}}{0,1 \text{ L}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

entonces:

$$E_{\text{SISTEMA}} = \frac{(6 \times 1,34) + 0,77}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{c^{14}(\text{H}^+)}{2(5 \times 10^{-2})}$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = 1,26 + 0,0084 \times \log 10$$

$$E_{\text{SISTEMA}} = 1,27 \text{ V}$$

En la tabla 5.3.A aparecen los cálculos de varios puntos de las curvas de valoración de los ejemplos mencionados y en la figura 5.3.A, las curvas de valoración obtenidas experimentalmente por medidas instrumentales (empleando un potenciómetro).

Tabla 5.3.A. Valoración de una solución de Fe^{2+} de concentración molar del equivalente 0,1 N con una solución de agente oxidante de la misma concentración molar del equivalente.

mL de valorante	Potencial (V) con Ce^{4+}	Potencial (V) con MnO_4^-	Potencial (V) con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
0,0	indeterminado	indeterminado	Indeterminado
10,0	0,74	0,74	0,74
25,0	0,77	0,77	0,77
49,0	0,93	0,93	0,93
50,0	1,05	1,39	1,27
50,1	1,31	1,48	1,33
60,0	1,40	1,502	1,334
100,0	1,44	1,51	1,340

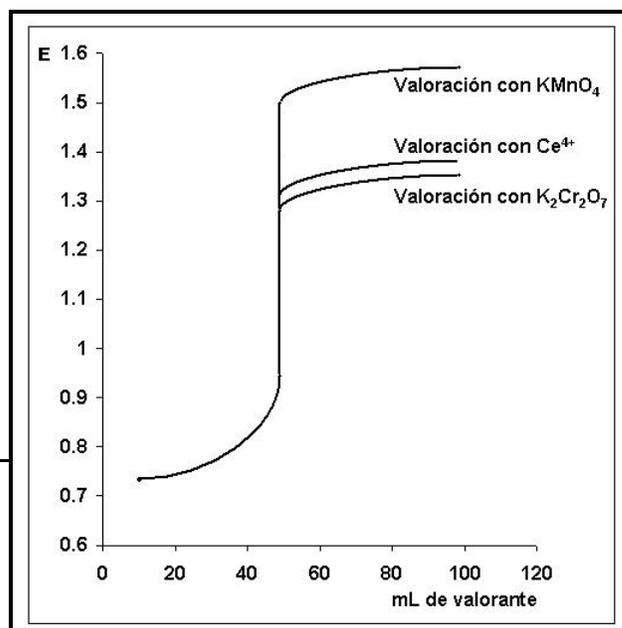


Figura 5.3.A.

Curvas de valoración de una solución de Fe^{2+} 0,1 N con soluciones de KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y Ce^{4+} de la misma concentración.

Al comparar los potenciales calculados que aparecen en la tabla 5.3.A con las curvas experimentales representadas en la figura 5.3.A, aparentemente hay una contradicción, pues de los potenciales calculados y de la constante de equilibrio para la valoración de Fe^{2+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cabe esperar un mayor salto de potencial en dicha valoración que en la de Fe^{2+} y Ce^{4+} . Sin embargo, esto experimentalmente no ocurre lo que puede explicarse por una cierta tendencia a la irreversibilidad del equilibrio $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ que hace que los datos experimentales no coincidan con los cálculos termodinámicos. No obstante del análisis de las curvas pueden hacerse algunas conclusiones útiles:

Primero: Las curvas así representadas tienen una forma similar a las estudiadas en los capítulos precedentes, es decir, se observa un cambio abrupto (salto) de potencial en las cercanías del punto de equivalencia.

Segundo: Antes y después del punto de equivalencia el potencial varía relativamente poco, solamente en:

$$\pm \frac{0,059}{n} \log \frac{c(\text{forma oxidada})}{c(\text{forma reducida})}$$

Tercero: El salto de potencial depende en primera instancia de la diferencia de potencial entre ambos sistemas reaccionantes. Pero desde luego, la influencia decisiva la ejerce la constante de equilibrio, aunque esta está afectada en muchos casos por fenómenos cinéticos, catalíticos, reversibles, irreversibles, etc.

Cuarto: El punto de equivalencia no está siempre situado en el punto medio del salto de potencial y dicha posición dependerá de los coeficientes estequiométricos de los compuestos reaccionantes y de los productos de la reacción. Si los coeficientes de todas las especies son iguales estará en el punto medio y si son diferentes, estará desplazado en uno u otro sentido. Por ejemplo, en el caso de la valoración del Fe^{2+} con MnO_4^- el punto de equivalencia se encuentra a $1/6$ del potencial estándar del sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y con el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a $1/7$ del potencial estándar del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ suponiendo siempre que $c(\text{H}^+) = 1\text{mol/L}$.

5.4.1. Factores que afectan la forma de la curva

A partir de las curvas representadas en la figura 5.3.A y de las conclusiones preliminares obtenidas con anterioridad, existen una serie de factores que afectan la forma de la curva de valoración.

Para poder comprender más claramente cada uno de ellos se clasificarán de la siguiente forma:

1. Los que afectan el punto de equivalencia
2. Los que afectan el “salto” de potencial
3. Las afectaciones que puede ocasionar la dilución del sistema en solución

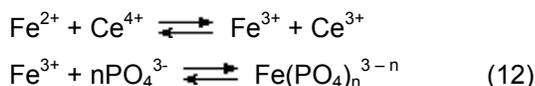
Factores que afectan la posición del punto de equivalencia.

Ya se ha visto que para que el punto de equivalencia se encuentre en el punto medio de la rama vertical de la curva el equilibrio deberá ser equimolar, de lo contrario estará desplazado hacia la zona oxidante o reductora dependiendo de los coeficientes de cada reaccionante y de cada producto de la reacción.

Factores que afectan el “salto” de potencial.

En primer lugar se encuentra la diferencia de potencial entre los sistemas reaccionantes. La figura 5.3.A deja ver que el salto de potencial es mayor en la valoración del Fe^{2+} con MnO_4^- que con Ce^{4+} , y esta a su vez mayor que con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por tanto, comparando los potenciales normales de electrodo, eso se corresponde con la disminución de la diferencia de potencial entre el reductor y el oxidante. Luego, se puede establecerse que **“a mayor diferencia de potencial entre los sistemas reaccionantes, mayor será el salto de potencial en la curva de valoración”**.

Otro factor que afecta el salto de potencial es la presencia de sustancias formadoras de complejos, por ejemplo, en la valoración de Fe^{2+} con Ce^{4+} o cualquier otro agente oxidante, si hay presentes iones PO_4^{3-} se produce una disminución del potencial estándar del sistema $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ al formarse un complejo con los iones Fe^{3+} , y disminuir por tanto la concentración de este. En este caso tendrían lugar las siguientes reacciones:



Por tanto, al aplicar la ecuación de Nernst al par $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, quedaría:

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + e^- &\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \\ E &= E^\circ + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \end{aligned}$$

Al disminuir la concentración de Fe^{3+} , como resultado de la formación del complejo $\text{Fe}(\text{PO}_4)_n^{3-n}$, la fracción logarítmica es menor, lo que motiva que la diferencia de potencial entre equilibrio $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ y el equilibrio del oxidante sea mayor y por tanto será también mayor el salto de la curva. Si por el contrario el complejo se formara con la sal ferrosa (Fe^{2+}), el salto sería menor al aumentar el potencial del sistema $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

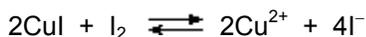
La presencia de sustancias capaces de formar un precipitado escasamente soluble con una de las especies en solución, también afecta el salto de potencial al afectar el potencial de uno de los sistemas reaccionantes.

Véase por ejemplo la determinación yodométrica de cobre.

Los potenciales estándares de electrodos para el cobre y para el yodo son:.

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+} &= 0,15\text{V} \\ E^\circ_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-} &= 0,54\text{V} \end{aligned}$$

Juzgando por las magnitudes de los potenciales normales se debería esperar que el Cu^+ se oxide y que el I_2 se reduzca, según:



Sin embargo, el CuI es un compuesto escasamente soluble ($K_{\text{ps}_{\text{CuI}}} = 1.1 \times 10^{-12}$) por lo que la concentración de Cu^+ en solución es muy pequeña, lo que conduce a un cambio considerable del valor del potencial $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. De este modo en el cálculo no se debe utilizar el potencial normal del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, sino el potencial normal del par $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$, el cual tiene un valor de 0.86 V (mayor que $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0.54$ V), por lo que se invierte el sentido de la reacción y el Cu^{2+} resulta ser el agente oxidante mientras que el I^- se comporta como agente reductor. Así, la reacción que realmente ocurre es:



O sea, la formación del precipitado escasamente soluble modifica en tal magnitud el potencial del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ que invierte la reacción y por ende la curva de valoración.

Matemáticamente puede demostrarse este fenómeno de la siguiente forma:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^+)}$$

$$c(\text{Cu}^+) = \frac{K_{\text{ps}}}{c(\text{I}^-)}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{I}^-)}{c(K_{\text{ps}})}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log K_{\text{ps}} + 0.059 \log c(\text{Cu}^{2+}) + 0.059 \log c(\text{I}^-)$$

$$\log K_{\text{ps}} = \log 1.1 \times 10^{-12} = -11.998$$

$$E = 0.15 - 0.059 (11.998) + 0.059 \log c(\text{Cu}^{2+}) + 0.059 \log c(\text{I}^-)$$

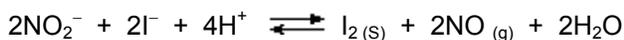
$$E = 0.86 + \frac{0.059}{1} \log c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{I}^-) \quad (14)$$

Nótese el cambio de E° de 0,15V a 0,86V.

Del ejemplo considerado se puede extraer la siguiente conclusión: **Si las concentraciones de diferentes componentes de algunos pares de oxidación-reducción varían, cambiarán también sus potenciales siendo incluso posible que el par, cuyo potencial normal es mayor, como resultado de tal modificación, adquiera un potencial menor que el otro par. Por consiguiente, también la dirección de la reacción entre tales pares se invertirá con respecto a la dirección esperada a base de su posición en la tabla de potenciales normales.**

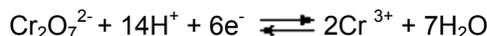
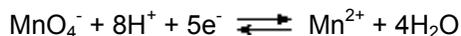
Otro factor que afecta el salto de potencial es el pH o sea, la concentración de H^+ , lo que desde luego no ocurre en la misma magnitud en todos los sistemas reaccionantes.

Así por ejemplo, si a una solución de KNO_2 se agrega una solución de KI , no se producirá ninguna reacción notable; pero al añadir a la mezcla obtenida un poco de HCl , H_2SO_4 o incluso un ácido débil, como por ejemplo ácido acético, inmediatamente comenzará una reacción violenta acompañada de desprendimiento de un gas (NO) y de formación de un precipitado (I_2), según:



Aunque los iones H^+ estaban presentes en la solución, incluso antes de agregar el ácido, su concentración ($\approx 10^{-7}$ mol/L) era insuficiente para que el potencial del par NO_2^-/NO superara al del par $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Por eso esta reacción no tendría lugar sin acidificación.

Otros ejemplos de reacciones redox que requieren de un medio ácido para su completamiento son las reacciones con permanganato y dicromato, los cuales manifiestan su elevado poder oxidante a bajos valores de pH, según:



Está claro que la magnitud de E depende también de las concentraciones de los iones H^+ en la solución.

Como ya se analizó en el epígrafe 5.4 (curvas de valoración por oxidación reducción) la magnitud indicada de la concentración entra en el numerador de la fracción que se haya bajo el signo de logaritmo, elevada a potencia igual al coeficiente estequiométrico correspondiente. Para el caso de las reacciones con permanganato y dicromato, la ecuación de Nernst quedaría:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ + \frac{0.059}{5} \times \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \times c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

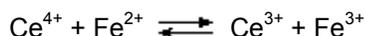
$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^\circ + \frac{0.059}{6} \times \log \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

De estas ecuaciones se ve que las concentraciones de H^+ influyen con una fuerza particular en la magnitud del potencial de oxidación-reducción de la solución y, por consiguiente, en su actividad de oxidación-reducción.

Efecto de la dilución

En los capítulos anteriores se vio como la dilución, y por ende, la concentración de los reactivos, afecta el salto en la curva, pero en el caso de la volumetría redox no ocurre siempre lo mismo. Para ver mas claro esto es necesario remitirse a ejemplos concretos.

Analícenos la reacción del Ce^{4+} con Fe^{2+} :

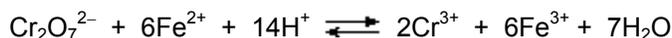


$$E = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

En ambos casos al diluir la solución, disminuirían igualmente la concentración de la forma oxidada (respectivamente Ce^{4+} y Fe^{3+}) y en la misma magnitud disminuye la concentración de la forma reducida (respectivamente Ce^{3+} y Fe^{2+}) y como la fracción logarítmica es una relación de las concentraciones de ambas formas, se mantendrá constante y no afectará el valor del potencial y por lo tanto, tampoco el salto de la curva.

Sin embargo, en la reacción del Fe^{2+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ no ocurre de la misma manera. Veamos:



Como ya se explicó en el ejemplo anterior, el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no se afecta por la dilución, pero no ocurre así para el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ por cuando en la expresión de Nernst el denominador de la fracción logarítmica está elevado al cuadrado y aún asumiendo la $c(\text{H}^+) = 1\text{N}$ la ecuación de Nernst quedaría:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^\circ + \frac{0.059}{6} \times \log \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Obviamente en este caso la dilución si afecta el potencial del sistema descrito puesto que la relación $[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^2(\text{Cr}^{3+})]$ no se mantendrá constante al diluir la solución. Ello puede demostrarse matemáticamente con el siguiente ejemplo hipotético:

Supongamos que la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Cr^{3+} en un determinado momento de la reacción es de 10^{-1} mol/L para cada especie. El potencial del sistema puede calcularse según:

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-1})}{(10^{-1})^2}$$

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log 10$$

$$E = 1.33 + 0.009$$

$$E = 1.339 \text{ V}$$

Supongamos ahora que esta solución es diluída 10 veces, por lo que la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Cr^{3+} disminuye hasta 10^{-2} mol/L. Entonces el potencial del sistema será ahora:

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})}{(10^{-2})^2}$$

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log 10^2$$

$$E = 1.33 + 0.019$$

$$E = 1.349 \text{ V}$$

Queda demostrado que, en este caso, a mayor dilución mayor potencial del sistema oxidante y por tanto mayor diferencia de potencial y mayor salto.

Los elementos arriba expuestos permiten concluir que ***“la dilución no siempre afecta la forma de la curva y por ende la magnitud del salto de potencial, sino que solamente lo hace cuando los coeficientes estequiométricos de las formas oxidada y reducida de alguno de los pares que entran en la reacción redox no sean iguales”***.

5.5. INDICADORES EMPLEADOS EN LA VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

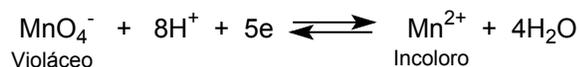
La detección del punto final de una valoración gobernada por procesos de oxidación-reducción está asociada de una forma u otra a los cambios del potencial del sistema en solución. Así, el punto de equivalencia se determina, en los métodos clásicos que nos ocupan, mediante una sustancia química que produce un cambio visible en la solución, generalmente un cambio de color.

En función del mecanismo mediante el cual ocurre este cambio de coloración, los indicadores empleados en la volumetría de oxidación-reducción pueden clasificarse en tres grupos: autoindicadores, indicadores específicos e indicadores de oxidación reducción verdaderos.

5.5.1. Autoindicadores.

Los autoindicadores son sustancias participantes de la reacción que poseen un color en su forma oxidada y otro color en su forma reducida.

El autoindicador más conocido y empleado en reacciones de oxidación-reducción es el KMnO_4 . Como se sabe, el color violáceo del ion MnO_4^- desaparece al oxidar a diversos reductores, sobre todo en medio ácido, producto de su reducción a Mn^{2+} , el cual es incoloro, según la siguiente reacción:



En una valoración en la que se emplea KMnO_4 como patrón valorante, al entrar en contacto el ion MnO_4^- (violáceo) con el reductor que se valora, el primero se reduce a ion Mn^{2+} y se decolora; ahora bien, cuando todo el reductor ya ha sido valorado, una gota en exceso de MnO_4^- dará a la solución un color rosa nítido indicando el punto final. Téngase en cuenta que una gota de solución de KMnO_4 0.1N es capaz de colorear visiblemente 50 mL de agua.

Se pueden también valorar sin indicador los reductores con una solución de yodo (I_2) puesto que su color pardo oscuro desaparece debido a la reducción de I_2 a I^- , y con una solución de Cerio (IV) por cuanto este tiene un color amarillo mientras que el producto de su reducción (Ce^{3+}) es incoloro. Sin embargo, los resultados de estas valoraciones son menos precisos que en el caso de la valoración con KMnO_4 .

5.5.2. Indicadores específicos.

Son terceras sustancias que se añaden a la solución, que son capaces de reaccionar con una de las especies reaccionantes formando productos (generalmente complejos) de un color intenso y apreciable.

Quizás el indicador específico más conocido sea el almidón, que forma un complejo azul oscuro con el yodo (I_2). La aparición o desaparición de este complejo señala el punto final de las valoraciones en que se produce o consume yodo.

Para una mayor información sobre la detección del punto final de la valoración empleando almidón como indicador, puede consultarse el epígrafe 5.6.3.

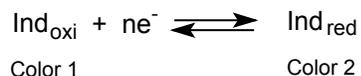
Otro indicador específico común es el ion tiocianato (SCN^-) que forma un complejo rojo con Fe^{3+} . Así, el ion SCN^- puede servir como indicador en la valoración de Fe^{3+} con Sn^{2+} , puesto que en el punto de equivalencia de esta valoración la concentración de Fe^{3+} se hace extremadamente pequeña y el color rojo del complejo desaparece, lo que sirve para indicar el punto final.

5.5.3. Indicadores de oxidación-reducción verdaderos.

Estos indicadores no cambian de color en función de las propiedades específicas del oxidante o reductor que reaccionan entre sí en la valoración sino que son terceras sustancias sensibles a los cambios del potencial del sistema.

Los indicadores redox verdaderos son sustancias fácil y reversiblemente oxidables o reducibles que poseen un color en su forma oxidada y otro color en su forma reducida.

Por lo tanto, estas sustancias constituyen de por sí, un par redox que esquemáticamente puede representarse de la siguiente forma:



A este par de oxidación-reducción puede aplicársele la ecuación de Nernst, resultando.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \times \log \frac{c(\text{Ind}_{\text{oxi}})}{c(\text{Ind}_{\text{red}})}$$

donde E^0 es el potencial normal de electrodo del sistema, es decir, el potencial correspondiente al caso de que $c(\text{Ind}_{\text{oxi}}) = c(\text{Ind}_{\text{red}})$

Al agregar una o dos gotas de un indicador redox verdadero a la solución de algún reductor (u oxidante), el indicador tomará un determinado color en función del potencial de la

solución, producto del establecimiento de una relación entre las concentraciones de las formas oxidada y reducida del indicador, correspondiente al potencial de la solución. Si esta solución se valora con un oxidante (o un reductor), la magnitud del potencial (E) irá cambiando y al alcanzar un determinado valor de potencial, el color del indicador también cambiará como resultado del cambio en la relación $[c(\text{Ind}_{\text{oxi}}) / c(\text{Ind}_{\text{red}})]$.

Quiere esto decir, que de forma análoga a los indicadores ácido-base, los indicadores redox verdaderos también poseen un rango de viraje, en este caso referido a valores de potencial y su empleo estará igualmente condicionado por la posibilidad de que su rango de viraje caiga total o parcialmente en el intervalo del salto brusco de potenciales de la curva de valoración.

En capítulos anteriores (*capítulo 3, epígrafe 3.2.2*) se ha hecho referencia a que el ojo humano, de manera general, puede percibir un cambio de color cuando una de las especies coloreadas tenga una concentración 10 veces mayor que la otra. Así, la detección del cambio de coloración de un indicador redox solo será posible cuando la relación entre las concentraciones de la forma oxidada y reducida $[c(\text{Ind}_{\text{oxi}}) / c(\text{Ind}_{\text{red}})]$ sea igual a 10 o a 1/10.

Precisamente a partir de esta consideración puede establecerse al intervalo práctico de viraje de un indicador redox.

Cuando la $c(\text{Ind}_{\text{oxi}})$ es 10 veces mayor que la $c(\text{Ind}_{\text{red}})$, puede plantearse:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \times \log \frac{10}{1}$$

y como $\log 10 = 1$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n}$$

y cuando la $c(\text{Ind}_{\text{oxi}})$ es 10 veces menor que la $c(\text{Ind}_{\text{red}})$, entonces:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \times \log \frac{1}{10}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \times \log 10^{-1}$$

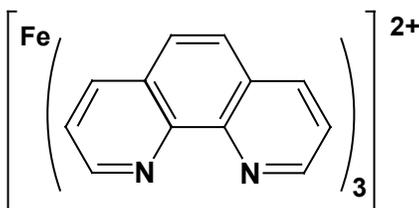
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n}$$

Luego el intervalo útil de viraje de un indicador redox será:

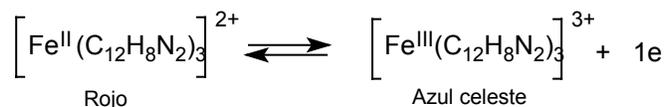
$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}$$

lo que quiere decir que un cambio apreciable de color en un indicador redox será visto con una variación del potencial del sistema de $0.118/n$. Para aquellos indicadores que intercambien 2 electrones esta valoración se reducirá a la mitad (0.059 V) pero desde luego, siempre dependiente del potencial normal de electrodo del indicador.

Analicemos el ejemplo de la ortofenantrolina ferrosa, la cual es la combinación compleja de 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina) con el hierro (II), de color rojo brillante.



Al oxidarse este complejo de o-fenantrolina- Fe^{2+} se forma una combinación compleja de Fe^{3+} de color azul pálido, según la siguiente ecuación:



El potencial normal de electrodo de este par redox es igual a 1.06 V y requiere medio ácido, aportado por H_2SO_4 1M.

Por lo tanto el intervalo de viraje de este indicador será:

$$E = 1.06 \pm \frac{0.059}{1}$$

es decir, entre 1.001 y 1.119 V siendo rojo brillante a valores de potencial inferiores a 1.001V y azul pálido a valores de potencial mayores que 1.119 V.

La o-fenantrolina- Fe^{2+} podrá emplearse en aquella valoración cuyo salto de potencial incluya su intervalo de viraje.

Una amplia lista de indicadores redox verdaderos puede consultarse en el anexo 8

5.6. AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES MÁS EMPLEADOS EN EL ANÁLISIS DE LOS ALIMENTOS

Ya se ha mencionado que la volumetría de oxidación reducción es la que mayor diversidad de técnicas posee, debido a que prácticamente cualquier solución de un reductor puede ser determinado con un oxidante y viceversa. Es por ello que en la mayoría de los textos de química analítica cuantitativa los métodos de oxidación reducción pueden ser clasificados en función del agente valorante que se emplee para la determinación. Siguiendo este criterio, las técnicas más empleadas en el análisis de los alimentos son la permanganometría, la dicromatometría y la yodometría.

5.6.1. Permanganometría

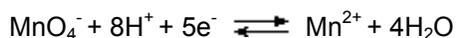
El método de permanganometría (también conocido como permanganimetría o permanganatometría) se basa en las reacciones de oxidación de reductores por el ión permanganato. La oxidación puede efectuarse tanto en medio ácido como en alcalino (o neutro).

Durante la oxidación en medio ácido, el manganeso (VII) que entra en la composición de KMnO_4 , utilizado para la oxidación, se reduce a Mn^{2+} , formando una sal de manganeso (II).

Por ejemplo, la reacción con sales de hierro (II) se produce por la ecuación:



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



De ahí que el número de equivalente del KMnO_4 es igual a 5, pues cinco son los electrones que gana el MnO_4^- en su reducción a Mn^{2+} .

En el caso de oxidación en medio alcalino o neutro, el manganeso (VII) se reduce a manganeso (IV), con la particularidad de que se forma el bióxido de manganeso MnO_2 , más exactamente, su hidrato $\text{MnO}(\text{OH})_2$, como un precipitado pardo:



Por consiguiente, en este caso el número de equivalentes del KMnO_4 será igual a 3.

El potencial normal del par $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (+1.51V) es mucho más elevado que el del par $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s})$ (+0.59). En consecuencia, el poder oxidante del permanganato en medio ácido es mucho mayor que en medio alcalino.

Si durante la valoración en medio ácido se forman iones Mn^{2+} casi incoloros que permanecen en la solución, en el caso de la valoración en medio alcalino o neutro, el precipitado pardo oscuro dificulta en sumo grado la determinación del punto de equivalencia por el color de un pequeño exceso de permanganato. Por eso, en el análisis volumétrico se emplean con mayor frecuencia las reacciones de oxidación con permanganato en medio ácido.

El permanganato contiene siempre impurezas de productos de reducción, por ejemplo MnO_2 . Además, se descompone fácilmente por la acción de los reductores: amoníaco, sustancias orgánicas, que se introducen en el agua y con el polvo, etc. Debido a ello, la concentración de la solución de KMnO_4 disminuye algo una vez preparada.

De aquí se deduce que no se puede preparar una solución de concentración exactamente conocida de permanganato a partir de una pesada con precisión. Es indispensable determinar su concentración solo unos 7-10 días después de haberla preparado.

A fin de que la solución de permanganato sea suficientemente estable y su concentración no se modifique, es indispensable eliminar el precipitado MnO_2 -que se encontraba como impurezas y que se ha formado como resultado de oxidación con el permanganato de sustancias orgánicas y amoníaco, presentes en el agua-, puesto que acelera catalíticamente la descomposición del KMnO_4 . Hay que tener presente también que el permanganato oxida la goma, tapones de corcho, papel y otras sustancias, por eso es inevitable evitar el contacto de la solución con estos materiales. Así, no se puede filtrar la solución de KMnO_4 por filtros de papel, sino que se debe utilizar crisoles de vidrio sinterizado o verter la solución del precipitado MnO_2 por medio de un sifón.

La solución de permanganato se debe conservar al abrigo de la luz o en frascos de vidrio oscuro, puesto que la luz acelera la descomposición de KMnO_4 :



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.

Entre las aplicaciones más importantes de la permanganometría en el análisis de los alimentos pueden citarse la *Determinación de calcio en leche*, la *Determinación del índice de permanganato en vinos* y la *Determinación del índice de oxidación en vinagres*. Todas estas técnicas, conjuntamente con la *Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio* pueden consultarse en el *Capítulo 8 / Epígrafe 8.2. Otras técnicas de análisis en alimentos*.

5.6.2. Dicromatometría

La dicromatometría se basa en la reacción de oxidación con el ion dicromato. Su acción oxidante se debe a la transformación de aniones Cr_2O_7^- , que contiene cromo en el grado de oxidación +6, en cationes Cr^{3+} , según la siguiente reacción:



De esta ecuación se denota que si para la oxidación se emplea en dicromato de potasio, la masa molar equivalente del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es igual a 1/6 de mol, es decir $294.2/6=49.03$ g/mol dado que el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gana 6 electrones en su reducción a 2Cr^{3+} . Así mismo, puesto que la reducción de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se produce con la participación de iones H^+ la determinación dicromatómetrica se realiza en medio ácido para potenciar el carácter oxidante del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

El potencial normal del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ es igual a +1.33 V, razón por la cual, en las reacciones con dicromato, a diferencia del permanganato, se puede aportar el medio ácido con HCl, pues en este caso los iones Cl^- no se oxidan puesto que el potencial normal del par $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (+1.36 V) es prácticamente igual al del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$. Sin embargo, a concentraciones de HCl superiores a 2N y con ebullición, el dicromato oxida los iones Cl^- a Cl_2 .

El dicromato de potasio, en comparación con el permanganato, presenta también las siguientes ventajas:

1. Es fácil de obtener una sustancia químicamente pura, correspondiente estrictamente a la fórmula $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por lo que el dicromato de potasio puede considerarse como un estandar primario y por consiguiente se puede preparar una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentración exactamente conocida disolviendo una masa exactamente pesada en balanza analítica en un volumen de disolución exactamente medido.
2. La solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, conservada en recipientes cerrados es extremadamente estable; no se descompone incluso hirviéndola en una solución acidificada. Por ello, la concentración de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ no se modifica durante su conservación. Se puede incluso utilizar la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en el caso de que se deba realizar la oxidación en caliente.

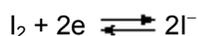
La desventaja del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como oxidante radica en que durante la valoración se forman iones Cr^{3+} que al colorear la solución de verde pueden dificultar la detección del punto final de la valoración. Esta desventaja puede convertirse en una ventaja puesto que por esta misma razón el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ puede ser empleado, en algunas ocasiones como autoindicador.

Como indicadores en los métodos dicromatómetricos se utiliza generalmente la difenilamina, aunque se ha propuesto la sustitución del mismo por el ácido difenilaminsulfónico en forma de sal de sodio o de bario, pues el mismo se disuelve mejor en agua que la difenilamina y da un viraje muy brusco de incoloro a verde y de éste a rojo violáceo.

En el análisis de los alimentos la dicromatometría se emplea en muchas ocasiones en combinación con la yodometría. Tales son los casos de la *Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio* (Capítulo 8 / Práctica de Laboratorio No 8 / Epígrafe 8.1.8), y la *Determinación del contenido de etanol en conservas de frutas* (Capítulo 8 / Práctica de Laboratorio No 9 / Epígrafe 8.1.9),

5.6.3. Yodometría

El método yodométrico de análisis se basa en los procesos de oxidación reducción relacionados con la reducción de I_2 a iones I^- o la oxidación de iones I^- a I_2 , según:



El potencial normal del par $\text{I}_2/2\text{I}^-$ es relativamente pequeño (+0.54 V). De aquí se deduce que a diferencia de los oxidantes más utilizados y anteriormente mencionados (KMnO_4 y

$K_2Cr_2O_7$), el I_2 libre es un oxidante relativamente débil. Por el contrario, los iones I^- actúan como un reductor mucho más fuerte que los iones Cr^{3+} y Mn^{2+} .

La posición del par $I_2/2I^-$ que se halla aproximadamente en el centro de la tabla de potenciales normales de reducción, permite realizar dos consideraciones importantes:

- A. Existen una serie de reductores que pueden ser oxidados por el I_2 libre, es decir, todos aquellos cuyo potencial normal de reducción es menor que +0.54 V.
- B. Existen también varios oxidantes capaces de ser reducidos por los iones I^- , todos los cuales poseen un potencial normal de reducción mayor que +0.54 V.

En resumen puede plantearse que el par $I_2/2I^-$ puede ser empleado como agente oxidante o reductor en dependencia de las características redox de la especie con la cual se haga reaccionar, de manera que la yodometría puede ser empleada tanto en la determinación de reductores como en la determinación de oxidantes.

Determinación de reductores

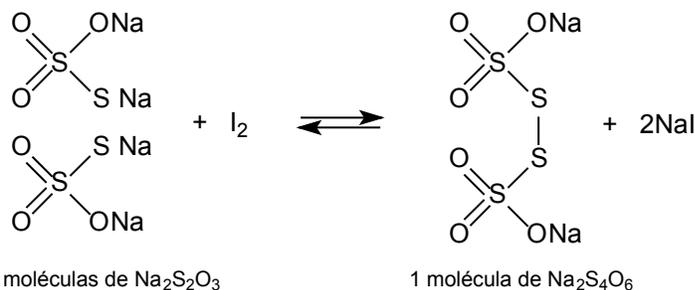
Si el I_2 libre se pone a reaccionar con una solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) se produce la siguiente reacción:



De la ecuación iónica de esta reacción se denota que dos iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) se transforman en un ion tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) cediendo a la molécula de I_2 dos electrones conforme al esquema:



La estructura de la reacción se puede representar así:



Así, la masa molar del equivalente del tiosulfato de sodio es $2 \times 248.2 / 2 = 248.2$ g/mol (de acuerdo con la fórmula $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$), o sea a pesar de que el número de equivalencia del tiosulfato es igual a dos, como se trata de dos moles de $S_2O_3^{2-}$, la masa molar de esta sustancia es igual a su masa molar equivalente. Para el caso del yodo, el número de equivalente es igual a 2, puesto que el I_2 gana 2 electrones en su reducción a $2I^-$, por lo que su masa molar del equivalente es igual al peso atómico relativo del elemento I, es decir 126.9 g/mol.

Durante la valoración de la solución de $Na_2S_2O_3$ con la solución de yodo (estando este último en la bureta), el color pardo oscuro propio del yodo desaparece instantáneamente al hacer contacto con la solución de $Na_2S_2O_3$ debido a su reducción a $2I^-$ (el cual es incoloro). Sin embargo, cuando la totalidad de $Na_2S_2O_3$ sea oxidado, una gota excedente de la solución de yodo (I_2) coloreará el líquido que se valora de amarillo pálido. Por consiguiente, en este caso pudiera pensarse que, al igual que en la permanganometría, se puede valorar sin indicador; sin embargo, el color del yodo que se obtiene al aproximarse al punto final de la valoración es muy pálido, lo que dificulta la determinación del punto de equivalencia. Por eso es mucho más cómodo utilizar como indicador una solución de almidón, pues el almidón forma con el yodo un complejo de adsorción de color azul intenso. En este caso (con la solución de yodo

en la bureta) el punto final de la valoración se determina por la aparición de un color azul al añadir una gota en exceso de la solución de yodo. La reacción general que tiene lugar es:



Este procedimiento puede realizarse también de forma inversa (con la solución de I_2 en el erlenmeyer y la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en la bureta). En este caso el punto final de la valoración se detectará por la desaparición del color azul dada la ruptura del complejo I_2 -almidón cuando todo el I_2 haya sido reducido por adición de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. En este caso, que es el más común en el análisis de los alimentos, el indicador de almidón debe adicionarse casi al final de la valoración, cuando quede muy poca cantidad de I_2 y la solución que se valora tenga un color pálido (amarillo pajizo). Si en almidón se agrega desde el principio, cuando en la solución hay todavía mucho I_2 , el complejo de I_2 -almidón, que es muy estable y se forma en gran cantidad, reacciona muy lentamente con el tiosulfato por lo que se requerirá un exceso de este último para reducir el I_2 a I^- y decolorar la solución trayendo como resultado una sobrevaloración.

Entre las múltiples aplicaciones de este procedimiento en el análisis de los alimentos se encuentra la determinación del índice de yodo en aceites y grasas comestibles.

En esta determinación se añade a una porción exactamente pesada de aceite o grasa, previamente disuelta en un solvente orgánico adecuado, una cantidad exactamente medida de una solución que contenga iones I_2 , los cuales se adicionaran electrofílicamente a los dobles enlaces de los ácidos grasos que conforman los glicéridos de los aceites y grasas según la siguiente reacción general:



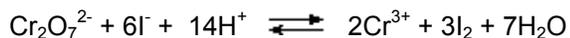
El yodo en exceso (que no se adicionó a los dobles enlaces) se valora entonces por retroceso con solución estandarizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en presencia de almidón como indicador hasta desaparición del color azul, según todas las consideraciones ya explicadas con anterioridad.

La determinación del índice de yodo reviste una gran importancia en la caracterización de aceites y grasas comestibles puesto que brinda información sobre el grado de insaturación de los ácidos grasos que forman parte de estos importantes nutrimentos. Para mayor información sobre esta determinación usted puede consultar la técnica **Determinación del índice de yodo en aceites y grasas comestibles** en el *Capítulo 8 / Epígrafe 8.3.3*.

Determinación de oxidantes

Por cuanto en la determinación de reductores se valora con solución de yodo, es lógico que para la determinación de oxidantes, basada en su reducción por los iones I^- , habrá que valorar con la solución de KI . Sin embargo, tal valoración no puede realizarse desde el punto de vista práctico debido a que es imposible establecer el punto de equivalencia.

Así por ejemplo si valora una solución de KI con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (el cual es un oxidante fuerte), la reacción que tendría lugar sería:



El final de esta reacción se caracterizaría por el hecho de que dejaría de formarse yodo libre, pero es imposible, evidentemente, percibir este momento. En efecto, anteriormente se ha indicado que utilizando el almidón como indicador es fácil captar el instante de la aparición de I_2 en la solución (la solución se colorea de azul) o el instante de su desaparición (la solución azul se decolora), mas no es posible detectar el momento en que el I_2 termina de formarse.

Por ello, en este caso se aplica un método indirecto por sustitución. A la solución de $K_2Cr_2O_7$ (en medio ácido) se agrega una solución en exceso de KI y como resultado de esta reacción se libera I_2 , el cual es valorado con solución de $Na_2S_2O_3$, en presencia de almidón como indicador, hasta cambio de color de azul (característico del complejo I_2 -almidón) hasta verde (característico de iones Cr^{3+} resultantes de la reducción de los iones $Cr_2O_7^{2-}$).

Como se observa $n(K_2Cr_2O_7/6) = n(I_2/2)_{liberado} = n(2Na_2S_2O_3/2)$; por lo tanto, los cálculos pueden realizarse como si se tratara de un método directo de valoración. Este procedimiento se emplea comúnmente para la estandarización de una solución de $Na_2S_2O_3$. Para una mayor información sobre esta determinación usted puede consultar la técnica *Preparación y estandarización de una solución de $Na_2S_2O_3$* en el *Capítulo 8 / Epígrafe 8.3.1*.

En el análisis de los alimentos este procedimiento se emplea en un gran número de determinaciones, entre las que pueden citarse la *Determinación del índice de peróxidos en aceites y grasas comestibles*, la *Determinación de etanol en jugos de frutas* y la *Determinación de nitrógeno total en vinos*; estas dos últimas técnicas resultan interesantes puesto que constituyen una combinación de métodos de valoración por retroceso y sustitución. Todos estos procedimientos pueden ser consultados en el *Capítulo 8*.

Trabajo Independiente

- Resuelva los ejercicios del 25 al 28 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios.**
- Resuelva los ejercicios del 9 al 16, que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores.**

Capítulo 6

Volumetría de formación de complejos

6.1. FUNDAMENTOS GENERALES DE LA COMPLEJOMETRIA

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.

Muchísimas reacciones dan iones complejos o moléculas neutras sin disociar; pero pocas pueden usarse en volumetría, pues la mayoría de los complejos son demasiado inestables para la valoración cuantitativa.

Para que un formador de complejo pueda usarse en complejometría ha de satisfacer los siguientes requisitos:

1. Formar solo un compuesto definido.
2. Reaccionar cuantitativamente sin reacciones secundarias.
3. El valorante y el complejo formado han de ser estables.
4. La reacción debe ser rápida.
5. Se ha de disponer un medio definitivamente visible para determinar el punto estequiométrico.

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 tienen uno o más pares de electrones disponibles para ser compartidos y se llaman ligandos (este término proviene del latín “ligare” que significa unir).

Los ligandos más comunes son el H_2O , SCN^- , NH_3 y Cl^- los cuales se enlazan al ion metálico por un solo par de electrones y son llamados ligandos monodentados. Sin embargo, en la mayor parte de las determinaciones analíticas se emplean como ligandos moléculas capaces de donar más de un par de electrones en la reacción de formación del complejo. Este tipo de ligando se denomina multidentado o polidentado y forma con los iones metálicos complejos internos llamados quelatos, del griego “chele” que significa garra, los cuales tienen estructura de anillos.

Un ligando o agente quelante que dispone de dos grupos donantes para el enlace de coordinación es llamado bidentado; así los que tienen 3, 4, 5 o 6 grupos donantes son conocidos como tri, tetra, penta y hexadentado respectivamente. La quelación es un proceso esencialmente de un solo paso, mientras que la formación de un complejo puede contemplar la formación de una o más especies intermedias.

Por ejemplo, el equilibrio que existe entre el ion metálico Me con número de coordinación igual 4 y el ligando tetradentado T será:



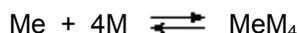
La constante de equilibrio para este proceso será:

$$K = \frac{c(\text{MeT})}{c(\text{Me}) \times c(\text{T})}$$

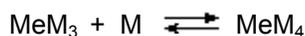
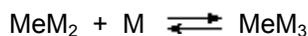
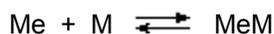
donde K es la constante de formación de complejo o constante de estabilidad.

Análogamente, puede representarse el equilibrio entre Me y los ligandos bi y tridentados (b y t).

En la misma forma la reacción entre el ion metálico Me, con número de coordinación 4, y el ligando monodentado (M), resulta ser:



Y la constante de equilibrio para la formación de MeM_4 es numéricamente igual al producto de las cuatro constantes de equilibrio que constituyen el proceso:



de donde:

$$K_1 = \frac{c(\text{MeM})}{c(\text{Me}) \times c(\text{M})} \quad K_2 = \frac{c(\text{MeM}_2)}{c(\text{MeM}) \times c(\text{M})}$$

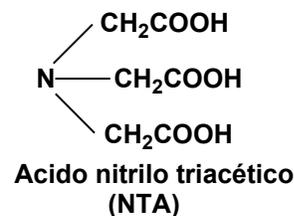
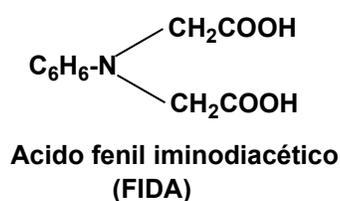
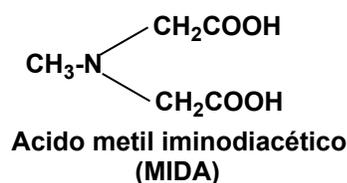
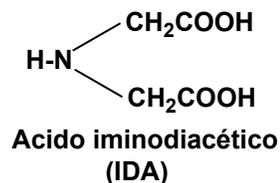
$$K_3 = \frac{c(\text{MeM}_3)}{c(\text{MeM}_2) \times c(\text{M})} \quad K_4 = \frac{c(\text{MeM}_4)}{c(\text{MeM}_3) \times c(\text{M})}$$

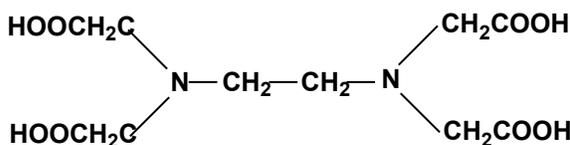
o sea:

$$K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{c(\text{MeM}_4)}{c(\text{Me}) \times c^4(\text{M})}$$

Como formadores de complejos o reactivos complejométricos se usan compuestos inorgánicos como el mercurio y el cianuro; pero de mayor uso son una serie de compuestos orgánicos como los ácidos aminopolicarboxílicos que responden especialmente a los requisitos anteriormente señalados y habiéndose demostrado también que son susceptibles de una aplicación universal.

Estos compuestos orgánicos se denominan complexonas y son muy utilizados para la determinación de diversos iones metálicos, formándose en la reacción compuestos de coordinación o iones complejos (quelatos). Las complexonas se caracterizan por poseer al menos un grupo $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ y entre ellas pueden citarse:



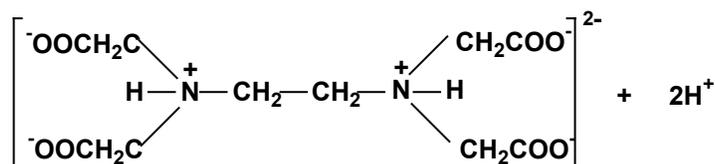


**Acido etilén-diamino-tetra-acético
(EDTA)**

6.2. COMPLEXONA FUNDAMENTAL. EDTA.

El más importante de los compuestos de este tipo es el ácido etilén-diamino-tetra-acético, conocido como EDTA, el cual es un ácido policarboxílico débil que se representa abreviadamente como H_4Y .

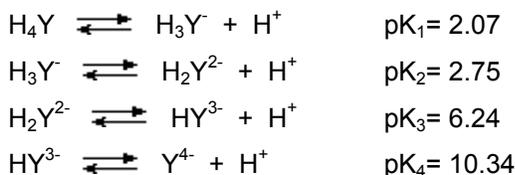
La fórmula iónica del EDTA es la siguiente:



Fórmula iónica del EDTA

Con seis átomos coordinativos activos (dos átomos de nitrógeno y los átomos de oxígeno de los cuatro grupos carboxílicos) el EDTA puede formar con los iones metálicos hasta seis enlaces de coordinación por lo que es considerado un ligando hexadentado.

Dada la presencia en su estructura de cuatro grupos carboxilos ionizables, el EDTA presenta diferentes especies iónicas según:



Los valores de estas constantes han sido determinados a temperatura de 20°C y fuerza iónica de concentración molar 0.1 mol/L e indican que los dos primeros protones son cedidos mucho más fácilmente que los otros dos remanentes.

El EDTA es un sólido blanco, poco soluble en agua y soluble en soluciones básicas, de ahí que el ácido libre H_4Y sea raramente empleado para las valoraciones complejométricas. La sal disódica $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (H_2Y^{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 ($\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$).

Una de las mayores ventajas del $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ 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.

6.3. FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METAL-EDTA.

6.3.1. Concentración hidrogeniónica o pH del medio.

Al disolver la sal disódica del EDTA en agua, el pH de la solución tiene un valor de 5 aproximadamente y la especie predominante del EDTA es H_2Y^{2-} . A este valor de pH, la formación de un complejo entre el $EDTA.Na_2$ y un ion metálico M^{n+} se puede representar.



En la reacción se producen iones H^+ ; la reacción es reversible y por lo tanto, el complejo se disocia en mayor grado a medida que aumenta la acidez del medio.

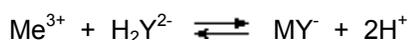
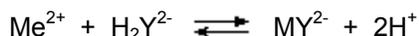
El protón compite con el ion metálico en la formación del complejo con el $EDTA.Na_2$. Por esta razón, es necesario efectuar las valoraciones con $EDTA.Na_2$ entre ciertos límites de pH, dependiendo de la estabilidad del complejo. Así, a valores de pH muy bajos, solo podrán ser valorados iones metálicos que formen complejos muy estables debido a que se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la disociación de los complejos. Por lo tanto, a mayor constante de estabilidad, los complejos podrán resistir valores de pH más ácidos.

Es por ello, que en las valoraciones complejométricas con $EDTA.Na_2$ se utilizan soluciones reguladoras o buffers de manera que el pH permanezca constante.

6.3.2. Carga del catión.

Ya se ha mencionado que las reacciones de formación de complejos con el $EDTA.Na_2$ se producen en una relación 1:1 independientemente de la carga del catión. Sin embargo, la carga del catión si influye en la estabilidad del complejo formado, puesto que a mayor carga del catión el complejo formado tendrá una menor carga neta y se hace más estable a un mayor rango de acidez.

Las reacciones de diferentes iones metálicos con la sal disódica del EDTA se pueden representar de la siguiente forma:



Queda claro la relación existente entre la carga del catión y el pH del medio. Así, puede plantearse que:

- Complejos de metales divalentes con EDTA (MY^{2-}) son estables a pH ligeramente ácido o básico.
- Complejos de metales trivalentes con EDTA (MY^-) son estables a valores de pH superiores 2.
- Complejos de metales tetravalentes con EDTA (MY) son estables a $pH > 1$.

No se plantea la reacción del EDTA con iones monovalentes, ya que los complejos formados no poseen la estabilidad requerida para el análisis volumétrico.

Los complejos formados entre el EDTA y los iones metálicos son muy estables lo cual se explica por la estructura de los complejos formados en los cuales el número de grupos dentro de la molécula del EDTA que se enlazan al ion metálico lo rodean y lo aíslan según se muestra en la figura 6.3.A.

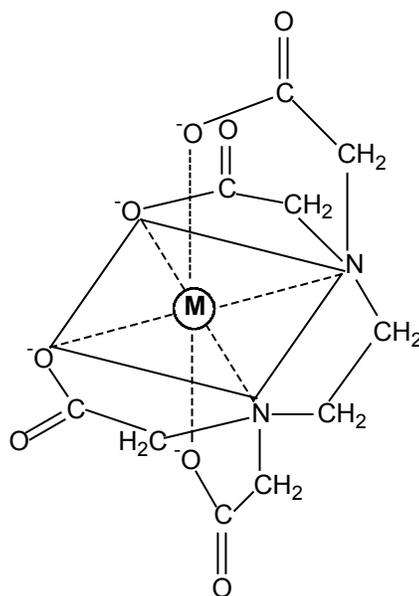
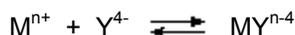


Figura 6.3.A. Estructura de un quelato metal-EDTA

La estabilidad de los complejos del EDTA con los iones metálicos es afectada por el pH del medio, mientras más baja sea la estabilidad del complejo mayor será el pH que deberá mantenerse durante la valoración. Considerando estos aspectos, por lo tanto, para evaluar las posibilidades prácticas de una valoración complejométrica no basta con conocer el valor de la constante de estabilidad absoluta, sino que es necesario tener en cuenta también el pH del medio en el cual se efectúa la determinación.

6.4. CONSTANTE DE ESTABILIDAD CONDICIONAL DE LOS COMPLEJOS METAL-EDTA.

La expresión de la constante de estabilidad o de formación de un complejo de EDTA con un ion metálico se escribe teniendo en cuenta la reacción:



Aquí M^{n+} representa un ion metálico (que puede estar hidratado).

$$K_{MY} = \frac{c(MY^{n-4})}{c(M^{n+}) \times c(Y^{4-})}$$

En la tabla 6.4.A aparecen las constantes de formación o estabilidad de los complejos más conocidos del EDTA con iones metálicos.

Tabla 6.4.A. Constantes de estabilidad de los complejos formados con EDTA* a 20°C y fuerza iónica 0.1 mol/L.

Catión	K_{MY}	Log K_{MY}	Catión	K_{MY}	Log K_{MY}
Ag^+	2.1×10^7	7.32	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	4.9×10^8	8.69	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.50
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46
Sr^{2+}	4.3×10^8	8.63	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	21.80

Ba ²⁺	5.8 x 10 ⁷	7.76	Pb ²⁺	1.1 x 10 ¹⁸	18.04
Mn ²⁺	6.2 x 10 ¹³	13.79	Al ³⁺	1.3 x 10 ¹⁶	16.13
Fe ²⁺	2.1 x 10 ¹⁴	14.33	Fe ³⁺	1.3 x 10 ²⁵	25.1
Co ²⁺	2.0 x 10 ¹⁶	16.31	V ³⁺	7.9 x 10 ²⁵	25.9
Ni ²⁺	4.2 x 10 ¹⁸	18.62	Th ⁴⁺	1.6 x 10 ²³	23.2

* G. Schwarzenbach. *Complexometrie titrations*. P. 8 Intersciencia Publishers, Inc. 1957. New York

En la expresión de la constante de estabilidad la forma que se considera del EDTA es la especie Y⁴⁻; sin embargo, el EDTA que no está unido al ion metálico es la especie Y⁴⁻ solo si el pH es mayor o igual que 10. Mientras menor sea el pH mayor será la parte de EDTA no combinado que estará presente en varias formas protonadas. Para tener en cuenta la influencia del pH sobre la estabilidad del complejo se considera la constante de estabilidad condicional. Se sustituye c(Y⁴⁻) por α₄C_T en la expresión de la constante de estabilidad:

$$K'_{MY} = \alpha_4 \times K_{MY} = \frac{c(MY^{(n-4)+})}{c(M^{n+}) \times C_T}$$

donde K'_{MY} es la constante de estabilidad condicional y α₄ representa la fracción de EDTA no acomplexado que existe como Y⁴⁻.

$$\alpha_4 = \frac{c(Y^{4-})}{C_T}$$

C_T es la suma de las concentraciones de todas las especies de EDTA en el equilibrio

$$C_T = c(Y^{4-}) + c(HY^{3-}) + c(H_2Y^{2-}) + c(H_3Y^{-}) + c(H_4Y)$$

Esta constante también se llama constante condicional o efectiva y describe las condiciones del equilibrio sólo al pH para el cual se aplica α₄. Esto indica que conociendo el valor de α₄ y la constante de estabilidad del complejo, se puede calcular la constante de estabilidad condicional.

α₄ es independiente del ion metálico, pues sólo está relacionado con el ligando. Para un determinado ligando α₄ depende exclusivamente del pH de la solución.

En la tabla 6.4.B se presentan los valores de α₄ para el EDTA en soluciones de diferentes valores de pH.

Tabla 6.4.B. Valores de α₄ para el EDTA en soluciones a diferentes valores de pH.

pH	α ₄	pH	α ₄
2.0	3.7 x 10 ⁻¹⁴	8.0	5.4 x 10 ⁻³
3.0	2.5 x 10 ⁻¹¹	9.0	5.2 x 10 ⁻²
4.0	3.6 x 10 ⁻⁹	10.0	3.5 x 10 ⁻¹
5.0	3.5 x 10 ⁻⁷	11.0	8.5 x 10 ⁻¹
6.0	2.2 x 10 ⁻⁵	12.0	9.8 x 10 ⁻¹
7.0	4.8 x 10 ⁻⁴		

Las constantes condicionales posibilitan el cálculo de las concentraciones del ion metálico y del complejo en el equilibrio, en cualquier punto de una curva de valoración. En la expresión

de esta constante se sustituye la concentración de equilibrio del anión completamente disociado Y^{4-} por C_T la cual es más fácilmente determinada de la estequiometría de la reacción.

Además del efecto del pH sobre la estabilidad del complejo es importante considerar la posibilidad de que el ion metálico intervenga en una reacción secundaria. Se debe considerar si el ion puede formar otros complejos o precipitar en forma de óxido básico o hidróxido al pH en el que se valora.

Por ejemplo, si se va a determinar Cu(II) con EDTA.Na₂ en medio amoniacal, el amoníaco competirá con el EDTA.Na₂ por el cobre, ya que se forman complejos entre el Cu (II) y el amoníaco. Este efecto debe considerarse también al calcular la constante de estabilidad condicional.

6.5. CURVAS DE VALORACIÓN COMPLEJOMÉTRICAS

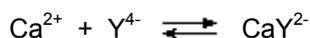
La forma de obtener la curvas de valoración complejométricas no difiere fundamentalmente de la forma empleada para las valoraciones por neutralización o por precipitación, pero ahora interesa conocer la variación de la concentración del ion metálico que se valora, expresado como $-\log(pMe)$ en tanto se añaden volúmenes crecientes del patrón de EDTA.Na₂. Visto así, una curva de valoración complejométrica presenta los mismos cuatro momentos que tipifican a todas las curvas de valoración hasta ahora estudiadas, es decir:

1. **Punto inicial:** Cuando aún no se ha añadido volumen alguno de solución valorante (EDTA.Na₂).
2. **Puntos intermedios:** Cuando la cantidad añadida de EDTA.Na₂ no es suficiente para completar la reacción de formación del complejo y hay exceso del ion metálico que se valora.
3. **Punto de equivalencia:** Cuando las cantidades de sustancias de ambos reaccionantes (EDTA.Na₂ e ion metálico) se igualan y se alcanza el equilibrio.
4. **Puntos posteriores al punto de equivalencia:** Una vez alcanzado el punto de equivalencia cualquier adición de solución patrón del reactivo acomplejante (EDTA.Na₂) queda en exceso.

Sin embargo, en las valoraciones complejométricas es necesario considerar el efecto del pH del medio o de otros agentes acomplejantes y la principal dificultad que se encuentra a la hora de construir estas curvas, está en la presencia de posibles reacciones secundarias, las cuales deben tenerse en cuenta. Así, resulta imprescindible en este caso utilizar las constantes condicionales.

Tomemos como ejemplo la valoración de 50 mL de solución de calcio (II) de concentración molar 0.01 mol/L con solución de sal disódica de EDTA (EDTA.Na₂) de la misma concentración a pH = 10.

La reacción que tiene lugar a pH = 10, se puede representar:



donde $K_{CaY^{2-}} = 5 \times 10^{10}$

Primeramente es necesario calcular la constante condicional K'_{CaY} para considerar el efecto del pH. A pH = 10 se tiene que:

$$\alpha_4 = 0.35$$

de ahí que la constante condicional del complejo CaY^{2-} es:

$$K'_{CaY} = \alpha_4 \times K_{CaY^{2-}} = 0.35 \times 5 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

El valor obtenido de la constante condicional ($>10^7$) indica que el complejo es lo suficientemente estable para obtener resultados cuantitativos en la valoración, con el empleo de indicadores visuales.

Si se desea entonces obtener el valor de pMe (pCa) en los diferentes momentos que caracterizan la curva de valoración, se tiene que:

Punto inicial.

Cuando aún no se ha añadido volumen alguno de EDTA.Na₂, la concentración molar de Ca²⁺ es 0.01 mol/L, por lo tanto:

$$pCa = -\log c(\text{Ca}^{2+})$$

$$pCa = -\log 10^{-2}$$

$$pCa = 2$$

Punto intermedios.

En cualquier punto intermedio (antes de alcanzar el punto de equivalencia) existirá un exceso de Ca²⁺. Así por ejemplo:

Al añadir 30 mL de EDTA.Na₂ 0.01 mol/L, el exceso de Ca²⁺ puede calcularse según:

$$\begin{aligned} n(\text{Ca}^{2+}) &= V \times c(\text{Ca}^{2+}) = 0.05 \text{ L} \times 0.01 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n(\text{EDTA.Na}_2) &= V \times c(\text{EDTA.Na}_2) = 0.03 \text{ L} \times 0.01 \text{ mol/L} = \frac{3 \times 10^{-4} \text{ moles}}{2 \times 10^{-4} \text{ moles Ca}^{2+} \text{ en exceso}} \end{aligned}$$

En este momento, la concentración molar de Ca²⁺ será igual a la suma de las contribuciones del exceso de Ca²⁺ no valorado y la cantidad de Ca²⁺ resultante de la disociación del complejo formado. Esta última cantidad es igual a C_T, pero puede asumirse que C_T es pequeña con respecto a la concentración del ion Ca²⁺ en exceso (no acomplexado) y por lo tanto puede despreciarse. Entonces, puede plantearse:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{Ca}^{2+})_{\text{exceso}}}{V_T} + C_T$$

y al despreciar C_T quedaría:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{Ca}^{2+})_{\text{exceso}}}{V_T} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0.08 \text{ L}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pCa^{2+} = -\log 2.5 \times 10^{-3}$$

$$pCa^{2+} = 2.6$$

Cualquier punto intermedio se calcula de la misma forma, aunque debe señalarse que al añadir volúmenes de EDTA.Na₂ muy escasos al punto de equivalencia (49.9 mL por ejemplo), ya no se puede despreciar C_T pues el error sería grande. En estos casos, la concentración de Ca²⁺ se determina mediante una ecuación cuadrática obtenida despejando C_T y sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio.

Punto de equivalencia.

En el punto de equivalencia (al añadir 50 mL de EDTA.Na₂ 0.1M) la reacción se ha completado y se ha formado el complejo CaY²⁻ no existiendo exceso de EDTA.Na₂ ni del ion Ca²⁺.

Obviamente la concentración del complejo formado será igual a:

$$c(\text{CaY}^{2-}) = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{V_T} = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0.1 \text{ L}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Los iones Ca^{2+} presentes en la solución son resultado de la disociación del complejo CaY^{2-} y la concentración de Ca^{2+} es idéntica a la suma de las concentraciones de las especies de EDTA libres (C_T). O sea:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = C_T$$

Entonces:

$$c(\text{CaY}^{2-}) = 5 \times 10^{-3} - c(\text{Ca}^{2+}) \approx 5 \times 10^{-3}$$

Así, la concentración de Ca^{2+} puede calcularse a partir de la expresión de la constante de estabilidad condicional.

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \times C_T}$$

pero como ya se ha planteado $c(\text{Ca}^{2+}) = C_T$, por lo tanto:

$$K_{\text{CaY}} = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+})^2}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{c(\text{CaY}^{2-})}{K'_{\text{CaY}}}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-3}}{1.75 \times 10^{10}}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 5.35 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

y entonces

$$\text{pCa}^{2+} = -\log 5.35 \times 10^{-7}$$

$$\text{pCa}^{2+} = 6.27$$

Como puede observarse, la concentración de Ca^{2+} es muy pequeña (5.35×10^{-7}) y se justifica que se desprecie al considerar $c(\text{CaY}^{2-})$ en el punto de equivalencia.

Puntos posteriores al punto de equivalencia.

Pasado el punto de equivalencia existe un exceso de patrón valorante (EDTA.Na_2) puesto que todo el ion Ca^{2+} ya ha sido acomplejado. Así por ejemplo, al añadir 60 mL de solución de EDTA.Na_2 0.01 mol/L, el exceso de valorante puede calcularse según:

$$n(\text{EDTA.Na}_2) = 0.06 \text{ L} \times 0.01 \text{ mol/L} = 6 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 0.05 \text{ L} \times 0.01 \text{ mol/L} = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ moles}}{1 \times 10^{-4} \text{ moles EDTA.Na}_2 \text{ exceso}}$$

Las concentraciones del complejo CaY^{2-} y del EDTA (se obtienen a partir de la estequiometría de la reacción y se pueden calcular según:

$$c(\text{CaY}^{2-}) = \frac{n(\text{CaY}^{2-})}{V_T} - c(\text{Ca}^{2+})$$

$$C_T = \frac{n(\text{EDTA.Na}_2)_{\text{EXCESO}}}{V_T} + c(\text{Ca}^{2+})$$

donde la $c(\text{Ca}^{2+})$ presente es resultado de la disociación del complejo y obviamente, puede despreciarse en el cálculo de C_T , pues muy pequeña. Entonces:

$$c(\text{CaY}^{2-}) = \frac{n(\text{CaY}^{2-})}{V_T} = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0.11 \text{ L}} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_T = \frac{n(\text{EDTA})_{\text{EXCESO}}}{V_T} = \frac{10^{-4} \text{ moles}}{0.11 \text{ L}} = 9.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Sustituyendo ahora en la expresión de la constante condicional (K'_{CaY}):

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \times C_T}$$

y despejando

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{K'_{\text{CaY}} \times C_T}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{1.75 \times 10^{10} \times 9.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa}^{2+} = -\log 2.82 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa}^{2+} = 9.55$$

En la figura 6.4.A se muestra la curva de valoración obtenida para el ejemplo considerado a $\text{pH} = 10$ así como también se muestran las curvas resultantes de esta misma valoración a valores de pH 6, 8 y 12.

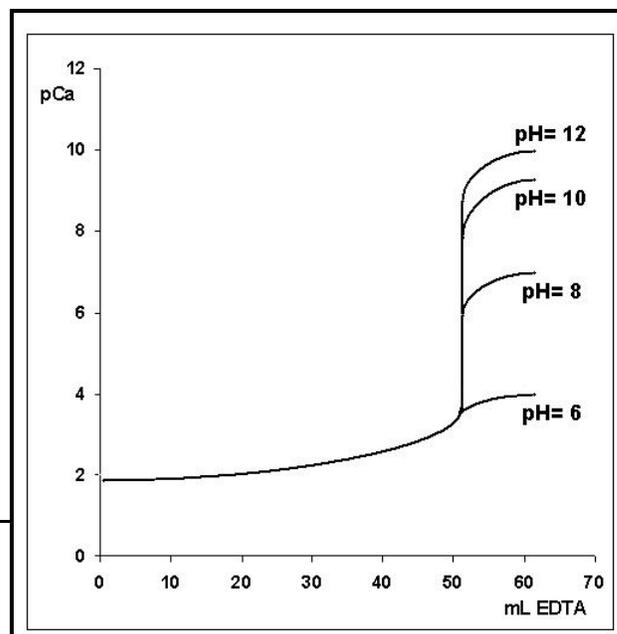


Figura 6.4.A.

Curva de valoración del ion Ca^{2+} con EDTA.Na_2 a diferentes valores de pH .

Nótese la marcada influencia que ejerce el pH en la magnitud del salto, por cuanto afecta la constante de estabilidad condicional del complejo formado.

6.5.1. Factores que influyen en la forma de la curva de valoración complejométrica con EDTA.

Sobre las curvas de valoración con EDTA influyen cuatro factores fundamentales: la concentración de los reactivos, el pH del medio, la constante de estabilidad y la presencia de agentes complejantes auxiliares.

Concentración de los reactivos.

La concentración de los reactivos influye en la magnitud del salto de pM de la curva de valoración en las proximidades del punto de equivalencia de forma similar a los casos explicados en las reacciones de neutralización y precipitación. A mayor concentración mayor es el salto de pM en los alrededores del punto de equivalencia.

pH del medio.

La influencia del pH es muy grande ya que varía la constante condicional del complejo al variar el pH del medio.

La figura 6.4.A muestra las curvas de valoración de ion calcio en soluciones de diferentes pH (que se mantienen constantes mediante adición de soluciones buffers o reguladoras). En esta figura se observa que se obtiene un cambio apreciable de pCa solo si el pH de la solución se mantiene alrededor de 8 o mayor. Para cationes se forman complejos de mayor constante de estabilidad se pueden detectar puntos finales adecuados aun en soluciones acidas.

Constante de estabilidad.

A medida que sea más estable el complejo que forma el ion metálico con el complejante, mayor será la constante de estabilidad y más cuantitativa será la reacción. Como resultado mayor salto brusco se obtendrá en los alrededores del punto de equivalencia de la valoración.

Se deben considerar las constantes efectivas de los complejos; es aconsejable que la constante efectiva sea mayor o igual que 10^7 para obtener resultados satisfactorios. Los complejos cuyas constantes de estabilidad sean menores, se consideran muy débiles para ser empleados en análisis volumétricos, empleando indicadores visuales para detectar el punto final.

Agentes complejantes auxiliares.

Los agentes complejantes auxiliares disminuyen la magnitud del salto brusco, en la medida en que se aumentan sus concentraciones. Por lo tanto, es recomendable mantener la concentración de complejantes auxiliares en los valores mínimos requeridos con vista a prevenir la precipitación del catión que se desea cuantificar.

6.6. INDICADORES COMPLEJOMÉTRICOS

Un gran número de indicadores han sido desarrollados en el uso de las valoraciones complejométricas con EDTA. En general, estos indicadores son colorantes orgánicos que forman quelatos con los iones metálicos en un intervalo de pMe que es característico de cada metal y del colorante. Los complejos formados son intensamente coloreados, siendo perceptibles al ojo humano en un intervalo de 10^{-6} a 10^{-7} mol/L.

Los indicadores usados en complejometría deben reunir una serie de requisitos, que son necesarios para que pueda considerarse como un buen indicador.

1. El complejo metal-indicador debe ser menos estable que el complejo metal-EDTA.

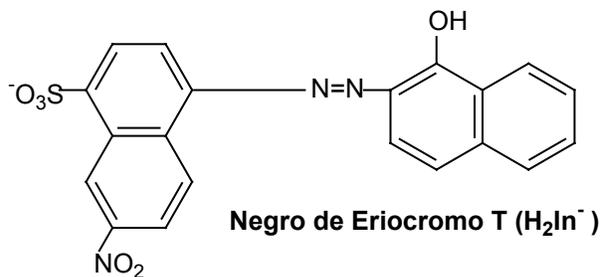
2. El complejo metal-indicador debe tener un color diferente que el indicador libre.
3. El complejo metal-indicador debe tener un color intenso, de modo que sólo haga falta añadir una pequeña cantidad del indicador.
4. El indicador debe formar complejo únicamente con el metal que se está valorando y de este modo los demás metales no interferirían en la operación.
5. La reacción entre el complejo metal-indicador y el EDTA debe ser muy rápida con lo cual se consigue un inmediato cambio de color en el punto de equivalencia.

No son muchos los indicadores que reúnen estas condiciones; el negro eriocromo T y la murexida son los primeros que se han utilizados y aún se aplican con ciertas limitaciones. Después han aparecido otros como: el pirocatecol violeta, pirogagol rojo, xilenol naranja, ditizona y galocianina, entre otros.

Al igual que las complexonas, los indicadores metálicos son también formadores de complejos, pues es precisamente al efecto de quelación a lo que se debe que el complejo del colorante posea suficiente estabilidad. La molécula del colorante posee, por tanto, varios átomos ligandos capaces de coordinarse con un catión metálico. A dichos átomos pueden también añadirse, por supuesto, protones, lo que da lugar a un cambio de coloración.

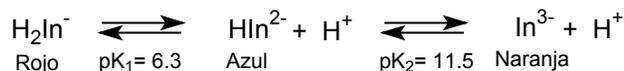
La mayoría de los colorantes que sirven como indicadores de iones metálicos también funcionan como indicadores ácido-base y desarrollan colores que se parecen a los de sus quelatos metálicos. Estos indicadores solo son útiles en intervalos de pH donde la competencia con el protón no enmascare la reacción con el catión del analito.

El negro de eriocromo T es un indicador complejométrico, ampliamente utilizado, que presenta estas propiedades y cuya estructura es la siguiente:



El grupo sulfónico ($-SO_3^-$) fuertemente ácido que se encuentra en posición 4, respecto al azogruppo, ha cedido su protón en el intervalo de pH que interesa, en este caso de 7 a 11, de manera que sólo quedan dos hidrógenos ácidos que hay que tener en cuenta, que son los que corresponden a los dos grupos hidroxilos.

La fórmula abreviada que usualmente se emplea para este indicador es H_2In^- . La ionización de este colorante conduce a valores de $pK_1 = 6.3$ y $pK_2 = 11.5$. Así, el negro de eriocromo T es rojo a valores de pH menores que 6.3; azul a valores entre 7 y 11 y amarillo naranja por encima de 11.5. Es decir, el color del indicador depende de la concentración hidrogeniónica y presenta el siguiente equilibrio ácido-base:



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 Me^{2+} 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 Me^{2+} , 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 Me^{2+} (no acomplejado con el indicador). Al agotarse el ion metálico libre Me^{2+} , 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:



El negro de eriocromo T forma complejos rojos con más de dos docenas de cationes, pero solo unos pocos poseen estabilidades apropiadas para la detección del punto final. Obviamente para que el negro de eriocromo T pueda ser usado, la constante condicional del complejo catión-indicador (MeIn^-) deberá ser inferior a la décima parte de la constante condicional del complejo catión-EDTA (MeY^{2-}) para que el indicador sea desplazado lo más cercanamente posible al punto estequiométrico.

El negro de eriocromo T se emplea usualmente para determinar Zn^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} a pH entre 7 y 11. Sin embargo, los complejos que forma con Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} son tan estables que lo bloquean como indicador imposibilitando la detección precisa del punto estequiométrico. Es por esta razón, que cuando se determina la dureza total del agua con EDTA.Na_2 empleando negro de eriocromo T como indicador, se deben eliminar la interferencia de los últimos iones mencionados, con adición de CN^- u otro enmascarante.

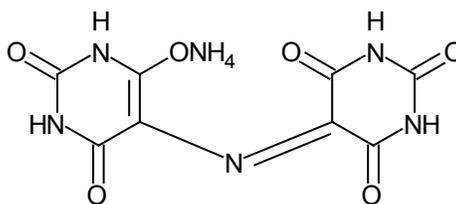
Las constantes de estabilidad de los complejos formados entre el negro de eriocromo T y algunos cationes metálicos se muestran en la tabla 6.5.A.

Tabla 6.5.A. Constantes de formación o estabilidad de los complejos del indicador (negro de eriocromo T) con los metales a temperatura ambiente y a diferentes pH

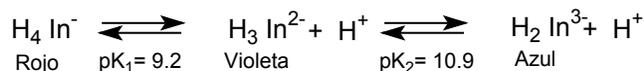
		pH					
		7	8	9	10	11	12
Log K_1	Para Ca	0.85	1.85	2.85	3.84	4.74	5.27
Log K_1	Para Mg	2.45	3.45	4.45	5.44	6.34	6.87
Log K_1	Para Zn	8.4	9.4	10.40	11.40	12.3	-
Log K_2	Para Zn	11.0	13.0	15.00	17.00	18.8	-

Otro indicador complejométrico usualmente empleado en las valoraciones con EDTA.Na_2 , que a nuestro juicio merece un comentario es la murexida.

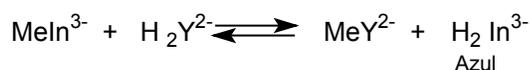
La murexida es la sal de ácido purpúrico (purpurato de amonio) cuyo anión monovalente posee la siguiente estructura:


Murexida (purpurato de amonio)

La solución de murexida es de color rojo violeta hasta pH = 9 y se vuelve violeta al aumentar la alcalinidad, siendo de azul violeta por encima de pH = 11. Esto es causado por disociación de protones del grupo imida, siendo la reacción de equilibrio la siguiente:



La murexida en soluciones fuertemente alcalinas forma un complejo rojo violeta con calcio y complejos amarillos con níquel, cobre y cobalto. Los complejos son más débiles que los que forman con EDTA.Na₂ así que el cambio de color es franco en el punto final.



Las soluciones acuosas de murexida son estables aproximadamente por un día. Por lo tanto, es recomendable usarla en forma sólida mezclada con cloruro de sodio en la proporción de 1:100. La murexida es un excelente indicador para la valoración complejométrica de cobre y níquel en solución amoniacal.

En una solución de hidróxido de sodio la murexida es apropiada como indicador para el calcio, aunque en este caso el cambio de color no es del todo ideal.

Las constantes de estabilidad de los complejos formados entre la murexida y algunos cationes metálicos aparecen en la siguiente tabla 6.5.B.

Tabla 6.5.B. Constantes de estabilidad de los complejos formados entre el indicador (Murexida) con diferentes metales a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH.

		pH									
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Log K ₁	Para Ca	2.6	2.6	2.6	2.6	2.8	3.4	4.0	4.6	5.0	5.0
Log K ₁	Para Ni	4.6	4.6	4.6	5.2	6.2	7.8	9.3	10.3	11.3	-
Log K ₁	Para Cu	-	5.0	6.4	8.2	10.2	12.2	13.6	15.8	17.9	-

6.7. MÉTODOS DE VALORACIÓN CON EDTA.

Las soluciones de EDTA.Na₂ se pueden emplear para valorar iones metálicos por diferentes procedimientos. A continuación se consideran los más comunes.

Valoración directa.

Reilley y Barnard enumeran 40 elementos que pueden ser valorados por valoración directa con EDTA.Na₂ usando indicadores metalocrómicos para la detección del punto final. Las

valoraciones directas se limitan a aquellas reacciones para las que existe método de detección del punto final y para aquellos iones metálicos que reaccionan rápidamente con EDTA.Na₂ si los métodos directos fallan, el análisis se puede realizar mediante una valoración por retroceso, o una valoración por desplazamiento.

Valoración por retroceso.

Las valoraciones por retroceso son útiles para el análisis de cationes que forman complejos muy estables con el EDTA y para los cuales no se dispone de un indicador adecuado. En tales análisis el exceso de EDTA.Na₂ se determina por retroceso con una solución patrón de magnesio y se usa como indicador el negro de eriocromo T. El quelato catión-EDTA debe ser más estable que el complejo magnesio-EDTA para evitar el desplazamiento del catión que se analiza por el magnesio. Las valoraciones por retroceso también son útiles cuando las muestras contienen aniones que pueden formar precipitados poco solubles con el analito en las condiciones del análisis; el exceso de EDTA.Na₂ mantiene el catión en solución.

Valoración por desplazamiento.

En una valoración por desplazamiento, la muestra se trata primero con un exceso no medido de una solución Mg-EDTA (o Zn-EDTA). Si el catión que se analiza forma un complejo más estable que el de magnesio (o cinc), tiene lugar la siguiente reacción:



Entonces se valora el magnesio liberado con una solución patrón de EDTA.Na₂. Las valoraciones por desplazamiento son muy útiles si no se dispone de un indicador adecuado para el catión problema.

Trabajo Independiente

- Resuelva el ejercicio No 29 que aparece en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios**
- Estudie cuidadosamente la técnica **Determinación de la dureza total en aguas de proceso** correspondiente al **Capítulo 8 / Práctica de Laboratorio No 10 / Epígrafe 8.1.10** y resuelva la Tarea Docente que aparece como Trabajo Independiente en esta práctica.

Proponga además una expresión general para el cálculo del contenido de calcio expresado en mg CaCO₃/ L agua

Capítulo 7

Análisis gravimétrico

En capítulos precedentes se han estudiado los fundamentos y aplicaciones de los métodos volumétricos de análisis, a través de los cuales las sustancias objeto de estudio se cuantifican mediante un proceso de valoración que involucra la medición de volúmenes como vía fundamental para realizar la determinación.

Sin embargo, existe otro campo de trabajo en la química analítica clásica mediante el cual las sustancias se cuantifican a través de medidas de masa. Son precisamente estos métodos, los más antiguos dentro de la química analítica cuantitativa y se agrupan bajo el nombre de métodos gravimétricos de análisis.

La gran desventaja de los métodos gravimétricos radica en que son largos y laboriosos. Este inconveniente, unido a la aparición y desarrollo acelerado de otros métodos analíticos más rápidos como los propios métodos volumétricos y, sobre todo, otros más sensibles, exactos y precisos como los métodos instrumentales, ha limitado considerablemente, en la actualidad, la aplicación generalizada de los métodos gravimétricos.

No obstante, aun hoy en día, muchos componentes de los alimentos se cuantifican empleando métodos gravimétricos de análisis; tal es el caso de determinaciones tan importantes como la humedad, las cenizas, las grasas y la fibra dietética.

7.1. FUNDAMENTOS GENERALES DEL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Llámesse análisis gravimétrico al método de análisis cuantitativo basado en la medición precisa y exacta de la masa de la sustancia que se determina (analito), la cual ha sido previamente separada del resto de los componentes de la muestra (matriz) como una fase más o menos pura, que puede ser el componente mismo o un compuesto de composición conocida.

Quiere esto decir que el análisis gravimétrico involucra dos etapas generales esenciales; primero: la separación del componente que se desea cuantificar y segundo: la pesada exacta y precisa del componente separado.

Ahora bien, atendiendo al procedimiento empleado para realizar la separación del componente que se desea cuantificar, los métodos de análisis gravimétrico se pueden clasificar en tres grandes grupos: métodos gravimétricos por volatilización o destilación, métodos gravimétricos por extracción y métodos gravimétricos por precipitación.

Cabe señalar que un método gravimétrico puede involucrar uno o más procedimientos de separación, pero esta clasificación se basa en la consideración de la técnica de separación predominante en uno u otro método.

7.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR VOLATILIZACIÓN O DESTILACIÓN

Los métodos gravimétricos por volatilización o destilación tienen como fundamento la separación del analito del resto de los componentes de la muestra mediante un procedimiento que involucra la volatilización, evaporación o destilación de determinadas sustancias con la ayuda del calor. Finalmente se pesa con precisión el residuo no volatilizado.

El componente a cuantificar (analito) puede ser el residuo que finalmente se pesa o puede ser el compuesto volatilizado. En el primer caso se habla de un método por volatilización directo (pues se pesa directamente el analito) y en el segundo estamos en presencia de un método por volatilización indirecto (puesto que la masa de analito se calcula por diferencia entre la muestra inicialmente pesada (matriz) y el residuo que queda luego de la volatilización).

Visto de forma esquemática:

Método directo

muestra $\xrightarrow{\text{calor}}$ residuo + compuesto volatilizado
(analito)

de ahí que $m(\text{residuo}) = m(\text{analito})$

Método indirecto

muestra $\xrightarrow{\text{calor}}$ residuo + compuesto volatilizado
(analito)

de ahí que $m(\text{analito}) = m(\text{muestra}) - m(\text{residuo})$

En el análisis de los alimentos, los métodos gravimétricos por volatilización más importantes son la determinación de humedad y la determinación de cenizas.

7.2.1. Determinación de humedad

La determinación de humedad es una de las técnicas más importantes y de mayor uso en el procesamiento, control y conservación de los alimentos, puesto que la mayoría de los productos alimenticios poseen un contenido mayoritario de agua, así por ejemplo, la leche fluida posee un 88%, el yogurt, entre un 80 y 90%, el pollo caliente (67%), las carnes frescas (60-75%) y aún los llamados productos secos como las leguminosas o el arroz, alcanzan un contenido de humedad de hasta 12%.

El contenido de humedad en un alimento es, frecuentemente, un índice de estabilidad del producto, puesto que existe una relación, aunque imperfecta, entre el contenido de agua en los alimentos y su capacidad de deterioro. Los procesos de deshidratación y concentración se emplean primariamente con el objetivo de reducir el contenido de agua en un alimento incrementando simultáneamente la concentración de los solutos y disminuyendo de este modo su alterabilidad, dado que altos contenidos de humedad aceleran procesos de degradación hidrolítica de los componentes de los alimentos y propician el desarrollo de microorganismos. De ahí que el tiempo de almacenamiento de un producto, el procesamiento y las condiciones de empaque y conservación se vean influenciadas por el contenido de humedad del producto.

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

Finalmente no debe soslayarse el hecho de que el contenido de agua en los alimentos varía en un amplio rango y no constituye un parámetro constante dada la influencia de la humedad relativa ambiental. De ahí que en muchas ocasiones conviene expresar la concentración de un determinado componente de un alimento en base seca para lo cual es imprescindible conocer su contenido de agua. Otras veces se requiere realizar el cálculo inverso, es decir, la técnica de determinación exige un previo secado del producto (matriz) pero los resultados deben expresarse en base húmeda puesto que los valores de referencia, con los cuales debe compararse el resultado analítico en cuestión, están expresados en base húmeda.

Los elementos arriba expuestos dan fe de la extraordinaria importancia que reviste el control de la humedad en los alimentos.

7.2.1.1. Determinación de humedad por métodos indirectos

De los diferentes métodos de determinación de humedad, el más barato, rápido y ampliamente utilizado es el método indirecto por volatilización, el cual se basa en la separación del agua del alimento por secado en estufa a temperaturas superiores a 100°C.

Visto esquemáticamente:

A alimento $\xrightarrow[\text{Estufa}]{t \geq 100^\circ\text{C}}$ A alimento seco

La masa de agua se calcula por diferencia según:

$$m(\text{agua}) = m(\text{alimento})_{\text{inicial}} - m(\text{alimento})_{\text{seco}}$$

y los resultados se expresan usualmente en por ciento, según:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m(\text{agua})}{b} \times 100$$

donde b es el volumen (mL) o la masa (g) de la muestra tomada para el análisis.

La masa o volumen de muestra necesarios para realizar la determinación, así como la temperatura empleada en el proceso de secado, dependen de las características del producto analizado. Así por ejemplo, de forma general, los productos cárnicos se someten a temperaturas de 125°C durante 2 horas en tanto ciertos tipos de quesos se tratan a 100°C durante 4 horas y los cereales a 103°C durante 2 horas. Estos parámetros no deben ser generalizados pues de hecho, cada técnica analítica de determinación de humedad específica los parámetros de operación en función del tipo de alimento. Cuando no se conocen estos parámetros, se suele realizar al análisis hasta peso constante del residuo seco.

Las características del producto a analizar determinan también diferentes metodologías para la preparación de la muestra. Así:

1. En el caso de productos líquidos como vinos, jugos y néctares y otros con altos contenidos de humedad, los mismos deben ser sometidos a un previo presecado en baño de agua antes de ser introducidos en la estufa.
2. Los productos siroposos, espesos y ricos en grasas, se mezclan con materiales adsorbentes como arena, o piedra pomez para evitar proyecciones de la muestra durante el secado, y la consecuente pérdida de parte de la misma.

Los métodos indirectos de determinación de humedad, no obstante ser los más empleados, presentan un conjunto de desventajas asociadas al proceso de secado. Entre ellas pueden citarse:

1. Volatilización de constituyentes como alcoholes y aceites esenciales que se cuantifican dentro del contenido de humedad al final del análisis.
2. Descomposición u oxidación de algunos constituyentes a la temperatura de trabajo (>100°C) lo cual pudiera ocasionar la formación de compuestos volátiles que serían entonces eliminados.

Estos inconvenientes pueden ser minimizados realizando el secado al vacío, a temperaturas que no rebasan los 70°C o por exposición a radiaciones infrarrojas.

Existen otros métodos de determinación de humedad, que si bien no pueden incluirse dentro de la clasificación de los métodos gravimétricos, esbozaremos brevemente a continuación.

7.2.1.2. Determinación de humedad por destilación directa.

El método consiste en colocar la muestra de alimento en un balón de destilación al cual se añade un solvente orgánico inmiscible en agua y de mayor punto de ebullición; por ejemplo

tolueno o xileno. El balón de destilación se conecta a un tubo colector acoplado a un condensador de reflujo y se comienza la destilación. Los vapores desprendidos por la mezcla (más ricos en vapor de agua) se condensan y se recogen en el tubo colector, quedando siempre separados el solvente y el agua en dos fases líquidas bien definidas.

Al concluir la destilación se mide el volumen de agua recogido y con ayuda de la densidad y la porción exactamente medida de la muestra, se calcula el % de humedad.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m(\text{agua})}{b} \times 100$$

donde b es el volumen (mL) o la masa (g) de la muestra tomada para el análisis.

Los métodos por destilación directa se emplean en la determinación de humedad en aceite y grasas comestibles y en algunas conservas de frutas y vegetales.

7.2.1.3. Determinación de humedad por métodos instrumentales.

La determinación de humedad en algunos alimentos puede realizarse también con ayuda de equipamiento instrumental de mayor o menor sofisticación, mediante los cuales se obtienen resultados en un período de tiempo mucho más corto.

Un ejemplo ilustrativo en este sentido es la determinación de humedad por el método de Chataway. Este método se basa en la relación existente, bajo determinadas condiciones, entre el índice de refracción y el contenido de humedad en un producto. A la muestra objeto de estudio se le determina el índice de refracción y se localiza el porcentaje de humedad correspondiente en una tabla que correlaciona ambos parámetros. La determinación del contenido de humedad en miel de abejas se realiza por este procedimiento.

En la actualidad existen equipos que determinan de forma automática el contenido de humedad en un gran número de matrices orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, en el análisis de los alimentos, la propia complejidad de este tipo de matriz y la forma en que se presenta al agua en la misma, no permiten obtener resultados confiables con estos equipos para todos los tipos de alimentos. No obstante debe señalarse que existen algunos equipos especialmente contruidos para el análisis de la humedad en algunos tipos de alimentos. Tal es el caso del medidor GMK-303 / GMK-303RS, el cual se usa para medir el contenido de humedad en granos como **arroz, soja, cebada, trigo y cereales**. por medio del método de resistencia electrónica y con microprocesador incorporado. Otro ejemplo es el medidor de humedad modelo GMK-310, el cual está diseñado para la medición de humedad en **pimientos**. Este aparato mide la humedad por tecnología digital y el método empleado para la medición es por inserción directa de la sonda en el pimiento sin necesidad de molerlo antes.

De cualquier manera, en la práctica investigativa de hoy en día, se sigue considerando la determinación de humedad por vía indirecta (deseccación en estufa), como el método más confiable y universal.

7.2.2. Determinación de cenizas

En el análisis de los alimentos, las cenizas se definen como el residuo inorgánico que se obtiene al incinerar la materia orgánica en un producto cualquiera.

Cuando los alimentos son tratados térmicamente a temperaturas entre 500 y 600°C, el agua y otros constituyentes volátiles son expulsados como vapores en tanto los constituyentes orgánicos son transformados en presencia del oxígeno del aire en dióxido de carbono (CO₂) y óxido de nitrógeno (NO₂) mientras el hidrógeno es expulsado en forma de vapor de agua.

Los minerales constituyentes (cenizas) permanecen en el residuo en forma de óxidos, sulfatos, fosfatos, silicatos y cloruros, en dependencia de las condiciones de incineración y la composición del producto analizado.

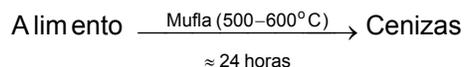
La determinación del contenido de cenizas en los alimentos es por tanto un indicador del contenido total de minerales y materia inorgánica, microelementos que cumplen funciones metabólicas importantes en el organismo.

Por otra parte, la determinación de cenizas permite detectar posibles contaminaciones metálicas en los alimentos, las cuales pueden ocurrir durante el proceso de producción, si parte de los metales de la maquinaria empleada pasan al producto, o durante el almacenamiento de los productos enlatados, en los cuales los componentes de la hojalata pueden contaminar el producto como consecuencia de procesos oxidativos o contaminación con microorganismos productores de ácidos que ataquen el envase durante el almacenamiento.

En otros productos terminados tales como el azúcar, el almidón o la gelatina, por solo citar algunos ejemplos, la presencia de cenizas es cuestionable por lo que su presencia en estos productos es también indicativa de posibles adulteraciones.

El procedimiento para realizar la determinación de cenizas consiste en incinerar una porción exactamente pesada del alimento en un crisol de porcelana o platino (resistente a altas temperaturas) utilizando una mufla a temperaturas entre 500 y 600°C durante 24 horas aproximadamente. El análisis se da por terminado cuando el residuo esté libre de partículas carbonosas (de color negro) y las cenizas presenten un color blanco o gris uniforme, ocasionalmente pueden ser rojizas o verdosas. Entonces, el crisol con las cenizas se enfría en desecadora y se pesa en balanza analítica hasta peso constante.

Un esquema de este proceso se muestra a continuación.



Los resultados se expresan en porcentaje según

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m(\text{cenizas})}{b} \times 100$$

donde b es el volumen (mL) o la masa (g) de la muestra tomada para el análisis.

Las temperaturas de incineración empleadas, de forma análoga a la determinación de humedad, dependen del tipo de alimento a analizar, pero rara vez superan los 600°C. Se plantea que si se alcanza rápidamente una temperatura de 650°C, el cloruro de sodio y de potasio son volatilizados, el carbonato de calcio es convertido en óxido y los fosfatos alcalinos se funden protegiendo a las proteínas y evitando que toda la materia orgánica pase a dióxido de carbono.

Algunas temperaturas de incineración recomendadas para varios tipos de alimentos, se relacionan en la tabla 7.2.A.

Tabla 7.2.A. Temperaturas de incineración de algunos grupos de alimentos.

Tipo de alimento	Temperatura °C
Frutas y productos de frutas	≈ 600
Carne y productos cárnicos	≈ 550
Cereales	Variable
Leche y productos lácteos	520 – 550
Aceites y grasas	≈ 400
Vinos	≈ 525

Al realizar la determinación del contenido de cenizas en un alimento deben tenerse en cuenta un conjunto de precauciones durante el proceso de preparación de la muestra y durante la manipulación de las cenizas, con el objetivo de minimizar los errores y obtener resultados confiables. Algunas de estas precauciones se relacionan a continuación.

1. Al homogenizar productos sólidos en morteros de porcelana se debe cuidar que el producto no se contamine con el material del mortero.
2. Alimentos con altos contenidos de humedad como la leche, los jugos y néctares de frutas, vinos, etc, deben ser sometidos, luego de medida la porción de ensayo, a un previo presecado en estufa con el objetivo de concentrar los solutos.
3. Alimentos con altos contenidos de azúcares y/o grasas deben ser flameados previamente bajo la llama de un mechero hasta que el material comience a carbonarse. Esta operación evita que durante la posterior incineración en la mufla, parte de la muestra se proyecte fuera del crisol por excesivo espumeo, en el caso de los azúcares, o crepitaciones producidas por el alto contenido lipídico.
4. Para productos de incineración dificultosa, como por ejemplo los productos cárnicos, pueden añadirse sustancias que aceleren y faciliten el proceso de incineración, tales como HNO_3 , AcMg , mezcla glicerina-etanol, entre otros. En este caso es necesario realizar un ensayo en blanco, incinerando bajo idénticas condiciones la misma cantidad de la sustancia empleada para facilitar la incineración.
5. Todas las manipulaciones de las cenizas finalmente obtenidas deben realizarse lo más rápidamente posible, para evitar que las mismas absorban humedad ambiental.

Trabajo Independiente

*Resuelva la Tarea Docente que aparece en el **Capítulo 8 / Epígrafe 8.1.11. Práctica de Laboratorio No 11.***

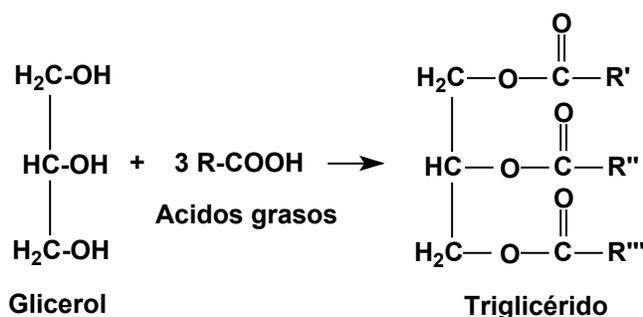
7.3. MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR EXTRACCIÓN

Los métodos gravimétricos por extracción se fundamentan en la separación del analito del resto de los componentes de la muestra mediante un proceso de extracción (generalmente sólido-líquido); ya sea con el empleo de solventes orgánicos que solubilicen el compuesto objeto de estudio, o con solución ácida, básica, o neutra que separe compuestos interferentes. De cualquier manera, el compuesto objeto de estudio se cuantifica finalmente, bien por pesada directa o por diferencia de pesada.

En el análisis de los alimentos, las técnicas más importantes que emplean métodos gravimétricos por extracción están dirigidas a la determinación de dos componentes de significativa importancia para la nutrición, las grasas y la fibra dietética.

7.3.1. Métodos de determinación de grasas

Los aceites y grasas (llamados lípidos genéricamente), son sustancias de origen vegetal o animal compuestas mayoritariamente (97-98%) de triglicéridos, los cuales son estructuras constituidas por la esterificación de tres ácidos grasos superiores de la cadena alifática a un alcohol poliatómico de tres átomos de carbono llamado glicerol o glicerina.



En menor cuantía forman parte de los lípidos, estructuras más complejas que además de contener ácidos grasos poseen nitrógeno y fósforo, y otros en los cuales los ácidos grasos se encuentran en formas de amidas. Así mismo integran el grupo de los lípidos otras moléculas que no poseen ácidos grasos en su estructura y constituyen la materia insaponificable de las grasas.

Todos los lípidos tienen la propiedad común de ser solubles en solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, cloroforno, éter, benceno, etc.) e insolubles en agua.

El término grasa se utiliza para referirse a lípidos de consistencia sólida o semisólida a temperatura ambiente, en tanto se denomina aceite aquellos que son líquidos a la misma temperatura.

El tejido adiposo de los animales está formado principalmente por lípidos, la leche y sus derivados y las semillas de muchas plantas contienen también gran cantidad de estos. Las frutas y los vegetales no son generalmente fuentes de lípidos aunque algunos como el aguacate y la aceituna madura los contienen en proporción de alrededor de un 20%.

En la alimentación los lípidos desempeñan fundamentalmente la función de suministrar energía al organismo. Las grasas y los aceites proporcionan 2,3 veces más kilocalorías que los carbohidratos y las proteínas (9,2 Kcal/g de lípidos, por solo 4 Kcal/g de proteínas y 4 Kcal/g de carbohidratos). El organismo acumula energía principalmente, almacenando los excesos de grasas que consume.

En los alimentos, los lípidos juegan un importante papel, puesto que inciden de forma directa en las características organolépticas de los productos en los cuales están presentes, sobre todo en el sabor y la textura. Así mismo, el contenido lipídico en los alimentos determina muchas veces su estabilidad, dado que estos nutrientes son sensibles a sufrir procesos de oxidación (conocidos como enranciamiento) cuyos productos finales de reacción (aldehídos y cetonas) comunican a los alimentos olores y sabores desagradables.

Los métodos de determinación de grasa se fundamentan en la separación de la fracción lipídica del resto de los componentes de la matriz y la posterior medida de la fracción separada. En general, pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos de extracción con solventes orgánicos y métodos butirométricos.

7.3.1.1. Métodos de extracción con solventes orgánicos

Estos métodos se fundamentan en una extracción sólido-líquido basado en las diferencias de solubilidad de los componentes de la muestra sólida o semisólida (matriz) en un solvente particular dado. Aprovechando la naturaleza apolar de los lípidos se lleva a cabo la extracción con un solvente orgánico que solubiliza grasas dejando un residuo sólido con los componentes menos solubles, aunque nunca la separación es total ya que no existe un límite exacto entre las solubilidades. Debe señalarse que la fracción extraída no solo está compuesta por ácidos grasos y glicéridos, sino que también se extraen los esteroides, fosfolípidos, vitaminas liposolubles, y otros compuestos que son también solubles en solventes apolares.

Los solventes empleados en la extracción de grasas, deben reunir un conjunto de requisitos, tales como:

1. Alta capacidad de solubilizar las grasas.
2. Bajo punto de ebullición
3. No debe dejar residuos al evaporarse
4. No debe ser inflamable
5. No debe ser tóxico en estado líquido o de vapor
6. Debe penetrar completamente en la muestra

Es difícil encontrar un solvente que reúna todas las condiciones arriba relacionadas. En la práctica, los solventes más empleados son el éter etílico y el éter de petróleo, aunque no se descarta la utilización de hexano y cloroformo, entre otros.

En los métodos de determinación de grasas basados en la extracción con solventes orgánicos, deben observarse algunos cuidados para la preparación de la muestra, en función de las características de la matriz analizada.

1. Los sólidos deben estar divididos y homogenizados para permitir que el solvente tenga una mayor área de contacto con la muestra.
2. Para productos con un contenido de humedad superior al 15-20%, debe realizarse un previo secado de la muestra para facilitar la penetración del solvente en los tejidos, puesto que se conoce que si el material está húmedo, el solvente penetra más lentamente y la extracción es menos eficiente. Por otra parte, si el producto posee altos contenidos de humedad, el agua puede acumularse gradualmente en la solución extractora haciendo difícil su posterior eliminación dada la necesidad de aplicar mayores temperaturas, pudiéndose introducir errores en los resultados.
3. Los productos que contienen cantidades apreciables de almidones y proteínas requieren de una previa digestión ácida si se desea cuantificar la grasa total. Esto se explica por el hecho de que en muchos alimentos, particularmente los productos cárnicos y otros con altos contenidos en almidón, Parte de la grasa se encuentra atrapada y comprometida en estructuras proteicas y almidonosas que impiden su total extracción con solventes orgánicos; de ahí que en estos casos sea necesario realizar una hidrólisis ácida previo a la extracción, con el objetivo de liberar las fracciones lipídicas comprometidas y difícilmente extraíbles.

Cuando en un producto alimenticio con estas características se realiza la extracción con solventes orgánicos sin realizar un previo tratamiento ácido a la muestra se cuantifica solo la llamada grasa libre.

Los métodos de extracción con solventes orgánicos más empleados para la determinación de grasas en los alimentos son el método de extracción intermitente (método de Soxhlet) y el método de Rose Gottlieb.

Método de extracción intermitente (método Soxhlet)

En este procedimiento se emplea un equipo diseñado de modo que una porción fresca del solvente esté en contacto con la muestra por un tiempo relativamente largo. Uno de los aparatos más usualmente empleados para realizar esta determinación es el llamado equipo Soxhlet (figuras 7.3.A y 7.3.B), el cual consta de un tubo extractor provisto de un sifón y una tubuladura lateral. Dicho extractor está conectado por su extremo inferior, a través de uniones esmeriladas a un balón en el cual se coloca el solvente (generalmente éter de petróleo o éter etílico); mientras que en el extremo superior se ajusta un condensador vertical que actúa como refrigerante. En el tubo extractor se coloca un dedal poroso que contiene la muestra y permite la entrada del éter al tiempo que un tapón de algodón impide la salida del sólido. El equipo se coloca en una fuente de calor a la temperatura de ebullición del solvente, el cual se evapora, asciende por la tubuladura lateral del extractor, se condensa en el refrigerante y cae sobre la muestra acumulándose en el tubo extractor y atravesando las paredes porosas del dedal para hacer contacto con la muestra y solubilizar

las grasas presentes. Cuando el nivel del solvente en el tubo extractor sobrepasa el nivel del sifón, el extractor se descarga y pasa al balón el éter conteniendo la grasa extraída, para a partir de ese instante, dar comienzo nuevamente el ciclo de evaporación del solvente, condensación, caída sobre la muestra, acumulación en el aparato de extracción y descarga. Una vez que el equipo ha estado funcionando el tiempo especificado para cada tipo de alimento (nunca menor de 2 horas), el solvente se elimina del balón por evaporación, quedando entonces en este último el residuo lipídico extraído, el cual se determina por diferencia de pesada entre la masa del balón que contiene el residuo y la masa del balón vacío, previamente tarado.

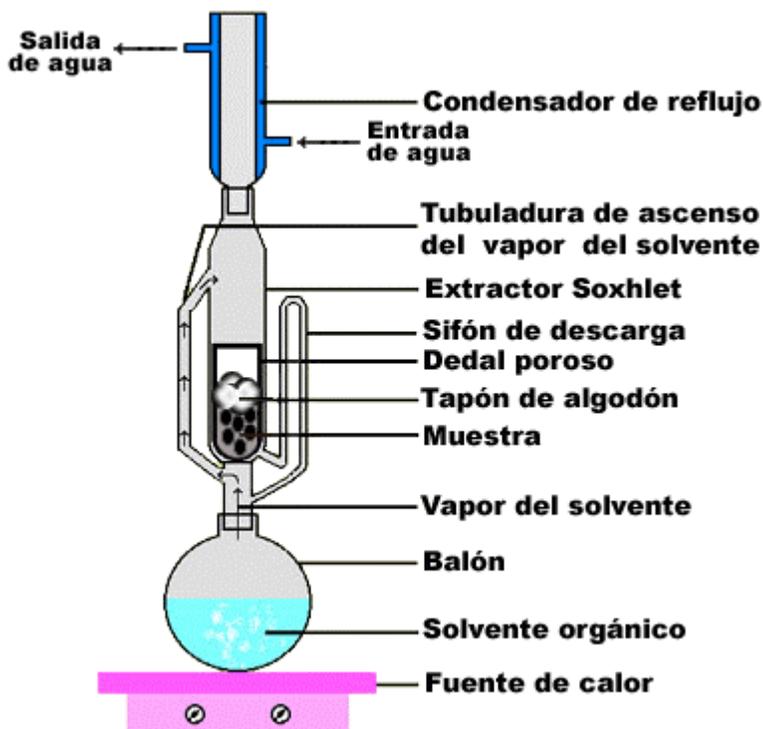


Figura 7.3.A. Esquema del equipo de extracción Soxhlet



Figura 7.3.B.
Equipos de extracción Soxhlet conectados en serie

Los resultados se expresan en porciento según:

$$\% \text{ Grasa} = \frac{m(\text{grasa})}{m(\text{muestra})} \times 100$$

$$\% \text{ Grasa} = \frac{m(\text{balón} + \text{grasa}) - m(\text{balón vacío})}{m(\text{muestra})} \times 100$$

El método Soxhlet se emplea para determinación de grasa en productos sólidos, tales como cárnicos, cereales, frutas y vegetales y otros de naturaleza similar.

Método de Extracción de Rose-Gottlieb.

Este método se basa en la extracción de la grasa a partir de una solución alcohólico amoniacal con éter etílico y éter de petróleo, seguido de una evaporación del solvente y posterior pesada del residuo lipídico.

En este procedimiento la muestra se coloca en un matraz de extracción provisto de un tapón de vidrio esmerilado, al cual se añade una mezcla alcohólico amoniacal y luego una cierta cantidad de éter etílico. Se cierra el extractor y se agita la mezcla durante un minuto para acelerar el proceso de solubilización de las grasas en el éter. Posteriormente el matraz se deja en reposo al menos por 2 horas o se centrifuga durante 5 minutos a 500-600 rpm hasta que la capa de éter etílico esté totalmente límpida y separada de la fase acuosa. Luego se trasvasa la fase etérea, por decantación a un erlenmeyer o matraz de fondo plano y se realiza una segunda extracción sobre la fase acuosa añadiendo éter de petróleo y siguiendo el procedimiento arriba indicado. La capa etérea se trasvasa al mismo erlenmeyer de la primera extracción y el solvente se elimina por destilación y posterior secado en estufa. Finalmente el erlenmeyer conteniendo la grasa se pesa en balanza analítica y los resultados se expresan en porciento según:

$$\% \text{ Grasa} = \frac{m(\text{grasa})}{m(\text{muestra})} \times 100$$

$$\% \text{ Grasa} = \frac{m(\text{erlenmeyer} + \text{grasa}) - m(\text{erlenmeyer vacío})}{m(\text{muestra})} \times 100$$

El método de extracción de Rose-Gottlieb se emplea para muestras líquidas y encuentra su mayor aplicación en la determinación de grasas en leches naturales, pasteurizadas, esterilizadas, evaporadas, condensadas, concentradas y leche en polvo.

Los solventes utilizados y el número de extracción que se realiza pueden variar en función del tipo de producto. Así mismo en casi todos los casos suele realizarse un ensayo en blanco, cuya magnitud debe restarse al peso del residuo lipídico obtenido durante la extracción en la muestra.

Las diferencias fundamentales entre este procedimiento y la extracción con el equipo Soxhlet radican en que aquí no se recircula el solvente de extracción y el tiempo de análisis se reduce considerablemente.

Los procedimientos de determinación de grasas basados en la extracción con solventes orgánicos son típicos métodos gravimétricos de amplia aplicación en el análisis de los alimentos, sin embargo no son los únicos. Existen también los llamados métodos butirométricos que si bién no incluyen la medición final de la masa de la fracción lipídica, presentan una gran aplicación para la cualificación de grasa total en productos cárnicos y lácteos fundamentalmente. Es por esta razón que, a pesar de no constituir un método gravimétrico de análisis, creemos necesario dedicar un espacio de este capítulo a reseñar las características generales de los métodos butirométricos.

7.3.1.2. Métodos butirométricos.

Los métodos butirométricos se fundamentan en la liberación de la grasa presente en la muestra por adición de ácido sulfúrico que hidroliza las sustancias proteicas. La fracción lipídica así liberada se separa por centrifugación y se mide directamente la altura de la columna de grasa separada en la escala graduada de un instrumento.

El instrumento empleado para realizar el análisis recibe el nombre de butirómetro. Existen varios tipos de butirómetros pero uno de los más empleados en la actualidad es el ideado por Gerber y consiste en un frasco de vidrio formado por un vástago graduado cerrado permanentemente en la parte superior y que en el extremo inferior se ensancha en forma de vulvo, el cual lleva una abertura en su extremo que sirve para llenar el instrumento, siendo cerrada por un tapón de goma mientras se realiza el ensayo.

El procedimiento de determinación consiste en añadir al butirómetro, que contiene la muestra previamente medida, ácido sulfúrico concentrado y alcohol isoamílico. El butirómetro se cierra con un tapón de goma y se agita vigorosamente hasta la total disolución de la fase proteica. Se calienta entonces la mezcla en baño de agua (60-70°C) durante 15-20 minutos y se centrifuga por espacio de 3-5 minutos a 800-1000 rpm para separar la fase lipídica. Finalmente se coloca de nuevo el instrumento en baño de agua (60-70°C) durante 5 minutos y se lee directamente el porcentaje de grasa en la escala del butirómetro.

En el capítulo 8 de este texto se pueden encontrar varias técnicas de determinación de grasas que aplican los principios expuestos en este epígrafe.

7.3.2. Determinación de fibra dietética

En la actualidad se acepta que la fibra dietética (FD) es el total de polisacáridos de las plantas junto con la lignina, que son resistentes a la digestión por las enzimas del tracto gastrointestinal humano. La denominación de la fibra es genérica y abarca una serie de sustancias químicamente definidas, con propiedades físico-químicas peculiares y efectos fisiológicos individuales.

Todos los componentes mayoritarios de la fibra (excepto la lignina) son carbohidratos complejos que pueden ser atacados por las enzimas de la microflora intestinal. De este proceso fermentativo bacteriano llevado a cabo en el colon por microorganismos anaeróbicos, surgen ácidos grasos volátiles de cadena corta (acético, propiónico y butírico) y ciertos gases (hidrógeno, CO₂ y CH₄) que influyen en las funciones digestivas y pueden estar implicados en ciertas enfermedades, así como también encuentran ciertas aplicaciones terapéuticas.

La alimentación humana occidental ofrece como característica destacada la disminución del contenido de fibra vegetal. El déficit de fibra podría ser el origen común de las llamadas "enfermedades de la civilización". Básicamente podrían interpretarse a través de un estreñimiento crónico, bien por el aumento de la presión intraluminal, enfermedad diverticular del colon, apendicitis, cáncer de colon o intraabdominal, hernia de hiatus, hemorroides y várices. Otras enfermedades metabólicas podrían explicarse a través de la hipernutrición (colectiasis, diabetes mellitus, aterosclerosis y obesidad).

Por otra parte, existen también algunas consecuencias indeseables del consumo de dietas que incluyen elevadas dosis de FD. Se asocian con molestias abdominales, flatulencia (gases) y mayor frecuencia en la defecación. Estos problemas se presentan sobre todo cuando se inicia una dieta con elevado contenido de FD y pueden reducirse si se aumenta la ingestión de manera gradual. En la mayoría de los casos el problema de flatulencia desaparece después de pocas semanas, cuando la población de bacterias intestinales se adapta al "nuevo menú". De cualquier forma, existe una amplia variabilidad individual en relación con la cantidad de fibra que se puede tolerar sin molestias.

La Fibra Dietética está formada por un total de siete componentes mayoritarios:

1. **Celulosa:** Es el principal constituyente de la pared celular en los vegetales, donde constituye el principal elemento de sostén de esta. Representa es 10% del peso seco de las hojas, cerca del 50% se encuentra en el tallo y alrededor del 90% en la fibra del algodón. Es un polvo blanco, sólido, insípido, insoluble en agua y alcohol pero si es soluble en ácidos fuertes. No es reductora ni da reacciones características con el yodo. No es atacada por los fermentos, por lo cual no puede ser digerida. Los rumiantes poseen en su aparato digestivo microorganismos que les permite digerir la celulosa. Puede sufrir hidrólisis ácidas que puede ser parcial o total y esta hidrólisis requiere de altas temperaturas y altas concentraciones de ácido. La celulosa se considera una glucana formada por monómero de glucosa unida por un enlace beta 1-4; es decir, la molécula de celulosa consta de una larga cadena de unidades de celobiosa (figura 7.3.C).

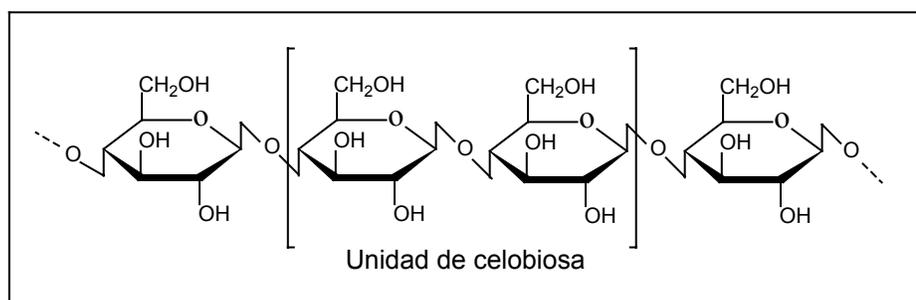


Figura 7.3.C. Fracción de la molécula de celulosa.

2. **Hemicelulosa:** No está estructuralmente relacionada con la celulosa sino que son polímeros de las pentosas sobre todo D Xilanos, los cuales son polímeros de la D Xilosa con enlaces β (1- 4) y poseen cadenas laterales de arabinosa y otros azúcares (ácido glucurónico y galactosa) lo que le confiere distintas propiedades químicas.
3. **Pectinas:** La pectina es un coloide natural siempre presente en el mundo vegetal ya que forma parte de las paredes celulares donde está ligada, entre otras sustancias, a la celulosa y donde constituye a la vez el tejido nutriente y el cemento que confiere textura a las células vegetales.

La molécula de pectina puede esquematizarse en forma de una macromolécula lineal de ácido polianhidrogalacturónico parcialmente metilado (figura 7.3.D). Los eslabones están formados por unidades de ácido α D-galacturónico, ligados por enlaces 1-4, interrumpidos por enlaces con la β L-ramnosa. Algunas veces pueden ligarse a las funciones hidroxílicas de los carbonos 2 y 3 de la estructura principal, azúcares neutros poliméricos (arabanos, galactanos, xilanos...) o bien grupos acetilos.

La pectina está presente en mayor o menor grado en todas las frutas, en algunas raíces (remolachas, zanahorias, etc.), en los tubérculos (patatas), en las pipas de girasol, etc.

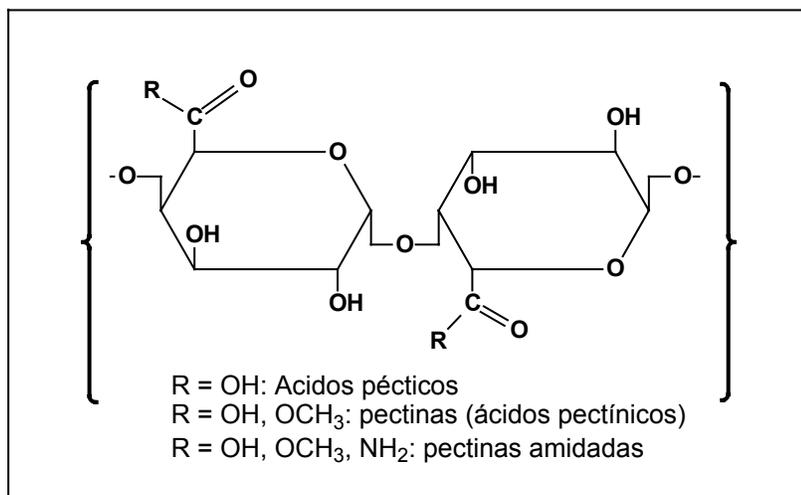


Figura 7.3.D. Estructura parcial de la molécula de pectina

4. **Carragenatos:** Es un polímero complejo extraído de las algas rojas. Son galactanos compuestos principalmente de D-galactopiranososa y algo de 3,6-anhidro-D-galactosa, ácido cetoglucónico y unidades de azúcar no reductor, cada monómero es un éster de ácido sulfúrico (figura 7.3.E). Las unidades de galactosa están unidas en las posiciones 1 y 3 y el átomo de carbono 4 es el que está sulfatado. La carragenina es un polímero cargado negativamente que reacciona con las proteínas cargadas positivamente y produce un incremento rápido de la viscosidad, tiene propiedades gelificantes y estabiliza suspensiones y emulsiones.

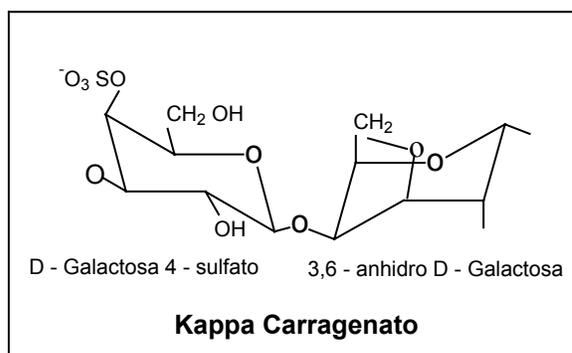


Figura 7.3.2.E. Estructura del kappa carragenato

5. **Alginatos:** Los alginatos son polisacáridos coloidales hidrófilos, que se obtienen de algas de la clase *Phaeophyceae*, comúnmente conocidas como algas pardas; ya que forman parte de su pared celular. Desde el punto de vista estructural (figura 7.3.F), el ácido alginico está constituido por unidades de ácido β -D-manurónico y α -L-gulurónico, unidos por enlaces glicosídicos β 1-4 y arreglados en tres tipos de segmentos: el bloque del homopolímero del ácido β -D-manurónico (M-M), el del ácido α -L-gulurónico (G-G) y una tercera fracción contentiva de ambos monómeros en una distribución al azar (GM-MG). Los alginatos, como otros polisacáridos naturales, son inestables al calor, al oxígeno y a la presencia de iones metálicos.

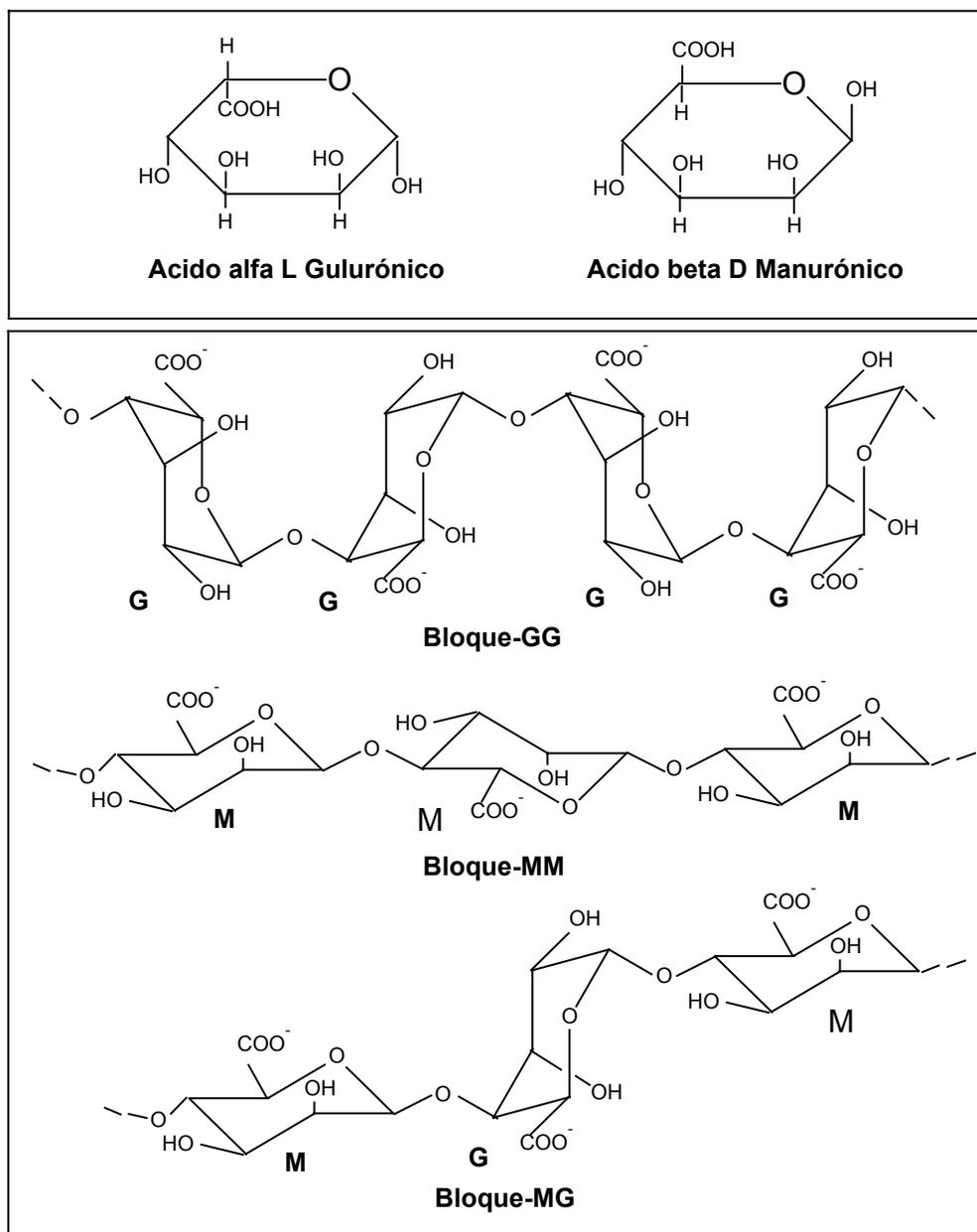


Figura 7.3.F. Estructura del ácido algínico

6. **Lignina:** Desde el punto de vista estructural, la lignina es una sustancia altamente polimerizada. Se origina a partir del alcohol coniferílico, aislado de la madera en forma de glicósido: la coniferina. Por deshidrogenación y polimerización, el alcohol coniferílico forma un producto de estructura reticular del que se representa una sección de su molécula con los tipos de unión característicos (figura 7.3.G). La Lignina ocupa el primer lugar entre las sustancias vegetales aromáticas. Su peso molecular asciende a 10000.

La lignina es una sustancia cementante intracelular propia de los vegetales de estructura y naturaleza amorfa y compleja. Contiene componentes fenólicos, polisacáridos, ácidos urónicos y proteínas. Representa la parte hidrofóbica de la fibra dietética. El contenido medio de lignina en cereales, hortalizas crudas y frutas es de

7, 3 y 17% respectivamente siendo su contenido especialmente alto en frutas y semillas comestibles y vegetales maduros.

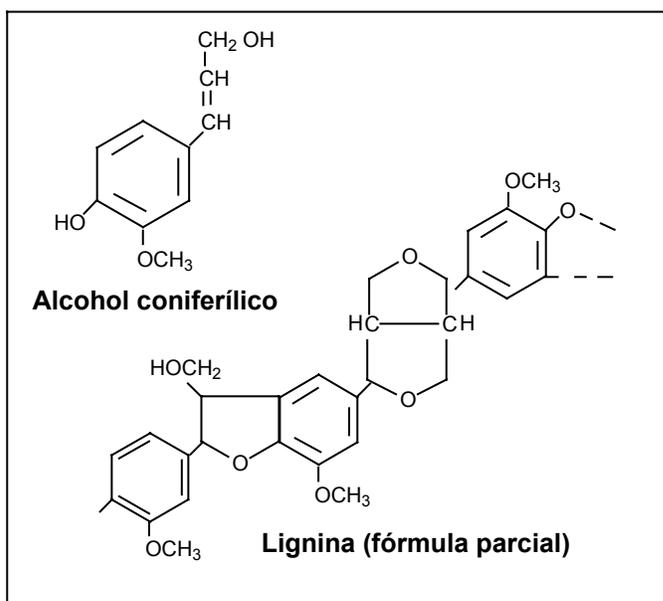


Figura 7.3.G. Estructura parcial de la molécula de lignina

7. **Gomas:** Son moléculas de alto peso molecular constituidas por polímeros hidrofílicos de unidades monosacáridas y derivados, unidos por enlaces glucosídicos formando largas cadenas, pudiendo estar constituidas por un solo tipo de monosacáridos o por monosacáridos distintos. Las gomas naturales se encuentran asociadas a las paredes celulares de las plantas y microorganismos y a los exudados de las plantas. En los alimentos aparecen como constituyentes naturales o bien como aditivos, ya que su utilización alimentaria está ampliamente extendida al utilizarse como estabilizantes y gelificantes.

*Hoy en día, algunos autores incluyen dentro de los componentes de la fibra dietética a los **compuestos polifenólicos** y al **ácido fítico**. Sin embargo, si bien es cierto que estas sustancias forman parte del complejo no digerible por las enzimas del tracto gastrointestinal humano, ninguna de ellas es de naturaleza polisacárida y los métodos de determinación de fibra dietética que se emplean en la actualidad, y que aparecen descritos en el epígrafe 7.3.2.1, no cuantifican estos dos compuestos. Es por ello que en este texto nos ajustamos a la definición tradicional y no incluimos los compuestos polifenólicos y el ácido fítico en la definición de fibra dietética.*

En todos los alimentos la fibra dietética (FD) constituye una mezcla de fibras con distinta solubilidad, y como consecuencia existe una necesidad por parte de los investigadores de definir los componentes de la fibra con el fin de poder llevar a cabo una prevención y tratamiento de determinadas enfermedades. La FD se clasifica según su solubilidad en agua en fibra dietética soluble y fibra dietética insoluble y se caracterizan ambas fracciones por poseer efectos fisiológicos totalmente distintos.

La fibra dietética soluble (FDS) incluye pectinas, gomas, mucílagos y ciertos tipos de hemicelulosas solubles y polisacáridos de reserva de la planta. La fracción de FDS es variable, existiendo altas proporciones en algunas fuentes de fibra como las frutas, los vegetales de hojas u hortalizas y las legumbres. La FDS se caracteriza porque gran parte de ella sufre un proceso bacteriano de fermentación en el colon con producción de H₂ (g), CH₄ (g), CO₂ (g), y ácidos grasos de cadena corta que son absorbidos y metabolizados,

teniendo una relación estrecha con los procesos metabólicos del sistema digestivo, y cuyos efectos fisiológicos se asocian generalmente con la disminución de colesterol en sangre, con el control de la glucosa en sangre, y de la diabetes.

La fibra dietética insoluble (FDI) incluye la celulosa, la lignina y algunas fracciones de hemicelulosa. Predomina en las hortalizas, verduras, leguminosas frescas y en los granos de cereales, por ejemplo, algunas fibras como las del trigo, el maíz, y las vainas de algunas semillas son mayoritariamente insolubles. La fracción insoluble apenas sufre procesos fermentativos y tiene un efecto más marcado en la regulación intestinal, con reducción del tiempo de tránsito de los alimentos y aumento de la excreción.

El contenido de las diferentes fracciones de la Fibra Dietética en algunos alimentos se muestra en la tabla 7.3.A.

Tabla 7.3.A. Contenido de fibra dietética soluble, insoluble y total en algunos alimentos.

LEGUMBRES	Valores por 100g de alimento		
	Fibra Dietética		
	Insoluble	Soluble	Total
Lechuga americana	1.0	0.7	1.7
Lechuga romana	1.3	1.1	2.4
Pimentón verde	1.5	0.5	2.0
Pepino			
Con piel	0.7	0.3	1.0
Sin piel	0.5	0.3	0.8
Zanahoria			
Cruda	1.3	0.6	1.9
Cocida	0.8	0.1	0.8

LEGUMINOSAS	Valores por 100g de alimento		
	Fibra Dietética		
	Insoluble	Soluble	Total
Frijoles blancos	-----	-----	23.1
Garbanzos	12.1	0.1	12.2
Frutas			
Manga	1.3	0.7	2.0
Mango de Hilacha	1.2	0.6	1.8
Plátano maduro			
Crudo	0.7	0.6	1.3
Frito	0.6	0.5	7.1
Horneado	2.1	0.3	2.4
Salcochado	1.7	0.5	2.2
Platano verde			
Crudo	1.9	0.8	2.7
Salcochado	3.8	0.5	4.3
Tostones	12.7	0.7	13.4

CEREALES Y DERIVADOS	Valores por 100 g de alimento		
	Fibra Dietética		Total
	Insoluble	Soluble	
Arroz			
Blanco crudo	0.8	0.4	1.2
Integral	3.0	0.6	3.6
Blanco cocido	1.7	0.1	1.8
Avena			
Harina	3.6	0.6	4.2
Hojuelas	11.4	3.1	14.5
Casabe	3.4	0.7	4.1
Galletas			
De arroz y ajonjolí	2.3	0.9	3.2
De avena	4.2	0.2	4.4
Integrales dulces	4.9	1.1	6.0
Integrales saladas	4.6	0.3	4.9
Pan integral	4.9	0.1	5.0
Pasta	5.4	1.5	6.9
Trigo			
Germen tostado	8.8	2.8	11.6
Harina	2.0	0.2	2.2
Harina integral	19.3	0.1	19.4

7.3.2.1. Métodos de determinación de fibra dietética

La determinación de fibra dietética (o fibra alimentaria, como también se le llama) puede realizarse a través de métodos gravimétricos, espectrofotométricos y cromatográficos. En este texto nos referiremos únicamente a los métodos gravimétricos.

Los métodos gravimétricos miden un residuo insoluble después de la solubilización química o enzimática de los constituyentes digeribles que no forman parte de la fibra. La metodología general de trabajo consiste en adicionar a la muestra (previamente seca y desgrasada), en un número variable de etapas, agentes químicos o enzimáticos que se encargan de solubilizar las proteínas y los carbohidratos digeribles. Posteriormente, una etapa de filtración permite separar los compuestos solubilizados del residuo insoluble que contiene la fibra dietética y los minerales. El residuo se seca, se pesa exactamente y luego se incinera y se vuelve a pesar, calculándose la cantidad de fibra por diferencia de pesada del residuo seco menos las cenizas. Los resultados se expresan en porcentaje según:

$$\% \text{ Fibra} = \frac{m(\text{Fibra})}{b} \times 100$$

donde:

$$m(\text{Fibra}) = m(\text{residuo seco}) - m(\text{cenizas})$$

b es el volumen (mL) o la masa (g) de la muestra tomada para el análisis.

En la actualidad, los métodos enzimáticos son capaces de determinar también los componentes de la fibra dietética soluble a través de una precipitación con etanol y posterior ultrafiltración o diálisis.

En función del tipo de agente que se emplee para la solubilización de los componentes que no forman parte de la fibra, los métodos de determinación se clasifican en: métodos de determinación de fibra cruda, métodos detergentes y métodos enzimáticos.

7.3.2.1.1. Método de determinación de fibra cruda.

El método de fibra cruda o el método de Weende fue desarrollado en el año 1850 para la determinación del material indigerible en alimentos y forrajes. El método implica la extracción secuencial de los componentes que no forman parte de la fibra (proteínas y carbohidratos asimilables, con ácido diluido (H_2SO_4 1,25% m-V) y álcali diluido (NaOH 1,25% m-V) y posterior aislamiento del residuo insoluble (fibra cruda) mediante filtración (figura 7.3.H).

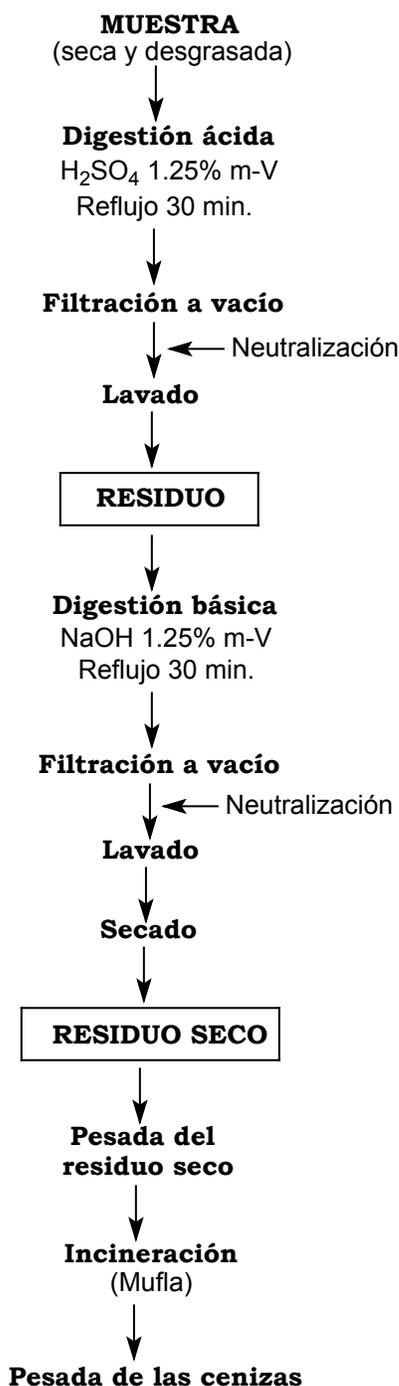


Figura 7.3.H.

Esquema analítico de determinación de Fibra Cruda (Weende, 1850)

Debido a la falta de métodos alternativos simples se aplicó también para alimentos humanos, sin embargo fue reportado hace 50 años que el 40% de los carbohidratos no digeribles se perdían debido al tratamiento tan severo que se aplica, el cual produce

considerables degradaciones hidrolíticas de la celulosa nativa presente y degradaciones parciales y variables de la lignina. El método de fibra cruda ha sido abandonado durante los últimos 10 años.

7.3.2.1.2. Métodos detergentes.

Las pérdidas de componentes de fibra en el ensayo de fibra cruda son principalmente debido al tratamiento con álcali. Consecuentemente el procedimiento de ácido normal fue sugerido por Walker y Hepburn, 1955, en el cual la etapa de extracción alcalina es eliminada. Sin embargo, esta modificación dio un residuo de proteínas insolubles, el cual fue necesario corregir mediante la realización de un análisis de proteínas.

Van Soest (1963) solucionó el problema de los residuos de proteína mediante la inclusión de un detergente (bromuro de cetil trimetil amonio, CIAB) en medio ácido (H_2SO_4). Este método es referido como el método de **fibra detergente ácida (FDA)** y se muestra en la figura 7.3.I. Idealmente se determina celulosa y lignina, pero han sido reportados residuos de pectina y hemicelulosas.

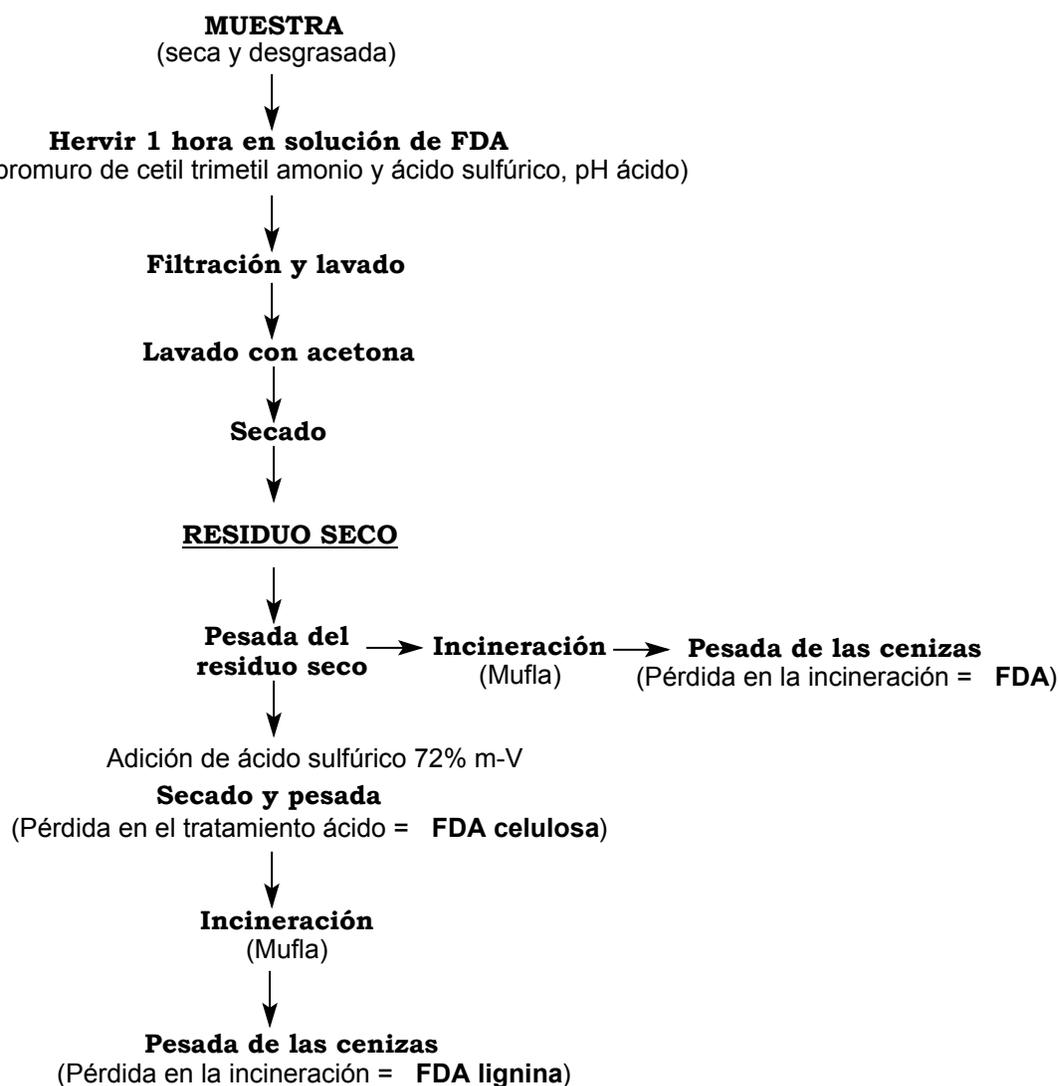
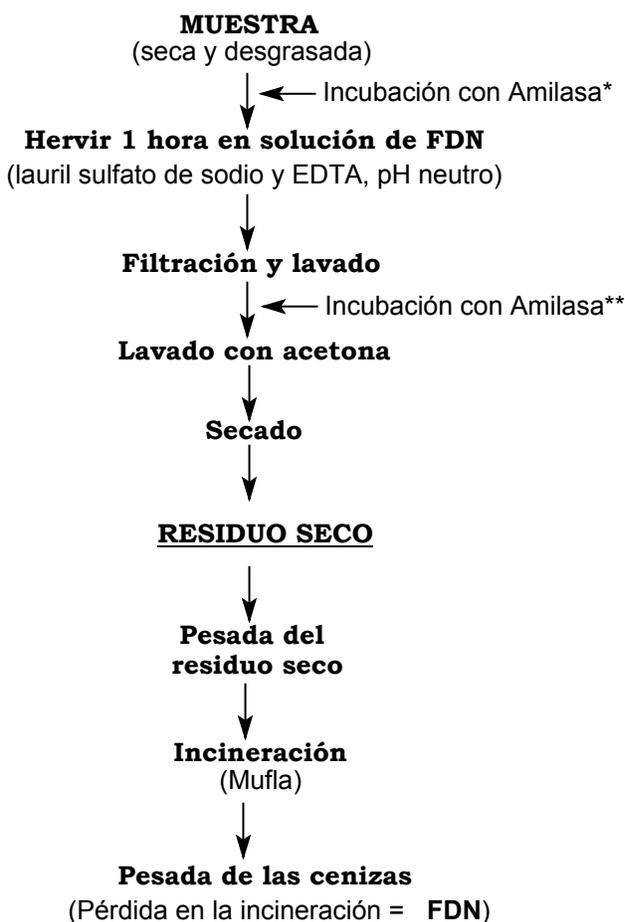


Figura 7.3.I. Esquema analítico de determinación de FDA (Van Soest, 1963)

En el método de **fibra detergente neutra (FDN)**, propuesto por Van Soest y Wine en 1967, la muestra es hervida con una solución neutralizada de dodecil sulfato de sodio y EDTA. Este tratamiento más moderado, también deja hemicelulosa en el residuo, mientras que la pectina es eficientemente extraída con el EDTA. El sistema detergente neutro solubiliza las proteínas eficientemente en un alcance limitado, mientras que en materiales con altos contenidos en almidón los residuos de almidón causan problemas de filtración y erróneamente valores altos de fibra. Esto ha conducido a varias modificaciones para mejorar la solubilización de almidón. La Asociación Americana de Química del Cereal (AACC) adoptó un método para la fibra insolubles en cereales, en el cual el residuo de FDN es tratado con amilasa (una enzima que hidroliza el almidón) y lavada para remover el almidón. Los problemas de filtración son solucionados más eficientemente mediante la inclusión de amilasa en el reactivo FDN o mediante la preincubación con amilasa (figura 7.3.J).



* Modificación para muestras con altos contenidos de almidón

** AACC. Determinación de Fibra Insoluble en cereales

Figura 7.3.J. Esquema analítico de determinación de FDN (Van Soest y Wine, 1967)

Los métodos detergentes pueden ser usados juntos para análisis de componentes de fibra dietética. La diferencia entre FDN y FDA es la hemicelulosa. El residuo de FDA puede ser tratado con 72% de H_2SO_4 para solubilizar la celulosa, dejando un residuo de lignina.

Los métodos detergentes fueron originalmente desarrollados para el análisis de forrajes, pero han sido aplicados extensivamente también a alimentos humanos. Sus ventajas principales son la simplicidad y rapidez, siendo el trabajo comparable a aquel del ensayo de fibra cruda. El problema de la retención de almidón puede ser solucionado mediante el uso de una modificación del análisis de FDN. La principal desventaja es que los componentes solubles no son determinados y no pueden ser fácilmente recuperados del filtrado.

En algunos materiales, fundamentalmente soya y papa son obtenidos valores muy bajos, posiblemente debido a la solubilización de complejos fibras-proteínas. En el sorgo son obtenidos resultados oscuros, debido a la insuficiente solubilización de proteínas. El procesamiento puede también cambiar la solubilidad de la fibra dietética y por tanto, el valor de FDN. Sin embargo, el método FDN es útil como un método de rutina para la aproximación de la fibra dietética en muchos alimentos, una vez que la relación entre FDN y la fibra dietética ha sido establecida para el alimento específico analizado.

En la actualidad los métodos detergentes de determinación de fibra (FDA y FDN) se emplean muy poco y han sido casi totalmente sustituidos por los métodos enzimáticos.

Si bien el método de fibra cruda y los métodos detergentes hoy en día prácticamente no se emplean, han sido descritos en este texto para que el lector perciba el desarrollo histórico que ha experimentado la química analítica a través de los años. La evolución de los métodos de determinación de fibra dietética, constituye un vivo y muy elocuente ejemplo de los esfuerzos del hombre por perfeccionar los métodos de análisis con vistas a obtener resultados cada vez más confiables en consonancia con los requerimientos científicos, que imponen estos tiempos de acelerado desarrollo.

7.3.2.1.3. Métodos enzimáticos.

En los métodos enzimáticos, la solubilización de los constituyentes que no forman parte de la fibra, no se realiza con adición de reactivos químicos sino que se añaden enzimas específicas que hidrolizan los carbohidratos asimilables y las proteínas. Estos métodos son los más eficientes debido a que el procedimiento analítico se asemeja más al proceso fisiológico de degradación de nutrientes que tiene lugar en el organismo humano, en el cual participan enzimas. De ahí que los resultados obtenidos con la aplicación de los métodos enzimáticos son más confiables y cercanos al valor real del contenido de fibra dietética.

La metodología general que se sigue en estos métodos consiste en tratar la muestra (seca y desgrasada) con enzimas amilolíticas (hidrolizan y solubilizan el almidón) y enzimas proteolíticas (hidrolizan y solubilizan las proteínas) en condiciones de pH y temperatura óptimas que favorecen la acción enzimática. Mediante una posterior etapa de filtración se separa el residuo que contiene la fibra dietética, se seca, se pesa y finalmente se incinera y se vuelve a pesar, calculándose la cantidad de fibra por diferencia de pesada.

Muchos son los estudios que se han realizado para la determinación de fibra dietética por métodos enzimáticos. Las enzimas amilolíticas más empleadas son la amilasa y la amiloglucosidasa, mientras que las enzimas proteolíticas de mayor utilización son la tripsina, la pepsina y la pancreatina.

A lo largo de los años, los investigadores han trabajado para reducir los tiempos de incubación (tiempos de contacto de las enzimas con la muestra) con vistas a lograr una mayor rapidez en la determinación sin perder la eficiencia del método. La tabla 7.3.B muestra las condiciones sugeridas por varios autores para acometer la etapa de solubilización enzimática de las proteínas y el almidón.

Tabla 7.3.B. Algunas condiciones de incubación en los métodos gravimétricos enzimáticos.

	Agentes para la solubilización de proteína y almidón.	Tiempo de incubación
<u>Fibra insoluble</u>		
Weinstock y Benham (1951)	Rhozyme S	24 h
Salo y Kotilainen (1970)	Pepsina o tripsina (diastasa)	20h
Thomas (1975)	Pancreatina	5h
	Rhozyme u otra amilasa	18h
Elchazly y Thomas (1976)	Amiloglucosidasa	3h
	o takadiastasa	18h
	Tripsina o pancreatina	18h
Hellendoorn et al. (1975)	Pepsina	18h
	Pancreatina	1h
<u>Fibra insoluble y soluble</u>		
Furda (1977, 1981)	Amilasa de B. Subtilis y proteasa	16-18h
Schweiser y Würsch (1979)	Pepsina	20h
	Pancreatina + glucoamilasa	18h
Asp y Johansson (1981)	Pepsina	18h
	Pancreatina	1h
Asp et al (1983)	Amilasa termoestable	15 min
	Pepsina	1h
	Pancreatina	1h
Mauser et al (1983)	Amiloglucosidasa	3h
	Pancreatina/ tripsina	15-18h
Proscky et al. (1984) Método sugerido por la AOAC.	Amilasa termoestable	15-30 min
	Proteasa de B. Subtiles	30 min
	Amiloglucosidasa	30 min
Asp et al. (1992)	α amilasa termoestable	35 min
	Proteasa de B. Subtilis	30 min
	Amiloglucosidasa	30 min

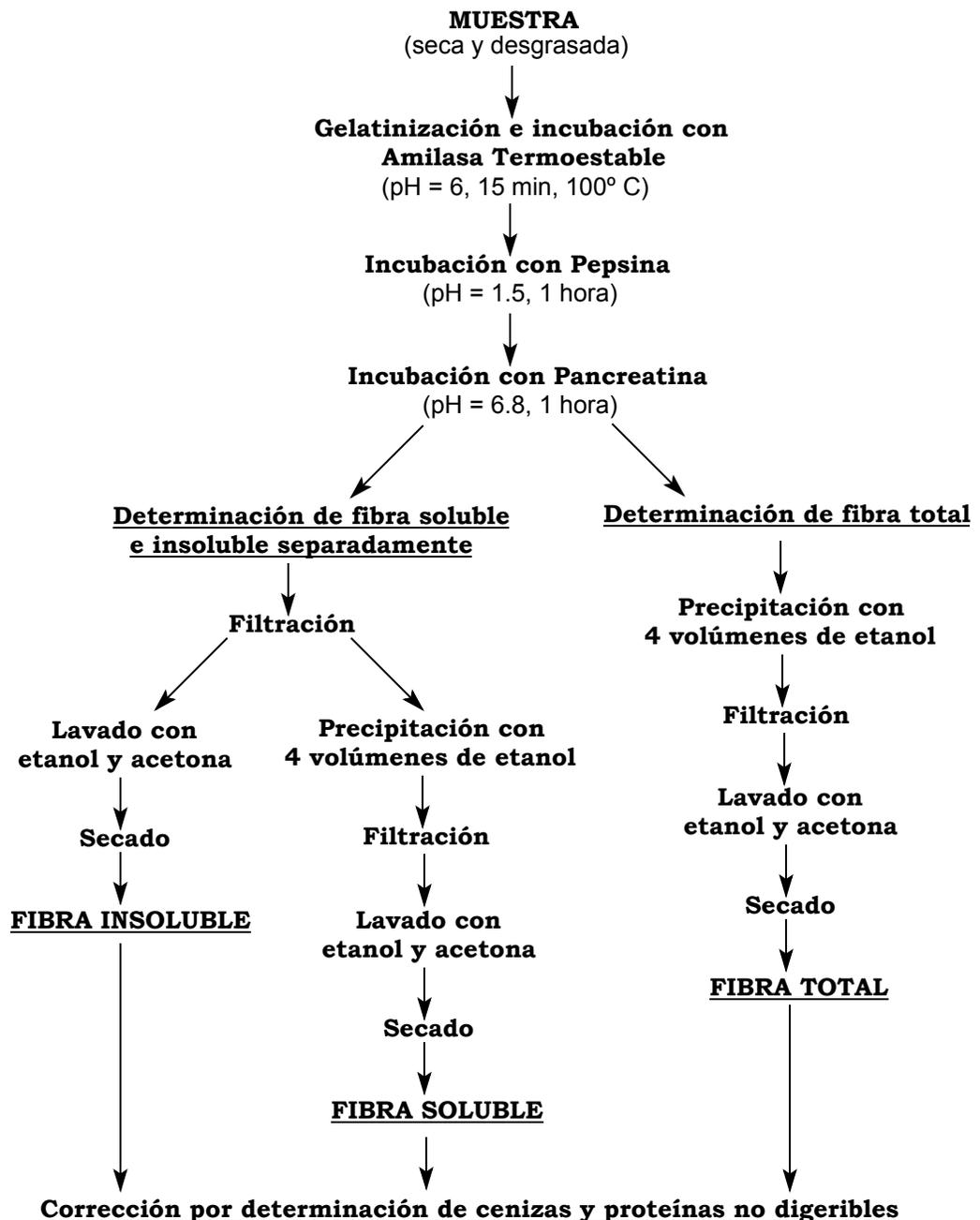
En dependencia del proceso que se siga una vez que se han realizado las etapas de incubación enzimática, se podrá determinar el contenido de fibra dietética insoluble (FDI), fibra dietética soluble (FDS) o fibra dietética total (FDT).

Al concluir la etapa de incubación enzimática, el extracto se filtra y el residuo sólido que queda está constituido por la fibra dietética insoluble, mientras que los productos de hidrólisis de las proteínas (aminoácidos y péptidos) y del almidón (monosacáridos y disacáridos) estarán contenidos en el filtrado conjuntamente con la fibra dietética soluble.

Para la determinación de la fibra dietética insoluble basta con secar el residuo sólido, pero si se desea determinar la fibra dietética soluble, es necesario precipitarla en el filtrado por adición de 4 volúmenes de etanol (lo que produce un cambio brusco de polaridad y conduce a la precipitación de la fibra soluble); posteriormente se separa el precipitado por filtración y el residuo sólido se seca.

Si el objetivo del análisis es cuantificar la fibra dietética total (soluble + insoluble), entonces al extracto obtenido luego de la etapa de incubación enzimática, se adicionan 4 volúmenes de etanol y posteriormente se filtra, quedando en el residuo sólido tanto la fibra soluble como la insoluble.

Un resumen de los procedimientos de determinación arriba descritos aparece en la figura 7.3.K.



**Figura 7.3.K. Esquema analítico de determinación de FDI, FDS y FDT
(Asp y col., 1983)**

En los métodos enzimáticos, además de eliminar la interferencia de los minerales (por incineración), se realiza una corrección adicional con vistas a eliminar también las interferencias introducidas por las proteínas no solubilizadas por la acción enzimática (proteínas no digeribles), las cuales, por definición, no se incluyen entre los componentes de la fibra dietética.

Para realizar esta corrección, en una de las réplicas de la muestra, se determina el contenido de proteínas (usualmente por el método Kjeldahl) al residuo seco obtenido luego de la filtración del extracto. El valor de proteínas resultante se resta entonces al valor de fibra calculado.

El método de la AOAC (Asociación Oficial de Química Analítica) sugerido por Prosky y colaboradores (1984) para la determinación de fibra dietética total, fue desarrollado sobre las bases de la experiencia común de tres grupos de investigadores (Asp y col., 1983; Furda, 1981; Schweizer y Wiirsch, 1979). El método es similar al reportado por Asp y col. en 1983. La etapa de gelatinización inicial con amilasa termoestable (15-30 min) es mantenida, pero las enzimas fisiológicas son reemplazadas por una proteasa de *B. Subtilis* (30 min.) y aminoglucosidasa (30 min.). las etapas fundamentales de esta metodología se muestran en la figura 7.3.L.

Con posterioridad se han introducido modificaciones a este método, tales como reducciones de volúmenes o ligeros cambios en las condiciones de incubación enzimática, pero en su esencia el método oficial de la AOAC empleado hoy en día para la determinación de fibra dietética total sigue las etapas principales sugeridas por estos autores.

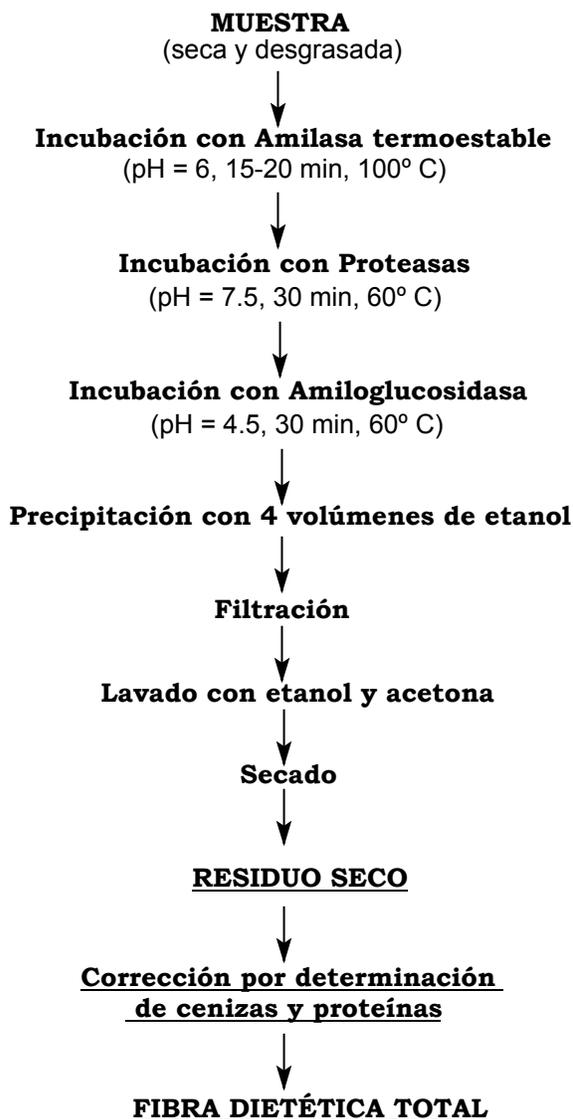


Figura 7.3.L. Esquema analítico de determinación de FDT (Prosky y col., 1984)

Trabajo Independiente

Resuelva la Tarea Docente que aparece en el **Capítulo 8 / Epígrafe 8.1.12. Práctica de Laboratorio No 12.**

7.4. MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR PRECIPITACIÓN

En los métodos gravimétricos por precipitación, la porción pesada de la sustancia que se estudia (matriz), se solubiliza por algún procedimiento, y luego el elemento a determinar (analito) se precipita en forma de un compuesto difícilmente soluble. El precipitado se separa por filtración, se lava a fondo, se incinera (o se seca) y se pesa con precisión. Conociendo la identidad (su fórmula) y la masa de las cenizas (o del precipitado) puede finalmente expresarse la concentración del analito en la matriz.

Siendo la precipitación una operación empleada muy frecuentemente, es esencial llegar a comprender con claridad todas las etapas del proceso. Las manipulaciones del laboratorio

son de aplicación completamente general y se deben dominar con maestría para obtener resultados exactos.

Las operaciones generales que se realizan en el método gravimétrico son: medida de la muestra, preparación de la muestra, precipitación, filtración y lavado, secado y/o incineración, pesada y cálculos y expresión de los resultados.

7.4.1. Medida de la muestra.

Los resultados obtenidos por un método químico cuantitativo (como lo es el análisis gravimétrico por precipitación) se expresan siempre como una forma de concentración, es decir refiriendo la masa de analito cuantificado a una masa o volumen de muestra (matriz) inicialmente medida. De ahí, las importancia de la medición precisa y exacta de la porción de la muestra tomada para el análisis.

Si se trata de un líquido, se debe medir un volumen conocido con pipeta o cualquier otro instrumento de medición de volúmenes exactos. Si la matriz es sólida, entonces debe pesarse una masa exactamente conocida en balanza analítica.

7.4.2. Preparación de la muestra.

En análisis gravimétrico la preparación de la muestra es relativamente sencilla y de forma general consta de dos etapas.

A. Disolución.

La muestra pesada exactamente debe ser disuelta en un solvente adecuado. Si la matriz sólida pesada es insoluble (como ocurre con frecuencia en el caso de los alimentos) habrá que auxiliarse de un procedimiento adicional de extracción que permita obtener el analito disuelto en un solvente apropiado. Métodos de extracción sólido-líquido y procedimientos de clarificación pueden resultar alternativas válidas en estos casos.

Si la matriz analizada es líquida, el proceso resulta mucho más simple pues basta con tomar un volumen determinado de la misma.

B. Eliminación de interferencias:

Excesos de ácidos usados para la disolución de la muestra son generalmente removidos por evaporación, en caso que los residuos sean insolubles la solución debe ser filtrada. Sustancias que interfieran como sales de amonio o ácido sulfúrico concentrado pueden ser volatilizadas a altas temperaturas.

7.4.3. Precipitación.

De todas las operaciones enumeradas, la precipitación es la más importante. La precisión de los resultados del análisis depende en sumo grado de la acertada elección del reactivo precipitante, de qué cantidad de éste se ha agregado y de las condiciones en que se ha efectuado la precipitación.

La precipitación del analito (constituyente deseado) se realiza con la ayuda de un agente precipitante el cual juega un importante papel en las características del precipitado que posteriormente se obtendrá. Así, el agente precipitante debe cumplir los siguientes requisitos.

A. Fácil eliminación de su exceso.

Experimentalmente se ha demostrado que durante la separación del precipitado a partir de la solución éste arrastra siempre diversas sustancias extrañas o iones, entre los cuales figuran también los iones del precipitante, que se deben eliminar del precipitado por lavado. Puesto que el lavado puede resultar insuficientemente completo, conviene que el reactivo precipitante sea una sustancia volátil, por cuanto en este caso su parte no eliminada durante el lavado se volatilizará en el curso de la

incineración. Precisamente por eso Fe^{3+} no se precipita con KOH o NaOH, sino con NH_4OH ; el Ba^{2+} no se precipita con Na_2SO_4 o K_2SO_4 , sino con H_2SO_4 y la Ag^+ no se precipita con NaCl, sino con HCl.

Desde luego, esta regla no siempre se puede observar. Por ejemplo, para precipitar Cu^{2+} en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ no se debe emplear NH_4OH , en cuyo exceso el precipitado se disuelve, sino NaOH o KOH, etc.

Se comprende que en tales casos los precipitados se deben lavar con un esmero particular.

B. Selectividad.

En la mayor parte de los análisis, el ion que se determina, se debe precipitar en presencia de otros iones. Por esta razón es indispensable tener en cuenta la posibilidad de que con el reactivo empleado precipiten, simultáneamente con las sustancias necesarias, también otras sustancias difícilmente solubles. Para que esto no ocurra, es muy importante elegir un reactivo precipitante que precipita solamente el ion dado, es decir, lo suficientemente específico.

Por ejemplo, el ion Al^{3+} frecuentemente se determina, precipitándolo con amoníaco en forma de hidróxido y pensando el óxido de aluminio Al_2O_3 , que se forma después de la incineración. No obstante, si en la solución está presente el ion Fe^{3+} , éste también se precipitará. En este caso conviene más emplear el tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que reacciona con Al^{3+} según la ecuación:



Una vez filtrado y lavado el precipitado el $\text{Al}(\text{OH})_3$, éste se incinera; en este caso el azufre se quema y el $\text{Al}(\text{OH})_3$ se transforma en Al_2O_3 . Los iones Fe^{3+} no se precipitan por la acción de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sino que sólo se reducen a Fe^{2+} .

Por supuesto, no siempre es posible encontrar un reactivo precipitante específico, razón por la cual se debe recurrir al enmascaramiento de los iones que interfieren en la determinación, es decir, fijarlos en complejos suficientemente estables que no se precipiten por el reactivo dado; si el enmascaramiento es imposible, estos iones se eliminan de la solución por algún otro procedimiento.

Como resultado de la adición del agente precipitante se obtiene entonces el precipitado que contiene al constituyente que desea cuantificarse (analito). Este compuesto precipitado, obtenido a partir de la solución, durante la interacción con el reactivo precipitante, se conoce como forma precipitada, la cual debe cumplir también determinadas exigencias que garanticen la posterior cuantificación del analito en ella contenida.

Requisitos que debe cumplir la forma precipitada:

- A. La forma precipitada debe poseer una solubilidad suficientemente escasa, sin lo cual es prácticamente imposible obtener una precipitación completa del ion (elemento) que se determina. Como se sabe, la solubilidad de los electrólitos difícilmente solubles se caracteriza por la magnitud de su producto de solubilidad (Kps). Experimentalmente se ha demostrado que en el caso de los electrólitos binarios (es decir, compuestos, cada molécula de los cuales forma, al disociarse, dos iones, por ejemplo, Ba_2SO_4 , AgCl , etc.) prácticamente se puede conseguir la precipitación completa sólo en el caso de que la Kps del precipitado no supere 1×10^{-8} . Por esta razón en el análisis gravimétrico los compuestos con $\text{Kps} > 10^{-8}$, por regla general, no se emplean como forma precipitada. Pero, desde luego, la posibilidad de utilizar para los objetivos mencionados tal o cual compuesto depende asimismo de la precisión del análisis dado.
- B. Es deseable también que la estructura del precipitado permita efectuar con bastante rapidez la filtración y el lavado para eliminar las impurezas. Los precipitados de

cristales relativamente grandes son muy cómodos para el trabajo, puesto que casi no tuyen los poros del filtro y, debido a su superficie no desarrollada, absorben débilmente sustancias extrañas de la solución, que son fácilmente eliminadas por lavado. Los precipitados de cristales muy pequeños, tales como BaSO_4 o CaC_2O_4 , son menos convenientes en este sentido. Además, al realizar la precipitación de una manera incorrecta, semejantes precipitados pasan fácilmente a través de los poros del filtro, lo que en el análisis gravimétrico, por supuesto, es absolutamente inadmisibile.

Los precipitados amorfos, en particular, los gelatinosos tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$, tienen una superficie bien desarrollada y por tanto absorben fuertemente de la solución las sustancias extrañas, difícilmente eliminadas por lavado. Además, también la filtración se opera muy lentamente. Pero si no se dispone de compuestos que poseen propiedades más adecuadas para el análisis, uno se ve obligado a utilizar incluso estos precipitados. En este caso se intenta crear soluciones en las cuales disminuyen los inconvenientes debido a la utilización de precipitados amorfos.

- C. Es necesario que la forma precipitada se convierta bastante fácil y completamente en forma pesada.

7.4.4. Filtración y lavado.

La filtración y el lavado de los precipitados es una operación de gran importancia, ya que los resultados analíticos dependen considerablemente del cuidado con que se haya llevado a cabo esta operación.

En análisis gravimétrico se usa el papel de filtro cuantitativo, el cual posee como característica tener sus cenizas taradas o ser un papel sin cenizas (en este caso el contenido es del orden de 2×10^{-4} g y puede ser despreciado); en estos materiales filtrante la mayor parte de las sustancias minerales han sido removidas por lavado con ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico. Estos papeles de filtro están hechos de acuerdo al tamaño de las partículas del precipitado, así se tienen papeles de filtro de velocidad de filtración lenta, media, y velocidad de filtración rápida, estos últimos son usados en la separación de precipitados gelatinosos amorfos, los cuales presentan gran dificultad en la filtración.

En gravimetría también se usan para la filtración crisoles de vidrio con placas porosas. Estas placas son de diferentes porosidades, las cuales son diferenciadas por números (1 al 5); la porosidad decrece con el incremento del número, los poros más finos son el 3, 4 y 5 que son los usados en trabajos analíticos.

Para disminuir el tiempo de filtración el líquido sobrenadante debe ser primeramente decantado, evitando así que los poros del filtro sean obstruidos por las partículas del precipitado; para evitar que el líquido se derrame se trasvasa con la ayuda de una varilla de vidrio (agitador).

Cuando el líquido sobrenadante se haya decantado completamente se comienza el lavado en el vaso de precipitados, lográndose así un contacto más íntimo con el precipitado y a la vez una filtración más rápida, la mayor parte del precipitado se debe conservar en el vaso del precipitado hasta el último lavado, y solo después trasvasarlo al papel de filtro o medio filtrante seleccionado.

Para lavar un precipitado se deben tener en cuenta los siguientes factores:

- a. Los posibles contaminantes deben ser solubles en la solución que se toma para realizar el lavado y el precipitado debe ser insoluble en ella. Puede usarse también una solución que contenga un ión común para disminuir la solubilidad del precipitado.
- b. La solución de lavado debe volatilizarse completamente en las condiciones del procedimiento a seguir, de tal forma que no queden residuos que contaminen el precipitado.

- c. Si las características del precipitado en cuanto a solubilidad lo permiten, el líquido de lavado debe usarse caliente, pues los líquidos calientes filtran mucho más rápido y la mayoría de las impurezas son más solubles a altas temperaturas.

7.4.5. Secado y/o incineración.

En esta etapa el precipitado es sometido a un tratamiento térmico con el fin de convertirlo en una forma apropiada para ser pesado (forma pesada). Existen casos donde este proceso es muy sencillo, sólo, consiste en eliminar el agua, pero en otros casos se hace necesario incinerar a altas temperaturas para descomponer parcialmente el precipitado.

En este sentido, la forma pesada debe cumplir también un conjunto de exigencias con vista a garantizar una cuantificación lo más exacta y precisa posible.

Requisitos que debe cumplir la forma pesada:

- A. La exigencia más importante que se presenta a esta forma es la correspondencia exacta de su composición a su fórmula química. Está claro que si tal correspondencia no tuviese lugar, por ejemplo, si el precipitado que se pesa, no fuese una sustancia químicamente pura de una composición rigurosamente definida, correspondiente a su fórmula, sino una mezcla indefinida, sería imposible calcular los resultados del análisis.

Muchos precipitados obtenidos en el curso del análisis no satisfacen estas exigencias. Por ejemplo, el precipitado de hidróxido férrico no corresponde exactamente a la fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sino que contiene una cantidad variable y desconocida de agua, que depende de las condiciones de precipitación. De este modo su fórmula se debe escribir así: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Durante la incineración de hidróxido férrico, toda esta agua se elimina y se forma un compuesto de composición plenamente definida, que corresponde rigurosamente a la fórmula Fe_2O_3 .

Precisamente debido a que los precipitados primarios no satisfacen a menudo la exigencia mencionada, hace falta recurrir a su incineración. Además, durante la incineración, del precipitado se eliminan por completo el agua retenida y las impurezas volátiles, que no han sido eliminadas por lavado.

- B. La segunda exigencia es la suficiente estabilidad química de la forma pesada. Es evidente que el análisis se dificulta si esta forma cambia fácilmente su composición debido, por ejemplo, a la absorción de vapor de agua o de CO_2 atmosférico, a la oxidación (o reducción), a la descomposición y otros procesos análogos. Es sabido que en estos casos se altera la correspondencia de la composición del precipitado a su fórmula, de la que se ha hablado anteriormente. Tales propiedades del precipitado, pese a que no imposibilitarían la determinación, exigirían que se observen muchas precauciones a fin de prevenir el cambio de la composición del precipitado, y con lo mismo complicarían el análisis.

Para evitarlo, frecuentemente es preferible transformar los precipitados con semejantes propiedades en la forma pesada más conveniente, tratándolos con reactivos apropiados. Por ejemplo, el precipitado CaO , que absorbe fácilmente el H_2O y CO_2 del aire (lo que dificulta su pesada exacta), a veces, se hace transformar en CaSO_4 , tratándolo en un crisol con el ácido sulfúrico, cuyo exceso se elimina por evaporación.

Al tratamiento del precipitado con reactivos se debe recurrir también en los casos en que éste, durante la incineración, se reduce parcialmente por el carbono y los productos de la combustión incompleta del filtro.

- C. Por último, es deseable que el contenido del elemento que se determina en la forma pesada, sea lo menor posible, puesto que los errores de determinación (por ejemplo, los errores de pesada, las pérdidas debidas a la solubilidad del precipitado o a la

transferencia incompleta del precipitado al filtro, etc.) en este caso repercutirán menos sobre el resultado final del análisis.

Por ejemplo, un error igual por su valor absoluto, cometido durante la determinación de la masa de los precipitados BaCrO_4 y Cr_2O_3 influye en el contenido de cromo encontrado en el primer caso 3,5 veces menos que en el segundo. En efecto, la pérdida de 1 mg de precipitado en el curso del análisis corresponde a los errores siguientes cometidos al determinar la masa de cromo:

Forma pesada de Cr_2O_3

152 mg de Cr_2O_3 contienen 104 mg de Cr
1 mg de Cr contendrá X mg de Cr

$$X = \frac{104}{152} \times 1 = 0.7 \text{ mg de Cr}$$

Forma pesada de BaCrO_4

253,3 mg de BaCrO_4 contienen 52 mg de Cr
1 mg de BaCrO_4 contendrá X mg de Cr

$$X = \frac{52}{253,3} \times 1 = 0.2 \text{ mg de Cr}$$

Para secar los precipitados, generalmente, se usan estufas eléctricas que regulan la temperatura automáticamente, y para incinerar a altas temperaturas, casi siempre se usan hornos eléctricos (muflas) que alcanzan temperaturas del orden de 1200°C , estos equipos también regulan la temperatura automáticamente.

Para tratar el precipitado es necesario llevar previamente el crisol a peso constante, calentándolo hasta que alcance la misma temperatura a la cual va a ser sometido el precipitado; con esta precaución se evitan las pérdidas de peso dadas por el crisol durante el calentamiento con el precipitado.

Antes de incinerar un precipitado en una mufla, éste se debe secar en la estufa a $103\text{-}110^\circ\text{C}$, si se ha filtrado, usando como medio filtrante papel de filtro cuantitativo es preferible quemar el papel en un quemador y después llevar el crisol a la mufla, todo este proceso debe hacerse para evitar pérdidas de precipitado.

Cuando se ha terminado el proceso de secado o incineración del precipitado el próximo paso es la pesada, para lo cual hay que enfriar los crisoles hasta que alcancen la temperatura ambiente, para ello los crisoles se colocan en una desecadora cuando se encuentren tibios (aproximadamente $60\text{-}70^\circ\text{C}$) para que el precipitado no absorba humedad del ambiente, evitando así un error en el análisis por aumento de la cantidad de masa en el precipitado.

7.4.6. Pesada.

La determinación de la masa del precipitado se lleva a cabo después que el precipitado incinerado y el crisol hayan alcanzado la temperatura ambiente en una desecadora. El tratamiento de calor se repite y se chequea nuevamente el peso, el tratamiento finalizará cuando el precipitado haya sido llevado a peso constante.

7.4.7. Cálculos y expresión de los resultados:

Generalmente, los resultados de la cuantificación a través de métodos gravimétricos por precipitación se expresan en porcientos, según:

$$\% \text{ Analito} = \frac{m(\text{Analito})}{b} \times 100$$

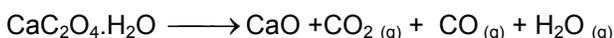
donde b es el volumen (mL) o la masa (g) de la muestra tomada para el análisis.

Si el elemento o componente que se desea cuantificar (analito) es el mismo que se pesa finalmente (forma pesada), el cálculo del porcentaje resulta muy simple, pero generalmente ocurre que el componente que se desea determinar no se obtiene en su forma elemental, sino que se pesa en forma de un compuesto de composición química conocida que contiene al analito.

Por ejemplo, al determinar Fe^{+3} y Al^{+3} , generalmente son formas precipitadas los hidróxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (que se designan también con fórmulas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se denominan hidróxidos), que se obtienen por la acción de NH_4OH sobre la solución analizada. Sin embargo, las formas pesadas son los óxidos anhidros Fe_2O_3 y Al_2O_3 que se forman a partir de los hidróxidos mencionados por incineración, así:



En la determinación de Ca^{+2} , la forma precipitada será el oxalato de calcio $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la forma pesada puede ser el óxido de calcio CaO , que se obtiene de éste, al incinerarlo:



En estos casos será necesario calcular en qué relación se encuentra el componente que se desea cuantificar en el compuesto pesado finalmente.

Tomemos por ejemplo la determinación de Ca^{2+} . En este caso se emplea como agente precipitante una solución de oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) y el oxalato de calcio precipitado (CaC_2O_4) se incinera para finalmente obtener como forma pesada el carbonato de calcio (CaCO_3).

Si se desean expresar los resultados en función de Ca^{2+} es indispensable calcular qué masa de Ca^{2+} hay contenida en la forma pesada de CaCO_3 .

Si finalmente se pesó una masa de 0.1290 g de CaCO_3 y se desean expresar los resultados en función de Ca^{2+} , es indispensable entonces calcular la masa de Ca^{2+} que está contenida en 0.1290 g de CaCO_3 .

Conociendo que la $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$ y que la $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g/mol}$ puede plantearse que :

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g de CaCO}_3 \quad \text{contiene} \quad 40 \text{ g de Ca}^{2+} \\ 0.1290 \text{ g de CaCO}_3 \quad \text{contendrá} \quad X \text{ g de Ca}^{2+} \end{array}$$

$$\text{Entonces } X \text{ g de Ca}^{2+} = 0.1290 \text{ g} \times \frac{40 \text{ g/mol}}{100 \text{ g/mol}} = 0.0516 \text{ g de Ca}^{2+}$$

A la relación entre las masas molares del componente buscado (Ca^{2+} en este caso) y el componente o forma pesada (CaCO_3 en este ejemplo) se le denomina factor gravimétrico (FG).

En este ejemplo, el factor gravimétrico es:

$$\text{FG} = \frac{M(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{40 \text{ g/mol}}{100 \text{ g/mol}} = 0.4$$

y puede generalizarse que

$$m(\text{componente buscado}) = m(\text{forma pesada}) \times \text{FG}$$

es decir

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0.1290 \text{ g} \times 0.4$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0.0516 \text{ g de } \text{Ca}^{2+}$$

Veamos otro ejemplo.

En la determinación de Fe^{3+} se empleó como agente precipitante NH_4OH y se obtuvo un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ el cual se incineró y se pesó finalmente en forma de Fe_2O_3 , encontrándose una masa igual a 0.2200 g. Calcule la $m(\text{Fe}^{3+})$ presente en la forma pesada.

Calculemos primero el factor gravimétrico.

$$\text{FG} = \frac{2M(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2(56 \text{ g/mol})}{160 \text{ g/mol}} = 0.7$$

Nótese que en este caso es indispensable multiplicar la $M(\text{Fe}^{3+})$ por dos, puesto que la forma pesada (Fe_2O_3) contiene dos átomos de Fe^{3+} .

Aplicando ahora la expresión general deducida en el ejemplo anterior:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \text{FG}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0.2200 \text{ g} \times 0.7$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0.154 \text{ g}$$

Debe señalarse que si bien en los dos ejemplos considerados (determinación de Ca^{2+} y Fe^{3+}) se ha determinado la cantidad absoluta (expresada en gramos) de Ca^{2+} y Fe^{3+} , se sabe que en la práctica, el resultado de ambas determinaciones se expresa con una forma de concentración (% m-m, % m-v, mg/100 g, mg/100 mL, etc) refiriendo la masa calculada a la cantidad inicialmente medida de la matriz original.

A manera de resumen puede plantearse que para que una reacción pueda ser empleada en gravimetría de precipitación debe cumplir los siguientes requisitos.

1. La reacción debe realizarse en un tiempo moderadamente corto para obtener partículas de tamaño filtrable.
2. La reacción debe realizarse en una solución tal, que la concentración y temperatura permitan obtener un precipitado poco soluble y en forma cuantitativa.
3. El precipitado producto de la reacción debe tener características físicas que permitan su separación por filtración y que se puedan eliminar las impurezas con facilidad.
4. El agente precipitante debe ser específico hasta donde sea posible, ya que por lo general los reactivos precipitantes carecen absolutamente de propiedades específicas.
5. La reacción principal debe realizarse sin interferencia de otros componentes existentes en la solución.
6. El precipitado producto de la reacción no debe tender a impurificarse apreciablemente con las sustancias solubles en la solución.
7. Si en la solución hay otras sustancias capaces de precipitar con las sustancias que se desea precipitar, aquellas deben ser aisladas por un control del pH o por adición de un agente de enmascaramiento.
8. En la reacción la presencia de un ligero exceso de agente precipitante disminuye, en general, la solubilidad del precipitado hasta el punto que el efecto de la temperatura se hace despreciable.

9. En la reacción debe evitarse un exceso de agente precipitante porque muchos precipitados tienden a formar iones complejos con el exceso de sus propios iones, produciendo un aumento de la solubilidad.

Trabajo Independiente

Estudie cuidadosamente la técnica analítica **Determinación de sulfatos en vinagre** que aparece en el **Capítulo 8 / Epígrafe 8.2.5.23**, y resuelva la siguiente tarea docente:

- Identifique el agente precipitante, la forma precipitada y la forma pesada.
- Demuestre a través de una deducción que la expresión empleada para realizar los cálculos es correcta

7.5. ALGUNOS CÁLCULOS GENERALES DE INTERÉS

Como ya se ha planteado con anterioridad en este texto, el resultado final del análisis cuantitativo se calcula a partir de los resultados obtenidos experimentalmente (datos de las pesadas realizadas, mediciones de volúmenes obtenidos al efectuar el análisis, señal que se obtiene de un equipo instrumental, etc) y siempre es conveniente expresarlo en forma de concentración, es decir, referir la cantidad de analito cuantificado en función de la cantidad de muestra (matriz) tomada para el análisis. Ahora bien, en ocasiones los resultados obtenidos experimentalmente necesitan ser convertidos para poder compararlos con valores de referencia, aun cuando ambos estén expresados en la misma forma de concentración.

Por ejemplo, para realizar la determinación de proteínas en productos cárnicos por el método Kjeldahl, la técnica operatoria exige que la porción de muestra tomada para el análisis esté seca, es decir que previamente se le debe haber eliminado el contenido de humedad, mientras que las normas de calidad expresan el porcentaje de proteínas en base húmeda, o sea considerando que la misma posee la cantidad de agua característica del producto. Quiere esto decir que ambos valores (el experimentalmente obtenido y el valor de referencia) no pueden ser comparados puesto que están expresados de forma diferente (el primero en base seca y el segundo en base húmeda), por lo que será necesario transformar el porcentaje de proteínas obtenido experimentalmente en base seca a base húmeda para que la comparación con el valor de referencia sea válida.

Otras veces, el análisis se realiza en base húmeda y el valor de referencia está expresado en base seca debido a que en muchos trabajos de investigación se prefiere expresar el resultado en base seca con vistas a ganar precisión, pues se sabe que la humedad de un producto varía con la humedad relativa ambiental y si el alimento gana o pierde agua se afectará la concentración relativa del resto de los nutrimentos que lo componen. Así, en este caso habría que convertir el resultado experimentalmente obtenido, de base húmeda a base seca para poder realizar la comparación con el valor de referencia.

Está claro que para realizar la conversión de un resultado analítico de base húmeda a base seca o viceversa es imprescindible conocer el porcentaje de humedad del producto.

A continuación analizaremos dos ejemplos concretos que nos servirán para ilustrar como se realizan estos cálculos.

Ejemplo No 1

En el análisis del efecto de un nuevo fertilizante sobre el contenido de cenizas en una variedad de mamey se realizó la determinación de cenizas a 50 muestras del producto tratado con el fertilizante obteniéndose un valor medio de 1.2% de cenizas en base húmeda. Se conoce que los resultados históricos obtenidos para esta misma variedad de mamey sin el empleo de este fertilizante oscilan entre 4.5 y 5.3% de cenizas en base seca. Se sabe también que el contenido de humedad promedio del producto es de 75.8%.

Obviamente no es posible comparar el valor de 1.2% con el intervalo histórico de referencia (4.5 – 5.3%) por cuanto estos resultados no están expresados de la misma forma. De hecho, vale la pena comentar que es lógico que los resultados expresados en base húmeda sean menores que los expresados en base seca puesto que en este último caso, la eliminación de un componente (el agua) conduce a un incremento en la proporción del resto de los componentes de la muestra. Habría entonces que convertir el valor de 1.2% de cenizas en base húmeda a base seca y comprobar si el resultado está o no comprendido en el intervalo histórico.

Ahora bien, **¿cómo realizar esta conversión?**

Como no conocemos el valor exacto de la masa de muestra tomada para el análisis, lo cual por demás resulta imposible desde el punto de vista práctico dado que el 1.2% es un valor medio proveniente del análisis de 50 muestras, se hace necesario asumir una base de cálculo, es decir un valor hipotético y arbitrario de masa de matriz que nos permita calcular la masa de cenizas que se habría obtenido para arrojar un resultado de 1.2%. Esta base de cálculo debe ser un valor entero y fácil de trabajar matemáticamente con vistas a no hacer engorrosos los cálculos.

Tomemos por ejemplo como base de cálculo un valor de 10 g de muestra húmeda.

Se sabe que el porcentaje de cenizas en base húmeda puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cenizas}_{(\text{Base Húmeda})} = \frac{m (\text{cenizas})}{m (\text{muestra húmeda})} \times 100$$

Entonces, como hemos asumido una masa de muestra húmeda igual a 10 g y conocemos el porcentaje de cenizas en base húmeda (1.2%) podemos calcular la masa de cenizas correspondiente a ese porcentaje, según:

$$1.2\% = \frac{m (\text{cenizas})}{10 \text{ g}} \times 100$$

$$m (\text{cenizas}) = \frac{1.2 \times 10}{100}$$

$$m (\text{cenizas}) = 0.12 \text{ g}$$

Quiere esto decir que si se hubieran tomado para el análisis 10 g de muestra húmeda, para obtener un 1.2% de cenizas (en base húmeda) fue necesario encontrar al final del análisis una masa de cenizas de 0.12 g.

Ahora bien, recordemos que el objetivo de este problema es calcular el porcentaje de cenizas en base seca, para lo cual es necesario emplear la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cenizas}_{(\text{Base Seca})} = \frac{m (\text{cenizas})}{m (\text{muestra seca})} \times 100$$

La masa de cenizas es la misma que se ha calculado con anterioridad (0.12 g) pues la cantidad de cenizas obtenidas no depende de la humedad del producto, sin embargo es obvio que la masa de muestra seca debe tener un valor inferior a los 10 g puesto que el 75.8% de esta masa está ocupada por agua. Así, el porcentaje de materia seca del producto será igual a (100% – %Humedad), es decir (100% – 75.8% = 24.2% de muestra seca).

Entonces puede plantearse que:

10 g de producto húmedo	representa el	100% del total
m (muestra seca)	representa el	24.2% del total

operando quedaría:

$$m (\text{muestra seca}) = \frac{10 \text{ g} \times 24.2\%}{100\%}$$

$$m (\text{muestra seca}) = 2.42 \text{ g}$$

y sustituyendo esta masa de muestra seca en la expresión para el cálculo del porcentaje de cenizas en base seca quedaría:

$$\% \text{ Cenizas}_{(\text{Base Seca})} = \frac{0.12 \text{ g}}{2.42 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Cenizas}_{(\text{Base Seca})} = 4.96\% \approx 5.0\%$$

El resultado obtenido (4.96%) está incluido en el intervalo histórico reportado (4.5 – 5.3%), por lo que puede plantearse que el nuevo fertilizante empleado no influye en el contenido de cenizas de la variedad de mamey en estudio.

Ejemplo No 2

En la determinación del porcentaje de proteínas en una muestra de perros calientes, se pesaron 0.1932 g de producto previamente secado y se aplicó el método Kjeldahl obteniéndose una masa final de proteínas de 0.0627 g. Conociendo que el porcentaje de humedad de este embutido es de 67.2% y que la norma de especificación de calidad establece para el contenido de proteínas un 12% mínimo, diga si el producto analizado cumple con la norma de especificación para este nutrimento.

Con estos datos pudiera calcularse muy fácilmente el porcentaje de proteínas en base seca, pues se conoce la masa de proteínas (0.0627 g) y la masa de la matriz seca (0.1932 g), pero sería un cálculo inútil dado que carecería de sentido comparar este resultado con la norma de especificación pues esta última está expresada en base húmeda. Para hacer válida esta comparación, habría que convertir el porcentaje de proteínas en base seca a base húmeda, o sea proceder de forma inversa a la explicada en el ejemplo No 1.

El porcentaje de proteínas en base húmeda puede calcularse a través de:

$$\% \text{ Proteínas}_{(\text{Base Húmeda})} = \frac{m (\text{proteínas})}{m (\text{muestra húmeda})} \times 100$$

pero no se conoce la masa de muestra húmeda, la cual puede calcularse teniendo en cuenta la masa de muestra seca (0.1932 g) y el porcentaje de humedad del producto (67.2%). Considerando el porcentaje de humedad, puede afirmarse que la masa de muestra seca tomada para el análisis representa solo el 32.8% del total (100% – 67.2%)

Nótese que en este caso no es necesario asumir una base de cálculo pues se conoce la masa de muestra seca empleada para la determinación.

Entonces, la masa de muestra húmeda puede calcularse según:

$$\begin{array}{l} 0.1932 \text{ g de producto seco} \quad \text{representa el} \quad 32.8\% \text{ del total} \\ m (\text{muestra húmeda}) \quad \text{representa el} \quad 100\% \text{ del total} \end{array}$$

y operando quedaría:

$$m (\text{muestra húmeda}) = \frac{0.1932 \text{ g} \times 100\%}{32.8\%}$$

$$m (\text{muestra húmeda}) = 0.589 \text{ g}$$

y sustituyendo esta masa de muestra húmeda en la expresión para el cálculo del porcentaje de proteínas en base húmeda quedaría:

$$\% \text{ Proteínas}_{(\text{Base Húmeda})} = \frac{0.0627 \text{ g}}{0.589 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ Proteínas}_{(\text{Base Húmeda})} = 10.64\%$$

El resultado obtenido (10.64%) es inferior al valor mínimo estipulado por la norma de especificación (12%), por lo que puede concluirse que el producto analizado no cumple con los requerimientos normados para el contenido de proteínas.

Los ejemplos arriba considerados demuestran la importancia de saber convertir un resultado expresado en base húmeda a base seca y viceversa con vistas a garantizar la adecuada interpretación de un resultado analítico. Debe señalarse además que algunas técnicas de análisis exigen no solo el previo secado de la muestra sino también la previa eliminación de la materia grasa (como es el caso de la determinación de fibra alimentaria) por lo que en estos casos es necesario considerar además el porcentaje de material lipídico del producto para realizar las correcciones pertinentes.

Los cálculos explicados en este epígrafe son usualmente necesarios de realizar en técnicas cuantitativas que se han desarrollado mediante métodos gravimétricos de volatilización y/o extracción y es por ello que se han abordado en este tema 3. No obstante debe señalarse que también son aplicables a cualquier técnica analítica (ya sea por métodos volumétricos o incluso instrumentales) en la que la que se haga necesario la conversión de los resultados en función de la forma en que estos estén expresados.

Trabajo Independiente

*Resuelva los ejercicios 30 y 31 que aparecen en el **Capítulo 9 / Epígrafe 9.1. Ejercicios** y los ejercicios 17, 18 y 19 del **Capítulo 9 / Epígrafe 9.2. Problemas Integradores***

Capítulo 8

Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis

8.1. PRACTICAS DE LABORATORIO

8.1.1. Práctica de laboratorio N° 1

Reactivos, equipamiento y pesada en balanza analítica

Para la realización de esta primera práctica de laboratorio, se deben estudiar cuidadosamente los siguientes aspectos:

- Reactivos y equipamiento en un laboratorio de análisis químico (**Capítulo 1 / Epígrafe 1.3**)
- Observaciones generales sobre el trabajo en un laboratorio de química analítica (**Capítulo 1 / Epígrafe 1.4**)

En un primer momento, se realizará una actividad grupal en la que los estudiantes, previamente organizados en pequeños grupos expondrán a sus compañeros los aspectos generales relacionados con la clasificación y uso de los reactivos químicos y el equipamiento (cristalería, equipos y miscelánea) usualmente empleado en un laboratorio de análisis químico cuantitativo.

8.1.2. Práctica de laboratorio N° 2

Determinación de la concentración de una solución de ácido clorhídrico

Principio:

El método se basa en la neutralización de los iones H^+ aportados por el ácido clorhídrico, con solución estandarizada de hidróxido de sodio. El punto final de valoración se detecta con el empleo de la fenolftaleína como indicador, la cual cambia de incoloro a rosado tenue.

Material y aparatos:

- Bureta de 25 ó 50 mL con unión de goma.
- Pipetas (10, 25y 50mL).
- Matraz aforado de 100mL.
- Frasco erlenmeyer (100 mL).
- Probeta (25 ó 50 mL).
- Embudos de vástago corto y fino.

Reactivos y soluciones:

- Agua destilada PA
- Hidróxido de sodio PA
- Acido clorhídrico PA (30-37% m-m; 1.19 Kg/L)
- Fenolftaleína RE
- Etanol RE 96 %v-v
- Solución etanólica de fenolftaleína 1 % m-V
- Solución de HCl 11 g/L y 1.1% m-v
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1N.

Reacciones químicas:

**Procedimiento:**

Prepare una bureta con solución estandarizada de hidróxido de sodio de concentración exactamente conocida, alrededor de 0.1N, cuidando de endulzar previamente el instrumento y que no queden burbujas de aire en la punta de la bureta.

Tome con pipeta de la solución de HCl 11 g/L ó 1.1 % m-v, el volumen necesario para preparar 100 mL de solución de ácido 0.1 N. Trávese el volumen tomado a un matraz aforado de 100 mL, añada agua destilada las tres cuartas partes del matraz, agite circularmente y enrase. Extraiga con pipeta 10 mL de la solución preparada y páselos a un frasco erlenmeyer de 100 mL; añada 10 ó 25 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 10 mL de solución de ácido clorhídrico, hasta que la diferencia entre dos valoraciones no supere 0.1 mL de NaOH consumidos.

Cálculos:

Calcule la concentración molar equivalente exacta de la solución de ácido clorhídrico valorada. Exprese el resultado en mol/L hasta la cuarta cifra decimal.

8.1.3. Práctica de laboratorio N° 3***Preparación y estandarización de una solución de hidróxido de sodio***

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 aún 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.

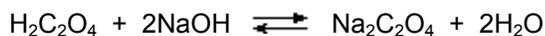
Entre los patrones primarios que pueden emplearse en esta valoración están el ácido benzoico, ftalato ácido de potasio, ácido oxálico cristalizado y otros.

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 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 mas por unas pocas semanas, no es preciso el uso del recipiente de otro material, que seria 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
- Acido oxálico dihidratado PA
- Fenolftaleína RE
- Etanol 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 ó 250 mL, la masa de hidróxido de sodio PA necesaria para preparar 250 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. Trásvase con ayuda de un embudo el contenido del vaso de precipitados a un matraz volumétrico de 250 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. Trásvase 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. Preparación de la solución de ácido oxálico

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, la masa de ácido oxálico dihidratado PA necesaria para preparar 250 mL de solución de ácido oxálico 0.1 N. Trásvase 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 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. Exprese el resultado hasta la cuarta cifra decimal.

Observaciones:

La solución de hidróxido de sodio preparada en esta práctica de laboratorio será utilizada en la próxima práctica, por lo que deberá conservarse en el frasco de vidrio, el cual se debe identificar con una etiqueta en la que aparezca:

- Nombre y apellidos del alumno
- Concentración exacta de la solución de NaOH preparada.
- Grupo de laboratorio
- Fecha de preparación

8.1.4. Práctica de laboratorio N° 4***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 mas 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. Algunas de estas especificaciones de calidad se relacionan a continuación:

**Especificaciones de calidad establecidas
para la acidez total valorable en algunos alimentos**

Alimentos	Especificación de calidad	Acido en que se expresa la acidez
Conservas de Frutas y vegetales		
Néctar de naranja	0.3 – 0.7 %	Acido cítrico monohidratado
Néctar de toronja	0.5 – 0.9 %	
Néctar de mango	0.37 % máximo	
Néctar de guayaba	0.41 % máximo	
Jugo de tomate	0.35 – 0.5 %	
Jugo de naranja	0.65 – 1.2 %	
Jugo de toronja	0.9 – 2.0 %	
Ensalada encurtida	0.07 – 0.14 %	
Habichuelas esterilizadas en salmuera	0.07 – 0.14 %	
Cap-sup	1.5 – 2.0 %	
Compota de mango	0.2 – 0.42 %	
Compota de plátano	0.2 – 0.42 %	
Compota de manzana	0.35 – 0.50 %	
Bebidas alcohólicas		
		Acido acético
Ron Legendario Carta Blanca 36° GL	3 mg HAc/ 100 mL etanol absoluto (máximo)	
Ron Habana Club Carta Blanca 40° GL	20 - 60 mg HAc/ 100 mL etanol absoluto	

Ron Habana Club Carta Oro 40° GL	20 - 45 mg HAc/ 100 mL etanol absoluto	
Ron Habana Club Añejo 40° GL	25 - 75 mg HAc/ 100 mL etanol absoluto	
Productos cárnicos		
Butifarra	0.5 % máximo	Acido láctico
Picadillo a la criolla	0.5 % máximo	
Productos lácteos		
Leche fluida pasteurizada	0.18 % máximo	Acido láctico
Leche entera en polvo	1.3 % máximo	
Mantequilla	0.3 % máximo	
Otros		
Vinagre	4.5 – 5 %	Acido acético
Refrescos carbonatados	0.135 – 0.175 %	Acido cítrico monohidratado

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	Acido en que se expresa la acidez total valorable.	Fórmula Química
Productos lácteos	Ácido láctico	$C_3H_6O_3$
Productos cárnicos	Ácido láctico	$C_3H_6O_3$
Vinagre	Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Conservas de frutas cítricas	Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$
Plátano	Ácidos málico	$C_4H_6O_5$
Bebidas no alcohólicas	Ácido tartárico	$C_4H_6O_6$
Rones y aguardientes	Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Salsas	Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Conservas encurtidas	Ácido acético	$C_2H_4O_2$

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.

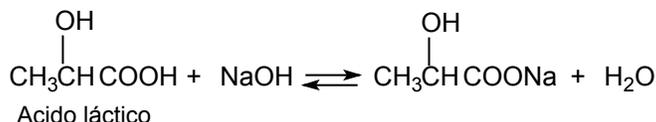
La descripción de estas particularidades para algunos tipos de alimentos se muestran a continuación.

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:

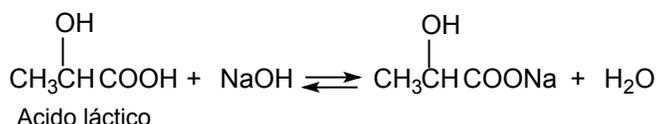


2. Alimento: Leche en polvo

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:

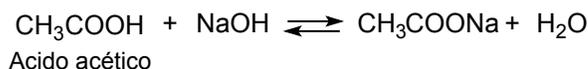


3. Alimento: Vinagre comercial.

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

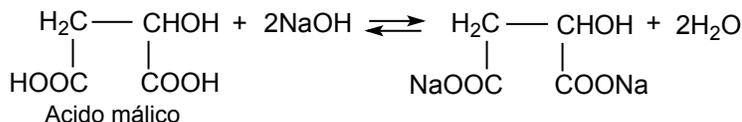
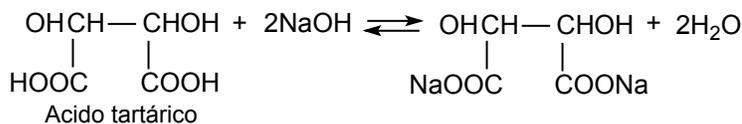
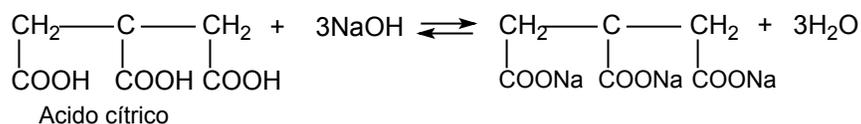
concentrado. El jugo concentrado se pesa en un vaso de precipitados de 150 mL y se completa con agua hasta 100 g hasta obtener los porcentajes siguientes:

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 tanto por ciento 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.

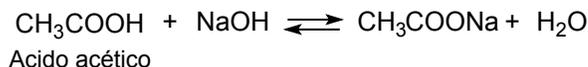
Se introduce 2 ó 3 trocitos de piedra pómez bien lavadas u otro ebullidor en el balón de destilación y se conecta al condensador de reflujo.

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.

8.1.4.1. 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 mas 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 CRA 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 esta comprendido el pH final de neutralización.

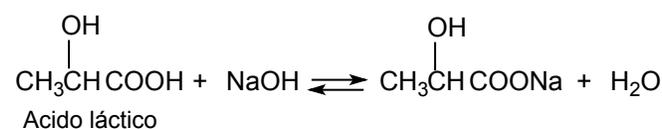
Material y aparatos

- 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:

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

donde :

a: volumen en mL consumido de solución de NaOH 0.1 N.

N: normalidad de la solución de NaOH .

meq: miliequivalente gramo de cada ácido, (masa molar expresada en milimoles/g. Para el ácido láctico, meq= 0.090

b: masa en gramos de la muestra en la alícuota valorada.

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

donde :

m: masa inicial de la muestra (g)

V: volumen de alícuota tomada (mL)

8.1.5. Práctica de laboratorio N° 5**Preparación y estandarización de una solución de ácido clorhídrico**

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 mas 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
- Acido 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) un volumen de ácido clorhídrico PA necesario para preparar 250 mL de solución de ácido clorhídrico 0.1 N. Traslase 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. Traslase 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.

Observaciones:

La solución de ácido clorhídrico preparada en esta práctica de laboratorio será utilizada en la próxima práctica, por lo que deberá conservarse en el frasco de vidrio, el cual se debe identificar con una etiqueta en la que aparezca:

- Nombre y apellidos del alumno
- Concentración exacta de la solución de HCl preparada.
- Grupo de laboratorio
- Fecha de preparación

Trabajo independiente

Usted debe traer al laboratorio una propuesta de metodología de trabajo para realizar la estandarización de la solución de HCl a través del método del pipeteo. Incluya en su análisis los cálculos necesarios para preparar la disolución del estándar primario así como la cristalería, equipos, masas, volúmenes y operaciones que deben realizarse.

IMPORTANTE: Usted debe entregar por escrito la metodología propuesta al inicio de la sesión de laboratorio. Asegúrese de conservar una copia en su poder para la realización de la práctica.

8.1.6. Práctica de laboratorio N° 6

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.

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 córneo 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. Los contenidos de proteínas de algunos alimentos pueden consultarse en la tabla de composición que aparece en el anexo 12.

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-Gunning.

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.**

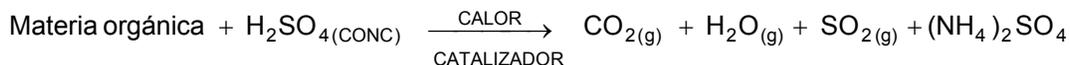
Para la etapa de digestión, Kjeldahl utilizó originalmente una solución de permanganato de potasio con el fin de oxidar toda la materia orgánica, pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. En 1885, Willfarth observó que realizando la digestión con ácido sulfúrico concentrado y en caliente,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



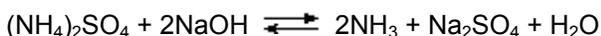
Varios catalizadores han sido empleados, entre ellos: mercurio, cobre y selenio.

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:



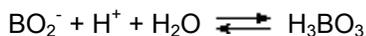
El amoníaco destilado se recoge en un erlemeyer con una mezcla de indicadores (bromocresol verde-rojo de metilo) y solución alcohólica de ácido bórico.

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. Mas adelante se incluye la determinación de caseína en leche (epígrafe 8.2.1.1) en la que se utiliza el método Kjeldahl, empleando mayores cantidades de muestra y reactivos, así como un equipo de destilación con ciertas diferencias. No obstante, debe señalarse que los fundamentos de ambos métodos son idénticos, acometiéndose el análisis en ambas técnicas por un método directo de valoración.

En este texto aparecen además otras dos técnicas de determinación de nitrógeno total. La primera (epígrafe 8.2.1.2) se fundamenta igualmente en la volumetría por neutralización pero la valoración final se realiza por un método por retroceso. Finalmente se presenta la determinación de nitrógeno total en vinos (epígrafe 8.2.3.6) que emplea también el método Kjeldahl, pero esta vez sobre la base de los principios de la volumetría de oxidación reducción.

En los cuatro métodos a que se ha hecho referencia, las etapas de digestión y destilación son prácticamente idénticas. Las diferencias esenciales estriban en el reactivo de recogida del amoníaco destilado y en el patrón valorante empleado en la etapa de valoración.

A continuación se describe la técnica de determinación de nitrógeno total por el método de Micro Kjeldahl.

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
- Acido sulfurico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L)
- Acido 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.

B. 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.

8.1.7. Práctica de laboratorio N° 7

Determinación de cloruro de sodio en alimentos por el método de Mohr

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. Algunas de estas especificaciones se relacionan a continuación:

**Especificaciones de calidad establecidas
para el contenido de NaCl en algunos alimentos**

Alimento	Especificación de calidad
Conservas de Frutas y vegetales	
Ensalada encurtida	0.8 – 1.2 %
Habichuelas esterilizadas en salmuera	1 – 1.5 %
Cat-sup	1.3 – 1.9 %
Productos cárnicos	
Perros calientes	1.5 – 3 %
Spam	1.5 – 3 %
Jamonada	2 – 3.5 %
Jamón pierna	2.5 – 3.5 %
Jamón prensado	2 – 3 %
Jamón cocido	1.5 – 3.5 %
Salchichas	1.5 – 3 %
Butifarra	1.5 – 3 %
Carne de res estofada	1.3 – 1.5 %
Picadillo a la criolla	0.5 % máximo
Productos lácteos	
Leche fluida pasteurizada	0.18 % máximo
Leche entera en polvo	1.3 % máximo
Mantequilla	0.3 % máximo

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)

Para poder entender todos los aspectos relacionados con esta técnica usted debe estudiar cuidadosamente todos los fundamentos del método de Mohr en el epígrafe 4.2.2 del capítulo 4 (Volumetría de precipitación).

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 esta dado por la aparición de un precipitado de cromato de plata de color rojo.

Material y aparatos

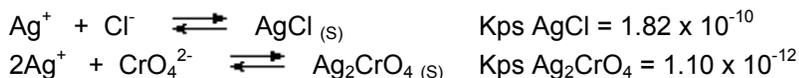
- Balanza técnica con valor de división de 0.1 g.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.

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 10 ó 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.

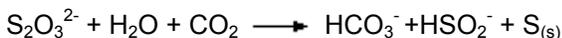
Cálculos:

Los resultados se expresarán en porcentajes 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.

8.1.8. Práctica de laboratorio N° 8

Preparación y estandarización de una solución de tiosulfato de sodio

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 carbonico 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 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

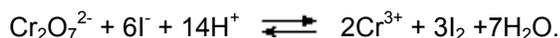
Aunque el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ posee un potencial más elevado ($E^\circ = +1.33 \text{ V}$) que el par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^\circ = +0.08 \text{ V}$) y es por lo tanto capaz de oxidar al $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, esta reacción 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:

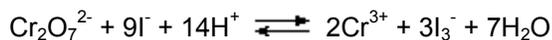


Este valor de potencial puede considerarse como intermedio. Muchas sustancias con un potencial superior son capaces de oxidar el I^- mientras que muchas otras con un potencial menor son capaces de reducir el I_2 .

Si a esto sumamos la capacidad del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de reducir al I_2 mediante una reacción rápida, completa y sin reacciones colaterales tenemos que el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se puede estandarizar haciéndolo reaccionar con el I_2 producido por la reacción de un exceso de I^- con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 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 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$. El ion I_3^- si es soluble en H_2O , así, en realidad la reacción será :



A continuación el I_3^- sera valorado como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 esta 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 H_2O_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
- Acido 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, la masa de tiosulfato de sodio pentahidratado PA necesaria 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.

D. Preparación de la solución de dicromato de potasio

Pese con exactitud sobre un vidrio de reloj en balanza analítica, la masa de dicromato de potasio PA necesaria para preparar 250 mL de solución de dicromato de potasio 0.1 N. Traslácese 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.

E. Estandarización de la solución de hidróxido 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 ambar 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. Expresé el resultado hasta la cuarta cifra decimal.

Observaciones:

La solución de tiosulfato de sodio preparada en esta práctica de laboratorio será utilizada en la próxima práctica, por lo que deberá conservarse en el frasco ámbar de vidrio, el cual se debe identificar con una etiqueta en la que aparezca:

- Nombre y apellidos del alumno
- Concentración exacta de la solución de NaOH preparada.
- Grupo de laboratorio
- Fecha de preparación

8.1.9. Práctica de laboratorio N° 9***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.

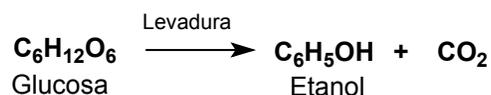
Dentro de las distintas especies de frutas utilizadas en la industria, las cítricas ocupan el primer lugar, en especial la naranja y la toronja.

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 estadios 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.

Las especificaciones de calidad de algunas conservas de frutas de muestran a continuación:

**Especificaciones de calidad establecidas
para el contenido de etanol en conservas de frutas**

Alimento	Especificación de calidad (% m-V)
Jugo de toronja	0.4 % máximo
Jugo de naranja	0.4 % máximo
Néctar de mango	0.3 % máximo
Néctar de guayaba	0.3 % máximo

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
- Acido 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:****A. 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.

B. 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.

8.1.10. Práctica de laboratorio N° 10

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 Ca^{2+} y Mg^{2+} en forma de sales (CaCO_3 y MgCO_3) los cuales comunican al agua la propiedad de destruir la capacidad de formación de espuma del jabón, debido a que estos iones (Ca^{2+} y Mg^{2+}) 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.

Los intervalos permisibles de dureza total (expresada en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ agua) de aguas destinadas a la fabricación de diversos productos se muestran a continuación:

Especificaciones de calidad para la dureza total en aguas de proceso

Destino del agua	Especificaciones de calidad $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ agua
Vino y vinagre	350 máximo
Refrescos	35 - 90
Hielo	40 - 120
Cervezas y bebidas de malta	40 - 100
Rones	0

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 rones 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 mg CaCO₃/ L agua) se realiza por métodos complejométricos empleando como agente valorante una solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂ o H₂Y²⁻). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

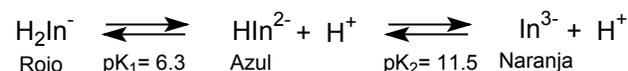


Se emplea la sal sódica por su pureza y solubilidad en agua, sin embargo esta sal no es un estándar primario por lo que sus soluciones deben ser valoradas después de preparadas.

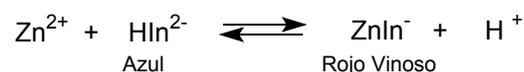
El estándar primario que se utiliza para valorar la solución patrón de EDTA.Na₂ es el ZnSO₄ ya que el Zn²⁺ forma un complejo interno o quelato con el EDTA según:



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:

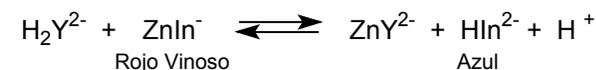


Ahora bien, en soluciones buffer de NH₄OH (pH 8-10) donde predomina la forma azul (HIn²⁻) del indicador tiene lugar la formación prácticamente completa de un complejo coloreado con metales divalentes como el Zn²⁺. En ese medio el cambio de color azul a rojo vino es muy marcado, según:



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.

La estabilidad del complejo entre el EDTA y el Zn²⁺ y entre el EDTA y el Ca²⁺ y el Mg²⁺ es mucho mayor que la estabilidad de los que forman el Zn²⁺ y otros iones divalentes con el eriocromo, de ahí que puede emplearse este indicador para valorar el EDTA.Na₂ y para determinar la dureza total pues a medida que se añade este, va reaccionando con el metal libre y luego rompe el complejo Me In⁻ hasta que se quede libre la forma azul (H In²⁻) del indicador.



8.1.10.1. Preparación y estandarización de una solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01M

Trabajo independiente:

Usted deberá traer a la práctica de laboratorio la propuesta de una metodología para preparar y estandarizar una solución de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01M. Incluya en su propuesta:

- Principio de la determinación
- Reacciones químicas
- Material y aparatos
- Reactivos y disoluciones
- Procedimiento de estandarización
- Cálculos

Para realizar su propuesta usted debe tener en cuenta que:

1. La metodología propuesta debe responder al método del pipeteo.
2. Se empleará sal disódica de ácido etilendiamino tetracético pentahidratado (Na₂H₆O₈N₂·5H₂O) y sulfato de cinc heptadhidratado (ZnSO₄·7H₂O).
3. El medio básico se garantiza por adición de hidróxido de amonio 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.

IMPORTANTE: Usted debe entregar por escrito la metodología propuesta al inicio de la sesión de laboratorio. Asegúrese de conservar una copia en su poder para la realización de la práctica.

8.1.10.2. Determinación de la dureza total en aguas de proceso**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
- Acido etilen diamino tetracético (EDTA.Na₂) PA
- Solución valorada de sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (EDTA.Na₂) 0.01 M.
- Solución reguladora amoniaca: Mezclar 100 mL de solución de cloruro de amonio (NH₄Cl) 20% m-V con 100 mL de solución de hidróxido de amonio (NH₄OHI) 20% m-V. Diluir la mezcla con agua destilada hasta 1 litro.
- Solución estandarizada de sal disódica de ácido etilen diamino 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.2Na 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:

Expreses los resultados en mg CaCO₃/ L agua (ppm).

8.1.11. Práctica de laboratorio N° 11

Determinación de humedad y cenizas

Para la realización de esta práctica de laboratorio usted debe estudiar cuidadosamente los elementos teóricos correspondientes a los **métodos gravimétricos por volatilización (Capítulo 7 / Epígrafe 7.2)**. Además debe estudiar en ese mismo capítulo el **epígrafe 7.5. Algunos cálculos generales de interés.**

Tarea docente

Estudiar cuidadosamente en este mismo capítulo 8 las siguientes técnicas analíticas:

- 8.2.5.2. Determinación de humedad en aceites y grasas comestibles (método del xileno)
- 8.2.5.3. Determinación de humedad en productos cárnicos
- 8.2.5.5. Determinación de humedad en leches evaporada, condensada y concentrada
- 8.2.5.6. Determinación de materia seca en yogur
- 8.2.5.8. Determinación de cenizas en aceites y grasas comestibles
- 8.2.5.9. Determinación de cenizas en productos cárnicos
- 8.2.5.13. Determinación de cenizas en cerveza

Una vez estudiadas estas técnicas usted debe preparar y entregar por escrito un cuadro resumen que incluya las semejanzas y diferencias fundamentales entre los diferentes métodos de determinación de humedad y entre los diferentes métodos de determinación de cenizas estudiados atendiendo a:

- Fundamento del método.
- Preparación de la muestra para el análisis.
- Parámetros operacionales (temperatura y tiempo).
- Cálculos y expresión de los resultados.

En la actividad de laboratorio se realizará un debate grupal sobre estos aspectos.

**ES IMPRESCINDIBLE QUE USTED SE PREPARE
ADECUADAMENTE PARA ESTA ACTIVIDAD**

8.1.12. Práctica de laboratorio N° 12

Determinación de grasas y fibra dietética

Para la realización de esta práctica de laboratorio usted debe estudiar cuidadosamente los elementos teóricos correspondientes a los **métodos gravimétricos por extracción (Capítulo 7 / Epígrafe 7.3)**

Tarea docente

Estudiar cuidadosamente en este mismo capítulo 8 las siguientes técnicas analíticas:

- 8.2.5.14. Determinación de grasa total en productos cárnicos (método Soxhlet)
- 8.2.5.15. Determinación de grasa total en productos cárnicos (método butirométrico)
- 8.2.5.17. Determinación de grasa en leche (método Gerber)
- 8.2.5.18. Determinación de grasa en leche (método de Rose Göttlieb)
- 8.2.5.21. Determinación de fibra alimentaria insoluble en cereales
- 8.2.5.22. Determinación de fibra soluble, insoluble y total en alimentos

Una vez estudiadas estas técnicas usted debe preparar y entregar por escrito un cuadro resumen que incluya las semejanzas y diferencias fundamentales entre las diferentes técnicas de determinación de grasa y entre las diferentes técnicas de determinación de fibra dietética estudiados atendiendo a:

- Fundamento del método.
- Preparación de la muestra para el análisis.
- Parámetros operacionales (temperaturas, tiempos, reactivos y/o soluciones esenciales, enzimas, etc).
- Cálculos y expresión de los resultados.

En la actividad de laboratorio se realizará una práctica demostrativa de la determinación de grasa por el método Soxhlet y un seminario en el cual se debatirán aspectos relacionados con:

- **Métodos de determinación de grasas**
Métodos de extracción con solventes orgánicos (Soxhlet y Rose Göttlieb)
Métodos butirométricos
- **Métodos de determinación de fibra dietética**
Métodos detergentes (FDA y FDN)
Métodos enzimáticos (Fibra soluble, insoluble y total)

El debate se centrará en los siguientes aspectos:

- Importancia de la determinación
- Fundamento de los métodos y características principales
- Ventajas y desventajas
- Principales aplicaciones

***ES IMPRESCINDIBLE QUE USTED SE PREPARE
ADECUADAMENTE PARA ESTA ACTIVIDAD***

8.2. OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS EN ALIMENTOS

8.2.1. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE NEUTRALIZACIÓN

8.2.1.1. Determinación de caseína en leche.

La leche es el fluido biológico que se obtiene higiénicamente del ordeño completo y continuado de las hembras de diversas especies, a partir de animales sanos, no cansados y bien alimentados. Posee sabor dulzón y aroma y color característicos.

La calidad de la leche depende de su composición química, física y bacteriológica.

En la composición química de la leche de vaca, los nutrimentos que forman parte del extracto seco (12,5%) y que se encuentran en abundancia son los carbohidratos, (4,7%), las proteínas (3,5%) y los lípidos (3,5%) y en menor cuantía los minerales, las vitaminas y las

enzimas. Una medida rápida para detectar adulteración de los sólidos de la leche es la determinación de su densidad. La densidad de la leche entera oscila entre 1,028-1,032 g/mL.

La fracción de los carbohidratos está representada básicamente por el disacárido lactosa, la fracción proteica está compuesta por las caseínas y las proteínas del lactosuero, las cuales tienen elevado valor biológico, y en la fracción lipídica, el máximo representante son los triacilglicéridos. La leche constituye una fuente importante de satisfacción de los requerimientos de calcio, fósforo y riboflavina del organismo humano.

La composición de la leche está determinada por varios factores: la raza, los factores genéticos, la alimentación del ganado, la salud del animal, el período de lactancia, las estaciones del año y el stress, siendo la raza el factor que más influye.

Este alimento natural es tal vez el más complejo y original, no sólo por su composición sino también por la presencia de sus componentes en diferentes estados físico-químicos.

La leche es una materia prima muy versátil, de la cual se elaboran un gran número de productos, fermentados o no, entre los que se encuentran los quesos, la mantequilla, los helados y las leches fermentadas, entre otros.

El componente principal del valor nutricional de la leche son las proteínas, no sólo por su buena asimilación sino también por su composición aminoacídica, ya que las proteínas lácteas contienen todos los aminoácidos indispensables para el organismo animal.

Aproximadamente el 80% de las proteínas totales de la leche está constituido por caseínas. Es el único alimento que contiene este tipo de proteína. El 20% restante está representado por las proteínas del lactosuero.

En la fracción caseínica se encuentran un conjunto de glicoproteínas fosforadas heterogéneas. Su contenido en leche oscila entre 3,0-3,5% y determina el rendimiento en la elaboración de quesos, ya que el coágulo que se forma durante el proceso de coagulación constituye la fracción sólida y está conformado por caseínas asociadas al calcio, de ahí la importancia de su determinación en la leche fresca destinada a la elaboración de quesos.

Técnica operatoria

Principio.

Se entiende por contenido de caseína en leche el contenido en proteínas, expresado en porcentaje en peso, obtenidas después de una precipitación a pH 4,6, siguiendo el procedimiento expuesto a continuación que corresponde con la norma FIL-20: 1964 de la Federación Internacional de Lechería.

Este método es aplicable a las leches no alteradas, natural, higienizada, esterilizada y a las reconstituidas también, no alteradas posteriormente, de las leches concentrada, evaporada, condensada y en polvo. Asimismo puede aplicarse a las muestras de leche conservadas por la adición de formaldehído (1:2. 500).

Se determina la cantidad total de nitrógeno de la leche. A continuación la caseína se precipita con un tampón acético-acetato y se filtra. Se determina luego la cantidad de nitrógeno del filtrado.

La cantidad de caseína se calcula con estas dos determinaciones de nitrógeno, que se realizan por el método Kjeldahl.

Material y aparatos.

- Pipetas de 0,5, 1 y 10 mL.
- Probeta graduada de 100 mL.
- Matraz graduado de 100 mL.
- Papel de filtro, lavado en ácido, velocidad media: de 11 a 12,5 cm.
- Embudos.

Reactivos y soluciones.

- Ácido Acético glacial PA.
- Agua Destilada PA.
- Acetato de sodio PA.
- Solución de Ácido Acético al 10 % m-V
- Solución de Acetato de Sodio 1 M.

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 $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Determinación:

Determinar el contenido total de nitrógeno (NT) de la leche utilizando el método adjunto para la determinación de proteínas.

Precipitar la caseína de la siguiente forma: llevar con pipeta 10 mL de leche a un matraz aforado de 100 mL. Añadir 75 mL de Agua Destilada PA a 40°C ; después 1 mL de la solución de Ácido Acético. Mezclar suavemente el contenido del matraz y esperara 10 minutos. Añadir la solución de Acetato de Sodio 1 M. Mezclar de nuevo. Dejar enfriar el contenido del matraz a unos 20°C , completar hasta 10 mL con Agua Destilada PA y mezclar invirtiendo lentamente el matraz. Cuando el precipitado de caseína y materia grasa se haya depositado, filtrar con filtro seco y recoger el filtrado en un recipiente seco.

Determinar el contenido de nitrógeno de 50 mL del filtrado límpido (nitrógeno no caseínico: NNC), utilizando igualmente el método adjunto para la determinación de proteínas.

Ensayo en blanco:

Además del ensayo en blanco previsto para el método adjunto relativo a la determinación del contenido de nitrógenos totales de la leche, conviene hacer un ensayo en blanco para comprobar los reactivos que precipitan la caseína, utilizando 50 mL de Agua Destilada PA, 0.5 mL de la solución de Ácido Acético y 0.5 mL de la solución de Acetato de Sodio 1 M.

Cálculo.

Calcular el porcentaje en peso de NT en la leche y del NNC en el suero límpido con tres cifras significativas. Corregir la cifra obtenida para NNC por el volumen del precipitado, multiplicando el valor obtenido por 0.994. calcular la cantidad de caseína mediante la fórmula.

$$\text{caseína (\%)} = 6.38(\text{NT} - \text{NNC})$$

La aplicación de este factor a todas las leches enteras no entraña error sensible; sin embargo, si se aplica el método a leche desnatada, el factor de corrección utilizado deberá ser 0.998.

La diferencia entre dos determinaciones repetidas no debe sobrepasar el 0.04 % de caseína.

Referencia.

Norma Internacional FIL-IDF 29: 1964.

Método adjunto para la determinación de proteínas por Kjeldhal.**Principio.**

Se entiende por contenido en proteínas de la leche el contenido en nitrógeno expresado en porcentaje en peso y multiplicado por el factor de conversión, que se determina por el método expuesto a continuación, el cual corresponde al descrito en la norma FIL- 20: 1962 de la federación Internacional de Lechería.

Este método es aplicable a las leches no alteradas, natural, certificada, higienizada, esterilizada y a las reconstituidas, asimismo no alteradas, posteriormente de las leches concentrada, evaporada, condensada y en polvo.

La determinación del nitrógeno total se realiza por aplicación del método Kjeldahl: una determinada cantidad pesada de leche se trata con ácido sulfúrico en presencia de óxido de mercurio II como catalizador con objeto de transformar el nitrógeno de los compuestos orgánicos en nitrógeno amoniacal. El amoníaco se libera por adición de hidróxido de sodio, se destila y se recoge en una solución de ácido bórico. A continuación se valora el borato formado con solución de ácido clorhídrico.

Material y aparatos.

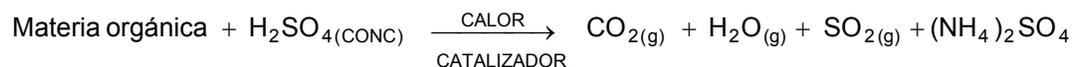
- Balanza analítica de 1 mg de sensibilidad mínima.
- Aparato de digestión que permita mantener el matraz Kjeldahl en una posición inclinada y provisto de un sistema de calentamiento que no afecte más que a la parte del matraz ocupada por el líquido.
- Matraz Kjeldahl de 500 mL de capacidad.
- Refrigerante Liebig de tubo interior rectilíneo.
- Un tubo de salida con bulbo de seguridad esférico, conectado a la parte inferior del refrigerante por unión esmerilada.
- Una alargadera conectada al matraz Kjeldahl y el refrigerante Liebig por medio de goma. Uniones esmeriladas.
- Un matraz erlenmeyer de 500 mL de capacidad.
- Probetas graduadas de 25, 50, 100 y 150 mL.
- Bureta de 50 mL graduada a 0.1 mL.
- Materiales para facilitar la ebullición. En la digestión, pequeños trozos de porcelana dura o de perlas de vidrio, y en la destilación, pequeños trozos de piedra pómez recién calcinados.

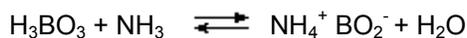
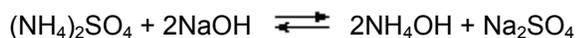
Reactivos y soluciones.

- Ácido Clorhídrico (37% m-m, 1.19 Kg/L) PA.
- Ácido Sulfúrico (1.84 Kg/L y 96% m-m) PA.
- Agua Destilada PA.
- Azul de Metileno DC.
- Indicador Mixto para valoraciones de amoníaco RE.
- Oxido Rojo de Mercurio (II) PRS.
- Piedra Pómez 4-8 mm PR.
- Sulfato de Potasio PA.
- Rojo de Metilo RE.
- Tetra-Borato de Sodio 10-Hidrato PA.
- Hidróxido de Sodio PA.
- Sulfuro de Sodio 9-Hidrato PR.
- Solución de Ácido Bórico al 4% m-V RE.
- Solución estandarizada de Ácido Clorhídrico 0.1N
- Solución de Hidróxido de Sodio: 500 g de Sodio Hidróxido PA y 12 g Sulfuro de Sodio 9-Hidrato PR disueltos en 1000 mL de agua destilada PA.
- Indicador Mixto: en su defecto puede prepararse disolviendo 2 g de Rojo de Metilo RE y 1 g de Azul de Metileno DC en 1000 mL de Alcohol Etilico 96% V-V PA.

Los reactivos y las soluciones utilizadas no deben contener sustancias nitrogenadas.

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 $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$.

Determinación:

Introducir sucesivamente en el matraz Kjeldahl algunas perlas de vidrio o pequeños trozos de porcelana, alrededor de 10 g Sulfato de Potasio PA, 0.5 g de Oxido rojo Mercurio II PRS y alrededor de 5 g de leche exactamente pesados, con aproximación de 1 mg.

Añadir 20 mL de Ácido Sulfúrico 96% PA y mezclar el contenido del matraz. Calentar cuidadosamente el matraz Kjeldhal sobre el dispositivo para la reacción hasta que no se forme espuma y el contenido se vuelva líquido. Continuar la reacción por calentamiento más intenso, hasta que el contenido del matraz esté perfectamente límpido e incoloro. Durante el calentamiento, agitar de cuando en cuando el contenido del matraz. Cuando el líquido esté perfectamente límpido, proseguir la ebullición durante una hora y media, evitando todo sobrecalentamiento local.

Dejar enfriar el contenido del matraz a la temperatura ambiente, añadir alrededor de 150 mL de Agua Destilada PA y algunos fragmentos de Piedra Pómez PR, mezclar cuidadosamente y dejarlo todavía enfriar algo más. Con la ayuda de una probeta graduada, verter 50 mL de solución de Ácido Bórico 4% m-V en un matraz erlenmeyer colector, añadir cuatro gotas de indicador y mezclar. Situar el matraz erlenmeyer bajo el refrigerante, de manera que el extremo del tubo de salida se introduzca en la solución de Ácido Bórico. Con la ayuda de una probeta graduada añadir al contenido del matraz Kjeldhal 80 mL de la solución de Hidróxido de Sodio que contiene sulfuro. Durante esta operación, mantener el matraz inclinado, de tal manera que el Hidróxido de Sodio se deslice a lo largo de la pared del recipiente y que los líquidos se mezclen. Conectar inmediatamente el matraz Kjeldhal al refrigerante por medio de la alargadera. Mezclar el contenido del matraz por agitación. Calentar a ebullición evitando la espuma. Proseguir la destilación hasta el momento en que el contenido del matraz presente ebullición a saltos. Regular el calentamiento de manera que la destilación dure por lo menos 20 minutos. Enfriar bien el destilado para evitar que se caliente la solución de Ácido Bórico. Poco tiempo antes de terminar la destilación, bajar el matraz erlenmeyer para que el tubo de salida no esté introducido en la solución de Ácido Bórico. Detener el calentamiento, elevar el tubo de salida y enjuagar sus paredes exteriores con un poco de Agua Destilada PA. Valorar el destilado con solución estandarizada de Ácido Clorhídrico 0.1 N.

Ensayo en blanco:

Efectuar un ensayo en blanco, aplicando el método operatorio descrito, pero utilizando 5 mL de Agua Destilada PA en lugar de leche.

Cálculo.

La diferencia máxima entre dos determinaciones repetidas no deben sobrepasar el 0.005% de nitrógeno.

Proteínas: Para expresar el contenido en proteínas de la leche analizada es preciso multiplicar la cantidad de nitrógeno total, obtenida según el método descrito, por un factor de conversión que es propio de cada alimento, en este caso es 6.38.

Referencia:

Norma Internacional FIL-IDF 20: 1962.

8.2.1.2. **Determinación de proteínas totales por el método Kjeldahl (método indirecto).**

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 como catalizador, adición de un álcali, destilación del amoniaco liberado dentro de un exceso de solución de ácido sulfúrico y posterior valoración del exceso de ácido con solución de hidróxido de sodio.

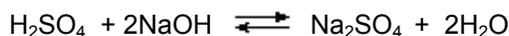
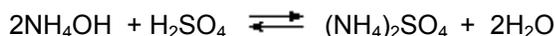
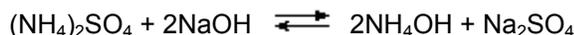
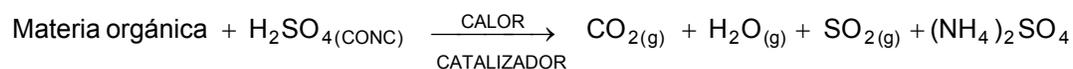
Material y aparatos

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1mg.
- Aparato de digestión o mechero de gas
- Aparato de destilación con trampa Kjeldahl
- Buretas
- Balanza técnica con capacidad máxima de 1000g y valor de división 0.1g
- Cilindro graduado
- Frasco lavador
- Dedales de vidrio
- Embudos
- Erlenmeyer
- Balón Kjeldahl de no mas de 800 mL

Reactivos y soluciones

- Sulfato de cobre(II) pentahidratado PA
- Sulfato de potasio anhidro PA
- Hidróxido de sodio PA
- Acido sulfurico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L)
- Etanol 96% V-V
- Solución de hidróxido de sodio 35% m-V
- Solución estandarizada de ácido sulfúrico 0.1 N.
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1 N.
- Solución indicadora de rojo de metilo y azul de metileno: Mezcle 2 g de rojo de metilo y 1 g de azul de metileno en 1000mL de etanol 96% V-V.

Reacciones químicas:



Procedimiento

Preparación de la porción de ensayo:

Se pesa con un error máximo de 0.0001g entre 1 y 2 gramos de la muestra bien homogenizada en un vidrio de reloj previamente tarado.

La muestra una vez pesada se transfiere cuantitativamente a un balón Kjeldahl de 500 mL, se le añade 10 g sulfato de potasio, 0.5 g de sulfato de cobre y 25 mL de ácido sulfúrico concentrado, se agita bien y el balón se tapa con un embudo pequeño.

Determinación:

Se somete a la mezcla 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 con un color azul verdoso claro, se continuara la ebullición durante media hora .

Terminada la digestión se deja enfriar y se le añaden 250 mL de agua destilada y algunas piedras pómez o perlas de cristal, para evitar los saltos bruscos de la mezcla durante la destilación.

Se prepara el vaso colector en el cual se colocan de 50 a 100 mL de solución 0.1 N de ácido sulfúrico (la cantidad de este se determina de acuerdo con el tipo de producto) y algunas gotas del indicador. Para que el extremo del tubo del condensador quede ligeramente por debajo de la superficie de la solución se añade a veces un poco de agua destilada.

Se añade al balón de destilación de 80 mL 100 mL de hidróxido de sodio al 35% (m-v). Se coloca inmediatamente en el destilador apretando bien el tapón. Se calienta y se destila hasta que se haya desprendido todo el amoniaco, esto ocurre cuando la cantidad del liquido en el vaso colector se hace el doble de la relación con la inicial .

Se separa el vaso colector del destilador y se lava el tubo de destilación con el frasco lavador , recogiendo el agua de lavado en el mismo colector. Para verificar si la destilación del amoniaco ha terminado, utilice un papel de tornasol rojo humedecido en agua destilada, el color de este no debe cambiar al contacto con el liquido proveniente del refrigerante, si la destilación no ha terminado efectúe una nueva determinación .

Se valora el ácido sulfúrico libre que contiene el colector con solución de hidróxido de sodio 0.1 N , durante la valoración cambia el color rojo a amarillo naranja.

Cálculos

Los resultados se expresan en % de proteínas y se dan aproximadamente 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 0.20 de N₂.

Para el cálculo del % de proteínas utilice el factor de corrección correspondiente según el tipo de alimento analizado. Auxíliese de la siguiente tabla:

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

8.2.1.3. Determinación del índice de acidez en aceites y grasas comestibles

El índice de acidez se define como los miligramos de NaOH o KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gramo de aceite o grasa, y constituye una medida del grado de hidrólisis de una grasa.

Todos los aceites y las grasas tienen ácidos grasos libres y algunos los tienen en grandes cantidades. La causa de la existencia de ácidos grasos libres es la actividad enzimática de las lipasas. Todas las semillas y los frutos oleaginosos tienen presentes algunas de estas enzimas lipolíticas que se encuentran tanto en el embrión como en el mesocarpio del fruto. Por este motivo, el aceite de arroz y el de palma, por lo general, tienen una acidez muy alta.

Los aceites que tienen ácidos grasos de cadena corta son muy sensibles a estas enzimas hidrolíticas. Los aceites extraídos de semillas descompuestas tienen acidez alta, al igual que los aceites almacenados durante mucho tiempo.

El comportamiento del Índice de Acidez (expresado como % de Ácido Oleico) durante el almacenamiento en los aceites y grasas comestibles evidencia un incremento en una primera etapa, como resultado de la actividad enzimática de las lipasas, hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual comienza a disminuir. Esta disminución pudiera ser explicada por el hecho de que los ácidos grasos libres hayan comenzado a oxidarse a compuestos oxigenados, como por ejemplo los hidroperóxidos, por la acción de agentes químicos (oxígeno, temperatura, luz, trazas metálicas) o agentes bioquímicos (microorganismos, enzimas lipoxidasas) o la combinación de ambos, en función de las condiciones de almacenamiento y de la composición del aceite almacenado.

Este comportamiento permite inferir que la determinación del Índice de Acidez no ofrece por sí sola información concluyente sobre el estado cualitativo de un aceite. Así, un valor bajo pudiera indicar: o bien que el producto está poco hidrolizado, o bien que el estado de deterioro es más avanzado y que parte de los ácidos grasos libres han comenzado a oxidarse.

De ahí la necesidad de realizar otros análisis (Índices de Peróxidos, Yodo y Saponificación, entre otros), si se desea obtener información fidedigna del estado de un aceite o grasa.

Técnica operatoria

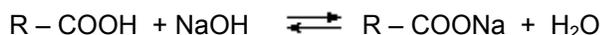
Principio.

El método se basa en la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite o grasa con solución etanólica de hidróxido de potasio en presencia de fenolftaleína como indicador. El índice de acidez se expresa en mg de Hidróxido de Potasio necesarios para neutralizar un gramo de grasa. También puede expresarse en porcentaje de Ácido Oleico.

Reactivos y soluciones

- Alcohol etílico absoluto PA
- Alcohol metílico PA
- Éter etílico PA
- Fenolftaleína RE
- Hidróxido de potasio PA
- Solución etanólica de Hidróxido de Potasio 0.5 N previamente valorada (o solución etanólica de Hidróxido de Potasio 0.1 N).
- Solución al 1% m-V de fenolftaleína en Alcohol Metílico.
- Mezcla Alcohol Etílico absoluto- Éter Etílico 1:1, neutralizada exactamente con Hidróxido de Potasio 0.1 N etanólica, con Fenolftaleína como indicador.

Reacciones químicas:



Procedimiento

Pesar con una aproximación de 0.01 g, de 5 a 10 g de grasa, en un erlenmeyer de 250 mL. Disolverla en 50 mL de la mezcla Alcohol Etílico absoluto- Éter Etílico. Valorar, agitando continuamente, con solución etanólica de Hidróxido de Potasio 0.5 N (o con solución etanólica de Hidróxido de Potasio 0.1 N para acidez inferiores a 2), hasta viraje del indicador.

Cálculo.

Calcular la acidez como grado de acidez expresado en porcentaje de ácido oleico o como índice de acidez expresado en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de aceite o grasa.

Normalmente se expresa en tanto por ciento de ácido oleico. Solo en casos particulares, en dependencia de la naturaleza de la grasa, se expresa referida al ácido palmítico, al ácido láurico o a otros.

8.2.1.4. Determinación del índice de saponificación en aceites y grasas comestibles

El Índice de Saponificación, es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar por completo 1g de aceite o grasa.

Este valor da la medida del peso molecular promedio de los glicéridos mixtos que constituyen una grasa o aceite dado, ya que si estos contienen ácidos grasos de bajo peso molecular, el número de moléculas presentes en 1g de muestra será mayor que si los ácidos grasos son de alto peso molecular.

La grasa o aceite con bajo peso molecular presentará entonces un alto valor en su índice de saponificación. Por ejemplo, la mantequilla, que contiene gran cantidad de ácido butírico, posee un índice de saponificación alto.

El Índice de Saponificación es, al igual que el Índice de Yodo una propiedad química característica de los aceites y grasas. La siguiente tabla muestra los Índices de Saponificación de algunos aceites y grasas.

Aceite o grasa	Índice de saponificación
Aceite de algodón	189-198
Aceite de babasú	247-251
Aceite de ballena	185-194
Manteca de puerco	190-203
Aceite de coco	250-264
Manteca de cacao	190-200
Aceite de colza	168-180
Aceite de girasol	188-194
Aceite de linaza	188-196
Aceite de maíz	187-193
Aceite de maní	186-196
Mantequilla	210-230
Aceite de nuez de palma	245-255
Sebo de carnero	192-198
Sebo de res	190-200

El comportamiento del Índice de Saponificación con el tiempo de almacenamiento experimenta una tendencia decreciente. Ello se explica por la oxidación que pueden sufrir los ácidos grasos, lo que conduce a su transformación en otros compuestos de naturaleza no saponificable (hidroperóxidos, peróxidos, aldehídos y cetonas).

Técnica operatoria

Principio.

El Índice de Saponificación de una grasa constituye una medida del peso molecular promedio de los glicéridos que la constituyen y se fundamenta en la saponificación de la muestra de grasa por adición de KOH y valoración del exceso de álcali con solución

estandarizada de HCl. Los resultados se expresan como los mg de KOH necesarios para saponificar por completo 1 g de grasa.

Este método es aplicable a aceites y grasas con un contenido de ceras inferior al 5%.

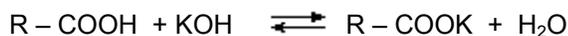
Material y aparatos.

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Cristalería necesaria para realizar una valoración: buretas, pipetas, matraces aforados, frascos erlenmeyers, vasos de precipitados, embudos, agitadores de vidrio, frasco lavador, etc.
- Condensador de reflujo (650 a 900 mm de largo por 100 mm de diámetro).

Reactivos y soluciones.

- Agua destilada PA
- Hidróxido de potasio PA.
- Acido clorhídrico (30-37% m-m; 1.19 Kg/L) PA
- Etanol 96% V-V.
- Solución estandarizada de hidróxido de potasio 0.5 N.
- Solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.5 N.
- Solución etanólica de fenolftaleína 1% m-V

Reacciones químicas:



Procedimiento.

Pesar con una precisión de 1mg, en el matraz de vidrio, 2 g aproximadamente de grasa. Agregar 25 mL medidos exactamente de solución etanólica de hidróxido de potasio 0.5 N. Adaptar el refrigerante de flujo, llevar a ebullición, y mantener durante 60 minutos, agitando por rotación de cuando en cuando. Retirar de la fuente de calor. Agregar 4 o 5 gotas de Fenolftaleína solución 1%, y valorar la solución jabonosa, todavía caliente con la solución de Acido Clorhídrico 0.5 N.

Realizar en las mismas condiciones un ensayo en blanco.

Cálculos.

Calcular el índice de saponificación expresado en mg de hidróxido de potasio por g de grasa.

Observaciones.

Para ciertas materias grasas difíciles de saponificar es necesario calentar durante más de 60 minutos.

8.2.1.5. Determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos

El vino constituye una bebida alcohólica obtenida por procesos de fermentación del zumo de la uva por acción de cierto grupo de microorganismos denominados levaduras.

Como todos los jugos vegetales, el mosto contiene un gran número de materias minerales. El vino que resulta de su fermentación es siempre menos rico en elementos minerales y en ciertos casos pueden desaparecer. Se denomina cenizas del vino al residuo de calcinación de extracto seco, completamente desprovisto de carbón. De otra manera, se denomina cenizas al conjunto de los productos de la incineración del residuo de la evaporación del vino, conducido de manera de obtener la totalidad de los cationes (amonio excluido) bajo la forma de carbonatos y otras sales minerales anhidras.

Los vinos tintos tienen mayor contenido de cenizas que los blancos. Las cenizas o materiales minerales contenidas en un vino oscilan entre 1 y 3 g/L, y supone aproximadamente el 10% del extracto seco.

La determinación de las sustancias minerales contenidas en el vino, cuya expresión general son las cenizas, sirve, entre otras cosas, para diagnosticar si un vino ha sido aguado.

Otro análisis que se puede realizar además a las cenizas es su alcalinidad. Las cenizas del vino son alcalinas, en efecto, en el momento de la calcinación, los ácidos orgánicos libres desaparecen completamente o bien son transformados en carbonatos, especialmente los ácidos tártrico y málico, así como el bitartrato de potasio y el tartrato neutro de calcio, dando carbonatos alcalinos o alcalino térreos, de reacción alcalina. En cuanto a los ácidos minerales fuertes, que están en el vino al estado de sales, ellos se encuentran bajo el mismo estado en las cenizas.

Por lo tanto, la alcalinidad de las cenizas mide la cantidad de ácidos orgánicos que están en el vino bajo la forma de sales más o menos disociadas, estos valores de alcalinidad de las cenizas pueden representar un índice de seguridad en el aguado o en confirmar la adición de ácido sulfúrico a ciertas muestras, para aumentar color en tintos o subir la acidez total en vinos blancos.

Técnica operatoria

Principio:

Se denomina alcalinidad total de cenizas la suma de los cationes, diferentes del amonio, combinados con los ácidos orgánicos del vino.

La valoración se fundamenta en la volumetría con ácido sulfúrico, valorando en retorno después de disolver en el mismo y en caliente, las cenizas, y empleando el anaranjado de metilo como indicador.

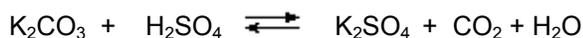
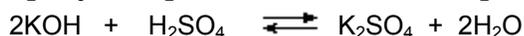
Material y aparatos:

- Baño de agua.
- Pipeta de 10 mL.
- Varilla de vidrio.
- Bureta de valoraciones.

Reactivos y soluciones:

- Acido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA
- Hidróxido de Sodio PA
- Agua destilada PA
- Anaranjado de Metilo RE
- Solución estandarizada de Acido Sulfúrico 0,1N
- Solución estandarizada de Hidróxido de Sodio 0,1N
- Solución de Anaranjado de Metilo 0,1% m-V

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Añadir a las cenizas ya pesadas¹, 10 mL de solución de Acido Sulfúrico 0,1N y llevar la cápsula a un baño de agua hirviendo durante un cuarto de hora, frotando varias veces el fondo de la cápsula con una varilla de vidrio para activar la disolución de las partículas

difíciles de disolver. Añadir en seguida dos gotas de Anaranjado de Metilo solución 0,1% RE y valorar el exceso de Acido Sulfúrico con la solución de Hidróxido de Sodio 0,1N, hasta que el indicador vire a amarillo.

Cálculo:

Los resultados pueden expresarse como meq (milimoles equivalentes) por litro de vino o como gramos de carbonato de potasio (K_2CO_3) por litro de vino.

Dar los resultados con una aproximación de 0,5 g por L en carbonato de potasio.

¹La técnica “**Determinación de cenizas del vino**” puede ser consultada más adelante (epígrafe 8.5.13)

8.2.1.6. Determinación de ésteres totales en rones y aguardientes.

Técnica operatoria

Principio:

El método se basa en la saponificación de los ésteres presentes con NaOH y la posterior valoración del exceso de hidróxido no consumido en la saponificación, empleando HCl.

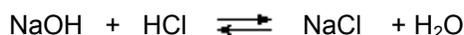
Material y aparatos:

- Matraz aforado de 250 mL
- Balón de destilación con cuello largo, de 500 y 1000 mL
- Trampa de vapor
- Condensador de espiral o serpentín
- Condensador de aire de 60 cm de longitud
- Trampa de óxido de calcio
- Pipetas y buretas adecuadas
- Mechero y tela metálica amiantada

Reactivos y soluciones:

- Acido clorhídrico (30 - 37% m-m; 1.19 Kg/L) PA
- Hidróxido de sodio PA
- Fenolftaleína PA
- Agua destilada PA
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1 y 0.01 N
- Solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.1 N
- Solución de etanol 50% V-V
- Solución etanólica de fenolftaleína al 1% m-V

Reacciones químicas:



Procedimiento

A. Preparación de la porción de ensayo:

La muestra se transfiere a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa a 20°C. Se vierte su contenido en un balón de destilación de cuello largo y se enjuaga varias veces el matraz usando 100 mL de agua destilada, vertiendo los enjuagues en el balón de destilación. Se introducen 2 ó 3 trocitos de piedra pómez bien lavados, u otro ebullidor similar, en el balón de destilación y se conecta al condensador mediante el bulbo trampa.

Se comienza la destilación usando una llama luminosa con interposición de la 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 destilada a la misma temperatura.

NOTA: Esta preparación no es necesaria cuando la muestra es aguardiente fresco.

B. Determinación:

Se vierten 100 mL de destilado en un balón de 500 mL, se adicionan 3 ó 4 gotas de solución indicadora de fenolftaleína y se neutralizan los ácidos libres añadiendo gota a gota la solución de NaOH 0.01 N hasta color rosado tenue permanente.

Se añaden 10 mL de la solución de NaOH 0.1 N si la porción de ensayo es un ron o 15 mL si la misma es un aguardiente. Se conecta el balón a un condensador de aire y se calienta durante 2 horas sobre baño de vapor. Se enfría y se valora con solución de HCl 0.1 N hasta desaparición del color rojo.

Se rechazarán las determinaciones en las cuales el exceso de álcali sea menor de 2 mL o mayor de 10 mL.

C. Ensayo en blanco:

En el mismo balón de 500 mL utilizado en la determinación se colocan 100 mL de la solución de etanol 50% V-V y se procede igual que en la determinación arriba expuesta.

Cálculos:

El contenido de ésteres totales se expresa en g de acetato de etilo por 100 mL de etanol absoluto.

$$ET = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 8800}{V} \times \frac{100}{A}$$

donde:

ET = Esteres totales expresados en g de acetato de etilo /100 mL de etanol absoluto.

V_1 = mL de HCl 0.1 N consumido en el ensayo en blanco

V_2 = mL de HCl 0.1 N consumido en la valoración de la muestra

V = mL de ron o aguardiente inicialmente tomados

N = Normalidad exacta del HCl empleado en la valoración

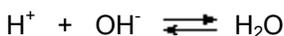
A = Grado alcohólico de la porción del ron o aguardiente analizado

Los resultados se reportan hasta la décima y los análisis realizados simultáneamente a 2 porciones de ensayo no deben diferir en más de 1.5 g de acetato de etilo /100 mL de etanol absoluto.

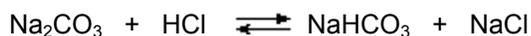
8.2.1.7. Determinación de alcalinidad total en aguas de proceso

La alcalinidad de las aguas naturales destinadas al consumo o a procesos industriales de elaboración de alimentos, viene dada por la presencia de iones hidroxilos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-); denominada respectivamente: alcalinidad cáustica, carbonatada y bicarbonatada.

La alcalinidad causada por los iones OH^- es denominada también como alcalinidad a la fenolftaleína debido a que se determina por valoración directa con HCl en presencia de fenolftaleína como indicador, según la reacción:



La alcalinidad ocasionada por los tres iones (OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^-) se denomina alcalinidad total y también se determina por valoración con HCl pero esta vez en presencia de anaranjado de metilo como indicador puesto que la valoración de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- culmina a pH ligeramente ácido, el cual es aportado por el ácido carbónico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) resultante de la reacción de los iones HCO_3^- con el HCl. En este caso las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El paso de CO_3^{2-} a HCO_3^- no es posible detectarlo mediante el empleo de indicadores puesto que las constantes de disociación de ambas sales son muy similares y por lo tanto las dos reacciones ocurrirán casi simultáneamente. Sin embargo, este hecho carece de importancia en este caso pues no es objetivo la cuantificación de ambos por separado sino lo que interesa determinar es el aporte alcalino total que ambos iones son capaces de comunicar a las aguas.

La reacción general que tiene lugar es entonces:



La alcalinidad es de importancia en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y aguas residuales. Para determinar si el agua es adecuada para irrigación debe considerarse su alcalinidad en relación con la del suelo. Este concepto también tiene aplicación en los tratamientos químicos del agua de coagulación y ablandamiento, en general la capacidad amortiguadora del agua es de gran interés en la práctica del tratamiento de aguas residuales.

La alcalinidad excesiva no produce efectos nocivos en la salud de los consumidores, pero sí le imparte un sabor desagradable a el agua, que puede provocar que sea rechazada.

La determinación de la alcalinidad total en la aguas de proceso reviste una gran importancia puesto que las aguas muy alcalinas afectan el sabor de las bebidas carbonatadas y cuando se destinan a la fabricación de hielo pueden impartirle a este cierta opacidad debido a los sedimentos que pueden formarse por reacción entre los iones CO_3^{2-} con los metales Ca^{2+} y Mg^{2+} si estos también están presentes.

Por otra parte, las aguas destinadas a la alimentación de las calderas de vapor no deben tener una alcalinidad muy alta porque los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- se descomponen por efecto del calor liberando CO_2 el cual sale unido al vapor haciéndolo muy corrosivo y dando origen a aguas de condensación, también muy corrosivas.

Los elementos arriba expuestos justifican la necesidad de controlar la alcalinidad total de las aguas con vistas a su utilización en la elaboración de uno u otro producto alimenticio de la industria de bebidas y licores.

Los parámetros normados para la alcalinidad total de las aguas destinadas a la elaboración de bebidas y licores se muestran a continuación:

Especificaciones de calidad para la alcalinidad total en aguas de proceso

Destino del agua	Especificaciones de calidad mg Na_2CO_3 / L agua
Vino y vinagre	400 máximo
Refrescos	25 - 85
Hielo	30 - 120
Cervezas y bebidas de malta	30 - 80
Rones	0

Técnica operatoria**Principio.**

Se determina por valoración con una solución valorada de ácido mineral fuerte hasta el punto de equivalencia aportado por el ácido carbónico (entre pH 4.2 y 5.4), empleando anaranjado de metilo como indicador.

Material y aparatos.

- 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.

- Acido Clorhídrico PA (30-37% m-m; 1.19 Kg/L)
- Agua destilada PA
- Anaranjado de metilo RE
- Solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.1N
- Solución indicadora de Anaranjado de Metilo al 0.05% m-V.

Procedimiento.

Tomar una alícuota que contenga menos de 1 meq de alcalinidad total y diluir hasta 50 mL con agua destilada PA si fuese necesario. Añadir dos gotas de solución indicadora de anaranjado de metilo y valorar con solución estandarizada de ácido clorhídrico hasta cambio de coloración permanente (de amarillo a naranja).

Cálculo.

Expresar los resultados en mg Na_2CO_3 / L agua (ppm).

Observaciones.

Todos los reactivos, así como el agua usada en disoluciones y ensayos en blanco, deben tener un bajo contenido de CO_2 , particularmente cuando se trate de muestra con alcalinidad baja. La eliminación del CO_2 disuelto en el agua puede conseguirse mediante cualquiera de los procedimientos siguientes:

1. Reducir la presión durante diez a quince minutos con una tropa de agua.
2. Hervir durante diez a quince minutos y dejar enfriar en un erlenmeyer con tapón.

8.2.1.8. Determinación de amonio en aguas**Técnica operatoria****Principio.**

El amoniaco destilado de la muestra se recoge sobre Ácido Bórico con un indicador adecuado y se valora con Ácido Sulfúrico de normalidad conocida. Aplicable a concentraciones superiores de 2 mg/L del ion amonio.

Materiales y aparatos.

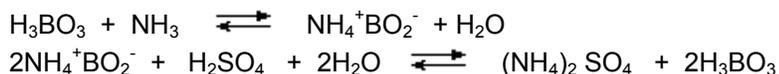
- Equipo de destilación con corriente de vapor de agua.

Reactivos y disoluciones.

- Ácido Bórico PA
- Ácido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA
- Agua Destilada PA
- Alcohol Etilico 96% V-V PA
- Azul de Metileno DC

- Oxido de Magnesio PR
- Rojo de Metilo RE
- Solución de Ácido Bórico 2% m-V. Disolver Ácido Bórico PA en Agua Destilada PA y ajustar a la concentración indicada.
- Indicador de Tshiro Tasiro. Disolver 0.125g de Rojo de Metilo 0.080g de Azul Metileno DC en 100 mL de Alcohol Etilico 96% V-V PA.
- Solución estandarizada de Ácido Sulfúrico 0.005N.

Reacciones químicas:



Procedimiento.

Poner en marcha el equipo de destilación haciendo pasar por el mismo vapor de agua durante cinco minutos al menos, para eliminar del equipo posibles trazas de Amoníaco. Colocar en el matraz 250 mL de la muestra, 1g de Óxido de Magnesio PR y poner en marcha el equipo, recogiendo el destilado en un matraz erlenmeyer de 250 mL en el que se han colocado 10 mL de solución de Ácido Bórico PA y dos gotas del indicador Tshiro Tasiro. Comprobar, cuando han destilado alrededor de 50 mL, si el destilado está ya libre de Amoníaco, utilizando un papel de tornasol rojo humedecido en agua; el color de este no debe cambiar al contacto con el líquido proveniente del refrigerante. Si el líquido está ya libre de amoniaco, separar el erlenmeyer del pico del destilador y valorar inmediatamente el destilado con solución estandarizada de Ácido Sulfúrico 0.005N. El indicador vira en el punto estequiométrico de verde a violeta.

Cálculo.

El contenido de la muestra, expresado en mg de NH_4^+ por L, se obtiene aplicando la siguiente expresión:

$$\text{NH}_4^+ (\text{mg/L}) = a * f * 0.09 * 4$$

a = volumen, en mL, de Ácido Sulfúrico gastado en la valoración.

f = factor de corrección de la normalidad del ácido.

8.2.2. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE PRECIPITACIÓN

8.2.2.1. Determinación de cloruro de sodio en productos cárnicos por el método de Volhard.

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.

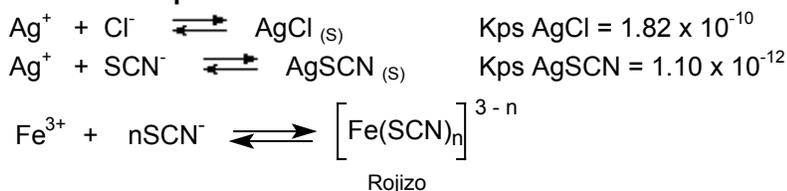
Material y aparatos:

- 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
- Acido nítrico PA.
- Nitrato de plata PA.
- Hidróxido de sodio PA.
- Tiocianato de potasio PA.
- Sulfato férrico de amonio PA.
- Acido 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 nitrobenceno 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 porcentos 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 100g de muestra.

8.2.3. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

8.2.3.1. Determinación del índice de yodo en aceites y grasas comestibles (Método de Hanus)

El Índice de Yodo es el número de gramos de yodo absorbido por 100 g de aceite o grasa y es una de las medidas más útiles para conocer el grado de saturación de estos.

Los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos no saturados reaccionan con el yodo, o algunos compuestos de yodo, formando compuestos por adición. Por lo tanto, mientras más bajo es el Índice de Yodo, más alto es el grado de saturación de una grasa o aceite.

El Índice de Yodo es una propiedad química característica de los aceites y grasas y su determinación puede ser utilizada como una medida de identificación y calidad. La siguiente tabla muestra los Índices de Yodo característicos de algunos aceites y grasas.

Índices de yodo de algunos aceites y grasas comestibles

Aceite o grasa	Índice de Yodo
Aceite de Algodón	99-113
Aceite de Babasú	14-18
Aceite de ballena	110-135
Manteca de puerco	47-67
Aceite de coco	6-10
Manteca de cacao	33-42
Aceite de colza	94-100
Aceite de Girasol	125-136
Aceite de linaza	170-202
Aceite de maíz	103-130
Aceite de maní	84-100
Mantequilla	26-42
Aceite de nuez de palma	14-23
Sebo de carnero	35-46
Sebo de res	35-48

Durante el almacenamiento, en tanto un aceite sufre procesos de oxidación, el Índice de Yodo muestra una tendencia decreciente por cuanto estos procesos oxidativos tienen lugar precisamente sobre los dobles enlaces, saturando la molécula y provocando por consiguiente una disminución de este índice.

Técnica operatoria

Principio:

La grasa, previamente disuelta, se mezcla con un volumen de solución de monobromuro de yodo. La cantidad de yodo que no se adiciona a los dobles enlaces de los ácidos grasos, se valora en forma de triyoduro con tiosulfato de sodio en presencia de almidón como indicador.

El índice de yodo se expresa convencionalmente como los gramos de yodo absorbidos por cien gramos de materia grasa.

Material y aparatos:

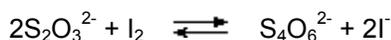
- Frasco de boca ancha de 200 a 220 mL de capacidad, con tapón esmerilado
- Buretas graduadas

- Pipetas de 25 mL de salida rápida

Reactivos y disoluciones:

- Agua destilada PA
- Almidón soluble RE
- Tetracloruro de carbono PA
- Yoduro de potasio RE
- Reactivo de Hanus 0.2 N
- Tiosulfato de sodio PA
- Solución de almidón 1% m-V
- Solución de yoduro de potasio 10% m-V
- Solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.1 N
- Reactivo de Hanus: Disolver en un frasco ámbar con tapón esmerilado, 10 g de monobromuro de yodo en 500 mL de ácido acético glacial (exento de alcohol etílico)

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Trabajar en luz difusa.

En un frasco limpio y seco, pesar de 0.25 a 0.30 g de materia grasa limpia y filtrada sobre papel. Disolver la materia grasa en 10 mL de tetracloruro de carbono PA. Añadir mediante bureta o pipeta de salida rápida, 25 mL exactos del reactivo de Hanus. Tapar el frasco, mezclar por agitación suave y dejar en reposo al abrigo de la luz durante una hora a temperatura de 20°C.

Añadir 20 mL de solución de yoduro de potasio 10% m-V y 10 mL de agua destilada PA, mezclar. Valorar con solución de tiosulfato de sodio 0.1 N (utilizando solución de almidón 1% m-V como indicador) agitando constantemente. Añadir la solución de almidón poco antes de finalizar la valoración.

Realizar un ensayo en blanco en idénticas condiciones.

Cálculos:

Los resultados se expresan en gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de materia grasa.

8.2.3.2. Determinación del índice de peróxidos en aceites y grasas comestibles

El Índice de Peróxidos se expresa como los miliequivalentes de Peróxidos presentes en 1 Kg de aceite o grasa, y brinda información sobre el grado de oxidación de un aceite.

La causa de la alteración de los aceites y las grasas puede ser el resultado de una reacción tanto química como bioquímica pero la oxidación de las grasas es más frecuente por efecto de reacciones químicas. Lo esencial es que los dobles enlaces de sus ácidos grasos constituyentes, reaccionan con el oxígeno del aire formando compuestos que al descomponerse originan otros, a los cuales se les atribuye el olor y sabor desagradables característicos de las grasas oxidadas, y es esto lo que se conoce con el nombre de rancidez.

Al principio de la oxidación de las grasas es posible que, en su mayoría, el producto de la reacción no sea más que hidróperóxido. Al aumentar la cantidad de peróxidos y aparecer el

olor y el sabor característicos de la rancidez, se demuestra la presencia de otros productos resultantes de la descomposición de los hidroperóxidos. El agudo y desagradable olor a rancio se cree que es debido principalmente a la presencia de aldehídos con 6–9 átomos de carbono. El sabor y el olor a rancio aparecerá sólo cuando la concentración de estos compuestos sea tal que puedan ser detectados por nuestros órganos sensoriales. La correlación entre el olor y el sabor de grasas rancias y la cantidad de peróxidos, expresada como índice de peróxido, depende de muchos factores, como de su grado de insaturación y de la longitud de la cadena del ácido, entre otros.

No es posible generalizar cuál es el índice de peróxido correspondiente a la aparición de la rancidez; se hace necesario, en la mayoría de los casos, determinar el índice de peróxido y hacer las correspondientes pruebas organolépticas; no obstante, si tenemos grasas que tienen una composición similar, se puede generalizar y decir, más o menos, qué índice de peróxido corresponderá a la aparición de la rancidez. Por ejemplo, en el caso de la grasa de cerdo, la rancidez aparece cuando ésta tiene un índice de peróxido de alrededor de 20 meq (milimoles equivalentes) de peróxidos por kilogramo. En el caso del aceite de girasol es aproximadamente de 60 a 80.

La Norma Cubana establece para los aceites y grasas comestibles que el índice de peróxidos no debe superar lo 10 meq (milimoles equivalentes) de peróxidos por kilogramo de aceite o grasa.

De forma análoga al índice de acidez, al analizar el comportamiento del índice de peróxidos con el tiempo de almacenamiento, se observan dos zonas que manifiestan tendencias opuestas: una primera etapa caracterizada por el incremento de los peróxidos hasta un valor máximo, como consecuencia de la oxidación lipídica por acción de agentes químicos y/o bioquímicos; y un segundo momento en que comienza a disminuir este índice, lo que indica un grado de oxidación más avanzado puesto que este decremento pudiera ser resultado de la oxidación de los peróxidos a otros compuestos como aldehídos y cetonas, responsables fundamentales del olor y sabor característicos de la rancidez.

En este sentido, al igual que en el caso del índice de acidez, la información que brinda el índice de peróxidos requiere para su interpretación del complemento de otros análisis como la determinación de los índices de yodo y saponificación.

Técnica operatoria

Principio.

Se denomina “índice de peróxidos” a los miliequivalentes (milimoles equivalentes) de oxígeno activo contenidos en un kilogramo de la materia ensayada, calculados a partir del yodo liberado del yoduro de potasio, operando en las condiciones que se indican en la metodología.

Las sustancias que oxidan el yoduro de potasio en las condiciones descritas se supone son peróxidos u otros productos similares de oxidación de la grasa, por lo que el índice obtenido puede tomarse, en una primera aproximación, como una expresión cuantitativa de los peróxidos de la grasa.

El oxígeno activo resultante de la oxidación de los aceites, reacciona con el yoduro de potasio liberando yodo, el cual se valora con tiosulfato de sodio utilizando solución de almidón como indicador.

Material y aparatos.

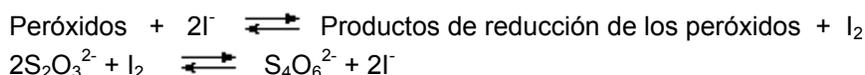
- Navecillas de vidrio de aproximadamente 3 mL para pesada de la grasa.
- Matraces con tapón esmerilado, de aproximadamente 250 mL, previamente secados y llenos de gas inerte (anhídrido carbónico o nitrógeno).

Reactivos.

- Ácido Acético glacial PA

- Agua Destilada PA
- Almidón soluble RE
- Clorofomo PA
- Yoduro de Potasio PA
- Tiosulfato de Sodio pentahidratado PA
- Cloroformo PA, exento de oxígeno por barboteo de una corriente de gas inerte puro y seco.
- Ácido Acético glacial PA exento de oxígeno como anterior.
- Solución acuosa de Sodio Tiosulfato 0.1 N, exactamente valorada.
- Solución acuosa saturada de Yoduro de Potasio, exento de yodo y yodatos. Disolver Yoduro de Potasio PA en Agua Destilada PA.
- Soluciones acuosas de Tiosulfato de Sodio 0.01 N y 0.02 N exactamente valoradas. Úsese solución valorada de Tiosulfato de Sodio 0.1 N y diluir convenientemente con Agua Destilada PA.
- Solución indicadora de Almidón al 1% en Agua Destilada PA. Disolver Almidón soluble RE con Agua Destilada PA y ajustar a la concentración indicada.

Reacciones químicas:



Procedimiento.

Tomar un matraz con cierre esmerilado, de unos 250 mL, previamente seco (anhídrido carbónico o nitrógeno). Introducir tan rápidamente como se pueda la muestra del aceite que se desea ensayar, definida en función de los índices presumidos que aparecen en la tabla de observaciones.

Agregar 10 mL de Cloroformo PA, en el cual se disuelve rápidamente la grasa por agitación, 15.0 mL de Ácido Acético glacial PA y 1 mL de una disolución acuosa de Yoduro de Potasio.

Cerrar el matraz y mantener en agitación durante 1 minuto, imprimiéndole un suave movimiento de agitación, conservándolo después en la oscuridad durante 5 minutos; transcurrido este tiempo, agregar 75 mL de Agua Destilada PA, agitar vigorosamente y valorar el yodo liberado con una disolución de Tiosulfato de Sodio 0.02 N, para los aceites de índices inferiores o iguales a 20 y Tiosulfato de Sodio 0.01 N para los índices más elevados.

Paralelamente, se efectúa un ensayo en blanco, sin aceite, que debe dar un índice nulo.

Cálculo.

El índice de peróxidos se expresa en milequivalentes (milimoles equivalentes) de oxígeno por kilogramo de muestra.

Observaciones.

Peso de la muestra. La toma de las muestras para el ensayo se efectuará tomando una cantidad de grasa de acuerdo con el índice de peróxidos que se presupone y que se indica en el cuadro siguiente:

Índice que se presupone	Peso de la muestra en g
de 0 a 20	de 2.0 a .12
de 20 a 30	de 1.2 a 0.8
de 30 a 50	de 0.8 a 0.5
de 50 a 100	de 0.5 a 0.3

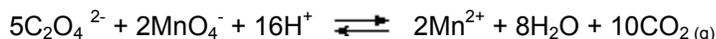
Para la expresión del índice de peróxidos se han propuesto otras unidades distintas a la adoptada en esta técnica y que suelen ser utilizadas en algunos casos, prestándose a confusiones en la interpretación de los resultados. Para evitar estos errores y los inconvenientes que pudieran derivarse de los mismos, en los informes analíticos deberá indicarse siempre la unidad en que se expresa el índice.

8.2.3.3. **Preparación y estandarización de una solución de permanganato de potasio**

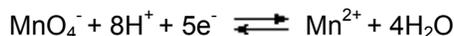
El permanganato de potasio es uno de los agentes oxidantes de mayor aplicación dado su elevado potencial normal de reducción ($E^\circ = 1.51$ V). Sin embargo esta sustancia no puede considerarse estándar primario dado su relativa estabilidad y su alta reactividad química. Por consiguiente, una solución 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.

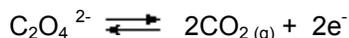
La reacción sumaria de la valoración de estas sustancias con el permanganato corresponde a la ecuación:



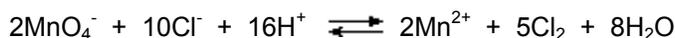
La reducción de MnO_4^- a Mn^{2+} se efectúa con la adición de cinco electrones:



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 diluidas, 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
- Acido 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, la masa de permanganato de potasio PA necesaria 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 kitasato. Trásvase 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, la masa de oxalato de sodio PA necesaria para preparar 250 mL de solución de oxalato de sodio 0.1 N. Trásvase 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.

Observaciones:

Cuando se calienta la solución ácida de oxalato de sodio debe cuidarse que esta no hierva, puesto que el oxalato se descompone a $100^{\circ}C$ hasta CO_2 dando lugar a que parte del oxalato no reaccione con el permanganato pues se perdería por descomposición.

8.2.3.4. 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 coágulo 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.

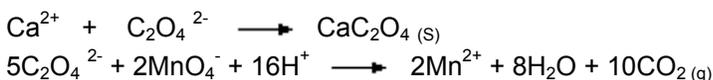
El calcio total se lleva a disolución por precipitación de las materias proteicas con ácido tricloroacético. El calcio contenido en el filtrado es precipitado bajo forma de oxalato de calcio, que se separa por centrifugación y se valora con permanganato de potasio.

Material y aparatos.

- Balanza analítica.
- Matraz aforado de 50 mL.
- Pipeta para leche de 20 mL.
- Papel de filtro sin cenizas para filtración lenta.
- Centrifuga que pueda desarrollar una aceleración centrífuga de 1400 g (g = aceleración de la gravedad).
- Tubos de centrifuga 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 Hidróxido de Amonio al 50% V-V: Mezclar volúmenes iguales de Amoniaco 25% PA y agua destilada PA.
- Solución de Hidróxido de Amonio 0.1314 N: 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 Hidróxido de Amonio 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 Hidróxido de Amonio 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.

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

V = volumen en mL de KMnO₄ 0.02 N gastados en la valoración de la muestra.

v = volumen en mL de KMnO₄ 0.02 N gastados en el ensayo en blanco.

f = factor de corrección de la normalidad del permanganato de potasio

P = peso en gramos de la muestra inicial

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

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.

Referencia.

Norma Internacional FIL-IDF 36: 1966.

8.2.3.5. Determinación de dicromato de potasio en leche.

Técnica operatoria

Principio.

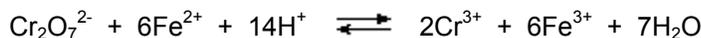
La determinación se realiza sobre las cenizas de la leche, por reducción de los cromatos mediante una solución de sulfato ferricoamónico o sal de Mohr (Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂ • 6 H₂O) cuyo exceso se valora con permanganato de potasio.

Reactivos y soluciones.

- Ácido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA.
- Agua Destilada PA.
- Sulfato de Hierro y Amonio hexahidratado PA.
- Permanganato de Potasio PA.
- Solución estandarizada de Permanganato de Potasio 0.0200 N.

- Solución acuosa de sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) a 8 g/L, esta solución se estabiliza por la adición de 12 mL de Ácido Sulfúrico 96% PA por litro.
- Solución de Ácido Sulfúrico al 5% V-V.

Reacciones químicas:



Procedimiento.

Agotar las cenizas por lavados sucesivos con Agua Destilada PA; después, con una solución acuosa de Ácido Sulfúrico al 5% V-V, obtener un total de 25 a 30 mL de líquido. Recogerlo en un vaso para valorar. Añadir alrededor de 5 mL de Ácido Sulfúrico 96% PA y 20 mL exactamente medidos de la solución sulfúrica de Sal de Mohr. Valorar con la solución estandarizada de Permanganato de Potasio 0.0200 N hasta coloración rosa permanente.

Por otra parte, valorar en las mismas condiciones 20 mL de la misma solución sulfúrica de Sal de Mohr con la solución valorada de Permanganato de Potasio 0.0200 N.

Cálculo.

Calcular el contenido de dicromato de potasio en la leche, expresado en porcentaje m-m.

8.2.3.6. *Determinación de nitrógeno total en vinos (Método Kjeldhal)*

Se han encontrado cerca de 1000 componentes en el vino, muchos de ellos en proporciones muy pequeñas, aunque con capacidad de impresionar los sentidos del ser humano. Los componentes del vino se pueden reunir en once grupos:

1. Agua:

Se trata de agua biológicamente pura, procedente de la extraída del terreno por las raíces. La cantidad de agua en el vino varía entre el 75% y el 91% del volumen. Su influencia en la cata es nula.

2. Alcoholes:

Los alcoholes más abundantes en el vino son: el etanol, que es el constituyente más abundante después del agua; la glicerina, que es la tercera sustancia en importancia en vinos secos, con valores entre 5 y 15 g/L y el 2-3 butandiol que puede variar entre 165 y 1350 mg/L. Además de estos alcoholes existen otros en el vino: Metanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, etc.

3. Ácidos:

En el vino se pueden clasificar los ácidos mayoritarios por su procedencia en:

- Procedentes de la uva: tartárico, málico, y cítrico.
- Provenientes de la fermentación: láctico, succínico y acético.

4. Glúcidos:

A excepción de los vinos dulces, licorosos, etc, es difícil encontrar más de 1 a 2 g/L de azúcar en los vinos tranquilos. Los principales glúcidos del vino son: Glucosa, Fructosa, Galactosa, Manosa, Arabinosa, Xilosa, Ribosa, Ramnosa, Sacarosa, mucilagos, gomas, pectinas, y glucanos.

5. Minerales:

En el vino suelen oscilar entre 1 y 3 g/L pueden estar en forma de aniones y cationes. Los aniones más importantes son: cloruros, sulfatos, bromuros y fosfatos, mientras que entre los cationes se encuentran: potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro y boro

6. Esteres:

Tienen una gran influencia en la composición aromática de los vinos. El acetato de etilo y el lactato de etilo son los que normalmente se encuentran en mayor concentración.

7. Terpenos:

Los terpenos, presentes en la uva, son hidrocarburos no cíclicos, insaturados y derivados del isopreno. Existen monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos. Los más abundantes son derivados oxigenados de los monoterpenos. Los terpenos más frecuentes en el vino son: nerol, geraniol, linalol, h-trianol, citronerol, α-terpineol, citral, citronelol, óxidos de linalol y eugenol entre otros, los cuales ejercen una gran influencia en el olor del vino.

8. Aldehídos y cetonas:

Suelen originarse a partir de procesos oxidativos. Los aldehídos más frecuentes en el vino son: metanal, etanal, propanal y butanal, mientras que entre las cetonas se destacan la propanona, 2-butanona, 2-pentanona, 2-hexanona y el diacetilo...

9. Compuestos fenólicos:

Varían mucho de vinos blancos a tintos debido al proceso de maceración durante la elaboración, dado que mayoritariamente se encuentran en los hollejos. Influyen sobre ciertos caracteres del vino tales como color, sabor, olor y astringencia. Tienen efectos beneficiosos sobre la salud.

El resveratrol es un compuesto químico fenólico, producido por la vid en respuesta a enfermedades criptogámicas, que se emplea en la medicina tradicional china y japonesa para el tratamiento de la arteroesclerosis y enfermedades inflamatorias y alérgicas. Está presente en todos los vinos y en variedades como la "Mencia", cultivada en las Denominaciones de Origen Valdeorras y Bierzo, se han encontrado valores muy altos.

Según Masquelier (1988-1991) las catequinas y las proantocianidinas muestran una serie de propiedades de interés tales como: previene el envejecimiento celular, son protectores vasculares y agentes anti-inflamatorios y poseen actividad antiviral y antibacteriana.

10. Compuestos nitrogenados:

Los compuestos nitrogenados de origen mineral son el sulfato amónico y el fosfato amónico fundamentalmente, mientras que entre aquellos de origen orgánico se destacan los aminoácidos, péptidos, proteínas, vitaminas y enzimas.

11. Compuestos azufrados y gases:

Los compuestos azufrados más frecuentes en el vino son: anhídrido sulfuroso, sulfuro de hidrógeno, etanotiol, dimetilsulfuroso, etc. Los gases mayoritarios del vino son el anhídrido carbónico, presente en cantidades altas en los vinos espumosos, y el anhídrido sulfuroso.

Técnica operatoria

Principio:

Transformación del nitrógeno orgánico en sulfato de amonio por ataque con ácido sulfúrico en ebullición en presencia de sustancias catalizadoras que acortan el tiempo de la mineralización y adición de sal potásica que eleve el punto de ebullición. Destilación por ebullición de vapor recogiendo el destilado en volumen conocido de solución de ácido sulfúrico.

Valoración con solución de tiosulfato de sodio, del yodo liberado por el ácido sulfúrico al añadir al destilado solución de yoduro de potasio-yodato de potasio.

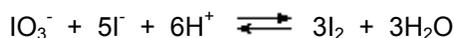
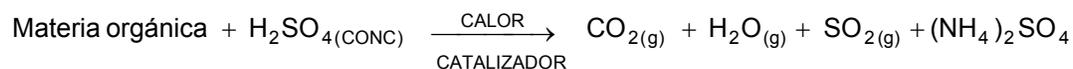
Material y aparatos:

- Aparato micro-Kjeldhal.
- Matraz Kjeldahl.
- 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:

- Acido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA
- Agua Destilada PA
- Almidón soluble RE
- Sulfato de Cobre II anhidro PA
- Fenolftaleína RE
- Papel Tornasol
- Sulfato de Potasio PA
- Yodato de potasio PA
- Yoduro de potasio PA
- Selenio metal, polvo PRS
- Hidróxido de Sodio PA
- Tiosulfato de Sodio pentahidratado PA
- Catalizador de Selenio. Mezclar bien pulverizados 80 g de Sulfato de Potasio PA 20 g de Sulfato de Cobre II anhidro y 5 g de Selenio metal, polvo PRS.
- Solución de Yoduro de potasio solución 4% m-V.
- Solución de Yodato de potasio solución al 5% m-V.
- Solución de Almidón soluble 10% m-V.
- Solución etanólica de Fenolftaleína 1% m-V
- Solución estandarizada de Hidróxido de Sodio 1N
- Solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio 0,1N
- Solución estandarizada de Acido sulfúrico 0,02N
- Solución de Tiosulfato de Sodio 0,02N. Preparar a partir de la solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio 0,1N.

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Poner en el matraz Kjeldhal 50 mL de vino, evaporar a ebullición lenta hasta unos 10 mL, añadir 10 mL de Acido Sulfúrico 96% PA, 0,6 g de la mezcla pulverizada y bien uniformada de Sulfato de Cobre II anhidro, Selenio metal, polvo PRS y Sulfato de Potasio PA, continuar calentando primero lentamente y después enérgicamente, hasta decoloración, y proseguir unos minutos más. Si es necesario se van añadiendo nuevas dosis de Acido Sulfúrico 96% PA de 5 en 5 mL .

Enfriar, pasar el contenido a matraz aforado de 100 mL arrastrando el residuo con pequeñas porciones de Agua Destilada PA, para enjuagar varias veces el matraz, comprobando que los últimos lavados no dan trazas de reacción ácida al papel de tornasol.

Tomar una alícuota de 20 mL y llevar al matraz del aparato de destilación, adicionando unas gotas de solución de Fenolftaleína 1% m-V. Paralelamente, en un vaso cilíndrico de unos 200 mL, se añaden 10 mL de solución estandarizada de Acido Sulfúrico 0,02N.

Añadir al matraz solución valorada de Hidróxido de Sodio 1N en cantidad suficiente para viraje de la solución de Fenolftaleína 1% m-V y se encaja rápidamente en su sitio. Conectar el aparato de destilación con el generador de vapor de agua y comenzará el arrastre del amoníaco pasando al refrigerante y recogiendo el destilado en la solución sulfúrica.

Después de 15-20 minutos, comprobar con papel de tornasol si una gota del destilado no acusa reacción alcalina. En este caso separar el vaso y proceder a la valoración.

Añadir al vaso con la solución de Acido Sulfúrico 0,02N, 4 mL de Yoduro de Potasio al 4% m-V y 2 mL de Yodato de Potasio al 5% m-V. Mezclar con una varilla y después de 20 minutos valorar el yodo liberado con solución de Tiosulfato de Sodio 0,02N empleando como indicador 5-10 mL de solución de Almidón.

Cálculo:

Calcular el contenido de nitrógeno expresado en meq (milimoles equivalentes)/L o en mg/L.

8.2.3.7. Determinación del índice de permanganato en vinos

El índice de permanganato constituye una expresión del contenido en sustancias fenólicas presentes en los vinos. Esta determinación se puede efectuar directamente sobre el vino, teniendo en cuenta aproximadamente el efecto de los ácidos orgánicos y del alcohol del vino. Esta es una determinación global que recibe el nombre de Índice Permanganato y que está relacionada con los caracteres de la dureza, astringencia o suavidad, sin que la relación sea absoluta ya que existen otros factores que intervienen en esos caracteres, como el pH, acidez volátil, etc.

El índice de permanganato es una determinación especial para vinos tintos; en blancos es poco apreciable y se presta a confusiones por consumo de permanganato por otros componentes del vino, que aquí tiene una influencia relativa más marcada.

El valor de este Índice es:

- 25 a 35 para los vinos rosados.
- Alrededor de 50 para los vinos tintos muy suaves.
- Alrededor de 60 para los tintos suaves.
- 75 y más para los vinos tintos duros y astringentes.
- 100 a 150 para los tintos prensas.

Técnica operatoria

Principio:

Valoración con una solución de permanganato del poder reductor en frío de las sustancias polifenólicas del vino. Como todos los componentes fenólicos del vino, a igual concentración no reducen la misma cantidad de permanganato, se trata de una valoración global que da un índice, al que se denomina "índice de permanganato".

Material y aparatos:

- Los elementos necesarios para una volumetría.

Reactivos y soluciones:

- Acido Sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA
- Acido L(+)-Tartárico PA
- Agua Destilada PA
- Alcohol Etilico 96% V-V PA
- Carmín de Indigo DC
- Hidróxido de Potasio 85% PA
- Permanganato de Potasio PA
- Solución estandarizada de Permanganato de Potasio 0,1N
- Solución estandarizada de Permanganato de Potasio 0,01N. Preparar a partir de la solución estandarizada de Permanganato de Potasio 0,1N.
- Indicador de Indigo. Preparar una solución de 3 g/L de Carmín de Indigo DC. Filtrar, tomar 50 mL de esa solución, añadir 50 mL de Acido Sulfúrico 96% PA y Agua Destilada PA hasta 1000 mL. Mezclar bien.

Procedimiento:

Colocar en un vaso de 50 mL del Indicador de Indigo antes indicado y añadir 2 mL del vino. Inmediatamente adicionar gota a gota la solución de Permanganato de Potasio 0,01N, y al final, cada vez más lentamente, hasta desaparición completa del color azul y aparición de amarillo oro.

En vinos nuevos, el viraje es menos neto, por lo que conviene tomar sólo 1 mL de muestra.

Realizar un ensayo en blanco para eliminar el permanganato por sustancias no polifenoles, susituyendo los 2 mL de vino por 2 mL de una solución de Acido L(+)-Tartárico de 5 g/L, neutralizadab hasta la mitad con solución de hidróxido de potasio y encabezada hasta 10º de Alcohol Etilico 96% V-V PA.

Cálculo:

Calcular el índice de permanganato expresado en meq (milimoles equivalentes) de permanganato por litro de vino.

8.2.3.8. Determinación de azúcares reductores en rones

Técnica operatoria

Principio:

Eliminación previa de todas las materias reductoras distintas de los azúcares reductores por defecación y posterior valoración basada en la acción reductora de los azúcares sobre una solución crupo-alkalina.

Material y aparatos:

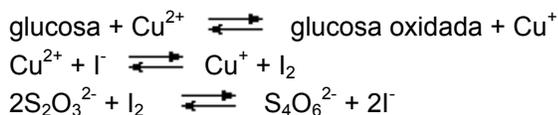
- Erlenmeyer de 300 mL con refrigeración de reflujo
- Material necesario para volunetría
- Baño de agua

Reactivos y soluciones:

- Acido Cítrico anhidro PA
- Acido Sulfurico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA
- Agua destilada PA
- Almidón soluble RE
- Carbonato de Calcio precipitado PA
- Sulfato de Cobre II 5-hidrato PA
- Piedra Pomez 4 a 8 mm PR
- Acetato de Plomo II 3-hidrato PA
- Yoduro de potasio PA
- Carbonato de Sodio 1-hidrato PA

- Cloruro de Sodio PA
- Hidróxido de sodio PA
- Tiosulfato de sodio PA
- Solución de Acetato de Plomo II 3-hidrato PA (aproximadamente saturada). Añadir a 250 g de Acetato de Plomo II 3-hidrato PA Agua Destilada PA caliente hasta 0,5 L y agitar hasta disolución completa.
- Solución crupo-alcalina. Disolver por separado 25 g de Sulfato de Cobre II 5-hidrato PA en 100 mL de Agua Destilada PA; 50 g de Acido Cítrico anhidro PA en 300 mL de Agua Destilada PA y 388 g de Carbonato de Sodio 1-hidrato PA en 300-400 mL de Agua Destilada PA caliente. Mezclarla solución de Sulfato de Cobre y completar el volumen con Agua Destilada PA hasta un litro.
- Solución de Yoduro de potasio al 30% m-V.
- Solución de Acido Sulfúrico al 25% m-V.
- Solución estandarizada de Hidróxido de Sodio 1N
- Solución estandarizada de de Tiosulfato de Sodio 0,1N
- Engrudo de Almidón de 5 g/L. Contendrá 200 g/L de Cloruro de Sodio PA para asegurar su conservación. Esta solución debe ser mantenida diez minutos en ebullición en el momento de su preparación.

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Defecación plúmbica:

Llevar 100 mL de ron a un matraz aforado de 125 mL. Añadir agitando 5 mL de solución saturada de Acetato de Plomo II y 1 g de Carbonato de Calcio precipitado PA, agitar varias veces y dejar sedimentar, por lo menos quince minutos, enrasar con Agua Destilada PA. Añadir 0,6 mL más de Agua Destilada PA y filtrar.

Valoración:

Poner en el erlenmeyer de 300 mL, 25 mL de la solución crupoalcalina y 25 mL de ron previamente defecado. Añadir unos gramos de Piedra Pomez PR y llevar a ebullición, que debe ser alcanzada en dos minutos, adaptando el erlenmeyer al refrigerante de reflujo y mantener exactamente durante diez minutos la ebullición.

Enfriar inmediatamente bajo corriente de agua fría. Añadir 10 mL de la solución de Yoduro de potasio al 30% m-V, 25 mL de la solución de Acido Sulfúrico al 25% m-V y 2 mL de Engrudo de Almidón. A continuación valorar con solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio 0,1N.

Efectuar una prueba en blanco, sustituyendo los 25 mL de muestra, por igual volumen de Agua Destilada PA y tratar como se ha indicado para la muestra.

Cálculo:

La cantidad de azúcar, expresada en azúcares reductores contenida en la muestra analizada, se obtiene en la tabla adjunta en función del número $n' - n$ de mL de tiosulfato utilizado.

Siendo:

n = volumen, en mL, de solución de Tiosulfato de Sodio 0,1N utilizados para la valoración de la muestra.

n' = volumen, en mL, de solución de Tiosulfato de Sodio 0,1N utilizados en la prueba en blanco.

Expresar el contenido en gramos de azúcares reductores por litro, teniendo en cuenta las disoluciones efectuadas en el curso de la defecación del volumen de la muestra analizada.

Azúcares reductores expresados en mg de glucosa

mL de tiosulfato de sodio 0,1N	Primera cifra decimal									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0	0,3	0,6	1,0	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	2,9
1	3,2	3,5	3,8	4,2	4,5	4,8	5,1	5,4	5,7	6,1
2	6,4	6,7	7,1	7,4	7,7	8,1	8,4	8,7	9,0	9,4
3	9,7	10,0	10,4	10,7	11,0	11,4	11,7	12,0	12,3	12,7
4	13,0	13,3	13,7	14,0	14,4	14,7	15,0	15,4	15,7	16,1
5	16,4	16,7	17,1	17,4	17,8	18,1	18,4	18,8	19,1	19,5
6	19,8	20,1	20,5	20,8	21,2	21,5	21,8	22,2	22,5	22,9
7	23,2	23,5	23,9	24,2	24,6	24,9	25,2	25,6	25,9	26,3
8	26,6	26,9	27,3	27,6	28,0	28,3	28,6	29,0	29,3	29,7
9	30,0	30,3	30,7	31,0	31,3	31,7	32,0	32,4	32,7	33,0
10	33,4	33,7	34,1	34,4	34,8	35,1	35,4	35,8	36,1	36,5
11	36,8	37,2	37,5	37,9	38,2	38,6	38,9	39,3	39,6	40,0
12	40,3	40,7	41,0	41,4	41,7	42,1	42,4	42,8	43,1	43,5
13	43,8	44,2	44,5	44,9	45,2	45,6	45,9	46,3	46,6	47,0
14	47,3	47,7	48,0	48,4	48,7	49,1	49,4	49,8	50,1	50,5
15	50,8	61,2	51,5	51,9	52,2	52,6	52,9	53,3	53,6	54,0
16	54,3	54,7	55,0	55,4	55,8	56,2	56,5	56,9	57,3	57,6
17	58,0	58,4	58,8	59,1	59,5	59,9	60,3	60,7	61,0	61,4
18	61,8	62,2	62,5	62,9	63,3	63,7	64,0	64,4	64,8	65,1
19	65,5	65,9	66,3	66,7	67,1	67,5	67,8	68,2	68,6	69,0
20	69,4	69,8	70,2	70,6	71,0	71,4	71,7	72,1	72,5	72,9
21	73,3	73,7	74,1	74,5	74,9	75,3	75,6	76,0	76,4	76,8
22	77,2	77,6	78,0	78,4	78,8	79,2	79,6	80,0	80,4	80,8
23	81,2	81,6	82,0	82,4	82,8	83,2	83,6	84,0	84,4	84,8
24	85,2	85,6	86,0	86,4	86,8	87,2	87,6	88,0	88,4	88,8
25	89,2	89,6	90,0	90,4	90,8	91,2	91,6	92,0	92,4	92,8

8.2.3.9. **Determinación del índice de oxidación en vinagres**

El vinagre es uno de los condimentos y conservantes más antiguos que se conoce, que aporta aroma y sabor a los alimentos y mejora sus características de conservación.

La designación de "vinagre" o "vinagre de vino" corresponde al producto de la fermentación acética del vino, aunque existen otros que pueden ser obtenidos por fermentación de otras bebidas o líquidos alcohólicos tales como alcohol, azúcares, hidromiel, zumos de frutas, cerveza, malta, sidra, suero lácteo u otros.

Hasta principios del siglo XIX el único método de obtener vinagre era el método espontáneo de acidificación del vino ("Vin aigre"). En 1864 Pasteur descubrió que el vinagre era producido por unos microorganismos, "mycoderma aceti". Pasteur sugirió mejoras en el proceso de obtención del vinagre, en lo que se denomina **Método Orleans** o Método Pasteur, en el que se llenan toneles de madera con vino y vinagre en la misma proporción. A medida que se acidifica y se produce vinagre, se retira parte y se rellena con más vino.

Este método es lento (2-6 semanas) y presenta muchos riesgos, ya que el proceso es difícil de controlar y se puede contaminar con otros microorganismos no deseados que pueden convertir el alcohol en gas carbónico y agua en vez de acético.

Con posterioridad han surgido otros métodos más rápidos y eficientes, tales como el método rápido de Schuetzenbach, el sistema de cultivo superficial y el método de cultivo sumergido, pero tras cualquiera estos métodos modernos y rápidos de obtención de vinagre se precisa una maduración, preferiblemente en madera, para mejorar el aroma. Posteriormente el vinagre se estandariza, filtra y pasteuriza.

El vinagre o vinagre de vino se caracteriza por ser un líquido de color, olor y sabor propios de su naturaleza, límpido, sin presentar hongos y levaduras, ni otras alteraciones. Su contenido de alcohol no debe sobrepasar el 1% en volumen y su acidez total, expresada en ácido acético, debe ser como mínimo del 4.5% m-V. Así mismo, deberá contener como mínimo 10 g/L de extracto seco, una acidez fija, expresada en tartrato ácido de potasio, de 5 g/L y cenizas totales de 1 g/L.

Los vinagres, en general, no deben contener sustancias extrañas a su materia prima de origen, ni deben adicionárseles en su proceso de elaboración ácidos minerales ni orgánicos (incluso ácido acético), materias acres, irritantes o tóxicas, colorantes extraños como tampoco, otras sustancias destinadas a realzar artificialmente las propiedades características de los vinagres genuinos.

Técnica operatoria

Principio:

Oxidación con permanganato de potasio de las sustancias volátiles fácilmente oxidables de los vinagres.

Material y aparatos:

- Matraz de destilación de 250 mL de capacidad provisto de dispositivo de entrada de vapor de agua para destilación por arrastre de vapor.
- Matraz erlenmeyer de 50 mL de capacidad provisto de boca esmerilada y tapón.
- Matraz aforado de 50 mL de capacidad.
- Refrigerante de serpentín de 25 cm de capacidad útil.
- Calderín generador de vapor.
- Pipeta aforada con doble enrasedo de 10, 20, 25 y 50 mL de capacidad.
- Bureta de 50 mL de capacidad graduada en décimas de mL.

Reactivos y soluciones:

- Acido Sulfúrico Acido sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PA

- Agua Destilada PA
- Almidón soluble RE
- Permanganato de potasio PA
- Tiosulfato de Sodio PA
- Yoduro de Potasio PA
- Solución de Yoduro de Potasio al 50% m-V. Preparar a partir de Yoduro de Potasio PA.
- Solución indicadora de Almidón. Disolver 5 g de Almidón soluble RE en 20 mL de Agua Destilada PA y se vierte en 1 mL de Agua Destilada PA hirviendo. Se continúa la ebullición durante cinco minutos y se deja enfriar antes de su empleo. Conviene guardarla en frascos esterilizados.
- Solución de Acido Sulfúrico al 50% m-V. Preparar a partir de Acido Sulfúrico 96% m-m PA.
- Solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio 1N. Preparar a partir de Tiosulfato de Sodio PA
- Solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio 0,5N. Preparar a partir de Tiosulfato de Sodio 1N.
- Solución estandarizada de permanganato de potasio 1N. Preparar a partir de Permanganato de Potasio PA

Procedimiento:

Ajustar el vinagre a 4 g por 100 mL de acidez total, expresada en ácido acético. Tomar 50 mL de vinagre, con la acidez debidamente ajustada, e introducir en el matraz de destilación. Pasar corriente de vapor de agua procedente del calderín descrito, a una velocidad regulada, de manera que cuando se hayan recogido 50 mL de destilado se conserven en el matraz de destilación aproximadamente 45 mL. Comprobar que la temperatura del destilado no sobrepase 25°C. Pasar los 50 mL del destilado al matraz erlenmeyer de 500 mL. Añadir 10 mL de la solución de Acido Sulfúrico y 25 mL de solución de Permanganato de Potasio 1N. Mantener el matraz durante una hora en el baño de agua a 25°C.

Transcurrido ese tiempo, añadir 20 mL de la disolución de Yoduro de Potasio. Tapar el matraz y mezclar bien su contenido. Inmediatamente valorar el yodo liberado con la disolución de Tiosulfato de Sodio. Simultáneamente, a la muestra de vinagre llevar, en las mismas condiciones, un blanco en que el destilado se sustituya por 50 mL de Agua Destilada PA.

Cálculo:

$$I = \frac{a-b}{8} \times \text{grado acético del vinagre}$$

Donde:

I = índice de oxidación.

a = volumen, en mL, de Tiosulfato de Sodio consumido en la valoración del ensayo en blanco.

b = volumen, en mL, de Tiosulfato de Sodio consumido en la valoración de la muestra de vinagre diluido.

Observaciones:

Si el índice de oxidación resulta mayor que 15, ha de repetirse la determinación, usando 25 mL del vinagre ajustando a 4 grados acéticos, añadiendo 25 mL de agua. Repetir esta reducción a la mitad hasta que el índice de oxidación sea menor que 15. Calcular el índice de oxidación, teniendo en cuenta las diluciones efectuadas.

Esta disolución no se debe usar si presenta color amarillento.

8.2.4. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

8.2.4.1. Determinación de calcio en vinos

El calcio juega un rol importante en los vinos, pudiéndose producir una precipitación lenta de tartrato de calcio cuando éste está en exceso. Igualmente participa en la precipitación de los coloides, en especial del enturbiamiento férrico y del coloide formado por acción del tanino sobre la gelatina en la clarificación de los vinos.

El contenido de calcio en los vinos blancos oscila entre 80 y 140 mg/L; los vinos tintos contienen un poco menos. El límite de la concentración en los vinos está fijado por el producto de la solubilidad del tartrato neutro de calcio.

Técnica operatoria

Principio:

Valoración del calcio por complejometría sobre la solución nítrica o clorhídrica de las cenizas en vino.

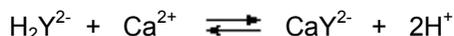
Material y aparatos:

- Horno eléctrico regulable.
- Baño de agua y baño de arena.
- Lámpara de infrarrojo.
- Cápsula de platino o de cuarzo de 70 mm de diámetro y 25 mm de altura, fondo plano.

Reactivos y soluciones:

- Acido Clorhídrico (37% m-m; 1.19 Kg/L) PA
- Sal sódica de Acido Etilendiaminotetraacético (EDTA. Na₂) PA
- Cloruro de Calcio PA
- Agua Destilada PA
- Cloruro de Sodio PA
- Hidróxido de Sodio PA
- Indicador de Calcón. Mezclar 1 g de Acido α -Hidroxi-1-(2-Hidroxi-1-Naftilazo)-4-Naftalensulfónico, Sal Sódica con 100 g de Cloruro de Sodio PA.
- Solución de Hidróxido de Sodio al 40% m-V. Preparar a partir de Hidróxido de Sodio PA.
- Solución de Acido Clorhídrico 0,25N
- Solución estandarizada de Sal sódica de Acido Etilendiaminotetraacético (EDTA.Na₂) 0,05M
- Solución estandarizada de Cloruro de Calcio 0,05M

Reacciones químicas:



Procedimiento:

Evaporar a sequedad en baño de agua hirviendo 50 mL de vino colocados en cápsulas preferentemente de platino. Incinerar el residuo, siguiendo la metodología descrita en la determinación de cenizas en vinos. Disolver las cenizas en 8 mL de Acido Clorhídrico 0,25N, llevar a un matraz aforado de 50 mL; lavar varias veces la cápsula con Agua Destilada PA vertiéndola en el matraz. Enrasar y agitar.

Tomar 20 mL de la solución de cenizas y calentar hasta ebullición, en un erlenmeyer de unos 100 mL. Dejar enfriar y después añadir 0,5 mL de solución de Hidróxido de Sodio al 40%, 10 mL de solución estandarizada de EDTA Na₂ 0,05M y 100 mg aproximadamente de indicador Calcon.

Si el color de la mezcla es rojo-vinoso, añadir solución estandarizada de EDTA.Na₂ 0,05M en exceso hasta aparición de color azul-violeta.

Evitar una cantidad de EDTA Na₂ 0,05M en exceso relativamente grande, que enmascara el punto de viraje.

Valorar el exceso de EDTA Na₂ 0,05M añadiendo solución estandarizada de Cloruro de Calcio 0,05M. El indicador Calcon virará de azul violeta a rojo vinoso al final de la reacción.

Cálculo:

Calcular el contenido en calcio como iones Ca expresado en meq (milimoles equivalentes)/L, o como iones Ca expresados en g/L.

8.2.5. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

8.2.5.1. Determinación de humedad y materias volátiles en aceites y grasas

Dado que los aceites comestibles de primera calidad tienen un alto valor en el mercado, puede existir la tentación de adulterar los aceites caros con material menos costoso o de vender aceites de calidad inferior como si fueran de mejor calidad. La infracción de las normas y etiquetas de los alimentos constituye un engaño a los consumidores y puede crear enormes trastornos en el mercado.

Con el fin de proteger a los consumidores y al comercio, los aceites auténticos están definidos por leyes y normas y descritos en una base de datos. Existe una descripción de los criterios de pureza para los aceites fabricados a partir de la soja, el maní, la semilla de algodón, el girasol, el maíz y la oliva. Los aceites de oliva sin refinar se valoran por su sabor y aroma y se distinguen de los aceites refinados que son insípidos. Los índices de calidad para otros aceites vegetales pueden ayudar a determinar si el aceite de oliva está adulterado. Actualmente, debido a los espectaculares avances realizados en los métodos de análisis de alimentos resultan muy improbables las adulteraciones evidentes. A medida que se desarrolla la tecnología, se dispone de un mayor número de datos de calidad suficiente para las bases de datos y las normas evolucionan. Las normas de la Comisión del Codex Alimentarius establecen una línea básica para la calidad de los productos que cuenta con el consenso internacional, lo cual permite dirimir los conflictos y contribuye a la protección del comprador. Las normas del Codex Alimentarius con respecto a las grasas y aceites han evolucionado gradualmente y están destinadas en parte a ser cada vez más útiles para abordar los problemas de la autenticidad.

Para la mayor parte de los aceites, los parámetros correspondientes a una norma alimentaria se refieren al contenido en humedad, impurezas y ácidos grasos libres, así como a su valor en peróxido de hidrógeno. Los límites indican si el aceite está sin refinar, o total o parcialmente refinado, y se tiene en cuenta también la concentración de oligoelementos y metales pesados. Para el caso del contenido de humedad y materias volátiles, este índice no deberá ser mayor a 0,2% en los aceites comestibles y no más de 0,5% en las mantecas o grasas.

Técnica operatoria:

Principio:

Se establecen las condiciones adecuadas para la determinación, en las materias grasas, del agua y de las materias volátiles, operando en las condiciones del ensayo. Es aplicable a las grasas animales y vegetales, con excepción de los aceites secantes ó semisecantes y los aceites del grupo del coco.

Materiales y aparatos:

- Estufa de desecación, con regulación de la temperatura, pudiéndose calentar hasta 150⁰C como mínimo; la regulación se efectuará entre unos límites de oscilación de ± 2⁰C, siendo además la temperatura uniforme en todo el espacio interior, tolerándose diferencias que no excedan de 1⁰C entre posiciones extremas.

- Cápsulas de fondo plano, con dimensiones aproximadas de 80 mm de diámetro y 20 mm de altura, preferiblemente de acero inoxidable, aluminio ó porcelana.
- Desecador conteniendo como agente desecante Sulfato de Calcio ó Gel de Sílice con indicador PR, o, en su defecto Ácido sulfúrico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L), aunque para asegurar una desecación efectiva deberá ser renovado con frecuencia.

Procedimiento:**A. Preparación de la muestra:**

La muestra debe ser previamente homogenizada antes de pesar la cantidad con que se vaya a operar. Esto se logra, con las grasas fluidas, agitando fuertemente el frasco que contiene la muestra y vertiendo rápidamente la cantidad aproximada que se vaya a pesar en la cápsula en la que se efectúe la desecación. Si se tratase de grasas sólidas o semisólidas a la temperatura ambiente, calentar suavemente en baño de agua hasta conseguir el grado de fluidez conveniente, cuidando de no llegar a fundir completamente y homogenizar con un mezclador adecuado o simplemente con una espátula si no se dispusiese de este instrumento.

B. Determinación:

En una cápsula desecada previamente en una estufa a 105 °C y enfiada en un desecador, pesar, con exactitud de 1 mg, una cantidad aproximada de 5 a 10 g de muestra, según el contenido de humedad, preparada como se indica en la preparación de la muestra.

Colocar en la estufa, previamente regulada a 105°C , manteniéndola allí durante 30 minutos. Sacar y pasar a un desecador donde se deja enfriar; pesando a continuación.

Repetir este tratamiento en operaciones sucesivas, hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no exceda del 0.05 %.

Cálculo:

Calcular el contenido de humedad expresado en porcentaje.

8.2.5.2. Determinación de humedad en aceites y grasas comestibles (Método del xileno)**Principio**

Este método determina la cantidad total de agua no combinada que se encuentra en la materia grasa por destilación directa.

Material y aparatos

- Matraz de vidrio de cuello corto, de 300 a 500 mL de capacidad, sobre el cual se adapta un aparato especial que consta de un tubo cilíndrico graduado en mL, provisto de llave de descarga en el extremo inferior; en el superior se adapta un refrigerante de reflujo. Entre este y la terminación de la graduación, lleva el tubo cilíndrico otro tubo comunicante y paralelo a él, a cuyo extremo se adapta el matraz (figura 8.5.A).

Reactivos y soluciones

- Acetona PA
- Ácido sulfúrico (96% m-m; 1.84 Kg/L) PRS
- Agua destilada PA
- Óxido de cromo VI PR
- Piedra pómez 4 a 8 mm PR
- Xileno PA

Procedimiento

Eliminar todo vestigio de grasa del tubo graduado y del tubo interior del refrigerante, lavando sucesivamente con mezcla crómica, agua destilada y acetona. Secar. Preparar la mezcla crómica con ácido sulfúrico y óxido de cromo VI.

Pesar de 20 a 50 g de materia grasa, en el matraz seco, con una aproximación de 0.1 g. Agregar de 100 a 300 mL de Xileno y algunos trozos de piedra pómez. Calentar progresivamente hasta la ebullición y mantenerla hasta que el xileno destilado resulte limpio y no separe más agua. Dejar en reposo hasta perfecta separación de las capas de xileno y agua. Leer el volumen de agua.

Cálculo

Calcular el contenido de agua expresado en porcentaje.

$$\text{Agua (\%)} = \frac{V}{P} \times 100$$

P = peso en g de la muestra.

V = volumen en mL de agua.

Observaciones

Si las gotas de agua quedan adheridas a la pared del tubo, desprenderlas calentando con precaución con una llama pequeña.

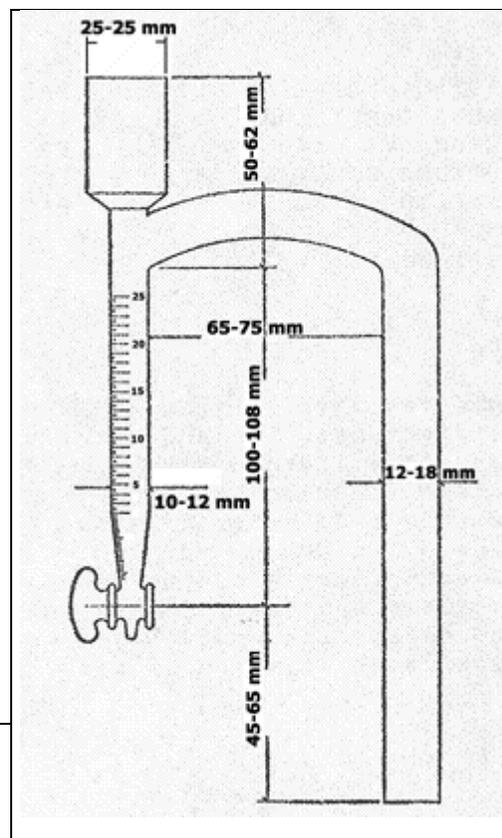


Figura 8.5.A

Esquema del aparato especial para determinación de humedad por el método del xileno

8.2.5.3. Determinación de humedad en productos cárnicos.

La carne constituye obviamente la materia prima fundamental de los productos cárnicos. A pesar de que se trata de un material sólido, el constituyente mayoritario de la carne es el

agua, la que puede representar alrededor de un 75 % del total, en función del músculo de que se trate, el tipo de animal, la alimentación del mismo, etc.

El agua que entra en la composición del tejido muscular no es homogénea en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y a la función que cumple, lo cual se encuentra en estrecha relación con las interacciones que se establecen entre las moléculas de agua y los elementos estructurales de la carne, fundamentalmente las proteínas, lo que permite decir que en las carnes existen diferentes tipos de agua. Las diferentes formas en que se encuentre el agua, así como la fortaleza de la unión a las proteínas de la carne determinan la capacidad de ésta de retener mas o menos fuertemente una cantidad de agua. Tal propiedad de las carnes se conoce como Capacidad de Retención de Agua (CRA).

La CRA es una propiedad muy importante de las carnes, que varía en dependencia de muchos factores (cambios de pH y adición de sales, entre otros) y define el comportamiento tecnológico de éstas, sobre todo en un aspecto tan sensible como lo es el rendimiento de los procesos. Las carnes que presentan una CRA disminuida, sufrirán mayores pérdidas de agua que conllevan pérdidas de peso superiores y por ende, afectación de la rentabilidad o las ganancias de un proceso.

El agua presente en las carnes también interviene de manera significativa durante la conservación por congelación. Los cristales de hielo que pueden formarse durante una congelación lenta, favorecen la pérdida de jugos cárnicos, lo cual trae aparejado una disminución del valor nutricional de la carne, pérdidas de peso y afectaciones sensoriales.

Sólo una parte del agua total presente en la carne o los productos cárnicos se encuentra disponible para participar en las reacciones químicas o para ser utilizada por los microorganismos para su desarrollo, ya sea aquellos que son causa de deterioro u otras especies cuya actividad metabólica favorece el desarrollo de algunas cualidades deseadas en los productos cárnicos.

El contenido de agua de la carne fresca se relaciona (aunque no es el único elemento responsable de ellas) con sus propiedades sensoriales, particularmente con la textura. Igualmente, el contenido de humedad de los productos cárnicos se relaciona con sus propiedades sensoriales, particularmente con la textura. Un ejemplo típico son los jamones, donde los jamones tipo York, más secos, pero más duros, han dado paso a los jamones tipo Virginia, de mayor contenido de humedad, pero más suaves y jugosos.

Para el fabricante de productos cárnicos, la adición de agua a sus productos es una ventaja económica, pues mientras mayor cantidad de agua pueda añadir, menores son sus costos de producción y mayores los rendimientos. Con esta finalidad se incorporan a los productos cárnicos diferentes aditivos, cuya función fundamental es la retención de agua. Sin embargo cuando esta práctica se torna abusiva, el consumidor sale obviamente perjudicado, pues el valor nutricional de los productos disminuye, y paga por el exceso de agua el precio que le corresponde al contenido de carne del producto. Por otra parte, no puede prohibirse la adición de agua a los productos cárnicos, pues esta cumple una función tecnológica y además puede perderse durante el proceso de cocción.

De todo lo antes expuesto se comprende que es necesario regular el contenido de humedad de los productos cárnicos, de forma tal que el consumidor reciba el producto con la calidad que corresponde al precio que paga por el mismo. Por este motivo existen regulaciones que norman la cantidad de agua añadida permisible en los productos cárnicos, las cuales varían, tanto en la cantidad permisible como en cual es el contenido de agua permisible sin considerarlo agua añadida, entre los diferentes países. En términos generales se considera agua añadida aquella que excede una relación agua:proteína de un cierto valor que fluctúa corrientemente entre 3.7 y 4 según la legislación vigente.

Técnica operatoria

Principio.

Formación de una pasta con ayuda de harina y alcohol etílico al 95% que es sometida primeramente a un presecado en baño de María y a continuación secada a $102^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta obtener un peso constante.

Material y aparatos.

- Balanza analítica.
- Cápsula de acero inoxidable con tapa de 60 mm de diámetro y 25 mm de altura.
- Varilla fina de vidrio con punta aplastada, que entre por completo en la cápsula.
- Desecador provisto de un deshidratante eficaz (gel de sílice con indicador PR).
- Baño de agua.
- Estufa eléctrica regulada a $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Reactivos y disoluciones.

- Alcohol etílico al 96 %. V-V
- Arena de mar lavada, con grano fino PR.
- Gel de sílice con indicador PR.
- Arena de mar lavada a los ácidos, Tp de 0,25-1,4 mm.

Preparación de la muestra

Tomar una muestra representativa de 200 g. Quitar la piel si la tuviese y cortarla en pequeños trozos. Pasarlos varias veces por una trituradora hasta lograr una mezcla homogénea. Guardar inmediatamente en frascos limpios y secos y conservarlos en refrigeración. Tomar la porción de ensayo dentro de las 24 horas siguientes.

Procedimiento.

Secar la cápsula conteniendo una cantidad de Arena de mar lavada, con grano fino PR igual a 3-4 veces el peso de muestra y la varilla de vidrio, durante 30 min. , en la estufa eléctrica regulada a $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Sacarla de la estufa e introducirla en el desecador, hasta que alcance la temperatura ambiente, y pesar el conjunto con error máximo de 0,1 mg.

Introducir en dicha cápsula una masa de muestra de alrededor de 5 g, pesados con aproximación de 0.1 mg.

Añadir a la cápsula 5 mL de Alcohol etílico al 96 % V-V PA y remover la mezcla con la varilla de vidrio. Colocar la capsula al baño de agua regulándolo a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C para evitar la posibilidad de proyecciones, mantener el calentamiento hasta que el alcohol se evapore. Secar la muestra durante 4 horas en la estufa eléctrica regulada a $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Retirar la cápsula de la estufa y colocar en el desecador, hasta que alcance la temperatura ambiente. Pesar con aproximación de 0,1mg.

Repetir las operaciones de secado hasta peso constante.

Efectuar por lo menos dos determinaciones sobre la misma muestra.

Cálculos.

Calcular el contenido de humedad expresado en porcentaje.

Observaciones.

La diferencia entre los resultados de dos determinaciones simultaneas o realizadas inmediatamente una despues de la otra efectuadas por el mismo analista, no debe ser superior a los 0,1 mg de agua de muestra (0,1 %)

8.2.5.4. **Determinación de humedad en leche en polvo.**

La elaboración de leches en polvo persigue el objetivo de incrementar la vida útil de este valioso alimento, ya que la leche fluida tiene una vida útil muy pequeña por lo que la obtención de este producto puede considerarse un método de conservación.

Las leches en polvo son productos obtenidos por la eliminación casi total del agua empleando aire caliente o superficies con temperaturas superiores a 100°C. Se elaboran leches en polvo a partir de leche entera, semidescremada y descremada. La leche empleada debe ser pasteurizada y concentrada hasta aproximadamente el 50% y posteriormente sometida al tratamiento de secado. Existen dos métodos fundamentales: Secado por cilindros y secado por atomización (spray dried), para lo cual se emplean diferentes equipos, siendo diferentes las propiedades de los polvos obtenidos, tales como, la solubilidad, dispersabilidad, humectabilidad, etc.

La leche entera en polvo obtenida por atomización tiene entre 2,5–3,0% de humedad y la descremada aproximadamente un 4% de humedad. Dentro de los sólidos totales se encuentran la lactosa, las proteínas, la fracción lipídica, las vitaminas y los minerales.

Técnica operatoria

Principio.

Se entiende por humedad de la leche en polvo el contenido en agua libre, es decir la pérdida en peso, expresado en porcentaje en peso, determinado por el procedimiento expuesto a continuación, que corresponde con el descrito en la norma FIL-26 : 1964 de la Federación Internacional de Lechería.

Este método es aplicable a las leches en polvo, entera y desnatada.

El agua, contenida en la leche en polvo, se elimina por calentamiento de la muestra en una estufa de desecación, a una temperatura de $102^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$, hasta peso constante.

Material y aparatos.

- Balanza analítica, de sensibilidad 0.1 mg como mínimo.
- Cápsulas apropiadas, preferentemente en aluminio, níquel; acero inoxidable o vidrio. Las cápsulas deberán ser provistas de tapas que se adapten convenientemente, pero que se puedan quitar con facilidad. Las dimensiones más convenientes son: diámetro aproximado 50 mm; profundidad aproximada, 25 mm.
- Un desecador provisto de gel de sílice con indicador PR de humedad.
- Una estufa de desecación bien ventilada, provista de termostato y regulada a $102^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Es importante que la temperatura sea uniforme en toda la estufa.
- Frascos provistos de tapones herméticos para el mezclado de la leche en polvo.

Procedimiento.

Preparación de la muestra: Trasvasar toda la muestra de la leche en polvo a un frasco seco y tapado, de un volumen igual al doble, aproximadamente, del de la muestra, mezclar íntimamente por rotación y agitación (en el caso de que no se pueda obtener una homogenización completa por este procedimiento, extraer, con objeto de realizar determinaciones paralelas, dos muestras en dos puntos, lo más distantes posible el uno del otro).

Determinación: Colocar la cápsula destapada y la correspondiente tapa en la estufa de desecación durante una hora, a la temperatura de $102^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Colocar la tapa sobre la cápsula y pasarla de la estufa al desecador. A continuación enfriar a la temperatura ambiente y pesar. Introducir aproximadamente 1 g de leche en polvo en la cápsula, tapar la cápsula y pesar rápidamente con la mayor exactitud posible. Destapar la cápsula y colocarla con su tapa en la estufa a una temperatura de $102^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ durante dos horas. Volver a colcar la tapa, poner la cápsula en la desecadora, dejar enfriar a temperatura ambiente y pesar rápidamente con la mayor exactitud posible.

Calentar la cápsula abierta a $102^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en la estufa durante 1 hora suplementaria, volver a tapar y dejar enfriar en la desecadora a temperatura ambiente; pesar de nuevo. Repetir la operación hasta que las pesadas sucesivas no difieran en más de 0.0005 g. La desecación se acaba aproximadamente en 2 horas.

Cálculo.

Calcular el contenido de humedad expresado en porcentaje.

La diferencia entre las determinaciones repetidas no debe sobrepasar el 0.06 % de agua.

Referencia.

Norma Internacional FIL-IDF 26: 1964.

8.2.5.5. Determinación de humedad en leche evaporada, condensada y concentrada.

Tanto la leche condensada como la leche evaporada se clasifican como leches concentradas y se definen como aquellas que han sido privadas parcialmente de su contenido de agua (entre el 55 y el 60% en ambos los casos), con la consiguiente disminución de peso y volumen y el incremento de la densidad y la viscosidad del producto final. La diferencia esencial entre ambos tipos de leches concentradas radica en el hecho de que el proceso de elaboración de la leche condensada incluye además la adición de sacarosa y dextrosa, en otras palabras, de azúcar; de ahí que este producto se conozca también con el nombre de leche concentrada azucarada.

Los contenidos finales de humedad para las leches condensada y evaporada son de alrededor de 25% para la primera y 70% para la segunda. Obviamente la determinación de humedad constituye un indicador de calidad del producto final, aunque debe señalarse que usualmente se prefiere determinar el % de sólidos totales.

Técnica operatoria**Principio.**

Se entiende por humedad la pérdida de masa durante el proceso de desecación determinado por el método descrito a continuación.

La masa residual de la muestra se determina tras la desecación a presión atmosférica en una estufa a $102^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ hasta obtener una masa constante. La pérdida de masa se calcula en porcentaje de la masa de muestra.

Este método también permite determinar la pérdida de masa durante el proceso de desecado de los tipos de leche citados a continuación:

- Leche en polvo rica en grasas o extragrasa.
- Leche en polvo entera o leche entera en polvo.
- Leche en polvo parcialmente desnatada o semidesnatada.
- Leche en polvo desnatada o leche desnatada en polvo.

Material y aparatos.

- Balanza analítica.
- Cápsulas preferentemente de vidrio, de níquel, de aluminio o de acero inoxidable. Las cápsulas han de estar dotadas de tapas que se adapten perfectamente pero que puedan ser fácilmente levantadas. Las dimensiones más idóneas son: diámetro de 60 a 80 mL; profundidad de unos 25 cm.
- Estufa a presión atmosférica, bien ventilada y controlada con termostato, con la temperatura regulada a $102^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Es muy importante que la temperatura del conjunto de la estufa sea uniforme.

- Desecador, lleno con gel de sílice activado recientemente o de un desecante equivalente.
- Frasco provisto de tapones herméticos para el mezclado de la leche.

Procedimiento.

Quitar la tapa de la cápsula y colocar la tapa y la cápsula en la estufa a una temperatura de $102^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante una hora. Volver a poner la tapa, transferir la cápsula al desecador y dejar enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente; pesar con una precisión de 0.1 mg.

Colocar en la cápsula uno o dos gramos de la muestra, poner la tapa sobre la cápsula y proceder rápidamente a pesar la cápsula equipada de su tapa con una precisión de 0.1 mg. Retirar la tapa y colocar cápsula y tapa en la estufa durante dos horas. Poner de nuevo la tapa, transferir la cápsula tapada al desecador y dejar enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente; pesar rápidamente con una precisión de 0.1 mg.

Destapar la cápsula y calentar, junto con su tapa, durante una hora en la estufa. Poner de nuevo la tapa, transferir la cápsula tapada al desecador y dejar enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente; pesar rápidamente con una precisión de 0.1 mg.

Una vez pesada nuevamente someter la muestra a calentamiento hasta que dos pesadas no difieran en más de 0.5 mg.

Cálculo.

Calcular la pérdida de masa de la muestra durante el proceso de desecación, expresada en porcentaje de la masa.

La diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas, efectuadas simultáneamente o inmediatamente una después de la otra por el mismo analista de la misma muestra y en las mismas condiciones, no ha de exceder 0.1 g de agua por 100 g de producto.

8.2.5.6. Determinación de la materia seca en yogur.

El yogur es el ejemplo típico de las leches fermentadas. Se fabrica a partir de leche entera o normalizada a un determinado valor de grasa, de alta calidad microbiológica y libre de antibióticos. Se prefiere utilizar leches con alta densidad, con un alto contenido proteico, el que puede ser corregido por adición de sólidos de leche o por concentración de la leche fluida.

El producto fermentado es obtenido mediante la inoculación de la leche con bacterias ácido lácticas. El típico yogur se elabora a partir de *Streptococcus termophilus* y *Lactobacillus bulgaricus*. Estas bacterias desdoblan parte de la lactosa hasta ácido láctico en una fermentación homogénea.

Al concluir la fermentación puede batirse o no, obteniéndose dos formas de presentación, el denominado yogur de coágulo o el yogur batido. El producto terminado debe tener una acidez final de 0,7-0,9% expresada como ácido láctico. Un yogur bien elaborado tiene una vida útil de 7 días a temperaturas de 6-7°C y su valor nutricional es equivalente al de la leche para igual volumen de alimento.

Independientemente de la variedad de productos, los métodos de fabricación no difieren esencialmente por lo que puede decirse que existe una tecnología general de elaboración.

Se elaboran otras leches fermentadas variando el tipo de bacteria inoculada, su concentración y la temperatura del proceso fermentativo.

En todo tipo de leche fermentada pueden además, adicionarse sabores naturales o artificiales, lo que permite diferentes combinaciones y diferentes productos lácteos.

La determinación de materia seca en yogur, constituye una opción analítica para el control de los sólidos totales, aunque debe señalarse que estos se controlan usualmente a través de la determinación de la densidad en la materia prima.

Técnica operatoria

Principio.

Deseccación de la muestra a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y pesado posterior del residuo.

Material y aparatos.

- Balanza analítica, de sensibilidad 0.1 mg como mínimo.
- Cápsulas apropiadas de metal inoxidable o vidrio. Las cápsulas deberán ser provistas de tapas que se adapten convenientemente, pero que se puedan quitar con facilidad y de alrededor 25 mm de altura.
- Un desecador provisto de un deshidratante eficaz (Gel de Sílice activa PR)..
- Una estufa de desecación bien ventilada, provista de termostato y regulada a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Es importante que la temperatura sea uniforme en toda la estufa.
- Varilla de vidrio con una extremidad aplastada, cuya longitud no debe sobrepasar en más de 1 cm el diámetro de la cápsula.

Reactivos.

- Ácido Clorhídrico (37% m-m; 1.19 Kg/L) PA.
- Agua Destilada PA.
- Solución de Acido Clorhídrico 25% m-V
- Arena de Mar de grano fino PR.
- Gel de Sílice con indicador PR.

Purificación de la arena de mar con Ácido Clorhídrico al 25% m-V, lavado con Agua Destilada PA y calcinar a alrededor de 500°C . La arena debe atravesar el tamiz AFNOR # 28 (diámetro interior de la malla de 0.500 mm) y ser retirada por el tamiz AFNOR # 23 (diámetro interior de la malla 0.160 mm).

Procedimiento.

Preparación de la muestra:

Esta operación consiste en obtener una muestra homogénea y a la temperatura conveniente. Para ello se debe proceder de la siguiente forma:

1. Vaciar la muestra al máximo posible, dentro de un vaso o de un mortero seco.
2. Homogenizar el producto por batido y si es fluido por trasvases sucesivos.
3. Llevar a temperatura próxima de 20°C .
4. Llevar rápidamente las porciones de ensayo necesarias para las diferentes determinaciones, recogiendo el producto con la ayuda de una espátula antes de cada extracción.
5. Reducir al máximo la exposición de la muestra a la atmósfera ambiental.
6. Trasvasar el resto de la muestra a un recipiente herméticamente cerrado. Conservar el resto de la muestra a una temperatura alrededor de 4°C en previsión de otro análisis posterior.

En caso de tratarse de yogurs de frutas se debe verter la muestra sobre un colador metálico (abertura de mallas de alrededor de 0.5 mm) con el fin de retener las frutas. Proseguir las operaciones como se ha indicado anteriormente.

Determinación

En la cápsula introducir 20 g de arena lavada y una varilla de vidrio. Colocar en la estufa durante 1 hora. Dejar enfriar en la desecadora y pesar. Introducir rápidamente dentro de la

cápsula alrededor de 5 g, pesados con precisión de 1 mg, de muestra preparada según técnica operatoria descrita anteriormente. Mezclar cuidadosa e íntimamente la porción de ensayo y la arena con la ayuda de la varilla de vidrio. Colocar la cápsula en la estufa durante 5 horas. Dejar enfriar en el desecador y pesar. Repetir la operación de secado a períodos de 1 hora hasta peso constante (las desviaciones no deben sobrepasar los 2 mg). En caso de un aumento de peso, tomar para el cálculo el peso más bajo obtenido. En la práctica, un solo secado de 15 horas en la estufa, proporciona los mismos resultados.

Cálculo.

La materia seca expresada en porcentaje en peso, se obtiene por la fórmula siguiente:

$$\text{Materia seca} = (M - A) \times \frac{100}{E}$$

donde:

M = masa en gramos de la cápsula más los 20 g de arena lavada, la varilla de vidrio y la muestra seca

A = masa en gramos de la cápsula más los 20 g de arena lavada y una varilla de vidrio después de ser sometida a un previo calentamiento.

E = masa en gramos de la muestra.

La pérdida máxima entre dos determinaciones paralelas efectuadas por dos operadores distintos, debe ser de 0.3 g por 100 g de muestra.

8.2.5.7. Determinación de humedad en cereales.

La determinación de la humedad es uno de los criterios más importantes para evaluar la calidad de un lote. Es un parámetro importante para establecer la comercialización, el almacenamiento y la calidad de harinas y productos finales.

Existen diversos métodos para cuantificar la humedad en granos y productos de molienda. Los métodos más empleados son los que se basan en el secado en estufa, bien a 100°C ó a 130°C, establecidos en la AACCC en grano molturado. En granos enteros, se emplean algunos equipos basados por la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica. Entre los más conocidos se encuentran el Steinlile, Motomco y Universal. Actualmente se está empleando el método de infrarrojo cercano.

El método de secado en estufa es el más utilizado y el último, conocido como reflectancia infrarroja es el más novedoso y rápido de hacer. El problema de la determinación de humedad estriba en las diferencias de los resultados que se obtienen en dependencia al método empleado, por lo que es indispensable indicar el procedimiento seguido acompañado a las cifras finales informadas.

También se pueden emplear métodos empíricos usados fundamentalmente por los agricultores y que se basan en la experiencia personal de ellos.

Cabe citar, la costumbre de masticar los granos, aplastarlos con los dedos, escuchar el sonido cuando se pone una masa entre las manos. Si el grano está seco, al ser movido produce un sonido parecido al de un vidrio.

El alto contenido de humedad de un grano puede conducir a un incremento en los procesos de respiración y autocalentamiento, descomposición de glucosa por procesos de fermentación, una disminución en la calidad de los granos y pérdida en el poder germinativo de las semillas.

La humedad de las harinas debe ser menor de un 16 %. En caso de las destinadas a la exportación este contenido debe ser reducido hasta un 12 - 13,5 %.

Técnica operatoria

Principio.

El contenido en agua e un alimento se define convencionalmente como la pérdida de masa que experimenta en condiciones determinadas.

El producto se seca a 130°C a presión atmosférica normal, durante una hora y media.

Este método de desecación a 130°C se aplica a granos, harinas y otros productos derivados de los cereales, reducido a partículas de dimensiones inferiores o iguales a 1700 μ , de los cuales menos del 10% serán superiores a 1000 μ y más del 50% inferiores a 500 μ .

Material y aparatos.

- Balanza con precisión de 1mg.
- Aparato triturador que no provoque calentamiento, fácil de limpiar y que proporcione partículas de las proporciones especificadas anteriormente.
- Pesa filtro metálico o de vidrio con tapadera, y con una superficie útil que permita un reparto de la muestra de 0,3 g/cm³, como máximo.
- Estufa isotérmica de calefacción eléctrica, regulada de tal manera que la temperatura del aire en su interior sea de 130°C, y que tenga aireación suficiente. La estufa tendrá una capacidad calorífica tal que, regulada previamente a la temperatura de 130°C, pueda alcanzar de nuevo esa temperatura en menos de media hora, después de colocar simultáneamente en su interior el número máximo de muestras a desecar.
- La eficacia de la ventilación se determinara con la ayuda de sémola como material de ensayo que tenga 1mm como máximo de partícula. La ventilación será tal que secando simultáneamente a 130°C todas las muestras que la estufa pueda contener, primero durante dos horas y después durante tres horas, los resultados presenten entre ellos una diferencia inferior a 0,15%.
- Desecador provisto de placa de porcelana o metálica perforada, conteniendo un agente deshidratante como oxido de fósforo V, cloruro de calcio anhidro 95% escoriforme ó gel de sílice con indicador PR.

Procedimiento.

Introducir 5g de la muestra en el pesafiltros, tarados después de permanencia en la estufa y de enfriamiento en el desecador. Cerrar el pesafiltros y pesar con aproximación de 1mg. Debe operarse rápidamente.

Tener en la estufa hora y media el pesa filtro destapado con la muestra. Transcurrido este tiempo, y operando rápidamente, retirar el pesa filtros de la estufa una vez tapado y colocarlo en el desecador. Pesar en cuanto se seque en el desecador.

Calculo.

Calcular el contenido de humedad expresado en porcentaje.

La media de dos resultados, con una aproximación de 0,05% g representará la humedad de la muestra.

Dispersión de los resultados. La diferencia resultante entre determinaciones duplicadas de la misma muestra no deberá ser mayor de 0,1% en valor absoluto. En caso contrario, se repetirá la determinación por duplicado.

8.2.5.8. *Determinación de cenizas en aceites y grasas comestibles*

Técnica operatoria

Principio:

Las cenizas representan el residuo mineral de las materias grasas, previamente filtradas. Su tanto por ciento no debe añadirse al de las impurezas insolubles en un disolvente, para evitar que ciertos elementos sean considerados dos veces. Ahora bien, como continuación a la dosificación de las impurezas, se puede llegar a dosificar las cenizas sobre la materia grasa purificada después de la expulsión del disolvente. En tal caso el tanto por ciento de cenizas se añade al de impurezas.

Materiales y aparatos:

- Horno de mufla.
- Balanza analítica.
- Desecador.
- Cápsula de incineración de aproximadamente 50 mL de capacidad.

Reactivos y soluciones:

- Agua destilada PA.
- Carbonato de amonio PA.
- Peróxido de hidrógeno 30% m-V PRS.

Procedimiento:

Pesar exactamente, con una aproximación de 0.0001 g, alrededor de 10 g de materia grasa en la cápsula, previamente tarada.

Calentar prudentemente hasta el punto de inflamación y dejar arder a la sustancia espontáneamente, calcinar moderadamente hasta la obtención de un residuo que no emita mas vapores, tomar el residuo con agua destilada PA, filtrar con la ayuda eventual de una ligera corriente de oxígeno o con algunas gotas de peróxido de hidrógeno 30% m-V, dejar enfriar la cápsula, verter cuantitativamente el filtrado anterior, evaporar a sequedad en baño de agua. Después incinerar, aproximadamente a 400°C y pesar.

Si fuera necesario se pueden recarbonatar las cenizas con carbonato de amonio PA, o agua saturada de ácido carbónico.

Cálculos:

Los resultados se expresan en % m-m.

8.2.5.9. *Determinación de cenizas en productos cárnicos.*

La carne constituye obviamente la materia prima fundamental de los productos cárnicos. Ella contiene entre otros constituyentes una cantidad relativamente apreciable de minerales como el hierro y el potasio, que poseen un determinado interés desde el punto de vista nutricional.

Las sustancias minerales del tejido muscular forman parte de la composición de los elementos estructurales de la fibra muscular e intervienen en muchos procesos de intercambio intra e intercelulares. Participan además en la formación de sistemas buffer, particularmente, los iones fosfato y bicarbonato. Las sustancias minerales influyen en el estado de las proteínas intracelulares del tejido muscular, particularmente en su solubilidad y grado de hidratación.

Entre los elementos minerales que entran en la composición de las carnes frescas se encuentran mayoritariamente Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} . Estos elementos participan en el mantenimiento de la tensión osmótica y del equilibrio electrolítico intra e intercelulares. El

Na^+ se encuentra fundamentalmente en los espacios intercelulares, mientras que una parte significativa del K^+ y del Ca^{+2} se encuentra unida a las proteínas.

Importante función cumplen el K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} en los procesos de contracción-relajación en vida del animal y en algunas importantes etapas de los procesos posteriores al sacrificio, durante la obtención de las carnes. Otros elementos minerales presentes en las carnes son el Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} .

Entre los elementos minerales de la carne y los productos cárnicos especial significado desde el punto de vista nutricional tiene la presencia de Fe^{+2} . El Fe^{+2} presente en el tejido muscular se encuentra unido a una importante proteína cárnica: la mioglobina y se considera como Fe^{+2} orgánico, el cual resulta de mejor asimilación por el organismo en comparación con el Fe^{+2} inorgánico presente en forma de sales ferrosas en otros alimentos contentivos de este mineral, por lo que las carnes constituyen una fuente excelente de este mineral, incluso para casos de anemia por deficiencia de Fe^{+2} .

El contenido de cenizas de la carne y los productos cárnicos se relaciona fundamentalmente, aunque no exclusivamente, con el contenido de minerales aportado por las materias primas cárnicas y por la sal común añadida. Sin embargo el desarrollo tecnológico ha llevado a la incorporación de nuevas fuentes proteicas en los productos cárnicos, las cuales en ocasiones poseen un contenido de minerales superior al de la carne y/o diferente en composición. Así, en los procesos de elaboración de productos cárnicos como pueden ser los de la línea del curado en piezas (jamones, lomo, paletas) y los embutidos (salchichas, jamonadas, mortadellas, salchichones, chorizos y otros) por sólo mencionar algunos, son utilizados gran cantidad y variedad de ingredientes que modifican la composición mineral de la materia prima original. Por ejemplo es muy frecuente el empleo de carne deshuesada mecánicamente en la elaboración de los productos de pasta fina (salchichas por ejemplo). Estas carnes deshuesadas mecánicamente, debido al proceso de obtención que se sigue, poseen un contenido de minerales, fundamentalmente calcio, proveniente de los huesos a los que están adheridas, que le incorpora un sabor particular a los productos en los que se añade.

Técnica operatoria

Principio.

Adición de solución de acetato de magnesio, desecación en baño de agua o en baño de arena, incineración a 550°C y posterior determinación de la masa del residuo, teniendo en cuenta la cantidad de óxido de magnesio proveniente de la adición de la solución de acetato de magnesio utilizada en primer lugar.

Material y aparatos.

- Cápsulas de porcelana, cuarzo o platino, con fondo plano, de aproximadamente 15 cm^2 de superficie y 25 mm de altura, de paredes ligeramente inclinadas.
- Pipetas de 1 y 2 mL de doble aforo.
- Baño de agua o baño de arena o placa calefactora.
- Horno de mufla provisto de termostato y capaz de alcanzar al menos 800°C .
- Desecador provisto un agente deshidratante eficiente con indicador.
- Balanza analítica.
- Pinzas adecuadas para el manejo de las cápsulas.

Reactivos y soluciones.

- Agua Destilada PA.
- Acetato de Magnesio 4-Hidrato PA.
- Solución de Acetato de Magnesio que contenga 150 g/L. Pesar 25g de (ó 15g de reactivo anhidro) y llevarlos, una vez disueltos, a un matraz de 100 mL y enrasar.

Procedimiento.

Introducir la cápsula bien limpia en el horno regulado a 550°C durante 20 min. Sacarla e introducirla en el desecador, permaneciendo en el desecador 30 min. Pesarla con una precisión de 0,1mg.

Introducir en la cápsula una masa de muestra de alrededor de 5g, preparada y pesada con una precisión de 0,1mg. Añadir 1 mL de la solución de Acetato de Magnesio 4-Hidrato PA uniformemente. Colocar la cápsula en un baño de arena, o placa calefactora, hasta conseguir la carbonización de la muestra, prestando mucho atención a las posibles proyecciones. Transferir la cápsula al horno de mufla que debe quedar estabilizado a 550°C por espacio de, al menos, 1 hora. Si las cenizas no alcanzan el grado de blancura deseado, debe sacarse la cápsula, dejarla enfriar y añadir unos mililitros (2-4) de Agua Destilada PA. Evaporar el agua en baño de arena. Introducir de nuevo la cápsula en el horno de mufla por espacio de 30 min. y repetir las operaciones anteriores si es necesario hasta conseguir unas cenizas blancas o ligeramente grises. Sacarlas del horno e introducirlas en el desecador durante 30 min.

Pesar con precisión de 0,1mg.

Efectuar dos determinaciones sobre la misma muestra.

Calculo.

$$\text{Porcentaje Cenizas} = \frac{(M_2 - M_0 - M_3)}{(M_1 - M_0)} \times 100$$

Siendo:

M_0 = masa, en g, de la cápsula.

M_1 = masa, en g, de la cápsula conteniendo la muestra.

M_2 = masa, en g, de la cápsula y el residuo después de incineración.

M_3 = masa, en g, del oxido proveniente de la disolución de acetato de magnesio añadido.

Observaciones.

La diferencia entre dos determinaciones sobre la misma muestra, realizada simultáneamente una después de otra por el mismo analista, no debe ser superior a 0,10g por 100g de muestra.

8.2.5.10. Determinación de cenizas en leche.

Los minerales presentes en la leche, se encuentran en forma de sales de calcio, magnesio, sodio y potasio. Estas sales pueden ser fosfatos, citratos y cloruros. El contenido de cenizas es un valor analítico indicativo de la cantidad de materia no combustible en la leche y da una idea del contenido de minerales totales, pero no puede indicar cómo están estos minerales distribuidos en la leche. Los niveles de cenizas en la leche son de aproximadamente 0,7% y un valor mucho más alto constituye un indicativo de condiciones anormales en la glándula secretora. El % de sales y los componentes en las cenizas, varían con los factores usuales: raza, alimentación, estación del año, ciclo de lactación, enfermedades e individualidad del animal, etc.

Técnica operatoria

Principio.

Se entiende por contenido en cenizas de la leche el producto resultante de la incineración del extracto seco, expresado en porcentaje en peso, obtenido según el procedimiento a continuación descrito.

El extracto seco se incinera a una temperatura determinada y en una lenta corriente de aire.

Material y aparatos.

- Balanza de sensibilidad 0.1 mg como mínimo.
- Desecador provisto de un buen deshidratante (Gel de Sílice con indicador PR).
- Estufa de desecación, regulada a 120°C.
- Horno eléctrico con circulación de aire, provisto de un regulador de temperatura.
- Cápsulas de platino o de un material inalterable en las condiciones de ensayo de aproximadamente 55 mL de diámetro y 25 de altura.
- Baño de agua a temperatura de ebullición.

Procedimiento.

Colocar la cápsula en la estufa de desecación a $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Pasarla luego al desecador, dejarla enfriar a la temperatura ambiente y pesar. Pesar exactamente alrededor de 10 g de leche en la cápsula. Poner la cápsula en baño de agua hirviendo hasta secado por evaporación (aproximadamente siete horas). Incinerar el extracto seco, procedente de la desecación anterior, por calentamiento durante 2 o 3 horas en un horno regulado entre 520° y 550°C (no debe existir en este último partículas de productos orgánicos). Poner a enfriar la cápsula en el desecador. Pesar con una aproximación de 0.5 mg.

Cálculo.

Calcular el contenido de cenizas en la leche expresado en porcentaje en peso.

Observaciones.

El peso de las cenizas es variable según las condiciones de incineración. La técnica descrita anteriormente proporciona los resultados más constantes; las diferencias no pasan generalmente de un 2 % por término medio, y el 95 % por lo menos de los cloruros se encuentran en las cenizas.

Cuando la temperatura del horno se haya elevado ligeramente por encima de 550°C , determinar los cloruros y corregir en consecuencia el peso de las cenizas.

Si a la muestra se le ha añadido dicromato de potasio, es necesario efectuar dos correcciones para obtener un valor aproximado de las cenizas de la leche inicial, operando como sigue:

- 1- Determinar el dicromato de potasio y restar su peso del de las cenizas.
- 2- Determinar los cloruros en las cenizas, expresarlos en NaCl y añadir al peso de las cenizas la diferencia entre los cloruros totales y los cloruros resultantes.

8.2.5.11. Determinación de cenizas en cereales.

Los cereales son considerados como fuente importante de algunos minerales, los que se encuentran fundamentalmente en las capas externas del grano (pericarpio y capas de aleurona) y en el germen.

La composición mineral de los cereales refleja que son una fuente deficiente de calcio y que el fósforo es el que se encuentra en mayores cantidades. Sin embargo, gran parte de éste se encuentra como ácido fítico, el que posee baja biodisponibilidad y presenta la propiedad de asociar algunos minerales, por lo que es considerado como un tóxico natural, no obstante, existen fitasas en los granos, que en determinadas condiciones pueden lograr la hidrólisis de dicho ácido.

La importancia principal de la determinación de cenizas radica en el hecho que sirve para indicar el grado de extracción de la harina de trigo analizada. Mientras menor sea el porcentaje de cenizas en el resultado del análisis, inferior será la contaminación de salvado y germen en esa harina. Hay que recordar que el endospermo del grano contiene un 0,3 % aproximadamente de cenizas, sin embargo éstas alcanzan la cifra del 9 % en la cáscara, de

aquí que el contenido de cenizas de una harina sea una señal efectiva de la perfección con que se realizó el proceso de molienda.

El principio en que se basa esta prueba se refiere a la combustión completa de las sustancias orgánicas presentes en la harina hasta lograr solamente las sustancias inorgánicas que no combustionan, el color final de la muestra incinerada debe ser un polvo blanco ligeramente grisáceo

Técnica operatoria

Principio.

El contenido en cenizas de un producto es el residuo resultante después de su incineración en condiciones determinadas. Este método es aplicable a los granos, harinas y otros productos derivados de los cereales.

Material y aparatos.

- Balanza analítica con precisión de 0.1mg.
- Horno de mufla eléctrico, con circulación de aire suficiente, con mecanismos de regulación y control de temperatura.
- Cápsulas de incineración redondas de fondo plano, preferiblemente de aleación de oro y platino, o bien de cuarzo o de porcelana. El diámetro de las cápsulas será de unos 5 cm, y la altura máxima de 2 cm.
- Desecador provisto de llave, con placa perforada de aluminio, conteniendo un agente deshidratante como cloruro de calcio anhidro 95% escoriforme PRS ó gel de sílice con indicador PR.

Procedimiento

Pesar 5 g de muestra con aproximación de 10mg; las restantes pesadas deben hacerse con aproximación de 0.1 mg. Inmediatamente antes de usar las cápsulas de incineración, secarlas en el horno la temperatura de 910°C durante 15 min. Enfriarlas en el desecador y pesarlas en cuanto alcancen la temperatura ambiente.

Introducir la muestra pesada en la cápsula repartiéndolas en una capa de espesor uniforme, sin comprimirla. Colocar la cápsula a la entrada del horno con la puerta abierta, y dejar que arda. Cuando las llamas se extingan, empujar las cápsulas al interior del horno y cerrar la puerta del mismo. Una vez cerrada la misma debe mantenerse en el horno una corriente de aire suficiente, que no sea tan fuerte como para arrastrar la sustancia fuera de las cápsulas.

La incineración se continua hasta lograr la combustión total de la muestra incluso de las partículas carbonosas que puedan quedar incrustadas en las cenizas. Dar por terminada la incineración cuando el residuo sea blanco o gris después del enfriamiento. Sacar las cápsulas del horno y dejarlas enfriar en el desecador. Pesarlas tan pronto alcancen la temperatura ambiente.

La temperatura de incineración es de 910°C.

Calculo.

El contenido de cenizas se expresa por 100 partes de sustancia seca y con dos cifras decimales

El porcentaje de cenizas sobre materia seca se obtiene relacionando el valor de contenido de cenizas obtenido sobre materia húmeda o natural con el valor del contenido en humedad.

Limite de errores. Cuando el contenido de cenizas no rebase el 1% de la muestra la diferencia de los resultados de un ensayo efectuado por duplicado no deberá ser superior al 0,02%. Si el contenido de cenizas rebasa el 1% la diferencia no deberá ser superior al 2% de dicho contenido. Si es superior se repetirá la determinación.

8.2.5.12. Determinación de cenizas en vinos

Para obtener información sobre la importancia de esta determinación Ud puede consultar la técnica "Determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos" (epígrafe 8.1.11).

Técnica operatoria

Principio:

Se denomina cenizas de un vino, al conjunto de los productos de incineración del residuo de evaporación de un volumen conocido del vino, realizada de manera que se puedan obtener todos los cationes (excepto amonio) en forma de carbonatos y otras sales minerales anhidras.

Materiales y aparatos:

- Horno eléctrico regulable.
- Baño de agua y baño de arena.
- Lámpara de infrarrojo.
- Cápsula de platino o de cuarzo de 70 mm de diámetro y 25 mm de altura, fondo plano.

Procedimiento:

Colocar 20 mL de vino en una cápsula tarada en balanza que aprecie 1/10 de mg. Evaporar con precaución en baño de agua, después de evaporar hasta consistencia siruposa, continuar el calentamiento sobre baño de arena con moderación y durante una media hora. Es conveniente ayudar a la evaporación con la aplicación de rayos infrarrojos hasta carbonización. Cuando ya no se desprendan vapores, llevar la cápsula al horno eléctrico a $525^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ y con aireación continua.

Después de 5 minutos de carbonización completa, sacar la cápsula del horno, dejar enfriar y añadir 5 mL de agua que se evaporan en baño de agua, y llevar de nuevo al horno a 525°C .

Si la combustión de las partes carbonosas no se consigue en 15 minutos, volver a comenzar la operación de adición de agua, evaporación y recalcinación.

Cuando de trate de un vino rico en azúcares, se recomienda adicionar unas gotas de aceite puro vegetal al extracto, antes de comenzar la calcinación para impedir el desbordamiento de la masa del contenido. La duración de la primera carbonización deberá ser en este caso 15 minutos.

Después de enfriar en el desecador cápsula y cenizas, se pesan.

Cálculo:

Calcular el contenido en cenizas expresado en g/L.

Cenizas = $50 P$ g/L

P = peso en g de las cenizas contenidas en 20 mL de vino.

Dar los resultados con un aproximación de 0,03 g/L.

8.2.5.13. Determinación de cenizas en cerveza.

La cerveza es una bebida alcohólica muy antigua, desarrollada por los pueblos de los imperios mesopotámicos y por los egipcios, resultado de fermentar los cereales germinados en agua, en presencia de levadura. Aunque existen en el mercado cervezas de trigo, mijo y arroz, la más habitual es la obtenida a partir de la fermentación de la cebada.

Una vez embebida de agua, la cebada se deja germinar a fin de que el almidón se convierta en azúcar soluble. Una vez conseguido este proceso, se seca y se tuesta más o menos, según se quiera obtener una cerveza pálida, dorada o negra.

Para conseguir ese paladar amargo que caracteriza a la cerveza, se le añade lúpulo o, más exactamente, su flor, un cono de pétalos dorados que contiene resinas y aceites aromáticos.

Para conseguir la mezcla de ambos sabores, se añade el lúpulo durante el proceso de ebullición de la cerveza, en las tinas de cobre, al tiempo que también se adiciona el azúcar. Sin la presencia del lúpulo, la masa en ebullición o *Wort* podría utilizarse para la destilación de whisky.

Si la cerveza tiene mucho gas carbónico, ya sea natural o añadido, se denomina "Lager". La "Stout" es oscura y densa, algo dulzona, característica de Irlanda e Inglaterra. La "Bock" es densa y guarda algo de aroma de las levaduras. La cerveza clara es una clase inglesa, suave, endulzada y con intenso sabor a lúpulo.

La cerveza contiene más de 30 minerales entre elementos trazas, la mayoría de éstos se originan en la cebada malteada. Un litro de cerveza satisface casi la mitad de las necesidades diarias de magnesio de un adulto, y un 40% y 20% respectivamente de las necesidades diarias de fósforo y potasio. Su alto contenido en potasio unido al bajo contenido de sodio la convierte en un excelente diurético; así mismo, al ser baja en calcio y rica en magnesio, tiene valores preventivos contra todo tipo de enfermedades del corazón y contra la formación de cálculos y piedras en las vías urinarias

Técnica operatoria

Principio.

Evaporar a sequedad 50 mL de cerveza y determinar el peso del residuo después de su incineración.

Material y aparatos.

- Cápsula para evaporación de 100 mL, de platino, cuarzo o porcelana.
- Baño de agua o vapor.
- Horno de mufla.
- Pipeta de 50 mL (± 0.1 mL).
- Balanza analítica.
- Desecador.

Procedimiento.

Pipetear 50 mL de cerveza en una cápsula previamente tarada y evaporar a sequedad en un baño de agua o vapor. Calcinar a temperatura moderada no pasando del rojo sombra (550°C), hasta obtención de cenizas blancas. Enfriar en un desecador y pesar con una precisión de 0,0001 g.

Calculo.

El contenido de cenizas expresado en porciento en peso vendrá dado por la siguiente formula:

$$\text{Cenizas (\% en peso)} = \frac{100 \times p}{50 \times d} = \frac{2 \times p}{d}$$

p= Peso en en gramos de las cenizas.

d = Densidad en g/mL de la cerveza, medida a 20°C/20°C.

8.2.5.14. Determinación del contenido de grasa total en productos cárnicos (Metodo Soxhlet).

El contenido graso de las carnes se encuentra en un rango aproximado entre el 1 y el 3% del tejido fresco, dependiendo tanto en sus aspectos cuantitativos como cualitativos de la incidencia de muchos factores. La composición grasa de la carne depende de la especie

animal, la raza, línea genética, del tipo de músculos, edad, estado del animal, de la abundancia y tipo de la alimentación. Aún las carnes que sean consideradas magras, siempre presentan cierta cantidad de grasa.

Los lípidos que entran en la composición de las carnes pueden encontrarse en diferentes localizaciones lo cual determina incluso ciertas características de éstos. Los fosfolípidos constituyen materiales plásticos y entran en la composición de los elementos estructurales de la fibra muscular: miofibrillas, membranas celulares, y gránulos, entre otros. El retículo sarcoplásmico se diferencia por su gran contenido en fosfolípidos.

Otra parte de los lípidos cumple con el rol de ser material energético de reserva. Estos se encuentran en el sarcoplasma en forma de pequeñas gotas en las crestas mitocondriales.

Una parte importante de los lípidos de las carnes se encuentra en los espacios intercelulares, entre los haces musculares y esta grasa intercalada entre las fibras musculares reviste gran importancia ya que de ella depende en gran parte el sabor y el grado de dureza de las carnes. Esta grasa extracelular, llamada también “grasa muscular” se encuentra principalmente en forma de triacilglicéridos, conteniendo cantidades notables de ácidos grasos como el oleico, palmítico y esteárico. Además contiene cantidades considerables de colesterol.

Los lípidos de las carnes presentan un alto contenido en ácidos grasos saturados, a diferencia de los aceites vegetales, que presentan una mayor proporción de ácidos grasos insaturados.

Desde que fuera demostrada, divulgada y aceptada la relación existente entre la incidencia de enfermedades circulatorias, especialmente cardiovasculares e isquémicas con un elevado consumo de grasas saturadas, las carnes han estado en el punto de mira de muchos consumidores y del mundo científico relacionado con el tema. Esto ha dado lugar al establecimiento de tendencias en los ámbitos científicos y tecnológicos. Tales tendencias han llevado por diferentes caminos, entre los que se pueden señalar, la búsqueda de modificaciones genéticas en razas de cerdos para obtener carnes mas magras, el diseño de una gran variedad de productos cárnicos bajos en grasa y el abandono del consumo de carnes rojas por parte de muchos consumidores que han adoptado los puntos de vista vegetarianos.

Con independencia de cualquier consideración negativa respecto a la grasa presente en las carnes y productos cárnicos, este componente presenta también aspectos muy positivos, al contribuir al valor energético de este alimento, debido a que constituye una fuente concentrada de energía metabólica (9 Kcal/g); es fuente y vehículo de vitaminas liposolubles y contribuye notablemente al sabor y la palatabilidad de las carnes y sus productos, así como también influye de forma considerable sobre su textura.

Cuando la carne es empleada como materia prima para la elaboración de productos cárnicos, obviamente el contenido final de grasa depende fuertemente de la composición de la carne fresca de partida. Pero a su vez, este contenido final de grasa influye notablemente sobre las características sensoriales del producto obtenido, especialmente su textura. Para el fabricante de productos cárnicos, la adición de grasa a sus productos es una ventaja económica, pues mientras mayor cantidad de grasa pueda añadir en lugar de carne, menores son sus costos de producción y mayores los rendimientos ya que las materias primas grasas son generalmente de menor precio que las materias primas cárnicas. Por esta razón en muchos países, la legislación vigente vincula la calidad (y por tanto el precio máximo de venta) de los productos cárnicos de pasta fina con su contenido de grasa, para asegurar que el consumidor reciba, a cambio de lo que paga, un producto con una calidad y composición adecuada.

De ahí, que resulte de vital importancia la determinación del contenido graso de los productos cárnicos, por cuanto éste es una expresión de la formulación empleada en su elaboración, y representa un determinado costo. Valores por debajo de lo establecido en un producto, pudiera ser indicativo de fraudes tecnológicos o incumplimiento de las

regulaciones establecidas. Su determinación puede considerarse también como uno de los aspectos que contribuye a la “protección al consumidor”. Por otra parte, el consumidor tiene pleno derecho a conocer y decidir sobre el consumo de un componente tan importante como las grasas, cuya repercusión no se limita a la esfera económica o sensorial, sino a un aspecto tan vital como la salud.

Técnica operatoria

Principio.

Extracción de la grasa de la muestra previamente hidrolizada y desecada, por medio de hexano o éter de petróleo. Eliminación del disolvente por evaporación, desecación del residuo y posterior pesada después de enfriar.

Material y aparatos.

- Erlenmeyer de 500mL.
- Vidrios de reloj.
- Placa calefactora.
- Papel de filtro Albet 242 Ø o similar.
- Embudos.
- Extractor de Soxhlet.
- Estufa eléctrica.
- Balanza eléctrica
- Balanza analítica.
- Desecador provisto de un deshidratante eficaz (gel de Sílice con indicador PR).

Reactivos y soluciones.

- Agua Destilada PA.
- Ácido clorhídrico PA (30-37% m-m; 1.19 kg/L)
- Éter Etilico PA
- Éter de Petróleo 40-60°C PA
- Gel de sílice con indicador PR
- n-Hexano PA
- Piedra de pómez 4 a 8 mm PR
- n-Hexano PA o Éter de Petróleo 40-60°C PA con índice de bromo inferior a 1, o Éter de Petróleo 40-60°C PA exento de peróxidos.
- Solución de ácido clorhídrico 3 N.

Procedimiento.

Pesar con aproximación de 1 mg, 2.5 g de muestra preparada e introducirlos en un erlenmeyer de 500 mL. Añadir 100 mL de Ácido Clorhídrico 3N y unos trozos de Piedra de pómez 4 a 8 mm PR. Cubrir la boca del erlenmeyer con un vidrio de reloj, y someter la mezcla a una ebullición suave en la placa calefactora durante una hora. Enfriar y filtrar sobre doble filtro evitando cualquier paso de materia grasa al filtrado. Lavar el residuo con agua fría hasta desaparición de la reacción ácida. Verificar que en el filtrado no existe materia grasa.

Colocar los papeles de filtro conteniendo el residuo sobre un vidrio de reloj y desecarlos durante hora y media en la estufa a 95-98°C. Una vez seco el conjunto, introducirlo en un cartucho de extracción Soxhlet extrayendo la grasa con Éter Etilico PA durante 6 horas y regulando la ebullición de forma tal que se produzcan 15 sifonadas al menos en cada hora. Eliminar el disolvente en el rotovapor y eliminar el resto del disolvente en la estufa durante una hora y media a 75°C. Enfriar el matraz con la grasa en desecador, matraz que previamente fue tarado, y pesar cuando se alcanza la temperatura ambiente.

Repetir el calentamiento y la pesada hasta que la diferencia entre dos consecutivas sea menor de 5 mg.

Cálculos.

Expresar el resultado en % m-m.

8.2.5.15. Determinación de grasa total en productos cárnicos (Método butirométrico)

Principio

Liberación de la grasa por disolución de las sustancias proteicas, separación de la grasa por centrifugación y posterior medida volumétrica de ésta en el butirómetro de Gerber.

Material y aparatos.

- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división 0.1 mg.
- Dosificador de émbolo de 10 mL para el ácido sulfúrico.
- Baño de agua regulable a 65° C.
- Centrifuga Gerber.
- Butirómetros original Gerber.
- Tapones de caucho.
- Vaso de precipitados de 100 ó 150 mL.

Reactivos y soluciones.

- Acido sulfurico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L)
- Alcohol iso-amílico. RE.
- Solución de ácido sulfúrico 50% V-V.

Procedimiento:

Se pesan de 3 a 5 g de la muestra previamente molida y homogeneizada en un vaso especial del butirómetro. Posteriormente se añade al butirómetro solución de ácido sulfúrico 50% V-V hasta completar el vaso que contiene la muestra, después de lo cual se cierra con un tapón de goma y se coloca en un baño de agua a temperatura de 65°C a 70°C durante 20 minutos agitando el butirómetro en intervalos de 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se añaden al instrumento 1 mL de alcohol isoamílico y solución de ácido sulfúrico 50% V-V hasta la marca 35 del butirómetro; luego se tapa, se agita invirtiéndolo varias veces y se coloca nuevamente en el baño de agua durante 5 minutos a la misma temperatura. Pasado este tiempo, se coloca el butirómetro en la centrifuga y se centrifuga a 3000 rpm durante 5 minutos. Posterior a la centrifugación el butirómetro se coloca en el baño de agua y se mantiene en reposo durante 5 minutos. Posteriormente se lee directamente el porcentaje de grasa separada en la escala del butirómetro.

Cálculos:

Los resultados se expresan en porcentaje por lectura directa de la grasa separada en la escala del butirómetro. La diferencia entre los resultados de dos determinaciones realizadas simultáneamente o en rápida sucesión por el mismo analista, no será mayor de 0.5 g de grasa por 100 g de muestra.

8.2.5.16. Determinación del contenido de grasa libre en productos cárnicos.

Principio

El método se basa en el secado de la muestra, la extracción de la grasa con solvente orgánico y el posterior secado de la grasa obtenida.

Material y aparatos

- Estufa eléctrica con límite superior de 200°C y valor de división de 1°C.
- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 g.
- Desecadora con deshidratante efectivo tales como sulfato de cobre, sílicagel y otros.

- Cápsula de metal o porcelana.
- Dedal de extracción.
- Extractor de grasa Soxhlet.
- Baño de agua con límite superior de 100°C

Reactivos y soluciones

Eter de petróleo PA, éter etílico PA u otro solvente similar.

Procedimiento

- A. Preparación de la porción de ensayo:** Se secan alrededor de 20 g de muestra a 103°C durante 2 horas. Se pesan con exactitud en balanza analítica alrededor de 5 g de muestra seca sobre un dedal de extracción, el cual se coloca en el extractor Soxhlet y se añade al balón, previamente tarado, del equipo Soxhlet una cantidad de solvente proporcional a las dos terceras partes de su volumen.
- B. Determinación:** Se comienza la extracción de grasa manteniéndose esta por un tiempo de 6 a 8 horas sobre un baño de agua a temperatura de ebullición del solvente orgánico empleado, garantizando que el número de descargas por hora no sea superior a 8 ni inferior a 6. una vez culminado el proceso de extracción, se sustrae el dedal del extractor Soxhlet y se recupera el éter. Posteriormente se coloca el balón con la grasa en estufa durante una hora a temperatura de 103°C. Se enfría después en desecadora y se pesa el balón con la grasa en balanza analítica hasta peso constante, de manera que dos pesadas sucesivas no difieran más de 0.001 g.

Cálculos

El contenido de grasa se expresa en % m-m en base seca. Los resultados se reportan hasta la centésima y la diferencia entre los resultados de dos determinaciones realizadas simultáneamente o en rápida sucesión por el mismo analista no debe ser mayor de 0.5% m-m.

8.2.5.17. Determinación de grasa en leche (método Gerber).

Los lípidos lácteos suministran la principal fuente de energía del alimento. El contenido y composición de los lípidos de la leche de diferentes especies varía con diferentes factores, siendo el principal la raza y el ciclo de lactación. En leche de bovinos el contenido promedio es de 37 g/L. También contribuyen a esa variación, la dieta del ganado, y la estación del año entre otros.

La comúnmente denominada grasa láctea está compuesta en su mayor fracción (97–98%) por triacilglicéridos de bajo y alto punto de fusión. El resto de la grasa está representada por diacilglicéridos, monoacilglicéridos y en menor proporción fosfolípidos, glicolípidos, esteroides y ácidos grasos libres.

El contenido de grasa en leche es una expresión de calidad y determina la clasificación y la realización de determinados procesos tecnológicos, así como el precio de la misma. Su composición en ácidos grasos saturados y no saturados determina la textura y las potencialidades de ocurrencia de los procesos oxidativos que la deterioran, como la lipólisis y la rancidez, provocando la aparición de olores y sabores anormales

Principio.

Liberación de la grasa por disolución de las sustancias proteicas, separación de la grasa por centrifugación y posterior medida volumétrica de ésta.

Aplicable a leche natural, pasteurizada y esterilizada.

Material y aparatos.

- Pipetas aforadas de 11 mL.

- Dosificador de émbolo de 10 mL para el ácido sulfúrico.
- Baño de agua regulable a 65 °C.
- Centrífuga Gerber.
- Butirómetros original Gerber. Se pueden utilizar de varios tipos:
 - graduación de 0 - 5 por 100 divisiones en 0.1. Cuello ranurado.
 - graduación de 0 - 5 por 100 divisiones en 0.1. Cuello liso.
 - graduación de 0 - 7 por 100 divisiones en 0.1. Cuello ranurado.
 - graduación de 0 - 9 por 100 divisiones en 0.1. Cuello ranurado.
- Tapones de caucho.
- Empujador metálico.

Reactivos y soluciones.

- Ácido Sulfúrico 90 – 91% RE.
- Alcohol iso-amílico. RE.

Procedimiento.

Colocar en el butirómetro 10 mL de Ácido Sulfúrico RE y agregar 11 mL de leche con cuidado y lentamente para que no se mezclen, observándose claramente la separación de ambas capas, ácida y de leche.

Agregar a continuación 1 mL de Alcohol iso-amílico RE (con dosificador) y cerrar el butirómetro. Agitar enérgicamente, envuelto en un paño para evitar posibles proyecciones hasta la total disolución de la fase proteica de la leche. Verter y dejar en reposo algún tiempo para observar mejor si la disolución ha sido completa. Llevar a la centrífuga durante 5 minutos. Sacar de la centrífuga con cuidado para no mover la capa superior de grasa ya separada. Colocar en el baño de agua (65°C) durante 5 minutos. Sacar y leer rápidamente.

Cálculo.

Se lee directamente el porcentaje de grasas en la escala del butirómetro.

Observaciones.

A veces el volumen de líquido en el butirómetro no es suficiente para que la columna de grasa quede en la escala graduada; en este caso, antes de centrifugar, añadir unas gotas de ácido sulfúrico o simplemente agua si es después de la centrifugación, para conseguir que dicha columna pueda ser leída.

Puede ser conveniente después de la agitación del butirómetro y antes de centrifugar, colocarlo en el baño a 65°C de 5 a 15 minutos para que el ataque sea lo más completo posible, aunque presenta el inconveniente de hacer el glóbulo graso más pequeño, produciéndose un ligero aumento de volumen de grasa, obteniéndose un valor ligeramente por exceso. A pesar de todo, si dicho tiempo de residencia en el baño se prolonga más allá de los 15 minutos, la variación es apenas apreciable, quedándose dentro del error experimental del 0.05% en materia grasa propio del método. Sin embargo, presenta la ventaja de apreciar claramente antes de la centrifugación si la disolución ha sido total, factor fundamental de la determinación.

En leches conservadas mediante formol, la disolución de la proteína es imposible o incompleta, por lo que la separación de la capa grasa en la centrifugación no es completa ni nítida. No es aconsejable en dicho caso el empleo de este método.

8.2.5.18. Determinación de grasa en leche natural, certificada, higienizada y pasteurizada (método de Röse Gottlieb).

Principio.

Este método es aplicable a las leches naturales, higienizadas, certificadas y pasteurizadas, enteras y parcialmente desnatadas.

Se entiende por contenido en materia grasa de las leches, el porcentaje en masa de las sustancias determinadas por el procedimiento expuesto a continuación, que corresponde al descrito en la norma FIL-1A: 1969 de la Federación Internacional de Lechería.

El contenido en materia grasa se determina gravimétricamente, por extracción de la citada materia grasa de una solución alcohólica-amoniaca según el tipo de leche de que se trate, mediante éter etílico y éter de petróleo, evaporación de los disolventes y pesado del residuo, según el principio del método de Röse Gottlieb.

Este método es válido además para la determinación de grasa en leche concentrada, evaporada y condensada. En este caso ver en las observaciones como se debe proceder para la preparación de la muestra.

Material y aparatos.

- Balanza analítica.
- Probetas o matraces de extracción adecuados, provistos de tapones de vidrio esmerilado, de tapones de corcho u otros dispositivos de cierre inatacables por los disolventes utilizados. Los tapones de corcho serán de buena calidad y se tratarán sometidos sucesivamente a extracciones con éter etílico y con éter de petróleo. Después se introducirán durante 20 minutos, por lo menos, en agua a una temperatura de 60°C o superior y se dejarán enfriar también en agua, con objeto de que estén saturados cuando se utilicen.
- Matraces de paredes delgadas y bases planas, de una capacidad de 150 a 250 mL.
- Estufa de desecación, bien ventilada y controlada termostáticamente (ajustada para que funcione a una temperatura de 120°C ± 2°C),
- Estufa de desecación por vacío (temperatura 70° - 75°C, presión menor de 50 mm de Hg).
- Materiales para facilitar la ebullición, exentos de materia grasa, no porosos ni deleznable al ser utilizados, como, por ejemplo; perlas de vidrio o trozos de carburo de silicio (el empleo de estos materiales es facultativo.

Reactivos y soluciones.

Todos los reactivos deben de ser de calidad pura para análisis y no dejar en la evaporación mayor cantidad de residuos que la autorizada para el ensayo en blanco. En el caso necesario, los reactivos podrán destilarse de nuevo en presencia de 1 g aproximadamente de manteca deshidratada por 100 mL de disolvente. El agua que se utilice deberá ser destilada o, por lo menos, de igual pureza que el agua destilada.

- Agua Destilada PA.
- Alcohol Etílico 96% V-V PA.
- Hidróxido de Amonio 25% (en NH₃) PA.
- Sulfato de Cobre penta-Hidratado PA.
- Eter Etílico (exento de peróxidos) PA.
- Eter de Petróleo de puntos de ebullición entre 30°C y 60°C. En su defecto usar Éter de Petróleo 40° - 60°C PA.
- Yoduro de Potasio PA.
- Solución de Hidróxido de Amonio 25% (en NH₃) PA.
- Disolvente mixto, preparado poco antes de su utilización, mezclando volúmenes iguales de Éter Etílico y Eter de Petróleo (se podrá sustituir la mezcla de disolventes en aquellos casos en que su utilización esté prevista por Éter Etílico o por Éter de Petróleo.

Procedimiento.

Preparación de la muestra:

Poner la muestra a una temperatura 20°C. Mezclarla cuidadosamente hasta obtener una distribución homogénea de la materia grasa. No agitar muy enérgicamente para evitar la formación de espuma en la leche o el batido de la materia grasa. Si resulta difícil dispersar la capa de nata, calentar lentamente hasta 35 - 40°C, mezclando cuidadosamente y teniendo la precaución de reincorporar a la muestra la nata que pudiera haberse adherido a las paredes del recipiente. Enfriar rápidamente la muestra hasta la temperatura ambiente. Si se desea se puede utilizar un homogenizador apropiado para facilitar la dispersión de la grasa. Si se separa la materia grasa líquida o se observa la presencia de partículas blancas de forma irregular adheridas a las paredes del recipiente que contiene la muestra, el análisis no dará los resultados correctos.

Ensayo en blanco:

Al mismo tiempo que se determina el contenido en materia grasa de la muestra, efectuar un ensayo en blanco con 10 mL de Agua Destilada PA en lugar de la muestra, empleando la misma técnica de análisis que se utilizó para la muestra. Si el resultado del ensayo en blanco excede de 0.5 mg, habrá que comprobar los reactivos, y aquel o aquellos que resulten impuros deberán sustituirse o purificarse.

Determinación:

Secar el matraz en la estufa durante un intervalo de media a una hora. Dejar que se enfríe el matraz hasta la temperatura ambiente de la balanza y, una vez enfriado, pesarlo con una aproximación de 0.1 mg.

Invertir tres o cuatro veces el recipiente que contiene la muestra preparada y pesar inmediatamente en el aparato de extracción directamente o por diferencia de 10 a 11 g de la muestra bien mezclada, con una aproximación de 1 mg. Añadir 1.5 mL de Hidróxido de Amonio PA, o un volumen equivalente de una solución más concentrada, y mezclar convenientemente. Añadir 10 mL de Alcohol Etílico 96 % V-V PA y mezclar suavemente, pero de modo homogéneo, manteniendo abierto el aparato de extracción. Añadir 25 mL de Éter Etílico PA, cerrar el aparato y agitarlo vigorosamente, invirtiéndolo varias veces, durante 1 minuto. Si es necesario, enfriar el aparato con agua corriente. Quitar el tapón cuidadosamente y añadir 25 mL de Éter de Petróleo, utilizando los primeros mL para enjuagar el tapón y que los líquidos de los enjuagues penetren en el último. Cerrarlo, volviendo a colocar el tapón, y agitarlo e invertirlo repetidamente durante 30 segundos. Si no está previsto centrifugar, en la operación descrita, no agitar muy enérgicamente.

Dejar el aparato en reposo hasta que la capa líquida superior esté completamente límpida y claramente separada de la fase acuosa. Podrá efectuarse igualmente la separación mediante el uso de una centrífuga adecuada. Si se utiliza una centrífuga cuyo motor no sea trifásico, puede producirse chispa y será preciso tomar las debidas precauciones para evitar una explosión o un incendio debido a la presencia de vapores de éter (por ejemplo, en caso de rotura de un tubo). Quitar el tapón y enjuagarlo, así como también el interior del cuello del aparato, con algunos mL de la mezcla de disolventes, y dejar que los líquidos de los enjuagues penetren en el aparato. Trasvasar con cuidado al matraz, lo más completamente posible, la capa superior de decantación o con la ayuda de un sifón. Si el trasvase no se efectúa mediante un sifón, tal vez sea necesario añadir un poco de Agua Destilada PA para elevar la separación entre las dos capas, con el objeto de facilitar la decantación. Enjuagar el exterior y el interior del cuello del aparato, o el extremo y la parte inferior del sifón, con algunos mL de la mezcla de disolventes. Dejar deslizar los líquidos del enjuague del exterior del aparato dentro del matraz y los del interior del cuello y el sifón, dentro del aparato de extracción.

Proceder a una segunda extracción repitiendo las operaciones descritas, desde la adición de Éter Etílico PA, pero utilizando sólo 15 mL de Éter Etílico PA y 15 mL de Éter de Petróleo PA. Efectuar una tercera extracción procediendo como se indica anteriormente, pero omitiendo el enjuague final. Eliminar con cuidado por evaporación o destilación la mayor cantidad posible de disolvente (incluido el alcohol etílico). Si el matraz es de pequeña

capacidad, será necesario eliminar un poco de disolvente después de cada extracción de la manera antes indicada. Cuando ya no subsiste el olor a disolvente, calentar el matraz, tumbado, durante una hora en la estufa. Dejar que el matraz se enfríe hasta la temperatura ambiente de la balanza como se indicó y pesar con una aproximación de 0.1 mg. Repetir la operación calentando a intervalos de 30 a 60 minutos hasta obtener una masa constante. Añadir de 15 a 25 mL de Éter de Petróleo para comprobar si la materia extraída es totalmente soluble. Calentar ligeramente y agitar el disolvente mediante un movimiento rotatorio hasta que toda la materia grasa se disuelva. Si la materia grasa es totalmente soluble en Éter de Petróleo, la masa de materia grasa será la diferencia entre las pesadas efectuadas. En caso contrario o de duda, extraer completamente la materia grasa contenida en el matraz, mediante lavados repetidos con Éter de Petróleo caliente, dejando que se deposite la materia no disuelta antes de cada decantación. Enjuagar tres veces el exterior del cuello del matraz. Calentar el matraz tumbado durante una 1 hora en la estufa y dejar que se enfríe hasta la temperatura ambiente de la balanza, como lo indicado anteriormente, y pesar con una aproximación de 0.1 mg. La masa de materia grasa será la diferencia entre las masa obtenida y la obtenida en esta pesada final.

Cálculo.

La masa expresada en gramos, de la materia grasa extraída es:

$$m(\text{grasa}) = (M_1 - M_2) - (B_1 - B_2)$$

en donde

M_1 = masa, en gramos, del matraz M, que contiene la materia grasa después de desecar hasta masa constante.

M_2 = masa, en gramos, del matraz M, sin materia grasa, o en caso de presencia de materias insolubles, después de extraer completamente la materia grasa.

B_1 = masa, en gramos, del matraz B, del ensayo en blanco, después de desecar hasta masa constante.

B_2 = masa, en gramos, del matraz B, o en el caso de presencia de materias insolubles, después de extraer completamente la materia grasa.

S = masa, en gramos, de la cantidad de muestra utilizada en la determinación.

y el contenido en materia grasa de la muestra se expresa en porcentaje en peso.

La diferencia entre los resultados en dos determinaciones repetidas (resultados obtenidos simultáneamente o uno inmediatamente después de otro, por el mismo analista) no debe ser mayor de 0.03 g de materia grasa de 100g de producto.

Referencias.

Norma Internacional FIL-IDF 1 A: 1969.

Observaciones.

Prueba de peróxidos del éter: Añadir a 10 mL de Éter Etilico PA contenidos en una pequeña probeta con tapón de vidrio, previamente enjuagada con un poco de éter, 1 mL de solución de Yoduro de Potasio al 10% m-V, recién preparada. Agitar y dejar reposar durante 1 minuto. No debe aparecer coloración amarilla en ninguna de las dos capas.

El Éter Etilico puede mantenerse exento de peróxidos, añadiendo una lámina de Zinc húmeda, que deberá sumergirse completamente en una solución ácida diluida de Sulfato de Cobre II pentahidratado PA durante 1 minuto y después lavarse con Agua Destilada PA. Por litro de Éter Etilico PA, utilizar una superficie de 80 cm² aproximadamente de lámina de Zinc cortada en bandas lo suficientemente largas para que lleguen por lo menos hasta el centro del recipiente.

Preparación de la muestra para diferentes tipos de leches:

Concentrada y Evaporada: Agitar e invertir el recipiente que contiene la muestra. Abrir y trasvasar lentamente la leche a un segundo recipiente (provisto de cierre hermético). Mezclar mediante trasvases sucesivos, teniendo cuidado de incorporar a la muestra toda la materia grasa u otro constituyente adherido a las paredes o al fondo del primer recipiente. Finalmente trasvasar la leche lo más completamente posible al segundo recipiente y cerrar este último. En caso necesario, templar el envase original, cerrado, en baño de María a 40°C y 60°C. Sacarlo y agitar vigorosamente cada 15 minutos. Al cabo de 2 horas, retirar el envase y dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente. Quitar totalmente la tapadera y mezclar cuidadosamente removiendo el contenido con una cuchara o espátula (si se separa la materia grasa no se debe efectuar el análisis de la muestra). En el caso de envases flexibles, abrirlos y trasvasar el contenido a un vaso. Rasgar los envases, despegar todas las materias adheridas a las paredes e introducirlas en el vaso.

Condensada: Abrir el recipiente que contiene la muestra y mezclar cuidadosamente la leche con una cuchara o espátula. Imprimir a este instrumento un movimiento rotatorio ascendente y descendente de manera que las capas superiores e inferiores se mezclen bien con el resto del contenido. Tener cuidado de reincorporar a la muestra toda la masa de leche que pudiera haberse adherido a las paredes y fondos del recipiente. Trasvasar la leche lo más completamente posible a un segundo recipiente (provisto de cierre hermético) y cerrar este último. En caso necesario, templar el envase original, cerrado, en baño de María a 30°C y 40°C. Abrir el bote, desprender toda la leche adherida a las paredes del mismo, trasvasar a una cápsula lo suficientemente grande para permitir un manejo cuidadoso y mezclar hasta que toda la masa sea homogénea. En caso de tubos flexibles abrirlos y trasvasar el contenido a un vaso. Rasgar los tubos, despegar todas las materias adheridas a las paredes e introducirlas en el vaso.

8.2.5.19. Determinación de grasas en cereales.

Los lípidos suelen representar entre el 1 y el 4 % del grano de los cereales, encontrándose fundamentalmente en el germen de los mismos.

Los lípidos se encuentran en todos los tejidos del grano, generalmente como componentes de la membrana celular. También, existen lípidos en una fina membrana que recubre los gránulos de almidón, así como forman incrustaciones en las membranas que recubren los cuerpos protéicos del endospermo y escutelo. Por último, se encuentran también en esferosomas, parece ser que asociadas con proteínas a la capa de aleurona, escutelo y germen.

Predominan los triglicéridos, seguidos de los glicerofosfolípidos, los que pueden representar el 4 % de los lípidos totales, aunque también podemos encontrar cantidades apreciables de mono y diglicéridos y ácidos grasos libres.

Los ácidos grasos saturados constituyen el 11-26 % del total y los no saturados el 72-85%. El arroz y la avena son especialmente ricos en oléico, el centeno en linoléico y la cebada en linolénico.

Durante la germinación y la respiración o durante la molturación del grano, las lipasas pueden dar lugar a la aparición de nuevos ácidos grasos libres, lo que conlleva a una disminución del pH y a la aparición de productos de oxidación si ésta tiene lugar por las condiciones ambientales favorables.

Además, pueden estar presentes otros compuestos lipídicos, como son las ceras, que recubren algunas variedades de sorgo, compuestos carotenoides en aquellos que presenten un endospermo de color amarillo entre otros.

La determinación de grasas en los cereales se realiza con el objetivo de completar el conocimiento de la composición química del producto.

Técnica operatoria

Principio.

El contenido en grasa bruta de un producto se define convencionalmente como la parte del mismo extraíble por éter etílico en condiciones determinadas. Incluye, además de la grasa, otras muchas sustancias solubles en éter etílico, como son: ceras, pigmentos, vitaminas, etc.

Este método es aplicable a los granos, harinas y otros productos derivados de los cereales.

Material y aparatos.

- Extractor tipo Soxhlet.
- Balanza analítica con precisión de 0,1mg.
- Estufa de desecación, graduada a 100°C
- Desecador con placa de porcelana o metálica perforada, conteniendo un agente deshidratante, como anhídrido fosfórico o silicagel.
- Cartuchos de extracción.
- Matraces de 100 a 150 mL, adaptable al extractor.
- Batería de extracción, baño de agua.

Reactivos y disoluciones.

- Eter etílico PA

Procedimiento.

Pesar, con precisión de 0.1 mg, de 5 a 10 g de muestra, molida de forma que pase por un tamiz de 500 μ y desecada a 100°C, e introducirlos en un cartucho que se tapona con algodón. Tarar el matraz, desecado en la estufa y enfriado en el desecador. Introducir el cartucho en el extractor, añadir éter etílico PA una vez conectado el matraz y proceder a la extracción, continuándola hasta que el éter sea incoloro; son suficientes 4 horas a una velocidad de destilación de 4-5 gotas/ s, y 16 horas para 2-3 gotas/ s.

Sacar el cartucho del extractor y recuperar el éter. Llevar el matraz con el extracto y el resto del disolvente a la estufa de desecación a 100°C y tenerlo media hora. Se enfría después en desecadora y se pesa el matraz con la grasa en balanza analítica hasta peso constante, de manera que dos pesadas sucesivas no difieran más de 0.001 g.

Cálculo.

Calcular el contenido de grasa bruta expresado en porcentaje sobre sustancia seca.

8.2.5.20. Determinación del contenido fibra en conservas de frutas y vegetales.

Todos los alimentos de origen vegetal como son los cereales, frutos secos, verduras, frutas y legumbres proporcionan fibra, sobre todo si están crudos. La fibra no tiene valor nutritivo ya que no se puede digerir ni absorber, pero contribuye a la asimilación de los alimentos, a mantener sano el aparato digestivo y a eliminar los productos de desecho del cuerpo. Además previene la aparición de enfermedades como el estreñimiento y el cáncer de colon, mejora los niveles de glucosa en sangre en los diabéticos y disminuye el nivel de colesterol en sangre y los riesgos de padecer la obesidad.

Aunque su efecto en el organismo es similar y se encuentran juntas en la mayoría de los vegetales, las fibras se dividen en solubles e insolubles en agua. Algunos de los alimentos que contienen fibra soluble son la avena, la cebada, las manzanas, las frutas cítricas, las fresas y las leguminosas como el frijón, la lenteja y el garbanzo.

Los alimentos ricos en fibra insoluble son los vegetales crudos, frutas con semillas comestibles como el coco, el salvado o cascarilla de los cereales y los cereales integrales como el maíz, trigo, arroz y avena que no han sido trillados y conservan aún su cascarilla. También hay fibra insoluble en los alimentos procesados que se preparan a partir de estos.

Los constituyentes de la fibra cruda en las frutas y vegetales son la celulosa, la hemicelulosa y las sustancias pécticas.

Además de la importancia de estos compuestos desde el punto de vista nutricional, en la industria de procesamiento de alimentos estos compuestos tienen una gran utilidad práctica. Generalmente, la celulosa no se usa como aditivo de manera directa, se emplean más bien sus diversos derivados, principalmente la carboximetilcelulosa, la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa y la celulosa microcristalina.

Los usos de los derivados de la celulosa son muchos y muy variados, por ejemplo, en el control de la cristalización de la lactosa en helados, en productos congelados, en aderezos para impartir cuerpo e incrementar la viscosidad, en mezclas con otras gomas para evitar la sinéresis en alimentos dietéticos, etc.

Dentro de las sustancias pécticas, las pectinas desempeñan un papel muy importante en la industrialización de las frutas, sobre todo en lo relacionado con la elaboración de bebidas. Además debido a su capacidad de formar geles se emplean en la elaboración de jaleas, mermeladas, confituras y postres dietéticos.

Técnica operatoria

Principio

El método se basa en la determinación cuantitativa del residuo de la fibra en las paredes celulares de la fruta o vegetal, obtenido mediante la digestión de la muestra en medio ácido.

Material y aparatos

- Estufa eléctrica con límite superior de 200°C y valor de división de 1°C.
- Mufla eléctrica con límite superior de 800°C
- Balanza analítica con capacidad máxima de 200 g y valor de división de 0.1 mg.
- Aparato de digestión, el cual consta de un frasco erlenmeyer de 250 mL con boca esmerilada, al cual se inserta un condensador recto de 15 mm de diámetro y 70 mm de longitud con ajuste esmerilado. Se utiliza como fuente de calor una hornilla eléctrica.
- Crisol de Gooch y kitasato
- Asbestos u otro material filtrante resistente al ácido.
- Desecadora con deshidratante efectivo tales como sulfato de cobre, sílicagel y otros.

Reactivos y soluciones

- Acetona PA
- Eter etílico PA
- Acido acético PA
- Ácido tricloroacético PA
- Ácido nítrico PA
- Solución de ácido acético 70% V-V.
- Mezcla ácida: Se disuelven 2 g de ácido tricloroacético PA en una mezcla de 75 mL de solución de ácido acético 70% V-V y 5 mL de ácido nítrico PA.

Procedimiento

A. Preparación de la muestra:

Productos líquidos o pastosos: Se homogeniza la muestra objeto de análisis, agitando la misma con una varilla de vidrio o agitador durante 15 segundos.

Productos sólidos o semisólidos: Se toman tres porciones en puntos diferentes de la muestra y se tritura en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea.

Productos de fase sólida y líquida: Para productos de 30 días o más de producidos, se separa la fase líquida y se agita durante 15 segundos trabajando directamente con la misma y desechando la fase sólida.

Para productos de menos de 30 días de producidos, se homogeniza la muestra haciéndola pasar por una licuadora, retirando previamente las semillas u otras materias que pudieran interferir.

Frutas frescas: Dependiendo del tipo de fruta, se pican en pequeñas porciones, se muelen o se pasan por una licuadora.

Frutas deshidratadas: Se muelen tres veces o se pasa por una licuadora efectuando las operaciones de forma rápida para evitar afectaciones de la muestra.

Especias: Se procede de igual forma que para el caso de las frutas deshidratadas.

- B. Preparación de la porción de ensayo:** Para productos con un contenido de grasa menor a 2% se trabaja directamente con la muestra de ensayo.

Para productos con un contenido de grasa superior a 2%, se procede a desgrasar la muestra de ensayo a través del método Soxhlet.

- C. Determinación:** Se pesan con exactitud, alrededor de 5 g de muestra en el frasco erlenmeyer que se utilizará en la digestión. Se añaden entonces 25 mL de mezcla ácida, se ajusta el condensador a la boca del frasco erlenmeyer y se calienta moderadamente para evitar proyecciones hacia las paredes del erlenmeyer. Cuando comienza la ebullición, se mantiene moderadamente durante 30 minutos. Concluido el tiempo de digestión, se enfría el frasco erlenmeyer y se filtra a través de asbestos u otro material filtrante resistente al ácido, sobre crisol de Gooch previamente tarado. Se lava el frasco erlenmeyer con solución de ácido acético y se transfieren cuidadosamente las porciones del lavado sobre el crisol filtrante.

El residuo del filtrado se lava con agua caliente hasta que las aguas del lavado tengan un pH de 5. Posteriormente se lava tres veces con porciones sucesivas de acetona y éter etílico. Se coloca el crisol en la estufa a 75°C durante no menos de 45 minutos. Se deja enfriar en desecadora, se pesa y se repite la operación hasta peso constante.

El crisol con el residuo seco se introduce en una mufla a temperaturas entre 500 y 550°C durante no menos de 4 horas. Al cabo de este tiempo, se deja enfriar en desecadora y se pesan con exactitud las cenizas obtenidas.

Cálculos

El contenido de fibra se expresa en % m-m y los resultados se reportan hasta la centésima.

8.2.5.21. Determinación de fibra dietética insoluble (FDI) en cereales.

Los componentes de la fibra dietética que se presentan en cantidades importantes en las capas externas de los cereales son la celulosa, la hemicelulosas, las β -glucanas y las pentosanas.

La celulosa es un polímero formado por unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces β -1,4, formando una estructura básicamente lineal, la que se asocia de manera sólida consigo mismo y es insoluble en agua. En el caso de los cereales, la celulosa abunda en el pericarpio y el germen, en forma de constituyente estructural de las paredes celulares. Además, la celulosa es un componente importante de la cáscara, motivo por el cual, los cereales que se cosechan con la cáscara intacta contienen más celulosa.

Las hemicelulosas son polímeros ramificados de diferentes azúcares (xilosa, arabinosa, galactosa, ácido glucónico y glucosa). El peso molecular y su solubilidad en agua son muy variados. Son componentes fundamentales de las paredes celulares y constituyen el material de unión que mantiene juntas a las células. Aunque algunas poseen estructura fibrilar, la mayoría tiene estructura amorfa y químicamente son muy diferentes unas de otras. Por hidrólisis dan lugar a pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y

galactosa) y ácidos urónicos (galacturónico, glucurónico), aunque de todos ellos, los más importantes son la xilosa y la arabinosa.

Las hemicelulosas estudiadas con mayor detalle han sido las de la harina de trigo, con un porcentaje del 2 – 3 % de hemicelulosas, de las cuales un 0.5 – 0.8 % son solubles en agua. Las hemicelulosas insolubles en agua, poseen una estructura muy similar a las solubles, pero con un mayor grado de polimerización. En las harinas de trigo, las hemicelulosas solubles en agua, provocan un aumento de la absorción del agua, y por tanto, una disminución del tiempo de amasado, con lo que mejora el volumen del pan y su textura. Por el contrario, las hemicelulosas insolubles en agua perjudican la calidad del pan.

En el caso del centeno, la cantidad de hemicelulosas encontrada es muy superior a la del resto de los cereales (8 %) y se sabe que tienen un papel importante en el proceso de panificación. En la cebada, influyen en los procesos de malteado y producción de cerveza y en la avena, donde presentan porcentajes elevados (4 – 6 %), forman las bases de las gomas de avena, de reciente interés por reducir los niveles de colesterol.

Las β -glucanas son polímeros de glucopiranosil unido por enlaces 1-4 ó 1-3, siendo su proporción de aproximadamente 3 a 1, en tanto las pentosanas tienen una estructura similar a las hemicelulosas y se conforman por pentosas como la arabinosa y la xilosa.

Las β -glucanas y pentosanas tienen la característica de ligar agua, por lo que se les denomina, comúnmente, gomas. La solubilidad en agua dependerá del tamaño molecular y del grado de ramificación de la cadena.

Estos polisáridos diferentes al almidón forman la fibra dietética, siendo considerados los cereales una fuente importante de ésta.

El contenido de fibra dietética total y sus fracciones en algunos cereales se muestra a continuación:

Contenido de fibra dietética de algunos cereales.

	Fibra dietética total	Fibra dietética insoluble	Fibra dietética soluble
Arroz elaborado	3,7	2,8	0,9
Avena entera	12,5	5,9	6,6
Cebada	15,4	11,5	3,9
Centeno	16,1	12,3	3,8
Maíz	12,8	9,7	1,1
Sorgo	11,8	10,8	1,0
Trigo	12,1	10,4	1,7

Técnica operatoria

Principio.

La muestra se extrae con una solución de detergente neutro en caliente. La determinación de las cenizas en el residuo filtrado permite conocer por diferencia, de peso, la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina de la muestra.

Material.

- Baño termostático y refrigerante de reflujo.
- Filtros de vidrio fritado del número 2.
- Sistema de filtración al vacío por succión a vacío.
- Desecador.
- Estufa para 110°C y para 37°C.
- Horno eléctrico (mufla) con dispositivo de control de temperatura.
- Balanza analítica de precisión 0.1 mg.

Reactivos.

- Acetona PA.
 - Ácido orto- fosfórico al 85% PA.
 - Agua Destilada PA.
 - alfa Amilasa tipo VI-A.
 - Decahidronaftaleno PS.
 - EDTA Sal di sódica 2-hidrato PA.
 - Fosfato mono-básico de sodio anhidro.
 - Etilglicol PRS.
 - Tetra-borato de Sodio 10-hidrato PA.
 - Fosfato di-básico de Sodio anhidro PA.
 - Lauril Sulfato de Sodio.
 - Sulfito de Sodio Anhidro PA.
- Solución de Detergente Neutro: Mezclar 18,61g de EDTA Sal di sódica 2-hidrato PA y 6,81 g de Tetra-borato de Sodio 10-hidrato PA con 150 mL de Agua Destilada PA y calentar hasta su disolución. Disolver 30 g de Lauril Sulfato de Sodio y 10 mL de Etilglicol PRS en 700 mL de Agua Destilada PA caliente y mezclar con la solución anterior. Disolver 4,56 g de Fosfato di-básico de Sodio anhidro PA en 150 mL de Agua Destilada PA y mezclar con las soluciones anteriores. Ajustar a pH 6,9–7 con Ácido orto- fosfórico al 85% PA, si fuera necesario.
- Solución tampón fosfato 0,1 N: Mezclar 39,2 mL de Fosfato mono-básico de sodio anhidro 0,1 M (preparado disolviendo 13,6 g en 1 L de Agua Destilada PA) con 60,8 mL de Fosfato di-básico de Sodio anhidro PA 0,1 M (preparado disolviendo 14,2 g en 1 L de Agua Destilada PA).

Procedimiento.

Pesar, con precisión de 1 mg, aproximadamente 1g de muestra previamente homogenizada. Agregar ordenadamente 100 mL de solución de detergente neutro, Decahidronaftaleno PS y 0,5 g de Sulfito de Sodio Anhidro PA. Calentar hasta ebullición y mantener a reflujo durante una hora. Filtrar a través de filtro de vidrio fritado del número 2 (previamente calcinado a 550°C) conectado a un sistema de succión por vacío.

Lavar sucesivamente con unos 300 mL de Agua Destilada PA hirviendo. Añadir hasta sobrepasar el nivel del residuo una solución al 2,5% de amilasa en tampón fosfato 0,1 N.

Incubar a 37°C durante 18 horas, aproximadamente. Filtrar la solución enzimática por succión a través de un sistema de vacío y lavar el residuo con unos 80 mL de Acetona PA. Secar el filtro con el residuo a 110 °C durante 8 horas, como mínimo. Enfriar en desecador y pesar. Mantener el filtro con el residuo en mufla hasta 550°C durante 3 horas. Enfriar y pesar.

Cálculos.

Calcular el contenido de fibra alimentaria insoluble expresado en porcentaje.

Observaciones.

Las muestras conteniendo mas de un 10% de materia grasa deberán desengrasarse previamente.

Para efectuar el procedimiento anterior podrán usarse procedimientos automáticos o semiautomáticos, adaptándose a las especificaciones del equipo.

8.2.5.22. **Determinación de fibra dietética soluble, insoluble y total en alimentos.**

Principio General:

1 gramo de muestra de alimento seco (por duplicado) es sometida a digestiones enzimáticas consecutivas por α -amilasa estable al calor, proteasa y amiloglucosidasa.

Principio de determinación de fibra dietética soluble (FDS) e insoluble (FDI): La fibra dietética insoluble es filtrada. El residuo es lavado con agua destilada caliente o tibia. Se combinan la solución de filtrado y agua de lavado y son precipitados con 4 volúmenes de etanol 95% para la determinación de fibra dietética soluble. El precipitado es filtrado y secado. Ambos, FDS y FDI (residuos), son corregidos para proteínas, ceniza y blanco para los cálculos finales de los valores de FDS y FDI.

Principio de determinación de fibra dietética total (FDT): La FDS es precipitada con etanol y el residuo es filtrado, secado y pesado. El valor de FDT es corregido para el contenido de proteína y cenizas.

Objetivo:

Este método determina el contenido de FDS, FDI y FDT en alimentos procesados y en materias primas, tales como; productos de cereales, frutas y vegetales.

Material y aparatos

- Beaker, 400 mL y 600 mL
- Crisol de Gooch con placa filtrante. Preparar como sigue:
 - a. Incinerar toda la noche a 525° en horno de mufla.
 - b. Retirar celite y ceniza por medio de vacío.
 - c. Remojar en solución limpiadora Micro 2% a temperatura ambiente por una hora.
 - d. Enjuagar los crisoles con agua y agua desionizada.
 - e. Para el enjuague final, usar 15 mL de acetona y aire seco.
 - f. Adicionar 10 g de celite al crisol seco y secar a 130°C hasta peso constante.
 - g. Enfriar el crisol en una desecadora por aproximadamente 1 hora y pesar el crisol conteniendo celite.
- Frasco de filtrar de paredes fuertes.
- Adaptadores de cubrir, de caucho para usar en los frascos de filtrar.
- Fuente de vacío: Bomba de vacío o aspirador con regulador capaz de regular el vacío.
- Baño de agua con agitación, capacidad (20-40L) con tapa, capaz de mantener temperatura de 100° C; equipado con tiempo automático para operación on/off.
- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.
- Horno de mufla: 525 ± 5°C.
- Estufas de convección mecánica (103 ± 2° y 130 ± 3°)
- Reloj.
- Desecador de aire ajustado.
- Peachímetro.
- Pipetas 100 – 300 μ L.
- Dispensadores.
 - a. 15 ± 0.5 mL para 78% EtOH, y acetona.
 - b. 40 ± 0.5 mL para buffer.
- Cilindro de 500 mL.
- Agitadores magnéticos o de barras.
- Espátula de gaucho.

Reactivos y soluciones.

- Etanol 95% V-V. PA

- Etanol 78% V-V. Poner 207 mL de agua dentro de un frasco de 1L. Enrasar con etanol 95% V-V.
- Acetona PA
- Enzimas para FDT (Sigma Chemical Ca, St, Louis, MO 63178) . Almacenar a 0-5°C.
 - a. α -Amilasa , estable al calor (A5426)
 - b. Proteasa (P3910). Hacer una solución a 50 mg/mL en buffer MES/TRIS refrescar diariamente mientras se enfrían los beakers de la α -Amilasa , estable al calor (A5426).
 - c. Amiloglucosidasa (AMG:A9913)
- Agua desionizada.
- Celite, lavado ácido, preincinerado.
- Solución limpiadora, Micro (International Products Corp, Trenton, NJ). Hacer solución al 2% con agua desionizada.
- Buffer MES/TRIS, 0.05 cada uno, pH=8 y temperatura de 2-24°C. Disolver 19.52 g de 2 (N- morfolino) etanosulfónico (MES) (sigma, M8250) y 14.2 g tris (hidroximetil) aminoetano (tris) (sigma, t 1503) en 1.7 L de agua desionizada. Ajustar el pH del buffer a aproximadamente 8.3 a una temperatura de 20°C y aproximadamente 8.1 de 27-28°C.
- Solución de ácido clorhídrico 0.561 N adicionar 93.5 mL HCl 6N a 700 mL de agua de un frasco de 1L. Enrasar con agua.
- pH estándar, soluciones buffer a pH= 4, 7 y 10.

Procedimiento.

1. Blancos:

En cada ensayo realizar 2 blancos para quitar cualquier contribución de reactivos o residuos.

2. Muestra

- a. Pesar por duplicado muestras 1.000 ± 0.005 g de exactitud dentro de un beaker alto de 400 mL.
- b. Adicionar 40 mL de mezcla de los buffer MES/TRIS (pH=8.2) a cada beaker adicionar barra agitadora magnética a cada beaker. Agitar con agitador magnético hasta que la muestra esté completamente disuelta para prevenir la formación de grumos, los cuales podrían hacer que la enzima fuera inaccesible a la muestra.

3. Incubación con α -Amilasa estable al calor.

- a. Adicionar 200 mL de solución de α -Amilasa termoestable, mientras agita a baja velocidad .
- b. Tapar cada beaker con papel de aluminio.
- c. Colocar las muestras tapadas en baño de agua a 95-100°C e incubar por 35 minutos con agitación continua. Comenzar a medir el tiempo una vez que todos los beaker estén en el baño de agua caliente.

4. Enfriar.

- a. Retirar todos los beaker con muestra del baño de agua caliente y enfriar a 60°C.
- b. Quitar las tapas de papel metálico.
- c. Enjuagar las paredes laterales del beaker y la espátula con 10 mL de agua.
- d. Ajustar la temperatura del baño a 60° C por drenaje del agua caliente procedente del baño y adicionar agua fría.

5. Incubación con proteasa.

- a. Adicionar 100 μ L de proteasa de cada muestra.
- b. Recubrir con papel de aluminio.

- c. Incubar en un baño de agua agitada a $60 \pm 1^\circ\text{C}$, con agitación continua por 30 minutos. Comenzar a medir el tiempo cuando la temperatura del baño de agua alcance los 60°C .

6. Chequear pH.

- a. Quitar los beakers muestra del baño de agua agitada.
- b. Quitar las cubiertas.
- c. Añadir 5 mL de HCl 0.561 dentro de la muestra mientras se agita.
- d. Chequear pH el cual debe estar entre 4.1- 4.8. Ajustar el pH, si es necesario con solución de NaOH 5% o HCl 5%.

7. Incubación con amiloglucosidasa.

- a. Adicionar 300 μL de amiloglucosidasa mientras agita con agitador magnético.
- b. Recolocar la tapa de aluminio.
- c. Incubar en baño de agua agitada a 60° por 30 min. Con agitación constante. Comenzar a medir el tiempo cuando la temperatura sea de 60°C .

Fibra Dietética Insoluble.

8. Filtración

- a. Tarar el crisol conteniendo celite con precisión de 0.1mg.
- b. Humedecer y redistribuir la capa de celite en crisol usando 3 mL de agua destilada .
- c. Aplicar succión al crisol para secar el celite en vaso frito.

9. Filtrar la mezcla de enzima del paso 7 a través de un crisol dentro de un frasco de filtración.

10. Lavar el residuo 2 veces con 10 mL de agua destilada precalentada a 70°C , usar agua para enjuagar el beaker antes de lavar residuo en crisol. Salvar el filtrado y el agua de lavado para la determinación de FDS. Pasar la solución para un beaker de 600 mL pretarado. (Para FDS, ir al paso 11 del procedimiento de FDS).

11. Lavar el residuo 2 veces con 10 mL de etanol 95% V-V y Acetona.

12. Secar el crisol conteniendo el residuo en estufa a 103° durante la noche.

13. Enfriar el crisol en una desecadora por aproximadamente 1h. Pesarse el crisol conteniendo el residuo.

14. Determinación de proteínas y cenizas:

Un residuo de cada tipo de fibra es analizado para proteína y el segundo residuo es analizado para ceniza.

- a. Llevar a cabo el análisis de proteínas por método de Kjeldahl. Usar 6.25 como factor para calcular los granos de proteínas en todos los casos.
- b. Para el análisis de cenizas, incinerar el segundo residuo por 5 horas a 525°C . Enfriar en desecador y pesar con precisión de 0,1 mg.

Fibra Dietética Soluble.

10. Seguir los pasos del 1-10 del método de FDI.

11. Pesarse la solución combinada de filtrado y el agua de lavado en beaker pretarado del paso 10 de FDS.

12. Precipitación de FDS.

- a. Adicionar volúmenes de etanol de precalentado a 60°C . Usar una porción de etanol para enjuagar el frasco del filtrado del procedimiento de FDI (paso10). Alternativamente ajustar el peso de la solución combinada de filtrado y agua de lavado a 80 g y adicionar 320 mL de etanol 95% V-V precalentado a 60°C .

- b. Permitir precipitar a temperatura ambiente por 60 minutos.

13. Filtración.

- a. Talar el crisol conteniendo celite con precisión de 0.1mg.
 b. Humedecer y redistribuir la capa de celite en el crisol usando 15 mL de etanol 78% V-V de la botella de lavar.
 c. Aplicar succión al crisol para secar el celite en el vaso fritado hasta que quede mate.

14. Filtración.

- a. Filtrar la enzima precipitada digerida desde el paso 12 en a través del crisol.
 b. Usando una botella de lavar con etanol 78% V-V y una espátula rubber, transferir cuantitativamente todas las partículas remanentes al crisol.

15. Lavar.

Usando un vacío, lavar el residuo sucesivamente con 2 porciones de 15 mL de etanol 78% V-V, etanol 95% V-V y Acetona.

16. Secar el crisol conteniendo el residuo durante toda la noche en estufa a 103°C.

17. Proceder con el paso 13 y 14 del método de FDI.

Fibra Dietética Total

7. Seguir los pasos del 1-7.

8. Precipitación de FD con etanol.

- a. A cada muestra, adicionar 25 mL de etanol 95% V-V precalentado a 60°C. Medir el volumen después del calentamiento. La relación volumen de etanol:volumen de muestra debe ser 4:1. Si el etanol 95% es accidentalmente sobrecalentado a 65°C, adicionar 228 mL para ajustar el volumen de alcohol expandido.
 b. Cubrir todas las muestras con papel de aluminio.
 c. Permitir precipitar a temperatura ambiente por 60 min.

9. Proceder con los pasos del 13-17 del procedimiento de FDS.

Cálculos.

$$(\%) \text{ Fibra dietética} = \frac{\frac{R_1 + R_2}{2} - p - A - B}{\frac{m_1 + m_2}{2}} \times 100$$

donde:

- R₁: Masa del residuo 1 de m₁.
 R₂: Masa del residuo 2 de m₂.
 M₁: Masa de la muestra 1.
 M₂: masa de la muestra 2.
 A: Masa de la ceniza de R₁.
 p: Proteína de R₂.
 B: Blanco.

$$B = \frac{BR_1 + BR_2}{2} - BP - BA$$

donde

- BR: Residuo del blanco.
 BP: Blanco de proteína de BR₁.
 BA: Blanco de ceniza de BR₂.

8.2.5.23. Determinación de sulfatos en vinagres

Para obtener información sobre el vinagre ud puede consultar la técnica “Determinación del índice de oxidación en vinagres” (epígrafe 8.3.11).

Principio:

Precipitación del sulfato de bario en medio ácido, calcinación del precipitado y pesaje final del residuo de incineración.

Material y aparatos:

- Vasos de precipitado de 250 mL.
- Baño de Agua.
- Estufa.
- Desecador.

Reactivos y soluciones:

- Acido Clorhídrico (37% m-m; 1.19 Kg/L) PA
- Nitrato de Plata PA
- Agua Destilada PA
- Cloruro de Bario 2-hidrato PA
- Solución de Nitrato de Plata 0,1% m-V
- Solución de Acido Clorhídrico 1N
- Solución de Cloruro de Bario 1% m-V.

Procedimiento:

A 100 mL de muestra en vaso de precipitado de 250 mL añadir 2 mL de solución de Acido Clorhídrico 1N, calentar a ebullición e ir añadiendo gota a gota 10 mL de solución de Cloruro de Bario 1% m-V sin que deje de hervir la solución. Continuar hirviendo cinco minutos manteniendo el volumen constante, añadiendo Agua Destilada PA caliente siempre que sea necesario. Dejar en reposo hasta que el sobrenadante esté claro (una noche es suficiente, aunque no conviene sobrepasar ese tiempo). Filtrar por papel sin cenizas de poro fino, lavar con Agua Destilada PA caliente hasta que no den reacción con solución de Nitrato de Plata 0,1% m-V las aguas del lavado, secar. Calcinar, enfriar en desecador y pesar,

Cálculo:

Calcular el contenido de sulfatos expresado en g de K_2SO_4 / L de vinagre

$$\text{g/L de } K_2SO_4 = 7,465 \times P$$

Siendo:

P = peso, en g, del producto de la calcinación.

Capítulo 9

Ejercicios y problemas

9.1. EJERCICIOS

- Una solución se prepara por disolución de 4.7768 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Bórax) en agua hasta un volumen total de 250 mL.
 - Calcule: $c(x)$, $c(x/z)$, $\rho(x)$ en g/L, mg/mL, mg/L (ppm) y % m-V de la solución de bórax.
 - Si de esta solución se toman 25 mL y se diluyen hasta un volumen de 100 mL para posteriormente extraer una alícuota de 5 mL
 - ¿Cuántas veces varió la concentración?
 - ¿Cuántas veces varió la masa?
 - Calcule en la alícuota final de 5 mL la $m(\text{bórax})$ y la concentración de la solución expresada en $c(x/z)$, mg/mL y % m-V.

Masas atómicas: Na= 23, O= 16, B= 10.8, H= 1, Cl= 35.5

Tenga en cuenta que la reacción que ocurre es:



- Para determinar la acidez en una mermelada de mango, se pesan 5 g del alimento los cuales se llevan hasta un volumen de 50 mL con agua destilada. Posteriormente se extrae una alícuota de 10 mL y se procede a cuantificar los ácidos orgánicos a través de un método volumétrico obteniéndose un valor de 10 mg de ácidos/L en la solución analizada. Calcule:
 - $m(\text{ácidos})$ presente en la solución analizada.
 - g de ácidos/ 100 g de mermelada.
- Calcule el % m-V de una solución preparada a partir de 30 mL de KMnO_4 0.5 N y diluida con agua hasta 50 mL. Se conoce que la $M(\text{KMnO}_4/5) = 31.6$ g/mol.
- Para la determinación de cloruro de sodio en salsa napolitana de tomate se toma una muestra que se homogeniza agitándose con una varilla de vidrio. De ella se pesan en balanza técnica 10 g y se transfieren a un matraz de 250 mL, se enrasa y agita. Se filtra a través de papel de filtración rápida, se toman 25 mL del filtrado y se determina el contenido de NaCl mediante un método potenciométrico. Conociendo que la norma de especificación para la salsa napolitana es 1.2 - 2% de NaCl y que la masa de NaCl encontrada en los 25 mL analizados fue de 30 mg. Diga si el alimento cumple con la norma de especificación.
- Se posee HCl reactivo de densidad= 1.18 Kg/L y Pureza= 30% m-m. Expresar la concentración de dicho reactivo en:
 - % m-V.
 - Concentración másica en g/L y g/mL.
 - $c(x/z)$.

- Si de este reactivo se toman 5 mL y se diluyen hasta un volumen final de 500 mL. Cuál es la $c(\text{HCl})$ de la solución resultante?

Masas atómicas: H= 1 Cl= 35.5

6. Para la determinación de azúcares reductores en jalea de naranja, se toman 10 g del alimento y se trasvasan a un volumétrico de 250 mL, se adicionan 100 mL de agua destilada y 15 mL de solución saturada de acetato de plomo. Se mezcla, enrasa y filtra. Las primeras porciones del filtrado se desechan y al resto se añade oxalato de sodio para precipitar el exceso de acetato de plomo. Se mezcla y filtra desechando las primeras porciones nuevamente. Se trasvasan 50 mL de solución clarificada a un vaso de precipitados de 200 mL y se añaden 25 mL de Sulfato de Cobre en medio alcalino calentando a ebullición durante 3 minutos. Se filtra y el filtrado se recoge en un matraz de 250 mL, se enfría y enrasa. Posteriormente se extrae una alícuota de 10 mL para realizar la cuantificación empleando un método volumétrico. Se sabe que el contenido de azúcares reductores de las jaleas de naranja debe encontrarse entre 25-40% y que la concentración cuantificada en la alícuota final fue de 3.6 mg/mL.

- Diga si este producto cumple con lo establecido por las normas cubanas para el parámetro evaluado.
7. Para la determinación de Nitrito de Sodio (NaNO_2) en Jamón Pierna, se pesan 8 g de la muestra homogenizada con error máximo de 0.1 g, en un vaso de precipitados de 50 mL. Se añaden aproximadamente 40 mL de agua libre de Nitritos, calentada a 80°C , se mezcla cuidadosamente la muestra y se transfiere a un matraz aforado de 500 mL, se lava el vaso de precipitados y el agitador cuidadosamente con porciones sucesivas de agua caliente para llevar el volumen hasta aproximadamente 300 mL. El matraz aforado se coloca en un baño de vapor y se mantiene durante 2 horas agitándolo cada media hora. Se añaden 5 mL de una solución saturada de Bicloruro de Mercurio (HgCl_2) y se mezcla, se enfría a temperatura ambiente, se enrasa y se filtra. Finalmente se toma una alícuota de 1 mL y se enrasa en un matraz aforado de 50 mL para proceder a realizar la cuantificación a través de un método espectrofotométrico. Se conoce que el Jamón pierna no debe contener más de 125 mg de NaNO_2 / Kg de muestra (ppm) y que el análisis realizado arrojó un resultado de 0.038 microgramos/mL en los 50 mL analizados.

- Diga si el producto cumple con la norma de especificación.
8. 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 $c(\text{NaOH}/1)=0.2$ mol/L.

Datos: $M(\text{NaOH}/1)= 40$ g/mol $M(\text{AgNO}_3/1)= 169.87$ g/mol

9. 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_4OH al 27% m-V y se posee $\text{NH}_4\text{OH PA}$ (35% m-m; 0.88 g/mL).

- A. Calcule el volumen de NH_4OH 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 $M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35 \text{ g/mol}$.
- B. Que volumen de la solución de NH_4OH al 27% m-V es necesario tomar para preparar cada una de las siguientes soluciones:
- 100 mL de solución de NH_4OH 5 g/L.
 - 250 mL de solución de NH_4OH 0.5 mol/L
 - 500 mL de solución de NH_4OH 10% m-V.
10. Para la determinación de la dureza del agua destinada a la fabricación de refrescos se requiere preparar las siguientes soluciones:
- A. 1000 mL de sal disódica de ácido etilendiaminotetracético (EDTA.Na_2) de concentración exactamente conocida de 0.01 M.
- B. 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 EDTA.Na_2 se toman 5 mL de la solución de ZnSO_4 y se valoran con el EDTA.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 EDTA.Na_2 preparada. Tenga en cuenta que en esta reacción el número de equivalente es igual a 1.

Datos: $M(\text{EDTA.Na}_2) = 372 \text{ g/mol}$ $M(\text{ZnSO}_4) = 287.52 \text{ g/mol}$

11. 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 Acido 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)

12. 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 redissuelve 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)

$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126.04$ g/mol

$M(\text{KMnO}_4/5) = 31.6$ g/mol

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

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

13. 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 $C(x/z) = 0.1$ 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 standard primario de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de $C(x/z) = 0.1$ mol/L y se añadieron 2g 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.

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

$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/4) = 11.5$ g/mol

$M(\text{HCl}/1) = 36.5$ g/mol

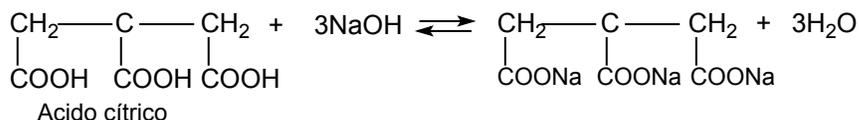
$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = 49.03$ g/mol

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

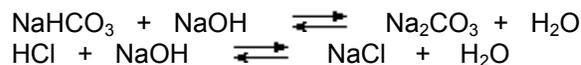


14. En la determinación de acidez en una muestra de Puré de tomate concentrado, se tomaron 8 g del alimento y se suspendieron en aproximadamente 70 mL de agua destilada. La suspensión se agitó durante 5 minutos y posteriormente se filtró a través de papel de filtro de filtración rápida. El filtrado se llevó a un matraz volumétrico de 100 mL y se enrasó. De esta solución se tomaron 20 mL, los cuales fueron diluidos hasta 50 mL. Finalmente se extrajo una alícuota de 25 mL y se valoró con NaOH de $c(x/z) = 0.0085$ mol/L consumiéndose 23 mL de la base. Se sabe que la acidez de este producto se expresa como Acido Cítrico, cuya $M(x) = 192$ g/mol y que 1 mL de NaOH 0.01 mol/l equivale a 0.64 mg de Acido Cítrico. Calcule:
- Masa de Acido Cítrico en la alícuota finalmente valorada.
 - Masa de Acido Cítrico en los 8 g de Puré de Tomate.
 - % de Acido Cítrico en la alícuota finalmente valorada.
 - % de Acido Cítrico en la solución inicial luego de filtrada y enrasada.
- Conociendo que la Norma de Especificación para la acidez de este producto es 0.7-1.3% m-m. Diga si el Puré de Tomate analizado cumple con este parámetro.
 - Teniendo en cuenta la naturaleza de los reaccionantes proponga que indicador emplearía para detectar el punto final de la valoración. Fundamente su respuesta y mencione cual será el cambio de coloración observado en el punto final según el indicador por Ud seleccionado.

Reacciones



15. En el análisis del contenido de NaHCO_3 en una muestra de agua destinada a la fabricación de bebidas refrescantes, se tomaron 25 mL de muestra, a los cuales se añadieron 25 mL de NaOH de $c(x/z) = 0.0924$ mol/L. El exceso de NaOH que no reaccionó con los iones HCO_3^- se valoró con HCl 0.1121 N consumiéndose 20 mL del ácido en la valoración. Se conoce que la $M(\text{NaHCO}_3) = 84$ g/mol y que 1 mL de NaOH 0.1 N reacciona con 8.4 mg de NaHCO_3 .



Calcule:

- $n(\text{NaOH}/1)$ añadido inicialmente.
 - $n(\text{NaOH}/1)$ en exceso.
 - $n(\text{NaHCO}_3/1)$ presente en la muestra.
 - $m(\text{NaHCO}_3)$ presente en la muestra.
- Calcule la concentración de NaHCO_3 en la muestra de agua analizada. Exprese sus resultados en ppm, g/L y %. Realice los cálculos con y sin la utilización de la información brindada en la última oración del enunciado del problema.

NOTA: Ud puede resolver el inciso c) empleando los resultados de los incisos a) y b) o calculando el volumen de NaOH que reacciona directamente con el NaHCO_3 .

- Teniendo en cuenta la naturaleza de los reaccionantes proponga que indicador emplearía para detectar el punto final de la valoración. Fundamente su respuesta y mencione cual será el cambio de coloración observado en el punto final según el indicador por Ud seleccionado.

IMPORTANTE:

Para la selección de los indicadores, consulte la tabla de indicadores que aparece en el capítulo 3.

16. Se desea conocer el contenido de HAc en una muestra de Ron Havana Club Añejo (7 años) de grado alcohólico= 40°GL (40% V-V). Para lograr este objetivo se tomaron 50 mL de ron y se destiló el etanol presente recogiendo 25 mL de destilado, los cuales se diluyeron hasta 100 mL de disolución para finalmente tomar 25 mL y valorar con NaOH de $c(x) = 0.01$ mol/L consumiéndose 5 mL de la base en la valoración. Se conoce que la $M(\text{HAc}) = 60$ g/mol.
- Calcule los mg HAc/ 100 mL de ron.
 - Conociendo que la norma de especificación para este tipo de producto es de 25 - 75 mg HAc/ 100 mL de etanol absoluto. Arribe a conclusiones acerca de la calidad del Ron analizado atendiendo al parámetro evaluado.
 - Plantee la ecuación correspondiente a dicha valoración y diga que indicador emplearía para detectar el punto final de la valoración. Fundamente su respuesta y mencione cuál será el cambio de coloración observado en el punto final según el indicador por Ud seleccionado.

IMPORTANTE:

Para la selección de los indicadores, consulte la tabla de indicadores que aparece en el capítulo 3.

Para solucionar el siguiente ejercicio (ejercicio 17) usted debe estudiar cuidadosamente el *epígrafe 2.7. El ensayo en blanco*, en el *Capítulo 2. Introducción al análisis volumétrico*

17. La determinación de proteínas por el método Kjeldahl se fundamenta en la cuantificación del Nitrógeno Total, proveniente de aminoácidos y proteínas de la muestra, a través de tres etapas: digestión, destilación y valoración. Finalmente, el contenido de Nitrógeno obtenido se multiplica por un factor característico de cada alimento y los resultados se expresan en % de Proteínas Totales.

Para acometer este análisis se requiere preparar las sgtes soluciones:

- 100 ml de solución de NaOH al 40% m-v.
- 250 ml de solución estandarizada de NaOH de $C(x/z) = 0.1$ mol/L.
- 200 ml de solución de H_2SO_4 de $C(x/z) = 0.1$ mol/L.
- 100 ml de solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $C(x/z) = 0.05$ mol/L.
- 50 ml de solución alcohólica de fenolftaleína al 1% m-v.

- Realice los cálculos necesarios para preparar cada una de las soluciones y describa las operaciones necesarias para dicha preparación considerando la cristalería y los equipos y materiales a emplear.
- En la standardización de la solución de NaOH se tomaron 20 mL de la solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se valoraron con la base en presencia de fenolftaleína consumiéndose 11 mL de NaOH. Calcule la $C(x/z)$ exacta de la solución de NaOH preparada.

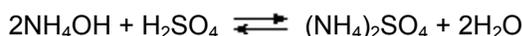
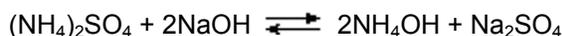
- c) Para la determinación del contenido de Proteínas Totales en una muestra de Leche Entera en Polvo se procedió de la siguiente forma:

Digestión: Se pesaron exactamente 1.5112 g de leche, a los que se adicionaron 25 mL de H_2SO_4 concentrado y una pizca de catalizador de CuSO_4 y se mantuvo en ebullición hasta digestión completa según:



Posteriormente la muestra digerida en solución de ácido fue diluida hasta 100 mL de disolución.

Destilación: Se tomaron 20 mL de la solución digerida y se introdujeron en el equipo de destilación añadiendo 15 mL de NaOH 40%. Se procedió a la destilación y el amoniaco desprendido fue arrastrado con vapor, condensado y recogido como hidróxido de amonio, en un erlenmeyer que contenía 20 mL de solución no standarizada de H_2SO_4 0.1 N. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Valoración: El exceso de H_2SO_4 que no reaccionó con el NH_4OH se valoró con la solución standarizada de NaOH empleando un indicador apropiado y consumiéndose 11.2 mL de la base. La reacción en cuestión fue:



Paralelamente se realizó un ensayo en blanco, acometiendo todas las etapas descritas pero sin adición de muestra de leche. En este caso, el volumen consumido de NaOH fue de 19.8 mL. Se conoce que la Leche Entera en Polvo no debe contener menos de 25% de proteínas.

1. Diga si el producto cumple con la norma de especificación.
2. ¿Cree Ud que pudiera emplear como indicador en esta valoración el Azul de Timol (Rango de viraje= 1.2-2.8)? Fundamente su respuesta indicando la zona de pH en la que se encuentra el punto de equivalencia y los criterios que deben seguirse para la selección del indicador.

Datos generales:

H_2SO_4 reactivo: densidad= 1.84 g/mL y pureza= 96% m-m

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

$M(\text{N}) = 14$ g/mol

$M(\text{NaOH}) = 40$ g/mol

$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/2) = 63.032$ g/mol

Factor de conversión de Nitrógeno a Proteínas (en la leche)= 6.38

18. Se tienen 10 mL de HCl de $c(x/z) = 0.5$ mol/L, los cuales son diluidos hasta 50 mL de disolución. La solución resultante se valora con NaOH de $c(x/z) = 0.5$ mol/L. Calcule el pH:
- A. Al inicio
 - B. Al añadir 8 mL de NaOH
 - C. Al añadir 10 mL de NaOH
 - D. Al añadir 20 mL de NaOH

19. En un laboratorio de Análisis de Alimentos se poseen las siguientes mezclas:

A.- 20 mL de KOH de $c(x) = 0.02 \text{ mol/L}$ con
100 mL de HAc de $c(x) = 0.01 \text{ mol/L}$

B.- 20 mL de NH_4OH de $c(x) = 0.2 \text{ mol/L}$ con
40 mL de HCl de $c(x) = 0.2 \text{ mol/L}$

C.- 20 mL de HNO_3 de $c(x) = 0.4 \text{ mol/L}$ con
80 mL de NH_4OH de $c(x) = 0.1 \text{ mol/L}$

- Calcule el pH resultante para cada una de las mezclas.
- Calcule el salto brusco de pH para cada caso suponiendo que se trate de una valoración. Seleccione el indicador adecuado y diga el cambio de color que será observado.

IMPORTANTE:

Para la selección de los indicadores, consulte la tabla de indicadores que aparece en el capítulo 3.

20. Discuta cuidadosamente y demuestre con cálculos, la veracidad o falsedad del siguiente planteamiento:

En la determinación de la Acidez Total, expresada como HAc, en una muestra de Vinagre Comercial, puede emplearse como patrón valorante una solución de NaOH 0.1 N utilizando como indicador la Fenolftaleína, el Anaranjado de Metilo o el Rojo de Metilo. Tenga en cuenta que el Vinagre posee una concentración del 6% m-V y fué diluido 10 veces, para finalmente valorar 50 mL del mismo.

Datos Generales

$K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$
 $M(\text{HAc}) = 60 \text{ g/mol}$

$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.76 \times 10^{-5}$
 $M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35 \text{ g/mol}$

21. Estudie cuidadosa y profundamente cada una de las técnicas de análisis que a continuación se relacionan y solucione la tarea docente que se asocia a cada una de estas técnicas.
- Determinación de la acidez total en carne y productos cárnicos. (ver capítulo 8; epígrafe 8.1.4.1)**
 - Determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos. (ver capítulo 8; epígrafe 8.2.1.5)**
 - Determinación de amonio en aguas. (ver capítulo 8; epígrafe 8.2.2.8)**

Para cada una de las técnicas estudiadas, solucione la siguiente tarea docente:

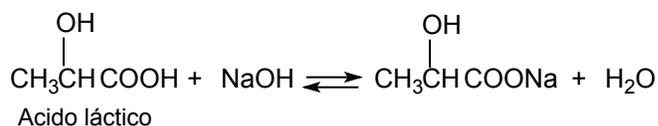
- Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones requeridas para acometer la técnica operatoria, proponiendo los volúmenes a preparar en cada caso. Tenga en cuenta que para aquellas soluciones que requieran ser estandarizadas, ud debe incluir en su análisis la preparación del estándar primario y el procedimiento de estandarización.
- Realice un análisis crítico de la técnica en cuestión, justificando el empleo de cada reactivo y/o solución (incluyendo el indicador) e identificando el método de valoración (directo, retroceso, sustitución, etc)
- Demuestre a través de una deducción que la expresión empleada para realizar los cálculos es correcta. Tenga en cuenta la forma de expresión de la

concentración en la determinación en cuestión.

Para dar solución a la tarea docente, Ud puede auxiliarse de los siguientes datos:

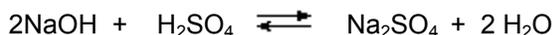
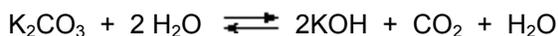
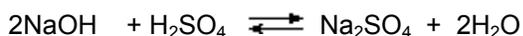
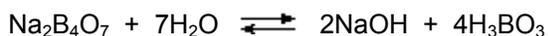
Datos para la técnica
“Determinación de la acidez total en carne y productos cárnicos”

- Estándar Primario: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- miliequivalente gramo = $M(x/z) / 1000 = \text{g} / \text{milimoles}$
- La acidez en los productos cárnicos se expresa en función del Acido Láctico, cuya $M(x/z) = 90 \text{ g/mol}$.



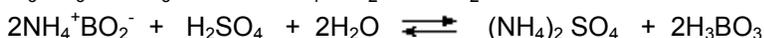
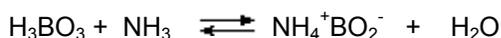
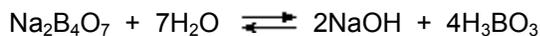
Datos para la técnica
“Determinación de la alcalinidad de las cenizas en vinos”

- Las cenizas se obtuvieron después de incinerar 20 mL de vino
- $M(\text{K}_2\text{CO}_3/2) = 69 \text{ g/mol}$
- meq = miliequivalentes = milimoles equivalentes
- Alcalinidad de las cenizas (meq/L) = milimoles $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{L}$ de vino
- Alcalinidad de las cenizas (g/L K_2CO_3) = g $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{L}$ de vino
- H_2SO_4 96% m-m; 1.84 Kg/L
- Estándar Primario para el NaOH: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Estándar Primario para el H_2SO_4 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$



Datos para la técnica
“Determinación de amonio en aguas”

- H_2SO_4 96% m-m; 1.84 Kg/L
- Estándar Primario: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- Los resultados se expresan en mg de NH_4^+ / L de agua (ppm)
- $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g/mol}$



Se recomienda que ponga especial atención al principio o fundamento del método y a la información adicional que se ofrece en la tarea docente analizando con cuidado las reacciones químicas.

Es muy importante que usted intente resolver las problemáticas planteadas de forma independiente. Si usted no puede resolverlas todas, no se preocupe, anote sus dudas y espere a la clase práctica para evacuarlas.

En la clase práctica se realizará un trabajo por equipos donde usted podrá debatir, consultar e intercambiar criterios con sus compañeros sobre los aspectos que no le quedaron claros o que usted no pudo solucionar de forma independiente. Posteriormente cada equipo hará una exposición de los aspectos discutidos y se abrirá el debate con todo el grupo.

22. En la determinación del contenido de NaCl en una muestra de Spam, se pesan 20 g del alimento previamente triturado y se suspenden en un volumen de aproximadamente 150 mL. Posteriormente se filtra y la solución salina obtenida se neutraliza con solución de NaOH y después se trasvasa cuantitativamente a un volumétrico de 250 mL y se enrasa. Luego se toman 10 mL de la solución salina, los cuales son diluidos hasta un volumen de 50 mL para finalmente tomar una alícuota de 25 mL y valorarla con AgNO_3 0.0941 N, consumiéndose 3 mL del valorante. Se sabe que 1 mL de AgNO_3 0.1 N reacciona con 0.00585 g de NaCl y que la norma de especificación para el Spam es de 2.5 a 3 g de NaCl/ 100 g de producto.

- Diga si el producto analizado cumple con la norma de especificación para el NaCl.

23. Utilizando una solución patrón de AgNO_3 de $c(x/z) = 0.1 \text{ mol/L}$, se quiere valorar con exactitud una muestra que contiene iones Br^- y Cl^- a una concentración de alrededor de 0.01 mol/L.

a.- ¿Qué sal comienza a precipitar primero: AgCl o AgBr?

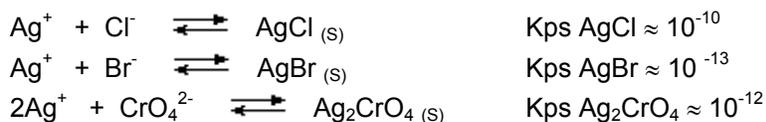
b.- Podría utilizarse K_2CrO_4 de concentración 0.01 mol/L como indicador para:

b-1) ¿la determinación de Br^- en dicha muestra?

b-2) ¿la determinación de Cl^- en dicha muestra?

b-3) ¿la determinación de Cl^- en una muestra que no contenga iones Br^- ?

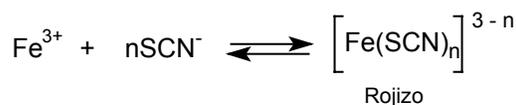
b-4) ¿la determinación de Br^- en una muestra que no contenga iones Cl^- ?

Datos


24. Se desea cuantificar el NaI presente en una muestra de sal común y se decide aplicar el Método de Volhard, para lo cual se procede de la siguiente forma:

Se pesan 0.4225g de AgNO_3 y se disuelven hasta un volumen de 250 mL. Luego se pesan 15g de sal común, se disuelven en 50 mL de agua destilada y se añaden 25 mL de la solución de AgNO_3 anteriormente preparada. El exceso de AgNO_3 que no reaccionó con los iones I^- , se valora con solución de KSCN de $c(x/z) = 0.0182 \text{ mol/L}$ consumiéndose 4.5 mL del valorante. Paralelamente se realizó un ensayo en blanco consumiéndose 12.4 mL de KSCN.

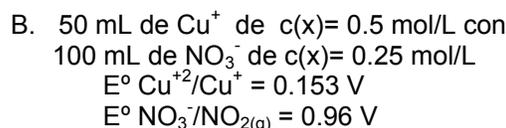
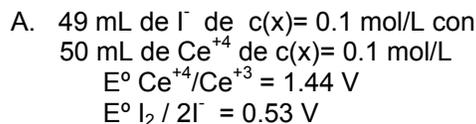
- a) Calcule la concentración de NaI presente en la sal común. Exprese los resultados en:
- mg NaI/ g sal común
 - % de NaI en la sal común
- a) ¿Por qué fue necesario realizar un ensayo en blanco? Fundamente su respuesta.
- b) Analice cuidadosamente el método inicialmente propuesto para realizar la determinación y fundamente si en la práctica es posible realizar este análisis. Tenga en cuenta los valores del producto de solubilidad de cada uno de los precipitados formados en la determinación.

Datos


Masas atómicas: Na= 23; I= 127; O= 16; Ag= 107; N= 14

Titre AgNO_3 = 1.5 mg NaI/ mL AgNO_3 0.01 mol/L

25. Calcule el Potencial (E) de cada una de las siguientes mezclas:



60 mL de MnO_4^- de $c(x/z) = 0.02 \text{ mol/L}$

$$E^\circ \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0.77 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} = 1.51 \text{ V}$$

26. En la determinación de Calcio en una muestra de leche entera, fluida y pasteurizada, se pesan 20 g de leche en un frasco volumétrico de 50 mL, a los cuales se añade solución de Acido Tricloroacético 20% m-V hasta enrasar. Se agita fuertemente durante algunos segundos y se deja reposar 30 minutos con el objetivo de lograr la precipitación de las proteínas presentes en la muestra. Transcurrido este tiempo el precipitado se separa de la solución por filtración sobre papel y se toman 5 mL del filtrado, a los cuales se añade Oxalato de Amonio y Acido acético para precipitar el Calcio presente en forma de Oxalato de Calcio, que es separado de la solución por centrifugación y filtración sucesivas. El Oxalato de Calcio formado se redisuelve en solución de H_2SO_4 2:8 y se valora con solución de KMnO_4 0.0185 N hasta coloración rosa persistente, consumiéndose 8.4 mL en la valoración. Paralelamente se efectúa un ensayo en blanco con todos los reactivos pero utilizando 20 mL de agua destilada en vez de leche, consumiéndose 0.2 mL de KMnO_4 .

Teniendo en cuenta que la reacción final entre el MnO_4^- y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ corresponde a la ecuación:



- Escriba las medias ecuaciones correspondientes a las especies que se oxidan y se reducen en esta reacción, considerando el número de electrones intercambiados y señalando cuál es el agente oxidante y cual es el agente reductor.
 - ¿Por qué es necesario redisolver el Oxalato de Calcio en solución de H_2SO_4 y no en agua destilada?. Pudiera redisolverse el oxalato en solución de HCl?. Fundamente su respuesta.
 - ¿Qué indicador se emplea en esta valoración para detectar el punto final?. Fundamente por qué el cambio de coloración es de incoloro hasta rosa.
 - Calcule los mg Ca^{2+} /100 g Leche y diga qué método de valoración se emplea en esta determinación. Fundamente su respuesta. Tenga en cuenta que 1mL de KMnO_4 0.02 N equivale a 0.4 mg de Ca^{2+} .
27. El índice de yodo de un cuerpo graso es función de su grado de insaturación y se determina añadiendo a la muestra un exceso de reactivo halogenado, valorando posteriormente el exceso de reactivo que no reacciona. Se expresa convencionalmente como los gramos de yodo absorbidos por cada 100 g de materia grasa.

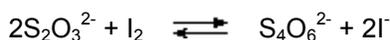
En la determinación del índice de yodo en aceite de soya se pesan 0.25 g de materia grasa limpia y filtrada y se disuelven en 20 mL de tetracloruro de carbono. Posteriormente se añaden 25 mL de monobromuro de yodo 0.1 N y la solución se deja en reposo al abrigo de la luz durante 1 hora, al cabo de la cual se valora el yodo en exceso, con solución de Na_2SO_3 0.0918 N utilizando solución de almidón al 1% m-V como indicador, la cual se añade casi al final de la valoración. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco. El volumen consumido de la solución de Na_2SO_3 en la valoración de la muestra y del blanco fue de 1.8 mL y 24.1 mL, respectivamente.

Teniendo en cuenta que $M(\text{I}_2) = 253.8 \text{ g/mol}$ y que el índice de I_2 en el aceite de soya oscila entre 120 y 141.

- Diga si el producto cumple con los parámetros establecidos para el índice de yodo.
- ¿Por qué es necesario añadir el indicador de almidón casi al final de la valoración?. Fundamente su respuesta.

- c) ¿Qué cambio de coloración se observará en el punto final de valoración?. Fundamente su respuesta.
- d) ¿Cómo pudiera explicar que los valores del Índice de yodo reportados para el aceite de soya, sean superiores a 100%? Fundamente su respuesta.

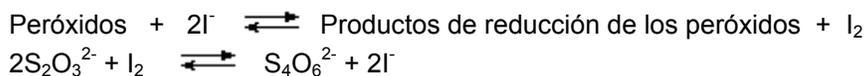
Datos



28. Se denomina Índice de peróxidos a los miliequivalentes (milimoles equivalentes) de peróxidos (oxígeno activo) contenidos en un kilogramo de materia grasa ensayada, calculados a partir de la valoración con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ del I_2 liberado por la reacción entre los peróxidos y el KI.

En la determinación del Índice de peróxidos en aceite de girasol se pesan 2 g de la materia grasa y se disuelven en 10 mL de una mezcla de cloroformo: ácido acético glacial 1:1,5. Posteriormente se añaden 2 mL de solución saturada de KI, se agita y se mantiene en oscuridad durante 5 minutos, para finalmente valorar el I_2 liberado con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0022 N consumiéndose 6.5 mL en la valoración.

Las reacciones más importantes que tienen lugar en esta determinación son las siguientes:

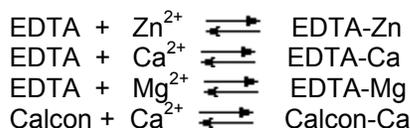


Teniendo en cuenta que la norma cubana establece que el Índice de peróxido no debe ser superior a 10 meq de peróxido/kg de grasa.

- a) Diga si el producto cumple con la norma de especificación.
- b) ¿Qué indicador usted propone para detectar el punto final de valoración?. Diga qué cuidados hay que observar al emplear este indicador y el cambio de color que debe indicar el punto final.
- c) ¿Sería factible utilizar la información del valor del titre para resolver el inciso a)?. Fundamente su respuesta.
29. La cuantificación del ion Calcio en vinos se realiza mediante una valoración complejométrica sobre la solución nítrica o clorhídrica de sus cenizas. Para ello se toman las cenizas obtenidas de 50 mL de vino, se disuelven con 8 mL de HCl 0.25 N y se llevan a un volumétrico de 50 mL, se lava varias veces con agua destilada la cápsula donde se incineró y estas aguas se vierten en el matraz, se enrasa y agita. De esta solución se toman 20 mL, se llevan a un erlenmeyer y se calienta hasta ebullición, se deja enfriar y se añaden 0.5 mL de NaOH al 10% m-V, 10 mL de EDTA. Na_2 0.05 M y 100 mg de Calcon (un indicador específico para el Calcio). La solución debe tomar una coloración azul violeta, de lo contrario debe añadirse entonces solución de EDTA. Na_2 exactamente medida cuidando de no añadir demasiado puesto que puede enmascararse el punto final. El exceso de EDTA. Na_2 se valora con CaCl_2 0.05 M y el punto final se detecta por un cambio de coloración de azul violeta a rojo vinoso.

A. De la técnica anterior, responda:

- A-1. ¿Cómo cree Ud que se obtuvieron las cenizas del vino? Proponga una metodología para cumplimentar dicho propósito.
- A-2. Realice los cálculos necesarios para preparar 200 mL de solución de HCl 0.25 N partiendo de HCl PA 37% m-m ; 1.19 Kg/L.
- A-3. ¿Considera Ud necesario estandarizar la solución de HCl 0.25 N? Fundamente su respuesta.
- A-4. Calcule el pH de la solución a valorar al añadir los 0.5 mL de NaOH 10% m-V. Asuma que las cenizas obtenidas no alteran el pH de la solución clorhídrica en que se disolvieron. Sobre la base del resultado obtenido, justifique la necesidad de añadir la solución de NaOH.
- A-5. Explique cuidadosamente el mecanismo de acción del indicador Calcon y sobre esta base justifique:
- ¿Por qué es necesario añadir un volumen adicional exactamente conocido de EDTA en el caso de que la solución no tome una coloración azul violeta?
 - ¿Por qué el cambio de coloración en el punto final es de azul violeta a rojo vinoso?
- A. Proponga una metodología detallada para estandarizar la solución de EDTA.Na₂ conociendo que como estándar primario puede emplearse ZnSO₄ y como indicador, Negro de Eriocromo T. Incluya en su análisis los cálculos necesarios para preparar las soluciones.
- B. Si en la determinación de Calcio en una muestra de vino se añadieron 15 mL de EDTA 0.0503 M y se consumieron en la valoración 9.2 mL de CaCl₂ 0.0498 M.
- C-1. Calcule la concentración de Ca²⁺ teniendo en cuenta que los resultados se expresan como g de Ca²⁺ / L de vino y como mg de Ca²⁺ / 100 mL de vino.
- C-2. ¿Por qué considera Ud que los iones Mg²⁺ presentes en la muestra no interfieren en la determinación?

Datos

M (Ca) = 40 g/mol

M (HCl) = 36.5 g/mol

M (NaOH) = 40 g/mol

M (EDTA.Na₂) = 372 g/molM (ZnSO₄ · 7H₂O) = 287.5 g/molKest EDTA-Ca = 10¹¹Kest EDTA-Mg = 4.9 × 10⁸Kest EDTA-Zn = 3.2 × 10¹²Kest Calcon-Ca = 10⁵

30. En el estudio de la composición centesimal de la masa de una nueva variedad de Coco, se desea determinar su contenido en Fibra Dietética Insoluble, para lo cual se lleva a cabo la siguiente técnica operatoria:

Pesar exactamente en balanza analítica 2 g de muestra previamente secada y desgrasada. Agregar 100 mL de solución de Lauril sulfato de sodio y EDTA.Na₂ ajustada a pH 6.9-7.0. Calentar hasta ebullición y mantener a reflujo durante 1 hora. Filtrar a

través de crisol con filtro de vidrio fritado conectado a un sistema de succión por vacío. Lavar sucesivamente con 300 mL de agua destilada hirviendo. Añadir, hasta sobrepasar el nivel del residuo, una solución al 2.5% m-V de amilasa en buffer Fosfato 0.1 N. Incubar a 37°C durante 18 horas aproximadamente, filtrar la solución enzimática por succión a través de un sistema a vacío y lavar el residuo con 80 mL de acetona. Secar el crisol con el residuo a 110°C durante 8 horas, enfriar en desecadora y pesar en balanza analítica. Llevar el crisol con el residuo seco a una mufla y mantener a 550°C durante 3 horas. Enfriar y pesar en balanza analítica.



- A. Identifique el método de determinación empleado y argumente cuidadosamente la función de cada una de las operaciones descritas.
- B. Si al realizar la determinación, se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:
 Peso de la muestra = 2.1580 g
 Peso del crisol con el residuo luego de secado a 110°C = 21.2376 g
 Peso del crisol con las cenizas = 20.6118 g

- Calcule el % de Fibra Dietética Insoluble en el producto natural analizado conociendo que los resultados finales de la composición centesimal de la muestra en estudio son los siguientes:

HUMEDAD	CENIZAS	PROTEÍNAS	GRASAS	FIBRA INSOLUBLE
54.6 %	0.9 %	3.5 %	27.2 %	¿?

NOTA: Tenga en cuenta que los valores de esta tabla están expresados en base húmeda y que sus resultados deben ser expresados de la misma forma.

- C. Proponga un método para la determinación del contenido de grasa en el producto en estudio. Fundamente su propuesta teniendo en cuenta:
- Preparación de la muestra.
 - Fundamento del método y operaciones fundamentales.
 - Cálculos.
31. Para la determinación de Fibra Cruda en una muestra de cacao se procedió de la siguiente forma:
- Se pesaron 4.0136 g del producto a los cuales se les realizó la determinación de humedad, obteniéndose un valor de 7.87%.
 - La muestra seca fue desgrasada en Soxhlet obteniéndose una masa final de material lipídico de 1.1599 g.
 - A la muestra seca y desgrasada se añadieron 75 mL de H₂SO₄ 1.25% m-V y se reflujo durante 30 minutos. Posteriormente se filtró a vacío y el residuo se lavó con agua caliente, para posteriormente suspenderlo en 75 mL de NaOH 1.25% m-V y proceder a un nuevo reflujo durante 30 minutos. Luego se filtró nuevamente a vacío sobre un crisol de gooch empleando asbestos como material filtrante, se lavó el residuo con agua caliente primero y con acetona después y se secó en estufa a 103°C durante 30 minutos. El residuo seco se pesó conjuntamente con el crisol en balanza analítica y posteriormente el crisol con el residuo seco se incineró en mufla a 550°C durante 14 horas. Finalmente el crisol con las cenizas se pesó en balanza analítica hasta la cuarta cifra decimal.

Los resultados experimentales obtenidos fueron los siguientes:

- Peso del crisol con el residuo seco = 21.2835 g

- Peso del crisol con las cenizas = 21.1230 g
- A. Calcule el % de Grasa y de Fibra Cruda en la muestra analizada. Para ambos componentes, reporte sus resultados en base húmeda y en base seca y desgrasada.
 - B. Discuta cuidadosamente las principales desventajas del método de determinación de Fibra Cruda y proponga una metodología que resuelva estas dificultades. Fundamente su respuesta.

9.2. PROBLEMAS INTEGRADORES

1. 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.

2. Para determinar el contenido de bases nitrogenadas en ginebra, se toman 50 mL de la muestra y se añaden 2 gotas de H_3PO_4 con el objetivo de fijar estas bases, luego se añaden 40 mL de agua destilada y se destila desechando los primeros 80 mL. El destilado se enfría y se adicionan 2 mL de NaOH al 10% m-V liberando así las bases nitrogenadas. Se destila nuevamente recogiendo 7 mL del destilado en un tubo de ensayo que contiene 2 mL de agua destilada y una gota de indicador rojo de metilo para finalmente valorar la mezcla con HCl 0.0100 mol/L.

- Conociendo que la concentración de bases nitrogenadas se expresa como mg de N/ L de muestra. Demuestre que dicha concentración puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\text{mg de N / L} = 2.8 \times V$$

donde V= mL de HCl consumidos en la valoración

3. La determinación del contenido de Esteres Totales en Ronces y Aguardientes se basa en la saponificación de los Esteres presentes con NaOH y la posterior valoración del exceso de hidróxido no consumido en la saponificación, empleando HCl.

Para acometer este análisis se requiere de las siguientes soluciones y reactivos:

- A. HCl PA (37% m-m; 1.19 Kg/L).
- B. 100 mL de solución de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ de $c(x/z) = 0.05$ mol/L.
- C. 250 mL de solución estandarizada de NaOH 0.1 N.
- D. 200 mL de solución de HCl de $c(x/z) = 0.1$ mol/L.
- E. 50 mL de solución indicadora de fenoltaleína al 1% m-V.

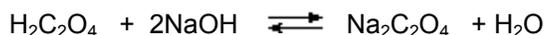
- 3.1. Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones **B, C, D y E**.
- 3.2. En la estandarización de la solución de NaOH se tomaron 20 mL de la solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se valoraron con la base en presencia de fenolftaleína, consumiéndose 11 mL de NaOH. Calcule la $c(x/z)$ exacta de la solución de NaOH preparada.
- 3.3. En la determinación del contenido de Esteres Totales (Expresados como mg de Acetato de Etilo / 100 mL de Etanol Absoluto) en una muestra de Aguardiente de Caña de 45°GL (45% V-V), se tomaron 200 mL del Aguardiente, a los que se adicionaron 15 mL de la solución de NaOH anteriormente preparada. La mezcla se calentó en un balón durante 2 horas sobre baño de vapor empleando un condensador de reflujo para evitar pérdidas por evaporación. Posteriormente se enfrió y se valoró con solución de HCl 0.1012 N, en presencia de fenolftaleína, consumiéndose 9.2 mL de ácido en la valoración. Paralelamente se realizó un ensayo en blanco en que se consumieron 13 mL de ácido.

Se conoce que 1 mL de NaOH 0.1 N equivale a 8.8 mg de Acetato de Etilo y que la Norma de Especificación para el Aguardiente es de 8 a 36 mg de Acetato de Etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{O}_5$) / 100 mL de Etanol Absoluto.

3.3.1. Diga si el producto cumple con la Norma de Especificación.

3.3.2. Demuestre con cálculos por qué puede emplearse la fenolftaleína como indicador para detectar el punto final de la valoración. Justifique cuidadosamente su respuesta e indique el cambio de color que se observará en el punto final.

Datos



$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126.064 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5) = 88 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g/mol}$$

Rango de Viraje de la Fenolftaleína (8-10)

Color de la forma ácida = Incoloro

Color de la forma básica = Rojo

4. El Índice de Saponificación de una grasa constituye una medida del peso molecular promedio de los glicéridos que la constituyen y se fundamenta en el siguiente principio:
- Saponificación de la muestra de grasa por adición de KOH y valoración del exceso de álcali con solución estandarizada de HCl. Los resultados se expresan como los mg de KOH necesarios para saponificar por completo 1 g de grasa.

Para llevar a cabo esta determinación se requiere de los siguientes reactivos y disoluciones:

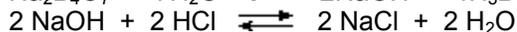
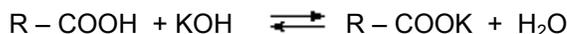
- A. Acido clorhídrico PA (37% m-m; 1.19 Kg/L.)
- B. 250 mL de solución de ácido clorhídrico 0.5 N.
- C. 50 mL de solución alcohólica de fenolftaleína al 1% m-V.
- D. 250 mL de solución alcohólica de hidróxido de potasio 0.5 N.

- 4.1. Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones B, C y D.
- 4.2. Proponga una metodología detallada (incluyendo cristalería, equipos, masas, volúmenes y operaciones) para estandarizar la solución de HCl teniendo en cuenta que se emplea el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ como estándar primario y el anaranjado de metilo como indicador. Incluya en su análisis los cálculos necesarios para preparar la disolución del estándar primario y justifique por qué puede emplearse el anaranjado de metilo como indicador considerando que su zona de viraje está entre 3.1 – 4.4. En función de la metodología por usted propuesta calcule el volumen de HCl que debe consumirse en la valoración si la concentración real del ácido es de 0.4902 N.
- 4.3. En la determinación del índice de saponificación en una muestra de mantequilla se pesaron 2.0917 g del alimento a los cuales se añadieron 25 mL de solución alcohólica de KOH 0.5N y se mantuvo a reflujo durante 1 hora. Al cabo de este tiempo a la mezcla refluja se agregaron 4 ó 5 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1% m-V y se valoró, todavía caliente, con solución estandarizada de ácido clorhídrico 0.4902 N consumiéndose 8.9 mL de ácido en la valoración.

Conociendo que la literatura reporta para la mantequilla un índice de saponificación entre 210 y 230 mg de KOH/ g de grasa. Diga si el producto analizado se encuentra dentro de los límites reportados.

- 4.4. Demuestre con cálculos por qué puede emplearse la fenolftaleína como indicador para detectar el punto final en esta determinación. Haga referencia al cambio de coloración que debe observarse en el punto final de valoración.

Datos



$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g/mol}$$

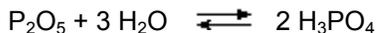
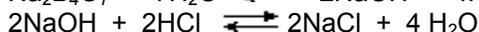
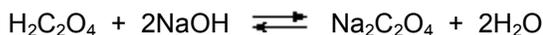
$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4 \text{ g/mol}$$

5. El fósforo, al igual que el calcio, es un macroelemento que participa en la formación de los dientes y los huesos, además de formar parte de distintas moléculas complejas. Para cuantificar el contenido de fosfatos en vinos de uvas se tomaron 100 mL del vino que se evaporaron a sequedad, se oxidaron con HNO_3 al 53% m-V en caliente en un baño de arena. Después se incineró en la mufla y el ácido fosfórico presente en las cenizas se precipitó mediante la adición de NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y HNO_3 , ya que se forma un precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_4)$. Este precipitado se filtró y lavó varias veces y se redisolvió por adición de 50 mL de

NaOH 0.2683 N y 12.5 mL de formaldehído. El exceso de NaOH se valoró con HCl 0.5002 N, en presencia de fenolftaleína, consumiéndose 26.5 mL del ácido.

- A. Realice los cálculos necesarios para preparar las siguientes soluciones:
- 200 mL de HCl 0.5 N partiendo de HCl (PA) 35% m-m; 1.19 Kg/L
 - 250 mL de NaOH 0.25 N partiendo de una solución de NaOH al 30% m-V.
 - 100 mL de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.2 N partiendo de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ PA
 - 50 mL de solución indicadora de fenolftaleína al 1% m-V partiendo de fenolftaleína RE
- B. Si para la estandarización de la solución de NaOH se pesaron en balanza analítica 1.6034 g del estándar primario de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se disolvieron hasta 100 mL de disolución y se tomaron 25 mL para la valoración. ¿Qué volumen de NaOH debió haberse consumido para lograr la concentración real resultante de la solución empleada en la determinación de fosfatos en el vino analizado (0.2683 N)?
- C. Justifique cuidadosamente por qué pudo emplearse fenolftaleína como indicador en esta determinación. Haga referencia al cambio de color que indicaría el punto final de la valoración.
- D. Calcule el contenido de fosfatos en la muestra analizada si estos se expresan como miliequivalentes (milimoles equivalentes) de H_3PO_4 por 100 mL de vino o como g de P_2O_5 por L de vino. Reporte ambas formas de expresar la concentración de fosfatos.

Datos



$$M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126.064 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{P}_2\text{O}_5/6) = 23.66 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4/3) = 32.66 \text{ g/mol}$$

6. Para la cuantificación del ion amonio en aguas destinadas a procesos industriales, se toman 250 mL de muestra de agua filtrada y se destila empleando un equipo de destilación por arrastre con vapor. **El amoniaco destilado se recoge en un erlenmeyer que contiene 10 mL de solución de Acido Bórico al 2% m-V** y una mezcla de indicadores (Azul de metileno-Rojo de Metilo) **cuyo rango de viraje se encuentra en zona ácida**. Cuando se han destilado alrededor de 50 mL, se retira el erlenmeyer del equipo de destilación y **el destilado se valora con solución estandarizada de Acido Clorhídrico 0.005 N hasta cambio de coloración de verde a violeta**.

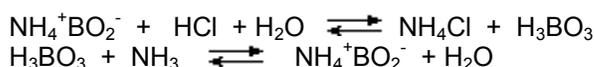
Los resultados se expresan en mg de NH_4^+ / L de agua y pueden ser calculados aplicando la siguiente expresión:

$$\text{mg NH}_4^+ / \text{L} = a \cdot f \cdot 0.09 \cdot 4$$

donde: a = mL de HCl consumidos en la valoración.
f = Factor de corrección de la concentración de HCl.

- A. Discuta cuidadosamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas.
- B. Demuestre que los mg de NH_4^+ / L de agua pueden calcularse a través de la expresión arriba planteada. Justifique cuidadosamente su deducción y calcule el valor del término "f" considerando que la concentración real de la solución estandarizada de HCl utilizada en la valoración fue de 0.0048 mol/L.

Datos



$$M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g/mol}$$

Mezcla de Indicadores (Azul de Metileno – Rojo de Metilo)
Color de la forma ácida = Violeta
Color de la forma básica = Verde

7. La caseína es una de las fracciones de las proteínas lácteas más importantes debido a que son un constituyente esencial en la elaboración de los distintos tipos de queso. Proponga una metodología para cuantificarla en leche de vaca fluida si se conoce que puede aislarse del resto de las proteínas lácteas precipitándola a pH=4.6. Adjunte en qué unidades de concentración expresaría los resultados.

8. La determinación de cloruros constituye uno de los más importantes análisis del control de calidad que se realiza a los embutidos cárnicos. Para acometer dicha determinación empleando el método de Volhard se requiere de las siguientes soluciones:
 - A. 250 mL de HNO_3 60% m-V partiendo de HNO_3 (PA) 65% m-m; 1.4 Kg/L
 - B. 500 mL de Etanol 40% V-V partiendo de Etanol 95% V-V
 - C. 100 mL de AgNO_3 0.1 N
 - D. 50 mL de Sulfato de Hierro y Amonio (FeNH_4SO_4) 40 g/L
 - E. Reactivo de Carrez I (Ferrocianuro de Potasio (FeKSCN) 15% m-V)
 - F. Reactivo de Carrez II (Acetato de Zinc 30% m-V)
 - G. Nitrobenceno (PA)

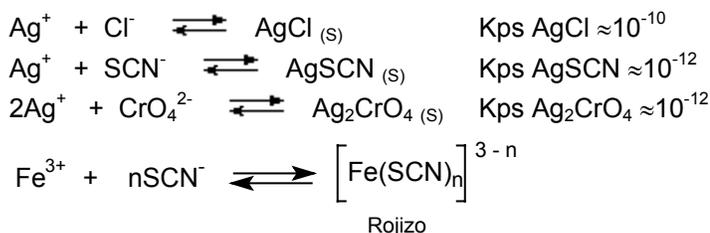
Para llevar a cabo el control de calidad del producto terminado, un analista tomó 200 g de chorizo proveniente de un mismo lote. **A esta masa se le quitó la piel, se picó en trozos, se pasó por una trituradora y la muestra resultante se almacenó para la realización posterior de todos los análisis.**

Para la cuantificación del contenido de NaCl se pesaron 5.0325 g de la muestra **en balanza analítica** y se pasaron a un erlenmeyer de 250 mL, se añadieron 150 mL de etanol y se agitó en caliente durante 1 hora. Posteriormente se trasvasó a un volumétrico de 250 mL, se añadieron 5 mL de cada reactivo de Carrez, se enrasó con agua destilada, se agitó y se dejó en reposo durante 10 minutos. Luego se centrifugó a 2000 rpm durante 5 minutos y se separó la grasa del sobrenadante, el cual se filtró posteriormente sobre un matraz volumétrico de 200 mL y se enrasó. El contenido del matraz se vertió en un vaso de precipitados de 500 mL y se evaporó líquido hasta 100 mL para eliminar el etanol, se dejó

enfriar y se enrasó nuevamente en un matraz de 200 mL. De este extracto se tomaron 10 mL con pipeta y se llevaron a un erlenmeyer de 250 mL, se agregó entonces, agitando suavemente entre adición y adición, **10 mL de AgNO₃ 0.1 N**, 1 mL de HNO₃, **1 mL de indicador de FeNH₄SO₄** y 50 mL de agua destilada. Se dejó reposar 30 minutos en la oscuridad, se añadió 1 mL de Nitrobenzenceno y se valoró el exceso de AgNO₃ con **KSCN 0.1023 N** hasta coloración roja, consumiéndose 7.5 mL del valorante. Se realizó además un ensayo en blanco en el cual se consumieron 9.7 mL de KSCN 0.1023 N.

- Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones A, B, C y D
- Discuta cuidadosa y detalladamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas
- Conociendo que la Norma de Especificación para el contenido de NaCl en chorizos es de 1.5 – 3%. Diga si el producto analizado cumple con la norma.
- El Nitrobenzenceno se añade con el objetivo de formar una capa protectora alrededor del precipitado de AgCl. ¿Por qué cree usted que sea necesario realizar esta operación? ¿Qué implicaciones traería para los resultados del análisis del %NaCl la no adición de este solvente orgánico? Fundamente cuidadosamente sus respuestas auxiliándose de los valores de Kps de los precipitados formados.

Datos



M(HNO₃) = 63 g/mol
M(AgNO₃) = 169.87 g/mol
M(N) = 14 g/mol
M(FeNH₄SO₄) = 170 g/mol
M(NaCl) = 58.5 g/mol

9. La determinación de Nitrógeno Total en vinos por el Método Kjeldhal se fundamenta en el siguiente principio:

Transformación del nitrógeno orgánico en sulfato de amonio por digestión con ácido sulfúrico en ebullición en presencia de sustancias catalizadoras que acortan el tiempo de mineralización y adición de sal potásica que eleve el punto de ebullición. Destilación por arrastre con vapor, del amoníaco producido por reacción de la solución digerida con hidróxido de sodio, recogiendo el destilado en volumen conocido de solución de ácido sulfúrico y valoración con solución de tiosulfato de sodio del yodo liberado por el ácido sulfúrico en exceso, al añadir al destilado una solución de yoduro de potasio.

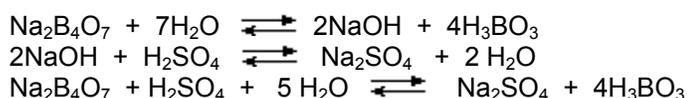
Para acometer dicha determinación se requiere de los siguientes reactivos:

- Acido sulfúrico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L).
- 500 mL de solución de ácido sulfúrico 0.02 N.
- 50 mL de solución de yoduro de potasio 5% m-V.

- D. 100 mL de solución de almidón 10% m-V.
 E. 250 mL de solución de hidróxido de sodio 40 g/L.
 F. 200 mL de solución de tiosulfato de sodio 0.02 N.

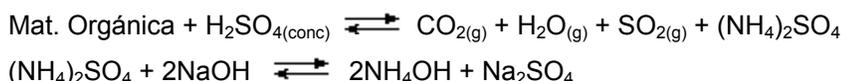
9.1. Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones B, C, D, E y F.

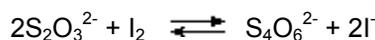
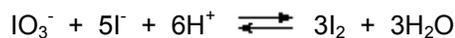
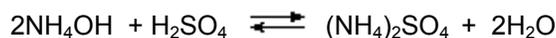
9.2. Proponga una metodología detallada si tuviese que estandarizar la solución de ácido sulfúrico considerando que puede emplear como estándar primario el tetraborato de sodio (bórax). Incluya en su propuesta la cristalería y equipamiento a emplear, así como las masas y volúmenes que deben tomarse. Proponga un indicador adecuado para detectar el punto final de valoración y justifique su selección sobre la base de la naturaleza de los reaccionantes y de las reacciones químicas que tienen lugar. (No es necesario calcular el salto brusco de la curva de valoración).



- Asumiendo que la concentración exacta de la solución de ácido sulfúrico preparada es de 0.0202 N. ¿Qué volumen de ácido sulfúrico debe consumirse en la valoración, sobre la base de las concentraciones y volúmenes por usted propuestos?
- 9.3. En la determinación de Nitrógeno Total se tomaron 50 mL del vino y se vertieron en un matraz Kjeldhal al que se adicionaron 10 mL de ácido sulfúrico 96% m-m y catalizador de sulfato de cobre anhidro y sulfato de potasio. La mezcla se calentó a ebullición hasta decoloración, se enfrió y el contenido del matraz se trasvasó a un frasco volumétrico de 100 mL y se enrasó con agua destilada. Posteriormente se tomó una alícuota de 20 mL y se llevó al equipo de destilación en el cual se adicionaron 25 mL de solución de hidróxido de sodio 40 g/L. Se conectó entonces el aparato de destilación con el generador de vapor de agua y el amoniaco destilado se recogió en un erlenmeyer que contenía 10 mL de solución de ácido sulfúrico 0.0202 N. Después de 15-20 minutos de destilación, el erlenmeyer se separó del extremo del condensador y se procedió a la valoración, para lo cual se añadió al erlenmeyer 6 mL de una mezcla yoduro de potasio 4%: yodato de potasio 5% (2:1); se mezcló con una varilla y después de 20 minutos se valoró el yodo liberado con solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.0194 N en presencia de solución de almidón como indicador, el cual se añadió casi al final de la valoración. El volumen de tiosulfato de sodio consumido fue de 5 mL. Paralelamente se realizó un ensayo en blanco consumiéndose 10.2 mL de tiosulfato de sodio. Se conoce que el contenido de Nitrógeno total en vinos no debe ser superior a 200 mg/L (ppm).
- a) Diga si el vino analizado cumple con la norma de especificación en lo referente a Nitrógeno Total.
- b) Explique por qué puede emplearse solución de almidón como indicador para detectar el punto final de la valoración y por qué es necesario añadir esta solución casi al final de la valoración. Haga referencia al cambio de coloración que debe observarse.

Datos:





$$M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$$

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

$$M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}) = 381.4 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}) = 248 \text{ g/mol}$$

10. La determinación de dicromato de potasio en leche pasteurizada se realiza sobre las cenizas de la leche, por reducción de los dicromatos mediante una solución de sulfato ferroamónico (sal de Mohr) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuyo exceso se valora con permanganato de potasio.

Para realizar el análisis, **las cenizas de la leche son disueltas en 30 mL de solución de ácido sulfúrico 5% V-V a los cuales se añaden 5 mL de ácido sulfúrico 96% m-m (densidad = 1.84 Kg/L) y 20 mL de solución de sal de mohr preparada a 8g/L. Seguidamente se valora con solución estandarizada de permanganato de potasio 0.0200 N hasta coloración rosa permanente. Paralelamente se valoran en las mismas condiciones 20 mL de solución sulfúrica de sal de Mohr con la solución estandarizada de permanganato de potasio.**

- 10.1. Discuta cuidadosa y detalladamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas
- 10.2. Considerando que las cenizas de la leche se obtuvieron por incineración de 10 g del alimento, demuestre que el % de dicromato de potasio en la muestra analizada puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = (V_0 - V) \times 0.0098$$

donde:

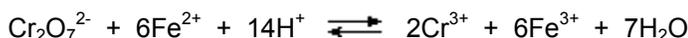
V_0 = Volumen en mL de permanganato de potasio consumido en la valoración del blanco.

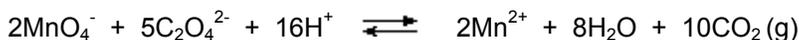
V = Volumen en mL de permanganato de potasio consumido en la valoración de la muestra de las cenizas de la leche.

NOTA: En el caso de no llegar exactamente a la expresión arriba planteada, proponga una expresión para el cálculo del % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, especificando qué significa cada término y las unidades en que se expresan.

- 10.3. ¿Qué indicador se ha empleado para determinar el punto final de valoración y por qué se valora hasta color rosa permanente?
- 10.4. ¿Por qué cree usted que no fue necesario preparar la solución de sal de Mohr a una concentración exacta? Fundamente su respuesta.
- 10.5. Proponga una metodología detallada para estandarizar la solución de permanganato de potasio si se conoce que puede emplearse como estándar primario el oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Incluya en su propuesta la cristalería y equipamiento a emplear, las masas y volúmenes que deben tomarse, así como el indicador a utilizar.

Datos





$$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ V}$$

$$E^\circ 2\text{CO}_2\uparrow/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = -0.49 \text{ V}$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134 \text{ g/mol}$$

11. Para la cuantificación de ácido cítrico en vinos, se **homogeneiza el producto, se toman con pipeta 25 mL del vino**, y se hacen pasar por una columna intercambiadora de aniones con el objetivo de eliminar el ácido citromálico, el cual constituye una interferencia. Posteriormente, el ácido cítrico eluido **se oxida cuidadosamente con KMnO_4 y H_2SO_4** , se destila y se recoge la acetona así formada y el etanal arrastrado se oxida a ácido acético de la misma forma y **el exceso de KMnO_4 se destruye por adición de FeSO_4** . Se vuelve a destilar recogiendo 50 mL del destilado y se procede a valorar la acetona, para lo cual **se añaden 25 mL de lodo 0.02 N** con la aparición de una coloración amarillenta. Se deja la solución en reposo durante 20 minutos y **el exceso de lodo se valora con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0200 N utilizando almidón como indicador, el cual se añade casi al final de la valoración. Se recomienda realizar un ensayo en blanco con 50 mL de agua.**

Los cálculos pueden realizarse a través de la siguiente expresión:

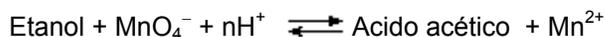
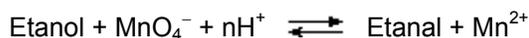
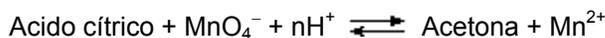
$$\text{g Acido Cítrico/ L de vino} = (V_B - V_M) \times 0.0256$$

V_B = mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0200 N consumidos en la valoración del blanco.

V_M = mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0200 N consumidos en la valoración de la muestra.

- A. Discuta cuidadosa y detalladamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas.
- B. Proponga una expresión lo más simplificada posible que permita calcular los g de Acido Cítrico / L de vino. Tenga en cuenta que la expresión arriba planteada es correcta y trate de llegar a ella. Considere que la $M(\text{Ac. Cítrico}/5) = 32 \text{ g/mol}$. Justifique la expresión a la cual Ud arribe.

Datos



12. El Índice de Tiocianógeno de una materia grasa es función de su grado de insaturación. En la práctica se determina por adición de Tiocianógeno a los dobles enlaces de los ácidos grasos y convencionalmente se expresa como los gramos de Yodo equivalentes al Tiocianógeno absorbido por cada 100 gramos de grasa.

Este método se fundamenta en la adición de Tiocianógeno (SCN)₂ a la materia grasa objeto de análisis y posterior valoración del exceso de este reactivo por adición de Yoduro de Potasio y valoración del Yodo liberado con solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio.

Para acometer dicha determinación se requiere, entre otros, de los siguientes reactivos y soluciones:

- A. Acido clorhídrico PA (32% m-m; 1.19 Kg/L).
- B. Tetracloruro de carbono PA
- C. 200 mL de solución estandarizada de Na₂S₂O₃·5H₂O 0.2 N.
- D. 50 mL de solución indicadora de almidón al 1% m-V

12.1. Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones C y D.

12.2. Proponga una metodología de trabajo para acometer la estandarización de la solución de Na₂S₂O₃. Se conoce que el estándar primario empleado es el K₂Cr₂O₇ y que el método de valoración es sustitución, con adición de KI, solución de HCl 15% m-V y almidón como indicador. Incluya en su análisis los cálculos necesarios para la preparación del estándar primario y de la solución de HCl. Justifique cuidadosamente cada una de las etapas de la metodología por usted propuesta, así como la función de cada una de las soluciones y reactivos empleados.

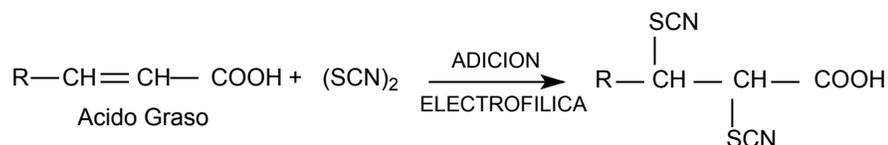
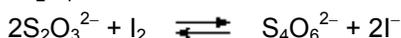
12.2.1. Calcule el pH de la mezcla contenida en el erlenmeyer antes de comenzar la valoración. Considere que se añadió 1 mL de la solución de HCl y que el volumen total es de 40 mL.

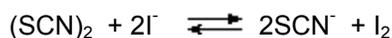
12.3. Para la determinación del Índice de Tiocianógeno en aceite de girasol, se pesan 0.2214 g de materia grasa en un erlenmeyer de boca esmerilada y se disuelven con 10 mL de tetracloruro de carbono. Posteriormente se agregan 50 mL de solución de Tiocianógeno (SCN)₂ 0.1 N, se tapa el frasco erlenmeyer, se mezcla por agitación y se deja en reposo durante 24 horas al abrigo de la luz a temperatura de aproximadamente 20°C. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden al erlenmeyer 2 g de KI y 30 mL de agua destilada. Se valora entonces el I₂ liberado con solución de Na₂S₂O₃ 0.1856 N utilizando almidón como indicador. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco. Los volúmenes consumidos de Na₂S₂O₃ en la valoración del blanco y la muestra fueron 24.5 mL y 13.3 mL respectivamente.

Se conoce que para el Aceite de Girasol la Norma de Especificación establece un Índice de Tiocianógeno de 105-125 g I₂ / 100 g de materia grasa

12.3.1. Diga si el aceite analizado cumple con la Norma establecida.

Datos





$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g/mol}$$

$$M(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}/2) = 248 \text{ g/mol}$$

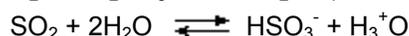
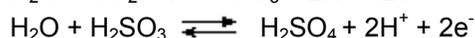
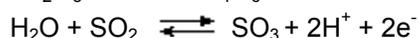
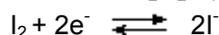
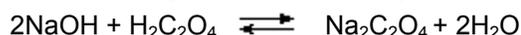
$$M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{I}_2/2) = 126.9 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{SCN})_2 = 116 \text{ g/mol}$$

13. La acidez volátil del vino se determina mediante la separación por arrastre con vapor de agua de los ácidos volátiles. Para ello **se toman con pipeta 20mL** de vino exento de gas carbónico (H_2CO_3). **Se destila** de 12 a 15 minutos, recogiendo 250mL del destilado en un erlenmeyer; este destilado **se valora con NaOH 0.1107N en presencia de fenolftaleína como indicador**. A esta acidez se le resta la acidez proveniente del dióxido de azufre libre (SO_2). Para su determinación una vez llegado el punto final de la valoración anterior **se acidula con una gota de HCl concentrado y se añade I_2 en exceso y cristales de KI, valorando el exceso de I_2 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0107 N. Como indicador se emplean 2 mL de solución de almidón soluble**, el cual se añade casi al final de la valoración. Paralelamente se realiza un ensayo al blanco con 20 mL de agua.
- Discuta cuidadosa y detalladamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas.
 - Clasifique de acuerdo al tipo de reacción que tiene lugar y a la forma de reaccionar el analito con el valorante:
 - la valoración de la acidez volátil
 - la valoración de la acidez proveniente del dióxido de azufre. Justifique su respuesta.
 - Proponga una metodología para preparar y estandarizar el NaOH teniendo en cuenta que se emplea como estándar primario el ácido oxálico y la fenolftaleína como indicador. No es necesario realizar ningún cálculo.
 - Reporte la acidez volátil de un vino que consumió en su valoración 7.9 mL de NaOH y 7.8 mL de Na_2SO_3 y en el ensayo en blanco se consumieron 0 y 22.5 mL de estos agentes valorantes, respectivamente. Expresé sus resultados en g de ácido acético/L de vino y en % m-V.

Datos



14. La determinación de azúcares reductores totales en compota se realiza por el método volumétrico de Luff y su contenido se expresa como porcentaje de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$). Para esto **se pesan exactamente 9.8000 g** del alimento y **se clarifican** colocándolos en un volumétrico de 250 mL, añadiendo 100 mL de agua destilada y 15 mL de solución

saturada de acetato de plomo (PbAc_2), se mezcla, enrasa y filtra desechando las primeras porciones del filtrado. Al filtrado se le añade oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para precipitar el PbAc_2 excedente y se filtra nuevamente desechando las primeras porciones. Se toman 50 mL del filtrado y se trasvasan a un volumétrico de 100 mL añadiendo 5 mL de HCl concentrado y calentando en Baño de María a 68-70°C durante 8 minutos. Se enfría y se neutraliza con Na_2CO_3 , se enrasa y si es necesario se filtra por placa porosa.

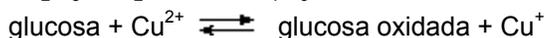
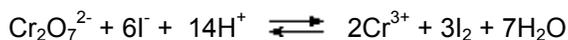
De esta solución se pipetea 12,5 mL y se mezclan con **25 mL de la solución de Luff** ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) y 25 mL de agua destilada en un erlenmeyer de 250 mL. Se mantiene todo a reflujo por 10 minutos exactos en ebullición. Por último se desconecta y enfría. Se añaden **10 mL de KI** y 15 mL de H_2SO_4 4N y **se valora inmediatamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N** utilizando casi al final de la valoración 2 mL de almidón como indicador. Además **debe realizarse un ensayo en blanco** con 12,5 mL de agua destilada.

Para la realización de este análisis se necesitan entre otros, los siguientes reactivos y soluciones:

- Acido sulfúrico PA (96% m-m; 1.84 Kg/L).
- 250 mL de solución de ácido sulfúrico 4N.
- 50 mL de solución de yoduro de potasio 30% m-V.
- 100 mL de solución de almidón 10% m-V.
- 250 mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1N.

- 14.1. Realice los cálculos necesarios para preparar las soluciones B, C y E.
- 14.2. Discuta cuidadosa y detalladamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas.
- 14.3. Explique como actúa el indicador y por qué es necesario añadirlo casi al final de la valoración. ¿Cree usted que sea posible el empleo de otro indicador? Explique cuidadosamente.
- 14.4. Proponga una metodología de trabajo para acometer la estandarización de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ si se conoce que el estándar primario empleado es el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y que el método de valoración es sustitución, con adición de KI, solución de HCl 15% m-V y almidón como indicador. Incluya en su análisis los cálculos necesarios para la preparación del estándar primario, justificando cuidadosamente cada una de las etapas de la metodología por usted propuesta.
- 14.5. Diga si una compota de mango que fue valorada con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1051N y consumió 16.3 mL en la muestra y 19.6 mL en el blanco cumple con la norma de especificación que es de 20% mínimo, expresado en función de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$).

Datos



$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g/mol}$$

$$M(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}/2) = 248 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{I}_2/2) = 126.9 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6/1) = 179 \text{ g/mol}$$

15. La Norma Cubana establece para el aceite de maíz un conjunto de indicadores de calidad, entre los cuales pueden citarse:

- **Índice de Yodo:** Constituye una medida del grado de insaturación de los ácidos grasos que conforman el aceite. Este parámetro debe encontrarse en un intervalo de 105 – 130 g de Yodo equivalente al Bromo absorbido/ 100 g de aceite.
- **Índice de acidez:** Constituye una medida del contenido de ácidos grasos libres en el aceite. Su valor debe oscilar entre 187 y 193 mg KOH/ g de aceite.

15.1. En la determinación del Índice de Yodo por el método de Kaufmann, la grasa, previamente disuelta, se mezcla con un volumen de solución de bromo en metanol. La cantidad de bromo que no se adiciona a los dobles enlaces de los ácidos grasos, se hace reaccionar con yoduro de potasio y el yodo liberado se valora con tiosulfato de sodio en presencia de un indicador apropiado.

Para realizar la determinación del Índice de Yodo en una muestra de aceite de maíz **se pesan exactamente 0.2121 g de grasa** a los que **se adicionaron 10 mL de cloroformo** y 25 mL de Br₂ en metanol 0.0954 N. La mezcla se agita y se deja en reposo por 2 horas en la oscuridad. Posteriormente **se añaden 15 mL de KI 10% m-V** y el I₂ liberado **se valora con solución de Na₂S₂O₃ 0.1014 N** en presencia del indicador adecuado **hasta desaparición del color azul**. El volumen de Na₂S₂O₃ consumido en la valoración fue de 4.5 mL.

- A. Discuta cuidadosamente la función de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas.
- B. Diga si el producto analizado cumple con la norma de especificación para el Índice de Yodo.
- C. ¿Qué implicaciones traería para los resultados numéricos de la determinación del Índice de Yodo?:
 - C.1. Añadir 20 mL de cloroformo.
 - C.2. Añadir 30 mL de solución de Br₂ en metanol 0.0954 N.
 - C.3. Añadir 25 mL de solución de KI al 20% m-V.

NOTA: Justifique cuidadosamente cada una de sus respuestas

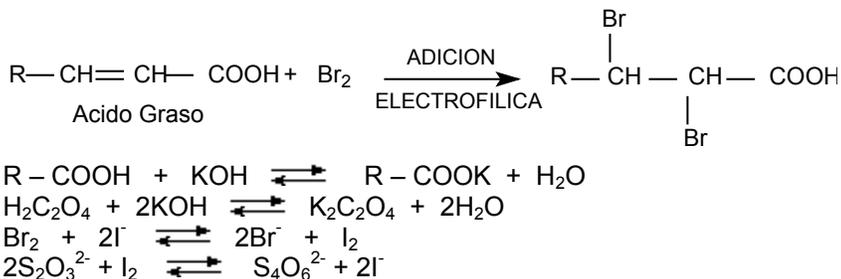
15.2. La determinación del Índice de Acidez en aceites y grasas se basa en la valoración de los ácidos grasos libres de la muestra, previamente disuelta en un disolvente adecuado, con KOH empleando fenolftaleína como indicador.

- A. La estandarización de la solución valorante de KOH puede realizarse a través de dos procedimientos: el método del pipeteo y el de las pesadas individuales. Realice una detallada comparación entre ambos métodos atendiendo a sus principales diferencias y semejanzas.
- B. En la determinación del Índice de Acidez en aceite de maíz, se pesaron 10 g de muestra y se diluyeron con 50 mL de una mezcla de etanol:toluol 1:1, la cual fue previamente neutralizada con un volumen de solución de KOH 0.56% m-V. Posteriormente se adicionaron 2 gotas de fenolftaleína y se valoró con KOH 0.1142 N.
 - B.1. Justifique cuidadosamente por qué fue necesario neutralizar previamente la mezcla de etanol:toluol 1:1.
 - B.2. ¿Considera usted necesario estandarizar la solución de KOH 0.56% m-V? Justifique cuidadosamente su respuesta.

B.3. Proponga una solución práctica que permita eliminar la etapa de neutralización de la mezcla de etanol:toluol 1:1. Justifique cuidadosamente su respuesta.

C. Cuando el Índice de Acidez se determina en grasas de coloración pardo rojizo, se dificulta la detección del cambio de color de la fenolftaleína por lo que se emplea como indicador la Timolftaleína. Exponga y justifique al menos 3 condiciones que debe cumplir este último indicador para que pueda ser empleado en esta valoración.

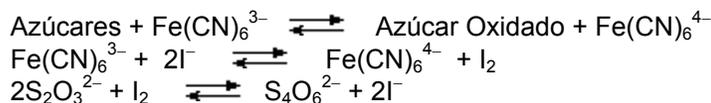
Datos



16. Para la cuantificación de azúcares reductores en harina de trigo, se pesan 5.675 g de la harina, la cual se suspende en 5 mL de etanol y 50 mL de buffer ácido, se mezcla vigorosamente y **se filtra**. Posteriormente se toman 5 mL de este extracto y se le añaden 10 mL de **$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1 N** y se coloca en agua hirviendo de 15 a 20 minutos. Una vez enfriado se añaden 2 g de **KI** y 1 mL de **solución de almidón 1% m-V**, se agita y se valora con **$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1034 N** hasta desaparición del color azul. Paralelamente se realiza un **ensayo en blanco**.

- Discuta detalladamente el planteamiento anterior atendiendo a:
 - (a) Fundamento del método
 - (b) Método de valoración empleado.
 - (c) Función de cada uno de los reactivos, soluciones y operaciones subrayadas

Datos



17. El contenido de materia grasa en quesos se determina gravimétricamente por digestión del queso con HCl y la subsiguiente extracción de la grasa de la solución ácido-alcohólica con éter de petróleo y éter etílico. El residuo graso se pesa después de evaporados los disolventes. Para comprobar la pureza de los reactivos se hace un ensayo en blanco con 10 mL de agua y con los mismos aparatos y reactivos empleados en la técnica.

A continuación se muestran los pesos exactos hallados en la determinación:

- m (matraz + grasa)= 23.4961 g
- m (matraz)= 23.1630 g
- m (matraz vacío empleado en el ensayo en blanco)= 20.4580 g

m (matraz con el residuo después de realizar el ensayo en blanco)= 20.4582 g
 m (muestra)= 2.0237 g

- a) Exprese el porcentaje de grasa en base húmeda y en base seca si se conocen los siguientes datos de la determinación de humedad:
 m (pesafiltro + muestra húmeda)= 23.0933 g
 m (pesafiltro + muestra seca)= 22.0069 g
 m (pesafiltro)= 21.0815 g
- b) Mencione otros métodos de determinación de grasa que usted conozca. Establezca una comparación entre ellos.

18. En un centro de investigaciones citrícolas se está estudiando el contenido de fibra dietética de diferentes variedades de guayaba. Para ello se decidió montar las técnicas de determinación de fibra detergente neutra y fibra enzimática total obteniendo un mayor contenido de fibra por este último método.
- A. ¿A qué atribuye usted este resultado?
- B. ¿Qué implicaciones traería para los resultados de la determinación no secar la fruta para el análisis?. Explique.
- C. Si como resultado de la investigación se obtuvo un 5.3% de fibra dietética ¿cuál sería este valor expresado en base húmeda conociendo que el producto tiene una humedad del 80.8%?

19. En un estudio de la composición centesimal del grano de la variedad de maíz Wyffels en EEUU, se analizaron varios lotes provenientes de diferentes zonas de cosecha y se encontraron los siguientes resultados.

Composición	% m-m (Base húmeda)
Proteínas	8.6 – 9.7
Grasas	6.6 – 7.0
Almidón	55.4 – 56.8
Cenizas	0.8 – 1.0

En el análisis de un nuevo lote de la misma variedad, se realizó la determinación de grasa libre acometiendo un previo secado del producto el cual dio lugar a un 13.5% de humedad. El análisis del contenido lipídico arrojó un resultado de 7.9%.

- A. Explique detalladamente la metodología seguida por el analista para determinar el contenido de grasa en la matriz objeto de estudio. Incluya en su análisis los materiales, equipos, operaciones, parámetros de trabajo y cálculos necesarios para expresar los resultados, tanto para la preparación de la muestra (incluyendo la etapa de secado) como para la determinación del contenido de grasa libre.
- B. Realice los cálculos necesarios que le permitan concluir si el % de grasa de la variedad de maíz del nuevo lote se encuentra comprendido en el intervalo de valores encontrados para este componente en los lotes inicialmente analizados.



20.

La **SUPERTAREA** es un Trabajo Extraclase Individual que exigirá de usted no solo el dominio de los contenidos de la asignatura sino también otras habilidades como la interpretación, el análisis y la síntesis, la búsqueda de información, la creatividad y sobre todo la capacidad para defender sus criterios y valoraciones.

Visite el **Capítulo 10. Aplicaciones de los métodos clásicos de análisis en la investigación científica** y, luego de haber leído la introducción al capítulo, seleccione uno de los 8 trabajos de investigación que se relacionan.

Estudie cuidadosa y profundamente el trabajo seleccionado y resuelva las siguientes tareas docentes:

1. Seleccione una de las técnicas analíticas que aparecen en el trabajo (volumétrica o gravimétrica) y reporte:

- Fundamento del método
- Reactivos, soluciones y equipamiento
- Preparación de la muestra
- Procedimiento de determinación
- Cálculos y expresión de los resultados

Incluya además en su reporte:

- La descripción y cálculos para la preparación de una de las soluciones de la técnica de análisis seleccionada.
- La función de los reactivos, soluciones y operaciones descritas en el procedimiento de determinación
- La deducción y explicación de los cálculos reportados.

NOTA: Con seguridad las técnicas empleadas, no aparecerán íntegramente reportadas en el trabajo de investigación, por lo que usted deberá realizar una búsqueda de información y proponer una técnica que cumpla los objetivos propuestos por los autores.

2. Realice una valoración crítica y personal sobre la calidad general del trabajo de investigación en su conjunto, considerando:

- Importancia de la investigación
- Metodología de investigación desarrollada
- Pertinencia de los métodos de análisis empleados
- Claridad en la redacción
- Reporte y discusión de los resultados
- Correspondencia de las conclusiones con los objetivos propuestos

3. Si usted fuese el Presidente del Tribunal en un Evento Científico en el cual se ha presentado este trabajo: ¿Qué preguntas haría a los autores del trabajo? Elabore al menos tres propuestas.

ALGUNAS RECOMENDACIONES PARA LA RESOLUCIÓN DE LA SUPERTAREA

Se le recomienda comenzar la realización del trabajo después de haber culminado el estudio de los **Capítulos del 1 al 6**, aunque debe aclararse que para el total cumplimiento de las tareas docentes que se presentan en el trabajo se requiere también del dominio de los contenidos incluidos en el **Capítulo 7. Análisis Gravimétrico**.

Los trabajos de investigación presentados en el *Capítulo 10. Aplicaciones de los métodos clásicos de análisis en la investigación científica*, poseen un enfoque multidisciplinario y por lo general contienen información sobre temáticas que se imparten en asignaturas de semestres y años posteriores. Para aclarar las dudas referente a este particular usted puede consultar a algunos de los autores de estos trabajos de investigación, pues sus centros de procedencia aparecen en los resúmenes de los trabajos

También puede auxiliarse de las técnicas de análisis que aparecen el *Capítulo 8. Aplicaciones experimentales de los métodos clásicos de análisis*, hacer búsquedas en Internet y consultar a los profesores de la asignatura o a especialistas de la industria y la investigación en alimentos.

9.3. ALGUNAS RESPUESTAS

9.3.1. RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 1) a) $0.0301 M = 0.1002 N = 19.11 g/L = 19.11 mg/mL = 19110 ppm = 1.91\% m-V$
b) $0.0250 N = 4.78 mg/mL = 0.48\% m-V$
- 2) - $0.05\% m-V$
- 3) - $0.95\% m-V$
- 4) - $3\% m-m$
- 5) A $35.4\% m-V$
B $354 g/L = 0.354 g/mL$
C $9.7 mol/L$
D $0.097 mol/L$
- 6) - No cumple ($45\% m-m$)
- 7) - Si cumple ($118 ppm$)
- 8) A $3.39 g AgNO_3$
B $2.5 g K_2CrO_4$
C $50 mL NaOH$
- 9) A $174.2 mL$
B1 $1.85 mL$
B2 $16.2 mL$
B3 $185.2 mL$
- 10) a) $3.72 g EDTA; 2.8752 g ZnSO_4$
b) $0.0094 mol/L$
- 11) A $152.4 mL HCl; 57.3 mL HAc$
B $23.2\% m-V; 61\% V-V$
- 14) A $0.0125 g$
B $0.125 g$
C $0.05\% m-V$
D $0.12\% m-V$
No cumple con la norma ($1.56\% m-m$)
- 15) A $0.00231 mol$
B $0.00224 mol$
C $0.00007 mol$
D $0.0059 g$
 $0.24 g/L = 240 mg/L = 0.024\% m-V$

- 16) a) 24 mg HAc / 100 mL ron
b) 60 mg HAc / 100 mL etanol absoluto
- 17) a) A. 40 g NaOH
B. 1 g NaOH
C. 0.55 mL H₂SO₄
D. 0.3152 g H₂C₂O₄·2H₂O
E. 0.5 g Fenolftaleína
b) $c(\text{NaOH}) = 0.0909 \text{ mol/L}$
c) 23.1% Proteínas
- 18) A pH = 1
B pH = 1.77
C pH = 7
D pH = 12.85
- 19) A pH = 4.58 Salto brusco (7.46 – 9.1)
B pH = 1.17 Salto brusco (6.94 – 3.3)
C pH = 5.17 Salto brusco (6.94 – 3.4)
- 20) - El planteamiento es falso
- 22) - El producto no cumple con la norma (4.13% m-m)
- 23) B1 No puede emplearse
B2 No puede emplearse
B3 Si puede emplearse
B4 Si puede emplearse
- 24) A 1.4 mg NaI/g; 0.14% m-m
- 25) A $E^\circ = 1.34 \text{ V}$
B $E^\circ = 0.56 \text{ V}$
C $E^\circ = 1.50 \text{ V}$
- 26) d) 151.7 mg Calcio/ 100 g leche
- 27) a) El aceite no cumple con la norma (103 g I₂/ 100 g grasa)
- 28) a) El producto cumple con la norma (7.5 meq Peróxidos/ Kg)
- 29) A2 4.1 mL HCl
A4 pH = 12.35
C1 0.6 g/L = n60 mg/ 100mL
- 30) B 5.28% Fibra (base húmeda y con grasa)
- 31) A % Grasa = 28.9 (base húmeda); 31.4 (base seca)
% Fibra Cruda (base húmeda y con grasa) = 4%
% Fibra Cruda (base seca y desgrasada) = 6.32%

9.3.2. RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS INTEGRADORES

- 1) • Si la relación gramos de alga:mL de ácido es 1:40, entonces hacen falta 2000 mL (2 L) de HCl, es decir 14.6 g de HCl.
• Se poseen 850 mL de HCl recuperado 0.0798 N. Este volumen contiene 2.5 g de HCl.
• Hay que añadir a esta solución 12.1 g de HCl (14.6 g – 2.5 g).
• El volumen de HCl PA que contiene una masa de 12.1 g de HCl es 27.5 mL.

- Por lo tanto, a los 850 mL de solución de HCl recuperado, se deben agregar 27.5 mL de HCl PA (1.19 Kg/L y 37% m-m) y completar con agua destilada hasta 2 L.
- 3) **3.1. B.** 0.3152 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ / **D.** 1.7 mL de HCl / **E.** 0.5 g fenolftaleína
3.2. $c(NaOH/1) = 0.0909 \text{ mol/L}$
3.3.1. 24.4 mg Acetato de etilo / 100 mL etanol absoluto
3.3.2. Salto brusco (9.64 – 4.36)
- 4) **4.1. B.** 10.4 mL HCl / **C.** 0.5 g fenolftaleína / **D.** 7 g KOH
4.2. 216.8 mg KOH/g grasa
- 5) **A.** 8.7 mL HCl / 8.3 mL NaOH / 3.8140 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ / 0.5 g fenolftaleína
B. 23.7 mL NaOH
D. 0.16 meq H_3PO_4 / 100 mL vino y 0.038 g P_2O_5 / L vino
- 8) **a) A.** 164.8 mL HNO_3 / **B.** 210 mL etanol / **C.** 1.6787 g $AgNO_3$ / **D.** 2 g $FeNH_4SO_4$
c) 5.2% m-m NaCl
- 9) **9.1. B.** 0.3 mL H_2SO_4 / **C.** 2.5 g KI / **E.** 10 g NaOH
9.3. a) 141.2 mg N / L vino
- 12) **12.1. C.** 9.92 g $Na_2S_2O_3$ / **D.** 0.5 g almidón
12.2.1. $pH \approx 1$
12.3.1. 119.1 g I_2 / 100 g materia grasa
- 13) **d)** 2.15 g HAc / L vino y 0.215% m-V
- 14) **14.1. B.** 27.7 mL H_2SO_4 / **C.** 15 g KI / **E.** 6.2 g $Na_2S_2O_3$
14.5. 25.3% m-m glucosa
- 15) **15.1. B.** 115.4 g I_2 / 100 g aceite
- 17) **a)** 16.4% grasa (base húmeda) y 35.76% grasa (base seca)
- 18) **C.** 1.01% Fibra Alimentaria Insoluble (base húmeda)
- 19) **B.** 6.83% grasa (base húmeda)

Capítulo 10

Aplicaciones de los métodos clásicos de análisis en la investigación científica

10.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se relacionan de forma íntegra 8 artículos científicos publicados en revistas internacionales entre los años 1995 y 2000 y constituye, a nuestro juicio, una parte especial de este texto, por lo que consideramos necesario realizar algunos comentarios con vistas a facilitar su estudio y centrar la atención del lector en determinados aspectos que consideramos de interés.

Usualmente los estudiantes tienden a circunscribir la aplicación los métodos de análisis, al control de calidad o a la simple caracterización química de un producto. Si bien estas son importantes funciones que cumplen los métodos de análisis químico, y que de hecho se ponen de manifiesto en el trabajo *“El Queso de Cameros. Recuperación y caracterización de un producto riojano tradicional”*, presentado en este capítulo, no son estos los únicos campos de aplicación de estos métodos.

Así por ejemplo, el trabajo *“Determinación de polisacáridos totales en gel líquido de Aloe Vera L, para su empleo como materia prima en formulaciones de suplementos dietéticos”*, describe el procedimiento de validación de un método analítico; por lo que en este caso, el papel del análisis cuantitativo es precisamente ayudar a establecer las características de funcionamiento de un método analítico para su aplicación en la cuantificación de un determinado analito.

Objetivos bien diferentes se ponen de manifiesto en los trabajos *“Antinutrientes y sustancias tóxicas en leguminosas para consumo humano”* y *“Estudio comparativo sobre la utilización digestiva de diferentes productos ricos en fibra”*. El método analítico sirve ahora como una herramienta de evaluación nutricional, en el primer caso, para determinar la presencia de sustancias nocivas al hombre en un alimento de alto consumo; y en el segundo, para conocer cómo se asimilan determinados nutrientes. Ambos estudios son, hoy en día de enorme importancia.

Por otra parte, los trabajos *“Empleo de la macroalga Ulva sp del litoral cubano en la elaboración de pan”*, *“Elaboración de un producto horneado con altos niveles de incorporación de salvado de arroz precocido”* y *“Leche fluida y yogur natural enriquecidos con hierro”*, muestran el importante papel de la química analítica en la evaluación de la efectividad de nuevas tecnologías de elaboración de alimentos que involucran nuevas formulaciones con adición de materias primas no convencionales (algas en el primer caso y salvado de arroz en el segundo) o con procesos de enriquecimiento con vistas a elevar el valor nutricional de determinados alimentos (como en el tercer trabajo).

Otro importante campo de aplicación de la química analítica es la evaluación de la efectividad de nuevos métodos de conservación y en este sentido, el trabajo *“Desinfestación del frijol de soja por irradiación”*, constituye un excelente ejemplo.

Nos parece importante también, que el lector centre su atención en el hecho de que en la mayoría de estos trabajos, el análisis químico cuantitativo no es la única herramienta utilizada para alcanzar los objetivos propuestos sino que se requiere del conocimiento y aplicación de otras ciencias específicas como la nutrición, la química de los alimentos, la tecnología de los alimentos y la estadística, así como de otras herramientas de evaluación como el análisis entomológico y el análisis sensorial, por solo citar algunos ejemplos. Quiere esto decir que la investigación de hoy en día tiene un carácter multidisciplinario, lo que requiere del concurso de varios especialistas que trabajen en equipo. Solo así ha sido

posible alcanzar el desarrollo científico tecnológico del presente y cada día este trabajo en equipo se hace más necesario.

Finalmente queremos hacer alusión a algunos elementos formales en la redacción de un artículo de investigación científica. Si bien existe un formato más o menos común (título, resumen, introducción, materiales y métodos, resultados y discusión, conclusiones y bibliografía), y cualquier trabajo de esta índole debe caracterizarse por un elevado rigor científico y objetividad de las ideas y resultados que se exponen, se evidencia en la práctica científica, flexibilidad en los estilos de redacción y en el reporte de los métodos utilizados y la bibliografía consultada. Así, en algunos trabajos se describe con más detalle el procedimiento analítico empleado y en otros solo se citan las referencias. Lo mismo ocurre con la bibliografía consultada que, en algunos trabajos se relaciona en orden alfabético y en otros en orden de aparición. Lo que si está claro es que las referencias bibliográficas deben contener los apellidos de los autores, el año y el título de la fuente consultada, con vistas a que los investigadores interesados puedan consultar estas fuentes. Debe señalarse que en este capítulo no se relaciona la totalidad de la bibliografía consultada en cada uno de los trabajos puesto que en muchos casos es muy extensa y el objetivo que se persigue no es el de constituir una fuente de referencia.

Es posible que los principales lectores de este texto, estudiantes de segundo año de Ciencias Alimentarias, no logren entender con total profundidad, cada uno de los elementos teóricos contenidos en los trabajos que aquí se relacionan, puesto que en muchos casos se requiere de conocimientos que se imparten en asignaturas de años superiores. De cualquier manera el objetivo central de este capítulo es que el lector se ponga en contacto con ejemplos concretos que reafirman la enorme importancia de los métodos de análisis cuantitativo, como una poderosa herramienta para la resolución de problemáticas de investigación actuales en el campo de los alimentos y valore las diferentes vertientes investigativas en las que los métodos de análisis juegan un papel protagónico al tiempo que comience a familiarizarse con los métodos de investigación científica en el campo de los alimentos.

10.2. DETERMINACIÓN DE POLISACÁRIDOS TOTALES EN GEL LÍQUIDO DE ALOE VERA L, PARA SU EMPLEO COMO MATERIA PRIMA EN FORMULACIONES DE SUPLEMENTOS DIETÉTICOS.

E. A. Rodríguez, J. E. Rodríguez, Z. Pardo y V. Pavón

Centro de Investigaciones y Desarrollo de Medicamentos (CIDEM). Ministerio de Salud Pública. Cuba.

Fuente: *Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.*

Resumen

Aloe Vera L., es una planta utilizada en nuestro país para el tratamiento de diversas enfermedades y en la elaboración de diferentes productos empleados en la industria de los cosméticos y como suplementos dietéticos. Es conocido que los mismos presentan derivados antraquinónicos, polisacáridos, ácidos orgánicos, proteínas y minerales.

En la actualidad se ha desarrollado un proceso tecnológico para la obtención de gel líquido de *aloe*, el cual es rico en polisacáridos, para su empleo como suplemento dietético.

En este trabajo se elaboró un método de análisis para la cuantificación del contenido de polisacáridos en el gel, el cual se validó según las exigencias actuales. Los resultados mostraron que el método propuesto cumple con los parámetros de especificidad, precisión, exactitud y linealidad.

Introducción

Aloe vera L., comúnmente conocido en Cuba como “sábila”, es una planta ampliamente utilizada por la población para el tratamiento de diversas enfermedades. A ella se le

atribuyen propiedades cicatrizantes, laxativas, antiasmáticas, antihepatotóxicas, antiblenorrágicas y antiescorbútcas, entre otras (1-6).

Su composición química puede variar de una especie a otra, dependiendo de muchos factores. No obstante, de manera general se conoce que el Aloe presenta en su composición derivados antraquinónicos (Aloína, Homonataloína y Aloemodina, entre otros), polisacáridos (compuestos por Arabinosa, Galactosa, Manosa, Ramnosa y Glucosa, entre otros), ácidos orgánicos, proteínas y minerales. Por su alto y variado contenido de nutrientes naturales, se emplea además, como complemento de dietas bajas en calorías, aportando la energía necesaria contra desgastes físicos (2, 5, 7-13).

En nuestro centro se ha desarrollado un proceso tecnológico para la obtención de gel líquido de Aloe, el cual será empleado como materia prima en el desarrollo de diferentes formulaciones para utilizarse como suplementos nutricionales y farmacéuticos. Con el objetivo de establecer el control de calidad de dicha materia prima, se ha desarrollado un método de análisis por espectrofotometría ultravioleta visible, basándose en la propiedad que presentan los polisacáridos de formar furfural, por hidrólisis y posterior deshidratación de estos en presencia de ácido sulfúrico, que al reaccionar con fenol forma un complejo de color amarillo naranja que presenta un máximo de absorción a 490 nm (14).

Materiales y Métodos

La metodología establecida fue la siguiente: Se pasa 1 mL de gel líquido de Aloe a un matraz aforado de 100 mL, llevándose a volumen con solución de cloruro de sodio 0.3 mol/L. Posteriormente se toman 2 mL de esta solución y se llevan a un tubo para ensayo, se adiciona 1 mL de solución de fenol al 5% y 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, se agita y se deja en reposo por 30 minutos. La absorbancia se determina a 490 nm.

Se utilizó muestra correspondiente al lote 98002 del gel, elaborado por el Departamento de Productos Naturales de nuestro centro. Como estándar de referencia se empleó la D(+) manosa, suministrado por la firma Merck, por ser este el monómero mayoritario en el polisacárido de la especie cubana (15).

Se elaboró una curva de calibración cuyas concentraciones oscilaron entre 10 y 120 ppm de manosa, siguiendo para ello el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Previamente se realizó un estudio para establecer la estabilidad del complejo formado. Para ello se determinó el valor de la absorbancia del complejo a intervalos de 10 minutos, entre los 20 y 70 minutos después de formado el mismo.

Con el objetivo de definir la especificidad del método propuesto se realizó la precipitación de los polisacáridos presentes en la muestra según la metodología descrita por Quevedo (15). Posteriormente se realizó la metodología de análisis a las muestras de polisacárido precipitado, del gel líquido de Aloe y del líquido sobrenadante, determinándose el espectro de absorción en la zona del visible.

Para determinar la precisión del método se realizaron 7 determinaciones por un analista y 6 determinaciones por otro analista, en días diferentes a una misma muestra de gel líquido de Aloe. Se calculó la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada caso y los resultados se compararon entre si mediante un test de Fisher y un test t de Student (16-18).

Para el estudio de la exactitud se aplicó el método de adición de estándar. Se preparó una solución madre de 20 ppm de manosa y se prepararon muestras a las cuales se adicionaron concentraciones conocidas de manosa de 2, 4 y 6 ppm. Posteriormente se realizó la metodología de análisis establecida.

Para evaluar el parámetro de linealidad se realizó la curva de recobrado, determinándose la ecuación de la recta por el método de los mínimos cuadrados.

Resultados y discusión

Se obtuvo una curva de calibración del tipo $y = 0.0068X - 0.038$, con un coeficiente de determinación de 0.998, la cual cumple con la ley de Lambert Beer. Los factores de respuesta son similares entre sí y cercanos al valor de la pendiente, y su coeficiente de variación es inferior al 5%. La pendiente de la recta de regresión tiene un 95% de probabilidad de ser diferente de cero ($t_{exp}=37.99 > t_{tab}=2.45$), según el procesamiento estadístico realizado a la misma, mientras que el intercepto es próximo a cero ($t_{exp}=2.04 < t_{tab}=2.45$) (16-18).

El estudio para establecer la estabilidad del complejo formado demostró que no existían diferencias significativas entre los resultados obtenidos a los 20 minutos y cada una de las mediciones realizadas a cada uno de los intervalos, por lo que las mediciones pueden ser realizadas durante el período de tiempo estudiado.

Los estudios de especificidad del método demostraron que se obtienen máximos de absorción a 490 nm, característicos del complejo que se forma entre el polisacárido y el fenol sulfúrico para los dos primeros casos, no observándose ninguna absorción en esa zona en el caso de la muestra de líquido sobrenadante. Estos resultados son importantes pues se confirma que la metodología establecida es específica para la determinación de polisacáridos totales, no formando complejos con el resto de los componentes presentes en el gel.

Los resultados del estudio de la precisión del método (tabla 1), demuestran que en ambos casos el coeficiente de variación para cada analista es menor que el 3%, lo que se considera adecuado para este tipo de análisis según la literatura consultada (16-17). Por otro lado no se encontraron diferencias significativas entre las medias de los resultados y las varianzas de cada analista ($F_{exp}=2.678 < F_{tab}=4.39$, $t_{exp}=0.38 < t_{tab}=2.18$ para $p=0.05$ y $GL=12$), por lo que se puede considerar la muestra como homogénea.

Tabla 1.
Resultados del estudio de precisión.

	n	Valor medio (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Analista 1	7	0.384	0.0074	1.94
Analista 2	6	0.386	0.0112	2.90

Media general= 0.368 (n=14)
Desviación estándar= 0.0084
Coeficiente de variación= 2.17%

Los resultados del estudio de la exactitud del método (tabla 2) demostraron que en todos los casos los porcentajes de recobrado están entre el 97 y el 103%, siendo el recobrado promedio de 101.03% y el coeficiente de variación de 1.59%, lo que consideramos adecuado para este tipo de análisis.

Tabla 2.
Resultados del estudio de exactitud.

n	ppm teóricos	ppm prácticos	% de recobrado
3	2.00	1.98	99.20
3	4.00	4.09	102.2
3	6.00	6.1	101.7

% de recobrado medio= 101.03 (n=3)
Desviación estándar= 1.6072
Coeficiente de variación= 1.59%

La determinación de la G de Cochran ($G_{\text{exp}}=0.5825 < G_{\text{tab}}=0.8709$), demostró que las varianzas de las concentraciones empleadas son equivalentes, pudiéndose asumir que la concentración no influye en la variabilidad de los resultados. Se comprobó además que no existían diferencias significativas entre el valor de la recuperación media y el 100% de recobrado ($t_{\text{exp}}=0.22 < t_{\text{tab}}=2.31$ para $p=0.05$ y $GL=8$) (16-18).

Al evaluar la linealidad del método, se obtuvo una recta del tipo $y= mX + b$ ($y= 1.03X - 0.063$ con $R^2=0.999$), siendo significativa la pendiente y no significativo el intercepto, según los test estadísticos realizados.

Conclusiones.

Como conclusiones de este trabajo podemos afirmar que el método propuesto es más sencillo y rápido que el método tradicional por gravimetría, quedando demostrado que el mismo cumple con los parámetros de especificidad, precisión, linealidad y exactitud.

Bibliografía.

1. Roig, J. T. (1974). Plantas medicinales y venenosas de Cuba. De. Ciencia y Técnica. La Habana. 698-699.
2. Fajardo, D.; Díaz, M.; Galup, O., y Rosado, A. (1988). Algunos aspectos sobre la composición química y posibles aplicaciones del Aloe. Revista CENIC (ciencias químicas). 19 (1-2-3). 97-102.
3. Japan Patent 78.59.019. 27 de mayo de 1978. Appl. 76/132. 215. 2 de noviembre de 1976.
4. Japan Patent 79.119.018. 14 de septiembre de 1979. US Appl. 883.749. 6 de marzo de 1978.
5. Grindley y Reynolds (1986). The Aloe vera phenomenon: A review of the properties and modern use of the leaf parenchyma gel. J. of Ethnopharmacology. 16. 117-151.
6. . . . (continúa hasta la cita N° 19)

10.3. ANTINUTRIENTES Y SUSTANCIAS TÓXICAS EN LEGUMINOSAS PARA CONSUMO HUMANO.

T. Bilbao y L. Ledesma

Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba

Fuente: Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.

Resumen

Se analizaron 6 muestras de leguminosas almacenadas en Cuba procedentes de China y Canadá y 2 obtenidas y almacenadas en México con el fin de estudiar la ocurrencia de factores antinutricionales. En todos los casos se encontró taninos, ácido fítico, ácido cianhídrico, inhibidores de tripsina y en dos muestras se detectó aflatoxina B₁. Las concentraciones halladas de estas sustancias en la mayoría de los casos están en las cifras publicadas por otros autores, sin embargo, es necesario relacionar estas cantidades con las formas de cocción empleadas por la población, con el fin de valorar la efectividad de los tratamientos sobre estos compuestos.

Introducción

Las leguminosas forman parte de la cultura alimentaria de la mayoría de los países de Latinoamérica y el Caribe. Las cualidades nutricionales de este grupo de alimentos unido a su bajo costo permiten garantizar a la población en la mayoría de los casos, el 50% de la proteína vegetal del total de proteína diaria que se debe ingerir.

Las limitaciones desde el punto de vista nutricional que tienen las leguminosas son la baja digestibilidad proteica, deficiencia de aminoácidos azufrados y la presencia de sustancias antinutricionales y tóxicas que en algunos casos, pueden limitar su consumo si no se llevan a cabo prácticas culinarias que reduzcan o eliminen dichos componentes (Bresani, 1989; Van der Poel, 1990).

La presencia de antinutrientes y sustancias tóxicas en el reino vegetal actúa como un sistema de defensa contra insectos, hongos, parásitos e incluso el hombre pudiéndose citar entre los más estudiados, los inhibidores antitripticos, taninos, ácido fítico, ácido cianhídrico, inhibidores de amilasa y aflatoxinas (Lidner, 1990). Numerosos trabajos han estudiado la presencia de estos compuestos en frijol (*Phaseolus vulgaris* L.), chícharo (*Pisum sativum* L.) y lentejas (*Lens culinaris*), e indican que las diferencias cualitativas y cuantitativas en que aparecen en las plantas se relacionen con las características del cultivo, localidad, tiempo de cosecha y época del año entre otros factores (Van der Poel, 1990; Barampama y Simmard, 1993).

El presente trabajo estudió la ocurrencia natural de algunos antinutrientes y sustancias tóxicas de leguminosas de importación que se consumen en nuestro país y de los cuales existe muy poca información.

Materiales y métodos

Se analizaron 8 muestras de leguminosas: tres de frijol negro (*Phaseolus vulgaris* L.) (dos procedentes de China y una de México); dos de frijol colorado (*Phaseolus vulgaris* L.) (procedentes de China); dos de chícharo (*Pisum sativum* L.) (procedentes de Canadá) y una muestra de Alubia (*Phaseolus vulgaris* L.) (procedente de México). Las muestras de China y Canadá se tomaron aleatoriamente de los almacenes de distribución de Ciudad de la Habana y de igual forma se procedió para las muestras de México en los mercados de Mérida, Yucatán.

Determinaciones analíticas

Se realizó la caracterización centesimal a todas las muestras según AOAC (1990). Los hidratos de carbono se hallaron por diferencia del resto de los nutrientes.

Los taninos fueron determinados según la norma ISO-9648,1988 (E), extrayéndolos con dimetilformamida y expresando los resultados en g% de ácido tánico. Para el ácido fítico se empleó el método de la AOAC (1990). Los inhibidores de tripsina se determinaron según Kakade y col., 1974, según la modificación de González y col. (1986) utilizando hemoglobina como sustrato y expresando los resultados en base seca. Para el ácido cianhídrico se siguió el procedimiento descrito para frijoles en la AOAC, 1990. La determinación de aflatoxinas B₁ se realizó según la norma cubana NC-76-06:85, empleando como solventes de extracción acetonitrilo y cloroformo. La concentración de la toxina se realizó en rotoevaporador y se determinó la concentración contra patrón de referencia (SIGMA), por cromatografía de capa delgada.

Análisis estadístico

Se empleó la prueba de t de student de comparación de medias.

Resultados y discusión

La caracterización centesimal de las leguminosas estudiadas se muestra en la tabla 1, donde se pueden observar diferencias marcadas en el contenido de humedad entre los granos. Las muestras procedentes de China mostraron los valores mayores lo que puede sugerir cierto deterioro del grano y por tanto que han estado almacenadas por un tiempo mayor que las restantes, lo que unido a las altas temperaturas y humedad relativa de nuestro país proporcionaron la ganancia de humedad y probablemente la acción de agentes biológicos sobre la masa de granos, ya que el contenido de humedad adecuado para el almacenamiento de frijoles debe ser de 11% (Arias, 1993). En el resto de los componentes

no se aprecian grandes diferencias estando en los rango citados por otros autores para este tipo de leguminosa (Reyes y Paredes, 1992).

Tabla 1.
Composición centesimal de las leguminosas. (*)

Muestras	Humedad	Cenizas	Proteína	Grasa	H. Carbono
Frijol negro (Ch)	13.90	3.40	20.20	1.40	61.10
F. Negro (Ch)	13.30	2.45	20.62	1.38	62.25
F. Negro (M)	9.51	4.10	21.70	1.86	62.83
F. Colorado (Ch)	14.30	4.50	20.60	1.80	57.80
F. colorado (Ch)	14.80	2.46	21.40	1.37	60.00
Chícharo (C)	11.86	2.81	19.94	1.38	63.95
Chícharo (C)	11.70	2.76	20.35	1.60	63.59
Alubia (M)	10.45	3.86	21.62	1.97	62.10

(*) los datos se expresan en porcentaje en base húmeda.

Las letras entre paréntesis indican las iniciales de los países de procedencia.

En la tabla 2 aparecen las concentraciones halladas de los compuestos analizados. En todas las muestras se detectaron los antinutrientes y tóxicos estudiados, excepto la aflatoxina B₁.

Tabla 2.
Concentración de antinutrientes y tóxicos naturales e las muestras de leguminosas.

Muestra	Taninos (g%)	HCN (mg/100g)	Inhibidores de tripsina (UTI/g)	Acido Fítico	Aflatoxinas (ppb)
F. negro (Ch)	1.30 (0.1)	3.35 (0.2)	1.97 (0.2)	3.22 (0.1)	125
F. negro (Ch)	1.27 (0.1)	1.70 (0.3)	2.65 (0.3)	5.44 (0.1)	ND
F. negro (M)	0.98 (0.3)	2.31 (0.4)	3.15 (0.1)	5.97 (0.1)	ND
F. Colorado (Ch)	1.13 (0.4)	1.62 (0.1)	3.79 (0.3)	4.32 (0.3)	ND
F. colorado (Ch)	1.19 (0.1)	1.59 (0.1)	3.71 (0.3)	6.52 (0.4)	100
Chícharo (C)	0.32 (0.3)	0.49 (0.3)	1.72 (0.1)	7.90 (0.1)	ND
Chícharo (C)	0.58 (0.3)	1.18 (0.1)	1.58 (0.5)	6.68 (0.3)	ND
Alubia (M)	0.55 (0.1)	3.03 (0.1)	1.80 (0.5)	5.76 (0.3)	ND

Las concentraciones de taninos fueron mayores en los granos de cáscara oscura correspondiendo esto con la mayor resistencia observada hacia las enfermedades por parte de los granos con colores intensos respecto a los de colores claros (Bressani y Elías, 1980). Los valores obtenidos se encuentran en los rangos publicados para leguminosas por otros autores (Desphande y Damodaran, 1990; Truchilinski y Sembratowicz, 1996).

Todos los valores hallados de ácido cianhídrico se encuentran por debajo del límite inferior considerado como seguro (10-12 mg/g; Desphandee y Damoran, 1990). En chícharo se han encontrado concentraciones de 2 mg/100g y en frijol de Lima (*P. lunatus*) los valores pueden variar desde 1.44 hasta 312 mg/100g en casos especiales (Valle, 1991).

Las muestras de frijol colorado y frijol negro mostraron los mayores valores de inhibidores de tripsina y el menor valor fue de 1.58 UTI/mg en una de las muestras de chícharo.

En general las mayores concentraciones de ácido fítico se detectaron en las muestras con contenido de humedad más bajos lo que pudiera estar relacionado con un corto período de almacenamiento donde las fitasas del propio grano o las aportados por hongos

contaminantes no hayan actuado por no existir aún una elevada contaminación por estos organismos (Pomeranz, 1992). La infestación por insectos suele aumentar con el almacenamiento cuando existen las condiciones favorables para su desarrollo (altas temperatura y humedad relativa) pudiendo modificar las concentraciones de antinutrientes debido a la alimentación selectiva del grano y al tipo de grano (Jood y col. 1995). Este comportamiento es válido para cualquier antinutriente.

Solo se detectó aflatoxina B₁ en dos muestras, una de frijol negro y otra de frijol colorado con los mayores porcentajes de humedad, lo que sugiere que las condiciones del sustrato unido al ecosistema en el que se encontraban pudieron favorecer el desarrollo de hongos particularmente del grupo *A. flavus* sintetizando la toxina. En los casos de granos con altas humedades en que no se detectó aflatoxina pudo deberse a la toma de muestra o a la no existencia de hongos con capacidad toxigénica.

Se compararon las medias de igual procedencia y el mismo tipo de grano, no hallándose diferencias significativas en los valores encontrados para ningún compuesto.

Los resultados sugieren que las concentraciones de las sustancias estudiadas pueden variar según el tiempo de cosecha, variedad y las condiciones de almacenamiento lo que no permite la comparación cuando las muestras a estudiar no están en iguales condiciones (Barampana y Simard, 1993).

Conclusiones

En todas las muestras se hallaron taninos, ácido cianhídrico, inhibidores de tripsina, y ácido fítico.

Sólo se detectó aflatoxina B₁ en una muestra de frijol negro y otra de frijol colorado siendo las concentraciones halladas de 125 y 100 ppb, respectivamente.

El rango de concentraciones para cada compuesto en todas las muestras estudiadas fue: tanino (0.32-1.30 g%), ácido cianhídrico (0.49-3.35 mg/100g), inhibidores de tripsina (1.58-1.97 UTI/g) y ácido fítico (4.32-7.90 mg/g).

Bibliografía

- AOAC (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemist 15th de., pags 800-801: 1213.
- Arias, C. (1990). Manual de manejo postcosecha de granos a nivel rural. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe. Santiago de Chile, pag 13.
- Barampana, Z. y Simard, R. (1993). Nutrient composition, protein quality and antinutritional factors of some varieties of dry beans (*Phaseolus vulgaris*) grown in Burundi. Food Chem. 47, 159-167.
- Bressani, R. y Elías, L. (1980). Polyphenols in cereals and legumes, en J. H. Hulse. IDRC, Ottawa, pags 105-111.
- Bressani, R. (1989). Revisión sobre la calidad del grano de frijol. Arch. Latinoam. Nutr., 39(3), 419-439.
- ... (continúa hasta 17 referencias).

10.4. ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE LA UTILIZACIÓN DIGESTIVA DE DIFERENTES PRODUCTOS RICOS EN FIBRA.

L. Pérez-Olleros, B. Ruiz-Roso y A. Requejo
Departamento de nutrición. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. España.

Fuente: Revista Alimentaria No 309. Enero-Febrero 2000. Madrid. España.

Resumen

Se estudio mediante dietas semisintéticas, ajustadas a las necesidades de ratas "Wistar" en crecimiento, el efecto de la adición de un 5% de fibra natural de algarrobas (FNA), pectina cítrica (PEC), salvado de avena (SA) o salvado de trigo (ST), sobre el crecimiento e ingesta de los animales y los coeficientes de eficacia alimentaria (CEA), digestibilidad de grasa (CDG) y nitrógeno (CDN).

No se encontraron diferencias entre los lotes sobre el incremento en peso e ingesta de los animales, aunque el peso fecal siempre fue significativamente mayor en los animales que ingerían FNA (6.2 ± 1.0 g/ 7días) respecto a los que consumían SA (2.1 ± 0.3 g/ 7 días), PEC (2.7 ± 1.0 g/ 7días) y ST (3.1 ± 0.9 g/ 7días).

Respecto a la utilización digestiva de grasas y proteínas, todos los valores encontrados fueron elevados. Sin embargo, el valor de ambos índices fue significativamente mayor ($p \leq 0.05$) en el lote que ingería SA (0.97 CDN y 0.98 CDG) que en los lotes que consumían los otros compuestos estudiados.

Introducción

El comportamiento nutritivo que posiblemente más se relaciona con el patrón de consumo de los países desarrollados occidentales, es el bajo consumo de fibra alimentaria. Las comunidades rurales del Tercer Mundo consumen cuatro o cinco veces mayor cantidad de fibra que las poblaciones occidentales. Los primeros ingieren entre 15 y 20 g por persona y día y los segundos unos 60 y 120 g diarios. En España esta cifras, según los datos de la última Encuesta Nacional de Nutrición y Alimentación ENNA-2, son ligeramente superiores 820,66 g/día), fundamentalmente debido al mayor consumo de frutas y verduras, aunque menores que las encontradas en nuestro país en 1964 (27,5 g/día) y en 1981 (2,9 g/día) (1), con lo que comprobamos que el desarrollo va unido al aumento del consumo de alimentos más elaborados y con menor contenido de fibra. Además, el tipo de fibra es también distinto, pues mientras que en los países ricos la fibra ingerida procede principalmente de la ruta y de las hojas de algunas plantas, en los pobres se obtiene sobre todo de los cereales y las legumbres (2). Recientemente estudio sugieren que una dieta alta en fibra puede ser beneficiosa dadas sus propiedades como regulador intestinal (3, 4) y como factor preventivo y terapéutico de diversas enfermedades (5-9). Sin embargo, las fibras dietarias pueden perjudicar la utilización de nutrientes según se ha demostrado en estudios realizados tanto en animales como en humanos (10-13).

La importancia que ha adquirido el consumo de fibra dietética ha traído consigo modificaciones en la industria alimentaria, desarrollándose nuevos productos con alto contenido en fibra, que han sido formulados utilizando materias primas ricas en fibra y usando fibra dietética de los cereales (salvado), vegetales y de legumbres (principalmente obtenidas a partir de las vainas o de las paredes celulares de las semillas) (14). En Europa se estima que sobre el 50% de la fibra dietaria deriva de los cereales, 31% de los vegetales, el 16% de frutas y el 3% de otras fuentes (15).

La Fibra Natural de Algarrobas (FNA) es un nuevo producto procedente de la algarroba mediterránea (*Ceratonia Siliqua*), y corresponde a la fracción soluble de la pulpa. La FNA está caracterizada por la siguiente composición: lignina (50-60), celulosa (15-25), hemicelulosa (15-25), pectina (0.5-2), taninos (3-7) y humedad (4-8) expresada en g por 100 g (16-17).

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la FNA y otros productos ricos en fibra que se encuentran en el mercado (pectina cítrica, salvado de avena y trigo) sobre algunos aspectos de la utilización nutritiva de la dieta.

Materiales y métodos

Dietas

Se elaboraron cuatro dietas semisintéticas, adaptadas a las necesidades de las ratas en crecimiento, la dieta base utilizada fue AIN 76-A # 110113 Purified Diet (Dyest Inc., Pennsylvania, USA), y la única variable fue el producto fuente de fibra, siempre una porción del 5% de la dieta: Fibra natural de algarrobas (FNA) suministrada por La Compañía General del Algarrobo de España, SA (Paterna, Valencia, España); salvado de avena (SA) Santiveri, SA; pectina cítrica (PEC) Sigma Chemical Co., St. Louis, USA; salvado de trigo (ST) Santiveri SA. La composición de la dieta aparece reflejada en la tabla 1.

Tabla 1.
Composición de las dietas (g/kg sustancia seca)

Ingredientes	g/kg
Caseína	200
DL-Metionina	3
Almidón de maíz	150
Fibra*	50
Aceite de oliva	50
Complemento mineral**	35
Complemento vitamínico***	10
Bitartrato de colina	2
Sacarosa	500

*Fibra natural de algarrobas, salvado de avena, pectina cítrica o salvado de trigo.

**Complemento mineral (composición en mg/kg de dieta): Ca, 5200; P, 4000; K, 3600; Na, 1020; Cl, 1560; S, 337; Mg, 507; Fe, 35; Cu, 6; Mn, 54; Zn, 30; Cr, 2; I, 0.2; Se, 0.1.

***Complemento vitamínico (por kg de dieta): Tiamina HCl, 6 mg; riboflavina, 6 mg; piridoxina HCl, 7 mg; niacina, 30 mg; pantotenato cálcico, 16 mg; ácido fólico, 2 mg; biotina, 0.2 mg; vitamina B₁₂ (0.1%) 10 mg; menadiona bisulfato de Na, 0.8 mg; vitamina A, 4000 UI; vitamina D₃, 1000 UI; vitamina E, 50 UI.

Animales

Se utilizaron ratas "Wistar" macho en crecimiento, procedentes del Servicio de Animales del Centro Mixto Departamento de Nutrición y Bromatología I e Instituto de Nutrición CSIC-UCM (Facultad de Farmacia UCM), seleccionadas de la misma camada. Durante el período experimental los animales estuvieron alojados en células individuales de metabolismo. Las células de metabolismo se mantuvieron en una habitación a $22 \pm 2^\circ\text{C}$, con un control automático luz-oscuridad (12:12) horas y constante recirculación de aire.

Se utilizaron un total de 40 ratas de peso medio 67 ± 2 g, se distribuyeron en cuatro lotes diferentes de 10 ratas cada uno, fueron alimentados con dietas ajustadas a las necesidades de las ratas en crecimiento, siendo la única variable la fuente de fibra (siempre al 5%). La duración del período experimental fue de 10 días en los que los animales estuvieron alimentados *ad libitum*, los 3 primeros fueron de adaptación de los animales a las dietas y los 7 días restantes de período de balance en los que se controló peso e ingesta sólida de los animales y se recogieron diariamente las heces almacenando por separado e individualmente las de cada animal en armario congelador a -30°C . Al final del experimento, las heces de cada animal fueron pesadas, molidas y analizadas para la determinación de nitrógeno y grasa fecal.

Métodos analíticos

- Humedad: por pérdida de peso en estufa a 105°C hasta peso constante.

- **Determinación de nitrógeno:** Dietas y heces fueron analizadas para la determinación de nitrógeno total por el método de Kjeldahl, usando para su digestión H₂SO₄ concentrado a 350°C, con Se como catalizador (Autoanalizador Kjeltec, Mod. Auto 1030. Tecator, Suecia), multiplicando por el factor 6.25 para la conversión a proteína (18).
- **Determinación de grasa:** La grasa fue determinada gravimétricamente en dietas y heces tras su extracción con éter de petróleo 40-60°C utilizando el sistema Soxhlet de extracción (Mod. 1040. Tecator, Suecia).

Índices calculados

- **Coefficiente de Eficacia Alimentaria (CEA):** Incremento de peso en g/ingesta de sustancia seca en g.
- **Coefficiente de Digestibilidad de la Grasa (CDG):** (grasa ingerida – grasa fecal)/grasa ingerida.
- **Coefficiente de Digestibilidad del Nitrógeno (CDN):** (Nitrógeno ingerido – Nitrógeno fecal)/Nitrógeno ingerido.

Análisis estadístico

Los resultados fueron analizados para la significación ($p \leq 0.05$) aplicando el two-tailed Student's t-test (19).

Discusión de resultados

Con relación a las ingestas e incremento de peso de los animales, se observó que no habían diferencias significativas entre los distintos lotes de animales, siendo todas adecuadas y del mismo orden (tabla 2). No obstante, al comparar el peso fecal en los animales, este valor fue, con mucho, significativamente ($p \leq 0.05$) más alto en los animales que consumían FNA (6.2 ± 1.0 g/ 7días), que en los que ingerían los otros productos estudiados, ST (3.1 ± 0.9 g/ 7días), SA (2.1 ± 0.3 g/ 7días), y PEC (2.7 ± 1.0 g/ 7días). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Pérez-Olleros y col y Ruiz-Roso y col. (12-20), ambos observaron un mayor volumen fecal en ratas que ingerían FNA respecto a las que tomaban otras fibras. Probablemente esto sea debido como indican diferentes autores (21, 22), a que los polifenoles, en los que es rica la FNA, no sufren apenas proceso de fermentación en el colon, y por tanto incrementan la sustancia seca fecal. Estos autores (21), han comprobado en ratas, que la ingesta durante 3 semanas de taninos condensados de algarroba, aumentaban el volumen fecal, frente al control que ingería celulosa (13,8 y 5,85 g/ 7 días respectivamente). Esto coincide con lo hallado por los mismos autores, en ratas sometidas a dietas con pulpa de manzana rica en taninos condensados (23). Excluyendo el lote que ingería la dieta con FNA, y aunque menor significativamente ($p \geq 0.05$) que éste, el que consumía salvado de trigo es el que presentaba una mayor masa fecal (3.1 ± 0.9 g/ 7días) por rata, lo que está de acuerdo con lo encontrado por Pérez-Olleros (24) cuando estos productos se incluían al 10% en la dieta. También, Mathers y Fotso Tagny (25) observaron un volumen fecal más alto (15,3 g/ 7 días) en ratas que tomaban dietas con 200 g de salvado de trigo, que en las que ingerían dietas sin suplementar en dicho compuesto (7,7 g/ 7 días). Este efecto, posiblemente sea debido, como indican Johnson y Southgate (22) al alto contenido en fibra insoluble presente en el salvado de trigo que, aunque también tiene un proceso de fermentación, es mucho menor que el de las fibras solubles. Los menores pesos fecales correspondieron a los lotes de animales que ingerían SA y PEC (tabla2). Las fibras solubles, como la pectina, tal como indican diferentes autores (26, 27), son fermentadas casi en su totalidad en el colon., transformándose principalmente en ácidos grasos de cadena corta y otros metabolitos que son reabsorbidos.

Tabla 2.

Efecto sobre la ingesta, incremento de peso, peso fecal y coeficiente de eficacia alimentaria (CEA) de ratas que toman dietas con fibra natural de algarrobas (FNA), salvado de avena (SA), pectina cítrica (PEC) o salvado de trigo (ST)*

	FNA	SA	PEC	ST
Peso inicial (g)	68 ± 3	67 ± 2	67 ± 2	67 ± 2
Incremento en peso (g/día)	4.6 ± 1.1	4.7 ± 1.0	4.4 ± 0.8	4.4 ± 1.4
Ingesta sustancia seca (g/día)	10.7 ± 1.4	10.4 ± 1.2	10.1 ± 0.4	10.1 ± 1.9
CEA	0.42 ± 0.06	0.45 ± 0.06	0.43 ± 0.4	0.43 ± 0.08

* Valor medio ± desviación estándar (10 ratas/lote).

Con respecto al coeficiente de eficacia alimentaria (CEA), no se han encontrado diferencias significativas para este índice en las dietas que contenían FNA o cualquiera de los otros productos estudiados (tabla 2). Todos los valores encontrados fueron elevados y del mismo orden a los hallados por otros autores con estos productos, en condiciones similares (12, 20, 28, 29, 30). De hecho, Tamir y Alumot (31) observaron una marcada disminución del crecimiento y la ingesta en ratas que tomaban algarroba fresca y polifenoles solubles, pero las semillas lavadas de algarrobas, parecían no afectar significativamente al crecimiento y la ingesta. Esto está en la línea con lo encontrado por Bravo y col. (21), que tampoco hallaron diferencias significativas en la ingesta y crecimiento de ratas, utilizando taninos condensados, durante tres semanas de experimentación. Pérez-Olleros y col. (12, 30) y Ruiz-Roso y col. (20) tampoco observaron una reducción del peso y la ingesta de ratas alimentadas con FNA al 10% de la dieta.

La utilización digestiva de la proteína fue alta en todos los casos (tabla 3). Sin embargo, fue significativamente menor ($p \geq 0.05$) en el lote que ingería FNA ($0,93 \pm 0,01$ g/ 7días) que en los lotes que consumían los otros compuestos estudiados. Esto, concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (12, 20, 24, 30, 32), que observaron una reducción en la utilización digestiva de la proteína de los animales que tomaban FNA frente a los que ingerían celulosa. Esto, puede ser consecuencia del alto contenido de la fibra de algarrobas (FNA) en polifenoles, que como han observado Mosely y Griffiths (33), Griffiths y Mosely (34) en ratas, Longstaff y McNabley (35) en pollos y Jansman y col. (36) en cerdos, producen una reducción en la utilización digestiva del nitrógeno. Existe controversia sobre la causa principal del efecto negativo de los polifenoles sobre la digestibilidad de la proteína. Así, Tamir y Alumot (31) demostraron que los taninos disminuyen la digestibilidad de la proteína, por la formación de un complejo insoluble proteína-taninos. Sin embargo Butler (37) y Shahkhalili y col. (29) indican que la alta excreción fecal de nitrógeno, podría deberse a la estimulación de la producción endógena de proteína por los compuestos polifenólicos. También, otros autores han encontrado, que los taninos condensados pueden inhibir la actividad de los enzimas digestivos, tanto in vitro como in vivo (34, 35, 40). Sin embargo, Blytt y col. (41) y Butler, (37) aseguran que los efectos antinutricionales de las dietas ricas en taninos condensados no se deben a la inhibición de enzimas digestivos.

Tabla 3.

Ingesta y excreción fecal de nitrógeno y grasa y coeficientes de digestibilidad de nitrógeno (CDN) y grasa (CDG) de ratas que toman dietas con fibra natural de algarrobas (FNA), salvado de avena (SA), pectina cítrica (PEC) o salvado de trigo (ST)*

	FNA	SA	PEC	ST
N ingerido (mg/día)	373 ± 55	357 ± 40	346 ± 36	338 ± 68
N fecal (mg/día)	25 ± 5	12 ± 1 ^a	19 ± 6 ^{ab}	15 ± 4 ^a
Grasa ingerida (mg/día)	605 ± 89	620 ± 69	562 ± 58	576 ± 116

	FNA	SA	PEC	ST
Grasa fecal (mg/día)	22 ± 11 ^b	13 ± 6	25 ± 10 ^b	22 ± 8 ^b
CDN	0.93 ± 0.01	0.97 ± 0.00 ^a	0.94 ± 0.01 ^{ab}	0.95 ± 0.01 ^{ab}
CDG	0.96 ± 0.01 ^b	0.98 ± 0.01	0.96 ± 0.01 ^b	0.96 ± 0.01 ^b

*Valor medio ± desviación estándar (10 ratas/lote).

^a Significativamente diferente (p= 0.05) frente al lote FNA.

^b Significativamente diferente (p= 0.05) frente al lote SA.

Al estudiar la utilización digestiva de la grasa (tabla 3), las dietas con salvado de avena presentaron los valores más altos ($0,98 \pm 0,01$). El resto de las dietas, que contenían como fibras dietéticas FNA, pectina cítrica y salvado de trigo, presentaron un coeficiente de digestibilidad de la grasa más reducido y del mismo orden ($0,96$). Este menor CDG de las dietas con FNA frente al salvado de avena podría deberse, al igual que sucedió para la proteína, a su alto contenido en polifenoles. De hecho, algunos autores han relacionado el efecto de dietas ricas en polifenoles con una disminución de la adsorción de grasa, así Würsch (28), encontró que los extractos de algarroba, ricos en taninos condensados, disminuían la absorción de los ácidos biliares y colesterol, efecto encontrado más recientemente por Pérez-Olleros y col. (12, 30) y Regerat y col. (42). También, Bravo y col. (21, 43) hallaron un aumento de la excreción fecal de grasa, en ratas alimentadas con dietas ricas en taninos condensados de algarrobas ($0,14$ g/ 7 días), respecto del control celulosa ($0,07$ g/ 7 días). La pectina cítrica, según nuestros resultados, reducía también la digestibilidad de la grasa frente al salvado de avena, de forma similar a la FNA (tabla 3). No obstante, no existe opinión unánime en cuanto a esta influencia de la pectina en la absorción de lípidos, pues, por el contrario, hay autores que no encuentran diferencias en la digestibilidad de la grasa, tanto en humanos como animales, entre dietas con alto contenido en pectina y dietas suplementadas con celulosa o bajo contenido en fibra (44, 45). Sin embargo, sobre la digestibilidad de la grasa, la mayoría de los estudios indican que es más marcado el efecto reductor de la fracción más soluble de la fibra (26, 46), ya que esta fracción disminuye la absorción de los ácidos grasos, lípidos y colesterol en el intestino por su propia viscosidad al formar un gel en el lumen intestinal. Esto también es consecuencia de una inhibición en la formación de las micelas al adsorber la fibra dietaria soluble los ácidos biliares, como indican Vahouny y Cassidy (47). Redard y col. (48), han considerado que los polisacáridos viscosos, ciertamente reducen la velocidad de la digestión y absorción de los lípidos, pues pueden desestabilizar su emulsión y la acción de la lipasa, en lo que están de acuerdo Ullrich (49) y Koseki y col. (50).

Conclusiones

La fibra de algarrobas (FNA), en estas condiciones experimentales al 5% de la dieta, no muestra el efecto antinutricional que cabría esperar de su alto contenido en polifenoles, pues los valores encontrados con relación al aprovechamiento nutritivo de los macronutrientes de las dietas que la contienen son elevados. No obstante, como otras fibras estudiadas, reduce ligeramente, frente al salvado de avena, las digestibilidades de la grasa y de la proteína, y hay que destacar el importante aumento de la masa fecal en los animales que la ingieren frente a los que consumen otros productos.

Bibliografía

1. Varela, G.; Moreiras, O.; Carvajal, A., y Campo, M. (1995): Encuesta de presupuesto familiar 1990-91, Estudio Nacional de Nutrición y Alimentación 1991, Tomo I, INE (ed), Madrid.
2. Burkitt, D. (1993): La fibra en la alimentación, en Burkitt, D. (ed), Kellogg España, SA.
3. Hughes, J. S. (1991): Potential contribution of dry bean dietary fiber to health, FoodTechnol., 9, 122-126.

4. Munakata, A.; Iwane, S.; Todate, M.; Nakaji, S., y Sugawara, K. (1995): Effects of dietary fiber on gastrointestinal transit time, fecal properties and fat absorption in rats, *tohoku. J. Exp. Med.*, 176, 227-238.
5. Hallfrisch, J.; Scholfield, D. J., y Behall, K. M. (1995): Diets containig soluble oat extracts improve glucose and insulin responses of moderately hypercholesterolemic men and women, *Am. J. Clin. Nutr.*, 61, 379-384.
6. . . . (continúa hasta la referencia Nº 50)

10.5. EMPLEO DE LA MACROALGA *ULVA sp* DEL LITORAL CUBANO EN LA ELABORACIÓN DE PAN.

R. Gregorio, L. Ledesma, L. M. Martínez y S. Vega
Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.

Fuente: Revista Alimentaria No 304. Julio-Agosto 1999. Madrid. España.

Resumen

Se elaboraron panes de corteza suave empleando diferentes niveles de adición de la macroalga *Ulva sp* de la plataforma insular cubana. Los porcentajes ensayados fueron 0. 2. 4 y 6% en base a harina. Los panes fueron evaluados mediante determinaciones de su composición centesimal, evaluación sensorial, rendimientos panaderos, volumen específico, peso y humedad.

Se demostró que la adición de alga, en los niveles estudiados, no afecta la composición centesimal mientras que la aceptación por jueces afectivos disminuye con el incremento de adición del alga. Por último, se obtuvo que la adición de *Ulva* a un 2% produce un incremento significativo del volumen específico del pan y de su rendimiento sin afectar su aceptación.

Introducción

El pan constituye uno de los productos horneados derivados de la harina de trigo de mayor consumo en los países occidentales y algunos países orientales, constituyendo un símbolo de la alimentación..

Con el objetivo de aumentar el valor nutricional, la durabilidad, las cualidades sensoriales y lograr beneficios económicos favorables se ha diversificado en la actualidad el empleo de una amplia gama de aditivos en la elaboración de panes. Funcionalmente cualquier aditivo a emplear en la elaboración de panes debe poseer altos valores de absorción y retención de agua y de grasa, que garanticen obtener productos con buenas cualidades sensoriales y aceptables rendimientos (Ledesma, 1988, Hernández, 1996).

La macroalga *Ulva sp.* del litoral cubano, seca, decolorada y molida ha sido caracterizada nutricional, toxicológica y funcionalmente, demostrándose sus excelentes cualidades nutricionales, inocuidad y funcionalidad (Gregorio, 1998).

Teniendo en cuenta los aspectos planteados anteriormente, la abundancia y la potencialidad de la cosecha de dicho recurso natural así como la importancia que reviste la industria del pan por su impacto social se planteó el presente trabajo con el objetivo de elaborar pan de corteza suave empleando diferentes niveles de adición de la macroalga *Ulva sp.* decolorada, seca y molida con vistas a sustituir materias primas de importación logrando un producto de buena aceptación y valor nutricional.

Materiales y métodos

Las muestras de *Ulva sp.* utilizadas en la realización del presente trabajo fueron recolectadas en la zona norte de la provincia Ciudad Habana, específicamente en la playa

de Jaimanitas utilizando bolsas de nylon para su transporte. En todos los casos el alga fue inmediatamente decolorada, secada y molida.

A las muestras de *Ulva sp.* y de harina de trigo se les realizaron determinaciones de su composición centesimal con vistas a su caracterización, las cuales incluyeron los siguientes ensayos: humedad (NC-86-04: 1984); grasa (AACC, 1969); proteína (AOAC, 1990); cenizas (NC-86-03: 1984) y fibra cruda (NC-77-22-17-82). La caracterización de la harina incluyó además las determinaciones de gluten húmedo y de gluten seco según NC-86-13-84 y en el caso del alga se realizó además la determinación de cloruros según NC-79-06: 1981. todas las determinaciones se llevaron a cabo por triplicado expresándose los resultados en porciento en base seca excepto la humedad.

A las mezclas harina/alga y a la harina de trigo se le realizó una caracterización farinográfica (NC-86-12, 1984), empleando un farinógrafo modelo SEW de la firma Brabender con amasadora de 300 g. A partir de los diferentes farinogramas se determinaron los siguientes parámetros.

- Absorción de agua (%).
- Tiempo de desarrollo (minutos).
- Estabilidad (minutos).
- Debilitamiento (unidades Brabender, UB).
- Resistencia (minutos).

Elaboración del pan

Se efectuaron tres corridas excepcionales de panes de corteza suave con los porcentos de adición mencionados más el control, siguiendo las formulaciones descritas en la tabla 1. Los panes se elaboraron por el método directo comenzado por el pesaje de los ingredientes en balanza técnica, para su posterior mezclado en una mezcladora planetaria.

Le siguió la fermentación por 50 minutos, tiempo al cual se desgasificó en una desorbadora Champión y se dividió en piezas de 80 g, las cuales se colocaron en bandejas que fueron introducidas en la cámara de dilatación durante 75 minutos a temperatura de 35-37 °C con un 85% de humedad en el interior de la misma. Para finalizar se procedió al horneado en horno eléctrico de tres gavetas a 220°C durante 25 minutos, una vez enfriados se les realizó su caracterización, que incluyó las determinaciones de: composición centesimal según la metodología descrita, humedad por el método de doble etapa, prueba de aceptación general mediante panel de consumidores utilizando una escala hedónica de 7 puntos que iba desde me gusta extremadamente (7) hasta me disgusta extremadamente (1), determinaciones de peso, volumen específico y rendimiento panadero, expresándose los resultados en porcentaje, excepto para el peso (gramos) y el volumen específico (cm³/g). Todas las determinaciones se hicieron por triplicado. Para la aceptación general se tomó el criterio de más de 80 jueces consumidores escogidos al azar.

Tabla 1.
Formulación de los panes.

Materia prima	Base de harina (%)	Control	2 %	4 %	6 %
Harina (g)	100	2.000	2.000	2.000	2.000
Agua (g)	50	1.000	1.080	1.160	1.240
Azúcar (g)	10	200	200	200	200
Levadura (g)	1	7	7	7	7
Sal (g)	2	40	23 + (12)	15 + (24)	5 + (35)
Alga (g)	-	-	40	80	120
Mejorador (g)	-	5	5	5	5

Materia prima	Base de harina (%)	Control	2 %	4 %	6 %
Total	-	3.252	3.355	3.467	3.577

Todos los resultados se procesaron mediante análisis de varianza. En los casos en que se obtuvieron diferencias significativas entre los tratamientos se realizó la prueba de rangos múltiples de Duncan con un 5% de confiabilidad (López Planes, 1994).

Resultados y discusión

En la tabla 2 se muestra la composición química de las materias primas empleadas en la elaboración de los panes, el alga presenta una humedad semejante a la harina pero menores contenidos de proteínas y grasa y valores más elevados de cenizas.

Tabla 2.

Composición química de las materias primas utilizadas en la elaboración de los panes.

Componentes	<i>Ulva sp.</i>	Harina
Humedad	13.6	12.6
Grasa	0.18	1.86
Cenizas	30.6	0.82
Proteínas	9.47	10.2

Se elaboraron panes de corteza suave empleando 2, 4 y 6 % de adición de alga más un control. Primeramente se procedió a la caracterización farinográfica de la harina y de las diferentes mezclas harina-alga. Los resultados de este estudio se recogen en la tabla 3. Los valores de absorción de agua se incrementan ligeramente a medida que aumentan los niveles de adición de *Ulva sp.*, debido precisamente a la elevada capacidad de absorción de agua que presenta el alga comparada con la harina de trigo. Por su parte los tiempos de desarrollo, estabilidad y resistencia aumentan con la adición de alga, lo cual puede deberse a la presencia de diferentes polisacáridos (fibra dietética) en la *Ulva sp.* que ofrezcan resistencia al mezclado y amasado, demorando más el tiempo para el desarrollo óptimo de la masa, haciéndola también más estable y resistente al proceso de mezclado. Esta mayor resistencia tiene la desventaja de que podría aumentar en algunos minutos el proceso de amasado para obtener la consistencia óptima de la masa, pero a su vez protege a la masa de un debilitamiento.

Tabla 3.

Características farinográficas de la harina y las mezclas harina-*Ulva sp.*

Parámetros	Harina	2 %	4 %	6 %
Absorción de agua (g)	58.40	58.86	60.20	62.00
Tiempo de desarrollo (min)	2.4	6.6	8.2	8.5
Estabilidad (min)	10.3	10.8	13.5	14.0
Debilitamiento (UB)	50	50	55	60
Resistencia (min)	12.7	17.4	21.7	22.6

En la tabla 4 se recogen los valores promedios de algunas características generales de los panes elaborados en tres corridas experimentales. Como era de esperar, la humedad se incrementa ligeramente con la adición de alga debido a la alta capacidad de absorción y retención de agua que posee la *Ulva sp.* Respecto al peso, puede apreciarse que el mismo no varió significativamente entre niveles. Por su parte los rendimientos panaderos en base a

harina se incrementan significativamente del control, al primer nivel (2%) y aunque en el segundo nivel el rendimiento continuó aumentando este no es significativo.

El volumen específico en los panes elaborados con 2% de adición de alga fue significativamente mayor que los obtenidos para los panes control y con 4 y 6% de adición. Si se analiza este resultado parece contradictorio pues la adición de cualquier sucedáneo que no posea gluten debe diluir el mismo, produciendo una reducción en este índice. Al parecer, el alto contenido de vitamina C presente en el alga pudiera ejercer un efecto mejorador sobre la estructura del gluten.

Tabla 4.
Algunas características de los panes elaborados con diferentes niveles de adición de *Ulva sp.* (1).

Niveles de adición (%)	Rendimiento panadero (%)	Humedad (%)	Peso (g)	Volumen específico (cm ³ /g)
Control	146.49 b	30.33	73.83	2.78 b
2	153.48 a	33.02	74.04	3.54 a
4	156.52 a	34.04	74.97	2.94 a
6 ⁽²⁾	160.30	36.11	75.86	2.77

(1) Valores promedios de tres corridas experimentales. Letras distintas en la misma columna difieren significativamente para valores menores de 0.05.

(2) Solo se realizó una corrida experimental.

La composición centesimal de los diferentes panes elaborados aparece en la tabla 5. Los contenidos de proteína y grasa tienden a disminuir aunque no significativamente con la incorporación de *Ulva sp.*, producto de los menores contenidos en estos nutrientes en el alga comparado con la harina. Por el contrario, a pesar del alto contenido en sales que presenta el alga, la ceniza en el pan no varió significativamente, porque se realizó un ajuste en formulación con cloruro de sodio para no alterar el proceso fermentativo ni las propiedades sensoriales.

Tabla 5.
Aceptación general y composición centesimal de los panes elaborados con diferentes niveles de adición de *Ulva sp.* (1).

Niveles de adición (%)	Aceptación general	Proteínas (%)	Cenizas (%)	Grasa (%)
Control	5.58 a	9.07	2.41	0.25
2	5.17 a	9.73	2.42	0.23
4	3.95 b	9.26	2.66	0.19
6 ⁽²⁾	3.29	9.04	3.04	0.15

(1) Valores promedios de tres corridas experimentales. Letras distintas en la misma columna difieren significativamente para valores menores de 0.05.

(2) Solo se realizó una corrida experimental.

Los resultados de la aceptación general por los consumidores se muestran en la misma tabla. Como se denota el pan con un 2 % de adición tuvo una aceptación semejante al control, entre me gusta moderadamente y me gusta mucho con puntuaciones de 5.17 y 5.58 puntos, mientras que el pan con un 4 % se mantuvo dentro de la zona de rechazo (3.95) difiriendo significativamente de los anteriores. El pan con un 6 % de adición tuvo un rechazo marcado en la primera corrida experimental, pues presentó un olor y sabor típico a marisco

ya que este producto horneado tiene la característica de ser muy noble en cuanto a sus propiedades organolépticas y cualquier aditivo con características sensoriales fuertes lo afectaría desde el punto de vista de su aceptación.

Todo ello indica que la adición de un 2 % de *Ulva sp.* seca, decolorada y molida en la elaboración de pan, produce un buen efecto sobre la calidad de este producto, aumentando su volumen, mejorando su rendimiento, además de poseer similar aceptación al control.

Conclusiones

La adición de *Ulva sp.* hasta un 6% no produce cambios significativos en la composición centesimal del pan. El 2% de adición de alga provoca un incremento en el volumen específico del pan y el rendimiento panadero sin afectar la aceptación organoléptica por los consumidores.

Bibliografía

- AACC (1969): Official Methods of Analysis, Association of Analytical Cereal Chemist, Washington D.C., USA.
- AOAC (1990): Official Methods of Analysis, Association of Analytical Cereal Chemist 13 ed., Washington D.C.
- Hernández, L. M. (1996): Utilización de afrecho en la elaboración de pan, II Evento Iberoamericano de la Enseñanza de las Ciencias Alimentarias, IFAL, UH.
- Gregorio, R. (1998): Evaluación de la macroalga *Ulva lactuca* para la alimentación humana, Tesis en opción al grado de master en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, IFAL, Universidad de La Habana, Cuba.
- Ledesma, L.. (1988): Dos vías de utilización del salvado de arroz en la alimentación humana, Tesis en opción al grado de doctor en ciencias, UH.
- López Plane, R. (1994): Diseño estadístico de experimento, coedición Universidad de La Habana-Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.
- NC 86-03:84: Determinación del contenido de cenizas.
- NC 77-22-17-82: Determinación de la fibra cruda.
- NC 86-04:84: Determinación de humedad.

10.6. ELABORACIÓN DE UN PRODUCTO HORNEADO CON ALTOS NIVELES DE INCORPORACIÓN DE SALVADO DE ARROZ PRECOCIDO.

H. Zumbado, L. Ledesma, S. Fuertes y J. Ventura
 Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.

Fuente: Revista Alimentaria No 280. Marzo 1997. Madrid. España.

Resumen

Se elaboró un producto horneado, conocido tradicionalmente como "Tortitas de Morón", sustituyendo un 20, 25 y 30% de harina de trigo por salvado de arroz precocido. Los productos elaborados tuvieron buena aceptación organoléptica y poseen mayor contenido en minerales y fibra sin afectarse su conservación.

Introducción

Durante el proceso de elaboración industrial al cual es sometido el arroz, se obtienen una serie de subproductos, entre los cuales, el más importante por sus cualidades nutricionales es el salvado y representa alrededor del 10% del grano cáscara.

En el instituto de Farmacia y Alimentos de la Universidad de La Habana se trabaja desde hace ya algunos años para optimizar el empleo de este subproducto en la alimentación humana, motivados por sus potencialidades nutricionales y por su disponibilidad a nivel nacional.

En este sentido se pueden citar los trabajos realizados por Ledesma y col. (1987), en la obtención de derivados proteicos a partir del salvado de arroz crudo; así como su empleo directo en la elaboración de productos horneados (Fuertes y col., 1991, 1993); en los cuales se han sustituido diferentes porcentajes de harina de trigo por salvado de arroz precocido, obteniéndose buenos resultados.

El presente trabajo tiene como objetivo: elaborar un producto horneado (Torticas de Morón), sustituyendo harina de trigo por salvado de arroz precocido y determinar la aceptación organoléptica y principales características de los productos sustituidos.

Materiales y métodos

Se elaboraron Torticas de Morón sustituyendo un 20, 25 y 30 % de harina de trigo por salvado comercial de arroz precocido de la variedad J-104 y disminuyendo la cantidad de grasa. Conjuntamente se elaboró un producto control y las sustituciones se realizaron con la inclusión del salvado junto con la harina. Las formulaciones empleadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.
Fórmulas utilizadas para la elaboración de los productos¹

Ingredientes	% de sustitución			
	0	20	25	30
Harina blanda	43.6	34.8	32.7	30.5
Salvado precocido	0	8.7	10.9	13.1
Manteca hidrogenada	26.4	23.8	23.1	22.5
Azúcar	28.1	28.1	28.1	28.1
Agua	0.85	3.55	4.15	4.75
Polvo de hornear	0.6	0.6	0.6	0.6
Vainilla	0.15	0.15	0.15	0.5
Sal	0.3	0.3	0.3	0.3

¹ Porcentajes en base fórmula

Se realizaron tres corridas experimentales tomando para su análisis muestras representativas según NC 92-05-81. Los alimentos ya elaborados fueron secados, triturados y tamizados para su evaluación.

Luego de enfriadas, las torticas se almacenaron a temperatura ambiente durante 96 horas en cajas de cartón ondulado con el objetivo de realizar el estudio de conservación.

A los productos elaborados se les realizó una evaluación organoléptica mediante una prueba afectiva utilizando una escala hedónica de 7 puntos donde el extremo positivo es "me gusta extremadamente" y el extremo negativo "me disgusta extremadamente". Se empleó un panel de consumidores escogidos al azar.

Se realizaron además los ensayos de masa neta, pH, acidez total, humedad, cenizas, proteínas y fibra cruda (NRIAL 521-63), así como también la determinación del índice de acidez (AACC, 1962) y del índice de peróxido (IUPAC, 1966). Se realizaron dos corridas experimentales y los análisis fueron llevados a cabo por duplicado.

Todos los resultados fueron procesados según diseño completamente aleatorizado mediante análisis de varianza de clasificación simple. En los casos en que se encontraron diferencias significativas se realizó la comparación de muestras empleando el test de rangos múltiples de Duncan con un 5% de confiabilidad.

Resultados y discusión

Características químico-físicas de los productos evaluados.

El contenido de los principales nutrientes en los productos elaborados se muestra en la Tabla 2 donde se denota un incremento significativo en los niveles de ceniza y fibra cruda en los productos donde se incorporó salvado precocido; todo lo cual se explica por la presencia de cantidad superiores de estos componentes en el subproducto incorporado.

En relación con el resto de los nutrientes, no existen diferencias significativas entre el control y las torticas enriquecidas. Sin embargo, es bueno señalar que en el caso de las grasas se sustituye parte de la manteca hidrogenada por el aceite vegetal rico en ácidos grasos poliinsaturados que aporta el propio salvado de arroz, lo que unido al mayor contenido de fibra dietética de este subproducto, favorece las cualidades dietoterapéuticas de las torticas elaboradas con las nuevas formulaciones.

Tabla 2.
Composición Química de las Torticas elaboradas¹.

Producto	Humedad	Ceniza	Grasa	Proteína	F. Cruda
Control	2.55 ± 0.84	1.09 ± 0.38 ^c	25.56 ± 1.26	5.14 ± 0.12	0.22 ± 0.03 ^c
20 %	2.36 ± 0.56	2.21 ± 0.13 ^b	25.98 ± 1.61	5.32 ± 0.82	0.74 ± 0.42 ^b
25 %	1.91 ± 0.31	2.23 ± 0.53 ^b	26.48 ± 2.09	5.25 ± 0.42	1.00 ± 0.40 ^b
30 %	2.10 ± 0.51	2.94 ± 0.32 ^a	27.64 ± 0.89	5.21 ± 0.38	2.01 ± 0.23 ^a

¹ Valores promedios ± de 6 determinaciones en tres corridas experimentales, expresados en tanto por ciento. Letras distintas en la misma columna, difieren significativamente para $\alpha=0.05$.

Un resumen de algunos parámetros que usualmente se evalúan como parte del control de la calidad de estos productos, se refleja en la tabla 3. En este sentido, los valores obtenidos son lógicos y esperados, dadas las características de estos productos; y el procesamiento estadístico reveló la no existencia de diferencias significativas entre el control y las nuevas formulaciones ensayadas.

Tabla 3.
Algunas características de las torticas elaboradas.

Característica	Norma ¹	Sustitución (%)			
		0	20	25	30
Masa neta (g) ²	26 ± 5	24.32 ± 3.45	24.8 ± 1.23	25.28 ± 3.37	25.06 ± 3.01
Acidez (% ácido láctico) ³		0.14 ± 0.049	0.17 ± 0.063	0.22 ± 0.00	0.20 ± 0.028
pH ³		6.8 ± 0.14	6.8 ± 0.14	6.7 ± 0.28	6.65 ± 0.14

¹ Según NEPP.2-1252.019 (1987)

² Valores promedios ± DS de 9 determinaciones en tres corridas experimentales.

³ Valores promedios ± DS de 4 determinaciones en dos corridas experimentales

Estudio preliminar de conservación:

En el estudio de conservación no se evidenciaron cambios significativos en la masa neta, el pH y la acidez del producto hasta las 72 horas de almacenado; así como tampoco existen variaciones con respecto a la aceptación organoléptica hasta las 96 horas de elaboradas las torticas. Los resultados de este estudio permiten concluir que estos productos son estables hasta, al menos, las 96 horas de elaborados.

Evaluación sensorial:

En la tabla 4 se muestran los resultados de la evaluación sensorial, según la preferencia de los consumidores, para las diferentes formulaciones realizadas.

Tabla 4.
Evaluación sensorial de las torticas elaboradas.

Producto	Consumidores	Puntuación ¹
Control	90	5.74 ± 0.16 ^a
20%	90	5.36 ± 0.05 ^b
25%	90	5.25 ± 0.02 ^b
30%	90	5.15 ± 0.14 ^b

¹ Valores promedios ± DS de tres corridas experimentales.
Letras distintas, difieren significativamente para $\alpha=0.05$.

Como puede observarse, no existen diferencias significativas entre los productos elaborados con la incorporación de salvado de arroz precocido, en los cuales la aceptación general se ubicó entre las categorías “Me gusta moderadamente” y “Me gusta mucho”. Sin embargo, al comparar estos valores con los obtenidos para el producto control, el procesamiento estadístico arrojó diferencias significativas, situándose los niveles de aceptación de este último más próximos a la categoría “Me gusta mucho”.

Del análisis de este comportamiento resulta evidente que la incorporación de salvado de arroz precocido afecta las características organolépticas del producto tradicionalmente conocido como “Tortica de morón”, y condiciona la aparición de un alimento nuevo con características e identidad propias, diferentes al producto tradicional, del cual los consumidores, consciente o inconscientemente, han creado un patrón a través de sus sentidos gustativos.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, es posible inferir que la evaluación sensorial conjunta de estos productos no está exenta de una comparación de tipo subjetivo por parte de los consumidores acostumbrados a las características organolépticas del producto tradicional.

Con el objetivo de minimizar estos posibles errores, se realizó un estudio individual de aceptación y conservación de una de las formulaciones ensayadas.

Características del producto seleccionado:

Se seleccionó el producto enriquecido con un 25% de salvado de arroz precocido por ser éste un valor medio en el estudio anterior y por no existir otro criterio debido a la no existencia de diferencias significativas entre las tres formulaciones ensayadas, que contenían salvado.

El estudio realizado incluyó la evaluación de los parámetros de aceptación, humedad, índice de acidez en grasa e índice de peróxido hasta 120 horas de elaborado el producto. Estos dos últimos índices fueron considerados por el alto contenido en grasas de este alimento. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

Con respecto a la evaluación organoléptica, los valores obtenidos demuestran la validez de los criterios antes expuestos en relación con el error subjetivo que se introduce al comparar un producto con altos niveles de incorporación de salvado con un control de tradicional consumo. Nótese como a las 120 horas de elaborado, la puntuación recibida es superior al control en el tiempo cero (5.83 vs 5.74) (tabla 4); incrementándose la aceptación del alimento enriquecido casi en un 10% con respecto al control. Por otra parte, es destacable el hecho de que la aceptación organoléptica no disminuyó significativamente a las 120 horas de elaborado el alimento.

La humedad manifiesta un incremento significativo con el tiempo, todo lo cual es un comportamiento esperable si tenemos en cuenta los altos valores de humedad relativa característicos de nuestro clima, y la tendencia de los productos horneados de absorber humedad del ambiente.

En relación con las variaciones encontradas para el índice de acidez, a pesar de manifestarse un aumento estadísticamente significativo con el tiempo, los valores reportados a las 120 horas (5 días) de elaborado el producto, pueden considerarse bajos desde el punto de vista práctico, máxime si se tiene en cuenta que el alimento objeto de estudio se consume generalmente a las pocas horas de ser adquirido.

Finalmente, se comprobó la ausencia de peróxidos en el producto terminado, lo que corrobora su buena estabilidad y resistencia al deterioro, al menos hasta los 5 días posteriores a su elaboración.

Tabla 5.
Características del producto seleccionado.

Producto	Tiempo (h)	Evaluación sensorial	Humedad ²	Índice acidez ³	Índice peróxido ⁴
25%	0	6.23 ± 0.24	3.02 ± 0.50 ^c	0.98 ± 0.10 ^c	0
	24	6.05 ± 0.05	3.28 ± 0.39 ^c	1.04 ± 0.00 ^{bc}	0
	48	6.07 ± 0.05	3.47 ± 0.29 ^{bc}	1.14 ± 0.12 ^{ba}	0
	72	5.95 ± 0.06	3.96 ± 0.36 ^b	1.19 ± 0.10 ^a	0
	96	5.83 ± 0.09	4.91 ± 0.13 ^a	1.25 ± 0.00 ^a	0
	120	5.83 ± 0.09	5.38 ± 0.47 ^a	1.25 ± 0.00 ^a	0

¹Valores promedios de 4 determinaciones en dos corridas experimentales.

²Expresado en porcentaje.

³Expresado en porcentaje de ácido oleico.

⁴Expresado en miliequivalentes de peróxido por kg de grasa

Conclusiones

1. La incorporación de salvado de arroz precocido en los niveles ensayados comunica al producto características organolépticas propias, diferentes a la del alimento tradicionalmente conocido como Tortica de Morón.
2. Los productos enriquecidos tuvieron muy buena aceptación por los consumidores y poseen mayor contenido en minerales y fibra.
3. La sustitución de harina de trigo de importación y manteca hidrogenada por salvado de arroz precocido de producción nacional no afecta la conservación del producto, al menos hasta las 120 horas de elaborada.

Bibliografía

- AACC(1962): Cereal Laboratory Methods, 7^a.ed., AACC Inc., 1955, University Avenue, St. Paul 4, Min., EEUU.
- AOAC(1980): Official Methods of Analysis, 13 ed ., Association of the Official Analytical Chemist, Washington, DC, EEUU.
- Fuertes, S.; Ledesma, L.; Zumbado, H., y Martínez, D. (1991): "Elaboración de panes enriquecidos con salvado de arroz precocido" , Rev. de la Facultad de Ingeniería Química, núm. 16, febrero-mayo, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.
- Fuertes, S.; Ledesma, L.; Zumbado, H., y Martínez, D. (1991): "Empleo del salvado de arroz precocido en la elaboración de pizzas", Rev. de la Facultad de Ingeniería Química, núm. 18, noviembre, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.
- Fuertes, S.; Ayala, D.; Ledesma, L.; Zumbado, H., y Benedito, C. (1993): "Utilización del salvado de arroz precocido en la elaboración de panqué", Rev. de la Facultad de Ingeniería Química, núm. 22, octubre, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.

- ... (continúa hasta 13 referencias)

10.7. DESINFESTACIÓN DEL FRIJOL DE SOJA POR IRRADIACIÓN

M. Alvarez, E. Prieto, J. Mesa, R. Fraga y V. Fung
Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Cuba.

Fuente: Revista Alimentaria No 276. Octubre 1996. Madrid. España.

Resumen

En el trabajo se estudio el efecto de la irradiación con dosis de 0.5 y 1.0 kGy en la desinfestación del frijol de soja y en diferentes componentes químicos de importancia en este producto. Los resultados mostraron la efectividad de las dosis aplicadas en el control del plagamiento por insectos de la soja durante su almacenamiento. Los contenidos de proteínas totales, grasa y humedad, así como las características de identidad y de calidad de la grasa extraída al producto irradiado, no se alteraron por la irradiación.

Introducción

El frijol de soja es un producto fácilmente plagado por insectos, lo que ocasiona alteraciones y pérdidas del mismo durante su almacenamiento, en Cuba las especies *Tenebroides mauritanicus* (L), *Tribolium castaneum* Herbst, *Rhizopertha dominica* (F), *Sitophilus oryzae* (L) y *Corcyra cephalonica* (Staint) han sido detectadas en este producto en diferentes ocasiones (1,2).

El método tradicionalmente utilizado para el control de insectos en granos y cereales es la fumigación, pero por los inconvenientes que presenta, fundamentalmente los relacionados con la salud de los consumidores y del personal involucrado en la actividad, las autoridades sanitarias de diferentes países han establecido numerosas restricciones para su aplicación y en algunos casos se ha prohibido totalmente (3,4).

La tecnología de irradiación ha sido demostrada como un método eficaz en la desinfestación de estos productos (3-11) y supera además las limitaciones de la fumigación (3,5). Específicamente en Cuba se han obtenido resultados satisfactorios en harinas de trigo y de maíz, arroz, frijoles y cacao plagados con las especies de insectos de mayor importancia económica para estos productos (7-11).

Dosis de radiaciones ionizantes de hasta 1kGy son capaces de controlar los insectos que plagan los alimentos (3-11) y ya desde 1980 se concluyó la inocuidad de los productos alimenticios irradiados con dosis de hasta 10 kGy (12), valor 10 veces mayor que el máximo establecido por el Codex Alimentario en su norma sobre alimentos irradiados (13) para la aplicación de esta tecnología con objetivos desinfestantes.

Atendiendo a todo lo anteriormente planteado y a la gran importancia de la soja en la dieta consumida en la actualidad, el presente trabajo tuvo como objetivos lograr la desinfestación del frijol de soja mediante el procesamiento con radiaciones ionizantes y conocer su efecto en algunos componentes químicos de importancia en este alimento.

Materiales y Métodos

El frijol de soja (*Glicine max*) utilizado tuvo un plagamiento medio (7 insectos por kg de producto) según los criterios de evaluación de la infestación en granos almacenados (1,14), la especie presente fue *Tribolium castaneum* Herbst, lo que se conoció después de incubar muestras del producto en cajas entomológicas durante 45 días a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y 73% de humedad relativa (1), debido a la existencia de estadios microscópicos al comenzar la investigación. La especie encontrada se identificó por comparación con material existente en el Instituto de Investigaciones para la Industria Alimentaria (IIIA).

El producto envasado en bolsas de polietileno (400 g por bolsa) se procesó con radiaciones ionizantes en condiciones ambientales en la planta de irradiaciones del IIIA, la que posee un irradiador de cobalto-60. El total de bolsas se dividió en 3 grupos, irradiándose uno con una dosis media mínima de 0,5 kGy, según lo expresado en la literatura sobre la suficiente efectividad de esta dosis para el control de la infestación en granos, cereales, etc. (5,6), otro grupo se irradió con una dosis media global de 1,0 kGy, que es el mayor valor de dosis admitido internacionalmente para este objetivo (12,13), el grupo restante, control, se mantuvo sin irradiar. El control dosimétrico del proceso se realizó mediante el empleo de los dosimétricos Fricke y cérico-ceroso.

Los 3 grupos de productos fueron almacenados durante 60 días en condiciones controladas, iguales a las fijadas para conocer el grado de plagamiento del frijol de soja al comienzo de la experiencia.

Con posterioridad a la irradiación del producto y periódicamente durante su almacenamiento (15, 30 y 60 días) se hicieron los conteos de los estadios macroscópicos de insectos por tamizado y examen visual (15) a muestras de 1 kg de cada uno de los grupos, tomadas siguiendo un diagrama Z (16). Estas muestras después de evaluadas se colocaron en cajas entomológicas durante 45 días en las condiciones de temperatura y humedad relativa antes citadas para cuantificar también los estadios imposibles de detectar visualmente en el momento del análisis. La efectividad del tratamiento se determinó mediante la aplicación del método de Abbott (17).

Inmediatamente después de irradiada la soja, se determinaron los contenidos de proteínas totales (18), grasa (19) y humedad (18). Además, durante los dos meses de almacenamiento se le determinó a la grasa del producto, extraída en frío (20), los índices de yodo, refracción, acidez y peróxido (20).

Para el análisis estadístico de los resultados se aplicó la prueba de t de student ($p \leq 0,05$), para determinar si existían o no diferencias significativas entre las muestras irradiadas con las diferentes dosis y el control.

Resultados y Discusión

Los resultados de los análisis entomológicos mostraron que en el frijol de soja no irradiado existió un incremento de la infestación a partir de 7 insectos \times kg^{-1} , llegando a tener 32 insectos \times kg^{-1} , siempre de la especie *Tribolium castaneum* Herbst, a los 60 días de almacenamiento en las condiciones controladas (tabla 1).

Tabla 1.
Efecto de la irradiación en la infestación existente en el frijol de soja y su comportamiento durante el almacenamiento postratamiento del producto.

Dosis (kGy)	Cantidad de insectos por kg de producto*			
	Tiempo de almacenamiento (días)			
	0	15	30	60
0	7	16	20	32
0,5	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0

*insecto presente: *Tribolium castaneum* Herbst.

Sobre la efectividad de la irradiación en el plagamiento existente en el producto se obtuvo que las dosis aplicadas 0,5 y 1,0 kGy no permitieron el desarrollo de los estadios biológicos, huevos y larvas pequeñas, que estaban presentes en la soja en el momento de aplicarse el tratamiento, es decir, hubo una incapacidad de desarrollo de los estadios biológicos, huevos y larvas pequeñas, que estaban presentes en la soja en el momento de aplicarse el tratamiento, es decir, hubo una incapacidad de desarrollo de los mismos como consecuencia de la irradiación, lográndose un 100% de mortalidad, que se constató al no detectarse

estadíos microscópicos, ni vivos ni muertos, después de incubadas las muestras en las cajas entomológicas en las condiciones establecidas. Durante los 60 días de almacenamiento del producto postirradiación, las muestras permanecieron totalmente desinfestadas (tabla 1). Estos resultados corroboraron lo planteado tanto en la literatura internacional (3-6) como en las investigaciones realizadas en Cuba (7-11) sobre la factibilidad de las dosis estudiadas, en la desinfestación de cereales y granos.

Sobre el efecto del procesamiento con radiaciones ionizantes en los contenidos de proteínas totales, grasa y humedad del frijol de soja, el análisis estadístico de los resultados arrojó que no hubo diferencias significativas ($p \leq 0,05$) en los productos irradiados con respecto al control (tabla 2), lo que está en concordancia con lo encontrado en un trabajo realizado en Pakistán (21), en el cual se aplicaron dosis de hasta 5 kGy y tampoco hubo afectación en los mismos. Estos resultados también coinciden con los obtenidos cuando se aplicaron las dosis adecuadas a otros granos y cereales para controlar su plagamiento por insectos (7, 9-11).

En la determinación de las características de identidad, índice de yodo y de refracción, de la grasa extraída a la muestra control y las irradiadas no se encontraron variaciones significativas ($p \leq 0,05$) debido al tratamiento aplicado (tabla 3). Tampoco se presentaron diferencias para igual nivel de significación en las características de calidad de la grasa evaluada, es decir en el índice de acidez y de peróxido, durante el almacenamiento de las muestras en las condiciones controladas (tabla 4). Aunque la aplicación de la tecnología con dosis desinfestadas no dio lugar a la aceleración de un proceso lipolítico, ni tampoco oxidativo de los lípidos del frijol de soja, ambos índices se incrementan con el tiempo de almacenamiento, como era esperado.

Los lípidos se encuentran entre los compuestos químicos más radiosensibles, sin embargo, al aplicar las dosis que aseguran el control de insectos en productos alimenticios, no se encontró variación en el índice de acidez de la grasa presente en el cacao y el trigo (11,22), lo que coincide con los resultados de este trabajo con el frijol de soja. Sobre el índice de peróxido, tampoco se encontraron planteamientos específicos para la soja, pero este presentó un comportamiento similar, inmediatamente postirradiación, al encontrado en la grasa de cacao irradiado con 0,5 kGy (11).

Tabla 2.

Efecto de la irradiación del frijol de soja en el contenido de diferentes componentes químicos de importancia para el producto.

Dosis (kGy)	Componente químico (%)		
	Proteínas totales*	Grasa*	Humedad*
0	36,4	20,6	10,4
0,5	36,5	20,4	10,3
1,0	36,1	20,5	10,1

* No diferencia significativa ($p \leq 0,05$) entre 0 kGy y cada dosis de irradiación.

Tabla 3.

Efecto de la irradiación del frijol de soja en las características de identidad de la grasa extraída al mismo postratamiento.

Dosis (kGy)	Características de identidad	
	Índice de iodo* ($\text{g I}_2 \times \text{g grasa}^{-1}$)	Índice de refracción* ($\eta_{40^\circ\text{C}}$)
0	119,10	1,469
0,5	119,93	1,469
1,0	120,44	1,469

* No diferencia significa

Tabla 4.

Efecto de la irradiación del frijol de soja en los índices de calidad de la grasa extraída al mismo durante el almacenamiento postratamiento del producto.

Dosis (kGy)	Indice de calidad			
	Indice de acidez* (mg KOH x g grasa ⁻¹)		Indice de peróxido* (meq O ₂ x kg grasa ⁻¹)	
	Tiempo de almacenamiento			
	0	60	0	60
0	4,00	4,94	6,5	12,0
0,5	4,20	5,02	6,3	10,9
1,0	4,22	4,90	6,5	13,3

* No diferencia significativa ($p \leq 0,05$) entre 0 kGy y cada dosis de irradiación.

Conclusiones

La aplicación de la tecnología de irradiación con dosis de 0,5 y 1,0 kGy logró mantener el frijol de soja totalmente desinfectado durante su almacenamiento en condiciones que precisamente favorecen el desarrollo del plagamiento.

Las dosis aplicadas no afectaron los contenidos de proteínas totales, grasa y humedad de la soja y tampoco alteraron las características de identidad de la grasa extraída al producto, ni aceleraron los procesos lipolítico y oxidativo para la higienización de los granos y cereales.

Bibliografía.

1. Hall, D.(1980): Handling and storage of grains in tropical and subtropical areas, 3. ed., Roma, FAO.
2. La Rosa, J., y Vázquez, L. (1987): "Distribución, daños y lucha contra los principales insectos de los productos con vegetales almacenados", Memorias I Seminario Científico Internacional de Sanidad Vegetal, Ciudad de La Habana.
3. Ahmed, M. (1988): Desinfectación de granos y almacenamiento de papas después de la irradiación. Primer Taller sobre Irradiación de Alimentos, IIIA, Ciudad de La Habana, I.
4. OIEA (1984): Tratamiento de Alimentos por Irradiación, Viena, OIEA.
5. IAEA (1982): Training manual on food irradiation technology and techniques, technical report series No. 1114, 2. ed., IAEA, Viena.
6. (continúa hasta la N° 22)

10.8. EL QUESO DE CAMEROS. RECUPERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN PRODUCTO RIOJANO TRADICIONAL.

C. Olarte, S. Sanz, P. Torre, Y. Barcina y C. Lomas.
Universidad de la Rioja. España.

Fuente: Revista Alimentaria No 263. Junio 1995. Madrid. España.

Resumen

Se comparan los métodos de elaboración tradicionales y actuales del Queso de Cameros, un queso fresco elaborado con leche de cabra en la Sierra de Cameros en la Comunidad Autónoma de La Rioja.

Se establece la definición sensorial de referencia y se determinan sus principales

parámetros físico-químicos. El pH (6.1), los valores de extracto seco obtenidos (56.5%) junto con su bajo contenido en sal (0.9%) concuerdan con el carácter fresco y ligero de este queso. La relación materia grasa con respecto al extracto seco (43.5%) permite catalogarlo entre las categorías de semigraso y graso, mientras que la baja relación entre el nitrógeno no proteico y el nitrógeno total (2.8%) indican una muy reducida proteolisis.

Introducción:

La paulatina despoblación que experimenta el entorno rural de nuestra región es fruto de las duras condiciones de vida que ofrece a sus habitantes en contraposición a las comodidades que ofrece la ciudad. Este movimiento de población preocupa por sus evidentes repercusiones socioeconómicas, existiendo en los últimos años un intento, por parte de la Administración, de fomentar y potenciar la creación de industrias implantadas en el medio rural que puedan ofrecer un medio de vida digno a sus habitantes.

En la Rioja, una de las zonas rurales más deprimidas económicamente es la Sierra de Cameros, comprende los cursos altos de los ríos Iregua y Leza, al sur de esta Comunidad y es un claro ejemplo del éxodo rural. La Sierra de Cameros presenta duras condiciones climáticas, escasas y mal repartidas precipitaciones, temperaturas rigurosamente frías en invierno y calurosas en el verano, con primaveras y otoños cortos y frecuentes heladas tardías. Su escasa población, 3600 habitantes, supone apenas un 1.4 % de la población total de la Comunidad. La ganadería es una de sus fuentes de riqueza, siendo el ganado caprino el más adaptado. Predominan los cruces de la denominada cabra de Avila con la murciana que han dado lugar a la cabra serrana o montesa, buena reproductora, austera, resistente y adaptada a la vegetación de la zona, que es difícilmente aprovechable por el ganado ovino y vacuno.

La leche de estas cabras constituye la materia prima para la elaboración de un producto típicamente riojano, el Queso de Cameros. De los 339 tipos de queso catalogados en España solo 24 variedades, entre las que se encuentra este queso, se elaboran exclusivamente con leche de cabra. El Queso de Cameros ha sido citado en numerosas ocasiones en la bibliografía relacionado con la etnografía camerana, pero sus características técnicas y su proceso de elaboración son poco conocidos (Giró, 1978; Calvo, 1977; Pan, 1953). Dicho desconocimiento se debe, en parte, a que en las últimas décadas la elaboración de esta variedad de queso ha sido paulatinamente abandonada por los riesgos de tipo sanitario que implica el modo tradicional de elaboración.

En la actualidad asistimos a una recuperación del Queso de Cameros. Las ayudas concedidas en los últimos años, fundamentalmente de fondos europeos, han dado lugar al aumento de la cabaña caprina (20 787 cabezas, Consejería de Agricultura y Alimentación, 1993) y a la implantación de pequeñas industrias elaboradoras de queso; en este momento existen 4 industrias que procesan diariamente unos 3000 litros de leche.

El presente trabajo se propone recopilar los datos existentes en la bibliografía y en la memoria de las gentes de Cameros sobre la elaboración tradicional de este queso de cabra, comparándola con la tecnología actual de fabricación. Asimismo, se pretende definir los principales parámetros físico-químicos y atributos organolépticos que caractericen el <<recuperado>> Queso de Cameros.

Materiales y métodos:

Toma de datos.

Se realizaron encuestas orales, a lo largo de 1994, a los habitantes de los distintos municipios de la Sierra de Cameros mediante las cuales fue posible recuperar datos referentes a la situación, tipo y manejo del ganado; recogida y tratamiento de la leche; método de elaboración y destino del producto elaborado.

En todas las industrias se realizó la correspondiente ficha técnica de elaboración que incluía la procedencia de la materia prima, tecnología de fabricación, rendimiento, comercialización y distribución.

Recogida de muestra.

Se estableció un programa de muestreo mediante el cual se recogieron 12 muestras. Estas correspondieron a 3 fabricaciones diferentes efectuadas en las 4 empresas elaboradoras en el mes de Julio de 1994, época de máxima actividad quesera debido a la gran producción de leche de cabra. Las muestras fueron divididas en dos fracciones. La primera fue congelada a -20°C hasta la realización de los análisis físico-químicos. La segunda fracción se destinó al análisis sensorial. Asimismo para la realización de los ensayos organolépticos se adquirieron 8 muestras adicionales en establecimientos de ventas.

Análisis físico-químico.

Los parámetros físico-químicos analizados en las muestras obtenidas fueron: pH, nitrógeno total, nitrógeno no proteico, proteínas, extracto seco, materia grasa y contenido en cloruros.

Los métodos utilizados fueron los siguientes:

- pH mediante pHmetro Crison 2002 con electrodo de sólidos.
- Nitrógeno total (NT) y proteínas a partir de 1 gramo de queso mediante el método Kjeldahl. El contenido en proteínas se estableció multiplicando el valor obtenido para NT por 6.38 estando expresado en tanto por ciento con relación al extracto seco (FIL 1964).
- Nitrógeno no proteico (NNP) a partir de 2.5 gramos de queso por precipitación con ácido tricloroacético al 15% y posterior valoración por Kjeldahl. Los valores se expresan en tanto por ciento con respecto a NT (Bash et al, 1985).
- Extracto seco, fue determinado en las muestras de queso por desecación en estufa a 110°C , 24 horas y pesada diferencial (FIL-IDF, 1958)
- Materia grasa por el método de Gerber expresándose el contenido en grasa sobre el extracto seco. Norma ISO 3433 (ISO, 1975).
- Contenido en cloruros mediante electrodo selectivo acoplado a pHmetro Crison 2002, expresándose los resultados en g de NaCl por 100 gramos de queso (Johnson y Olson, 1985)

Evaluación sensorial:

Con un panel de 10 catadores semientrenados se ha llevado a cabo la búsqueda de descriptores de los quesos (Dámasio et al, 1991) con el fin de establecer la definición sensorial de referencia de esta variedad de queso.

Resultados y discusión:

Método tradicional de elaboración

Según la información recogida en las encuestas efectuadas, la elaboración artesanal del Queso de Cameros se abandonó como tal hace aproximadamente 10 años, aunque en algunas localidades esta práctica desapareció hace incluso más de 30 años.

El pastoreo de cabras era de tipo comunal teniendo cada Término Municipal su rebaño y su cabrero pagado proporcionalmente entre los propietarios. Los períodos de estabulación eran escasos (días de abundante nieve) pastando las cabras en el monte la vegetación de la estación correspondiente, lo que propiciaba diferencias en la calidad y cantidad de su leche (de uno a dos litros diarios). Antes de salir al monte las cabras eran ordeñadas (de 7 a 9 de la mañana), recogiendo la leche en cubos o cazuelas. La leche era posteriormente colada a través de lienzos.

La leche se elaboraba recién ordeñada y para ello se mantenía a una temperatura entre 30 y 35°C (durante el invierno se intentaba conservar su temperatura manteniendo los recipientes cerca de la lumbre), en algunos casos se utilizaba leche de dos ordeños y entonces la leche se conservaba en fresquera. El cuajado se realizaba con leche cruda mediante la adición de cuajo de cabrito rallado que se había dejado en remojo desde el día anterior. La cantidad añadida era aproximada y dependía de la experiencia del elaborador. En algunas zonas, el cuajo de origen animal era sustituido por cuajo vegetal.

Una vez distribuido el cuajo en la leche, se dejaba reposar al abrigo de la lumbre y tras hora y media o dos horas se observaba la separación del suero de la cuajada, la cual era cortada con cuchillo para favorecer el desuerado. El suero se retiraba y era empleado generalmente para la alimentación de cerdos. La cuajada se trasladaba con un cazo a unos moldes característicos, elaborados con mimbre llamados “cillas”.

Las cillas eran previamente escaldadas con agua hirviendo y puestas a secar. El tamaño de las cillas era variable, ya que se utilizaban para producir desde 250 g hasta un kilo y medio. El queso era apretado manualmente para conseguir la salida del suero a través de las rendijas de la cilla, dándole tres o cuatro vueltas, con lo que adquiría en su superficie el dibujo que le caracterizaba.

Posteriormente se sacaba del molde, se le añadía sal por encima y se colocaba en lugar fresco y aireado donde permanecía 4 ó 5 horas, tras las cuales se le daba vueltas y se salaba la otra cara.

La venta se realizaba entre los vecinos de la localidad o en los mercados de la zona y a veces era utilizado como moneda de cambio. El consumo se hacía normalmente en fresco, aunque algunos elaboradores prolongaban la vida de su producto introduciéndolo en aceite o bien favoreciendo un proceso de maduración.

Los rendimientos obtenidos eran de un kilo de queso por 4 litros de leche en invierno, siendo necesarios en verano entre 5 y 6 litros de leche para conseguir la misma cantidad.

Tecnología actual de elaboración.

El proceso actual de elaboración del Queso de Cameros se esquematiza en la figura 1.

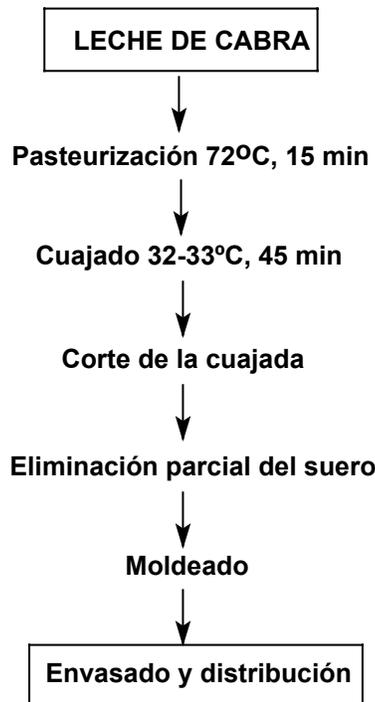


Figura 1.
Representación esquemática del proceso actual de elaboración del Queso de Cameros.

El 50% de las industrias elaboradoras de queso compra la leche a los ganaderos de la zona mientras que la otra mitad posee su propio rebaño. La leche procedente del ordeño es, en ambos casos, rápidamente refrigerada y transportada hasta la quesería donde sufre un proceso de pasterización que, como término medio, se realiza a una temperatura de 72°C durante 15 segundos.

La cuba quesera es de capacidad variable según el volumen de producción (200 a 1000). En la cuba se añade el CaCl_2 (2 g/L) y el cuajo industrial (según las especificaciones recomendadas) agitando vigorosamente para conseguir una distribución homogénea. El cuajado se realiza a una temperatura de 32-33°C y se prolonga durante aproximadamente 45 minutos. Una vez que la leche ha cuajado se procede al corte de la cuajada con las liras hasta obtener un grano del tamaño de un guisante.

El suero resultante es eliminado parcialmente de la cuba. La cuajada se transfiere a los moldes colocados sobre mesas de acero inoxidable con canales para la recogida del suero. Los moldes actuales son de material plástico esterilizable y sustituyen a las antiguas cillas de mimbre. Con ello se pierde en una de las caras del queso el dibujo característico, pero se elimina una importante fuente de contaminación por la posibilidad de esterilización que este material ofrece.

En los moldes, los granos de cuajada se sueldan por su propio peso mientras se produce la pérdida de suero. Esta fase se prolonga unas 8 horas tras las cuales el queso es desmoldeado, salado y envasado.

El proceso de salado se verifica de distintas maneras: bien se realiza un salado temprano en cuba, bien un salado tras la salida de los moldes. En este último caso la sal se aplica directamente en superficie de forma manual por ambas caras o por inmersión de los quesos en salmuera al 14% de NaCl donde permanecen durante 12 horas.

Por las características de este producto, tras el envasado, el queso ha de ser conservado en condiciones de refrigeración durante su comercialización.

Los distintos elaboradores han establecido como fecha límite de consumo siete días a partir de la fecha de elaboración.

La comercialización y distribución es distinta según el volumen de producción de cada elaborador. Hay quienes comercializan sus productos en mercados locales mientras que otros disponen de una red de distribución que suministra a comercios y pequeños supermercados.

El rendimiento final del proceso actual de elaboración es similar al obtenido por el método tradicional, viéndose igualmente influido por las variaciones de las características de la leche de cabra a lo largo del año.

Características del Queso de Cameros.

Definición sensorial de referencia.

El Queso de Cameros es un queso fresco, carece de corteza y presenta grabada en su superficie un dibujo característico que intenta imitar al de las cillas usadas tradicionalmente. Es de color blanco homogéneo, con superficie brillante y húmeda sin grietas apreciables.

La forma es cilíndrica, presenta una cara superior plana o ligeramente hundida en su centro y paredes convexas. Su suave sabor recuerda débilmente al de la leche de cabra de la cual procede. Ligeramente salado, en especial en su parte externa, ofrece un débil gusto ácido. Su olor poco intenso, su consistencia firme y su alta elasticidad hacen de este queso un producto agradable al paladar, ligero y sorprendentemente refrescante.

Características físico-químicas.

Los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos de las muestras se recogen en la tabla 1.

Tabla 1.

Valores de pH, extracto seco (ES), relación materia grasa / extracto seco (MG/ES), proteína (prot.), relación nitrógeno no proteico / nitrógeno total (NNP/NT) y cloruro sódico (NaCl) en Queso de Cameros.

Muestras	pH	ES (%)	MG/ES (%)	Prot./ES (%)	NNP/NT (%)	NaCl (%)
1	5.3	55.6	43.2	24.5	3.1	0.3
2	5.7	53.0	47.2	28.2	2.4	0.5
3	6.4	56.5	45.0	19.3	6.1	0.5
4	6.5	59.0	42.3	25.5	2.0	0.3
5	6.4	58.6	42.6	24.1	1.9	0.6
6	6.5	57.3	47.1	22.6	1.5	0.7
7	5.4	50.0	50.0	28.7	3.4	0.8
8	6.2	54.3	42.6	30.6	5.1	1.4
9	6.4	53.6	43.6	28.4	1.7	1.0
10	6.4	52.0	37.9	27.3	1.5	1.0
11	6.1	65.5	43.5	25.2	1.9	1.9
12	6.4	62.4	36.8	32.8	3.0	1.3
Media	6.1	56.5	43.5	26.5	2.8	0.9
SD	0.4	4.42	3.7	3.72	1.41	0.4

El valor medio de pH obtenido para el queso resultó ligeramente superior a 6, valor algo inferior al reflejado por otros autores para quesos frescos de cabra (Juárez y Martín-Hernández, 1989; Martín-Hernández et al, 1992). El alto valor de pH junto con el elevado porcentaje en agua, propician el desarrollo de microorganismos no deseables y limitan, por tanto, la vida comercial de este producto (ICMSF, 1983)

El extracto seco (ES) obtenido (56.5% de media) resultó algo superior al establecido en la bibliografía para el queso de Cameros y también supera al presentado por otros quesos frescos (Juárez y Martín-Hernández, 1989; Martín-Hernández et al, 1992; Millán et al, 1990 y 1991; Park, 1990). Hay que destacar que las diferencias pueden ser atribuidas en parte a la variabilidad que existe entre muestras.

La relación de materia grasa con respecto al extracto seco (MG/ES) y el contenido en proteínas fueron similares a los referidos por otros autores para quesos frescos de cabra (Juárez y Martín-Hernández, 1989; Martín-Hernández et al, 1992; Park, 1990) pero algo inferior a la descrita en el catálogo de quesos de España para el Queso Camerano. Los valores obtenidos para el contenido de MG/ES sitúan a este queso entre las categorías de queso graso y semigraso, si bien es necesario tener en cuenta que la leche en la época en que se realizaron los análisis presenta un bajo contenido en grasa (4.7% de media).

El porcentaje de nitrógeno no proteico en relación con el nitrógeno total indica el bajo grado de proteólisis sufrido por estos quesos y concuerda con los encontrados por otros autores en quesos frescos de similares características (Juárez y Martín-Hernández, 1989; Martín-Hernández et al, 1992; Millán et al, 1990 y 1991; Park, 1990).

La mayor variación dentro de las muestras analizadas corresponde a los valores obtenidos en la determinación del NaCl, lo cual resulta lógico teniendo en cuenta los distintos procedimientos de salado empleados por los elaboradores. La media de los datos obtenidos en este parámetro resulta, con todo, inferior a los recogidos por la literatura (Juárez y Martín-Hernández, 1989; Martín-Hernández et al, 1992; Millán et al, 1990 y 1991; Park, 1990; MAPA, 1990).

Con los resultados llevados a cabo en el presente trabajo se inicia la caracterización de una variedad de queso de cabra que se presenta como un producto de enormes posibilidades. Hay que destacar, no obstante, que las mayores limitaciones que plantea la comercialización del Queso de Cameros vienen determinadas principalmente por las variaciones estacionales de la producción de leche de cabra y por la corta vida comercial que implica su carácter de queso fresco.

Bibliografía:

- Bash, J. J.; Douglas, Jr. F. W.; Procino, L. G.; Holsinger, V. H., y Farrel, Jr. H. M. (1985): "Quantitation of caseins and whey proteins of processed milks and whey protein concentrates, application of gel electrophoresis and comparison with Harland-Ashwort procedure", *Journal of Dairy Science*, 68, 23-29.
- BOE (1994): "Condiciones sanitarias aplicables a la producción y comercialización de leche cruda, leche tratada térmicamente y productos lácteos", Real Decreto 1679/1994, de 22 de Julio, BOE, 229, 29492-29511.
- Calvo Palacios, J. L. (1979): Los Cameros. Instituto de estudios riojanos, Logroño.
- Consejería de Agricultura y Alimentación de La Rioja. (1993). Estadística agraria regional. 1992. Gobierno de La Rioja. Logroño.
- Damasio, M. H., y Costell, E. (1991): "Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores", *Revista de agroquímica y tecnología de los alimentos*, 31, 165-178.
- ... (continúa hasta 18 referencias).

10.9. LECHE FLUIDA Y YOGUR NATURAL ENRIQUECIDOS CON HIERRO.

*L. Batilde, S. Banguela, Ma. J. De Ortega, R. Torricella y J. Camejo
Instituto de Investigaciones para la Industria Alimentaria (IIIA). Cuba.*

Fuente: *Revista Alimentaria No 260. Marzo 1995. Madrid. España.*

Resumen

En el presente trabajo se evaluaron dos niveles de adición de hierro para la leche y el yogur natural correspondientes a 7 y 10 ppm de hierro en forma de sal ferrosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, realizándose la comparación con los correspondientes controles sin enriquecer.

Los productos fueron evaluados con catadores adiestrados. Se determinó el contenido de hierro total y ferroso, el grado de oxidación de la grasa y la composición nutricional de ambos alimentos.

Se concluyó que es posible enriquecer la leche hasta 10 ppm y el yogur sólo hasta 7 ppm de hierro sin afectar su calidad sensorial manteniendo los tiempos de garantía establecidos. La ingestión de un litro de estos productos suministra alrededor de 10 mg de hierro, cantidad que cubre más del 70% de las necesidades diarias de este nutriente en los niños y otros grupos poblacionales que los consuman.

Introducción.

La deficiencia de hierro es el trastorno nutricional más frecuente y la causa más común de anemia en América Latina y el Caribe, siendo la ferropénica la más abundante de todas y como malnutrición sigue en orden de importancia la proteico-energética (1, 2).

En Cuba se han realizado diversas encuestas y estudios nutricionales para conocer el estado de nuestra población con relación a la deficiencia de hierro (3, 4, 5, 6, 7) estableciéndose en general, que, fundamentalmente, dentro de los grupos más vulnerables como son los niños entre 6 y 24 meses, embarazadas, madres lactantes y mujeres de edad fértil, existen evidencias suficientes para considerar que hay problemas con la nutrición de este elemento esencial.

El enriquecimiento de los alimentos de amplio consumo con sales de hierro, ha sido desde hace varios años, una medida internacionalmente reconocida para disminuir esta prevalencia de anemia ferropénica, habiéndose empleado para ello: pan, galletas, fórmulas infantiles, leche y otros (1).

En Cuba desde la pasada década se empezaron a enriquecer experimentalmente los purés de frutas y vegetales. Sin embargo, los niveles de hierro que pueden adicionarse en estos productos, no son capaces de cubrir los requerimientos diarios, por lo que se hace necesario enriquecer otros productos como la leche y el yogur que son alimentos de alto valor nutricional, que se distribuyen en grandes cantidades no solo para niños, sino para las embarazadas, adolescentes y otros grupos vulnerables.

Varias son las sales que se emplean para el enriquecimiento de alimentos, siendo el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ el que goza de un alto índice de absorción y bajo costo, por lo que se emplea ampliamente en alimentos, en medicamentos, y como sal de referencia en el estudio de absorción de otras formas de hierro. La alta reactividad de esta sal específicamente en procesos de oxidación-reducción ha limitado su uso en alimentos de larga duración o que presenten contenidos de grasas sensibles al enranciamiento siendo, además, recomendable no emplearla en concentraciones superiores a 20 y 30 mg / kg de producto (9).

Esta desventaja no resulta excluyente en el enriquecimiento de la leche y el yogur, ya que ambos son productos perecederos y las cantidades de hierro a adicionar en los mismos son inferiores a las que provocan efectos indeseables. Aunque algunos autores (10, 11) han encontrado en leches enteras alteraciones oxidativas cuando se adicionan más de 10 ppm de hierro.

Tomando en consideración todo lo anterior el objetivo de la presente investigación consistió en definir los niveles de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que puedan añadirse a la leche fluida y al yogur natural sin que se afecten sus características sensoriales y su conservación.

Materiales y métodos.

El trabajo se desarrolló en 2 etapas: una de laboratorio, donde se hicieron pruebas de tanteo y, otra posterior, a escala piloto.

Para definir los niveles de hierro a añadir se tomaron en cuenta los requerimientos propuestos por la Junta de Alimentación de la FAO para lactantes, que oscila entre 6 y 15 mg/día y para niños mayores entre 10 y 15 mg/día (12) y los resultados de pruebas preliminares donde se detectó que de utilizar concentraciones de hierro superiores a 11 ppm se producían afectaciones del sabor. Por todo esto, se decidió evaluar la adición de 10 mg de sal ferrosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por cada litro de leche o yogur.

En dichos estudios no se evaluaron las posibles afectaciones durante el almacenamiento (13), por lo que en el presente trabajo se decidió introducir un nivel más bajo de adición de 7 ppm, semejante al empleado por Gay (14) para el enriquecimiento de leche maternizada logrando buenos resultados.

A escala de laboratorio se realizaron dos producciones independientes de leche y yogur de dos litros cada una, y se chequearon los tiempos de coagulación del yogur para detectar posibles alteraciones de este paso tecnológico.

A las 24 horas de elaborados todos los productos se sometieron al criterio de un panel de cuatro catadores adiestrados, aplicando las instrucciones normalizativas establecidas para evaluar la calidad de la leche y el yogur (15, 16).

En la planta piloto se realizaron 8 producciones tanto de leche como de yogur empleando niveles de 50 litros cada una, cuatro con 7 ppm de hierro y el resto con 10 ppm. Paralelamente se produjeron iguales cantidades de leche y yogur sin enriquecer, las que se tomaron como controles.

La sal ferrosa en las cantidades necesarias para garantizar las referidas adiciones de 7 y 10 ppm respectivamente se adicionaron en el tanque a la leche (previamente disuelta en una porción de leche) clarificada y estandarizada antes del proceso de pasteurización.

Las producciones se realizaron siguiendo las instrucciones tecnológicas establecidas en las normas para la leche pasteurizada y yogur natural (15, 12). Los productos terminados fueron almacenados en cámaras refrigeradas a 10°C para su posterior análisis.

De cada réplica de producción se tomaron 4 muestras individuales para determinar el contenido de hierro total y ferroso, incluyendo también los controles. Para determinar el hierro total se aplicó un método de absorción atómica empleando un equipo Pye Unicam SP-2900, según la norma vigente (17). El ferroso se determinó por el método espectrofotométrico con 1 y 10-fenantrolina (18). Todos los análisis se realizaron por duplicado.

Se determinó también el índice del ácido tiobarbitúrico (TBA) para evaluar la oxidación de las grasas en la leche, mediante el método de Krilova y col. (19).

Este índice ha sido estandarizado solamente en leches y cremas, por lo que no se aplicó en el caso del yogur. Los análisis se realizaron diariamente durante 72 horas, que es el tiempo de garantía establecido para este producto según la norma vigente.

Para la caracterización nutricional de los productos, se tomaron 2 muestras de cada producción, evaluándose los contenidos de humedad, proteínas, cenizas, grasa, hidratos de carbono, lactosa y valor energético por los métodos establecidos en las normas vigentes (20, 21, 23). Las concentraciones de Ca, Mg, Na y K se determinaron por absorción atómica y por el método de molibdovanadato las de P (20), realizándose las determinaciones por duplicado.

La evaluación sensorial de los productos se realizó aplicando las mismas instrucciones señaladas en la etapa de laboratorio utilizando un panel de 9 catadores adiestrados.

La leche se evaluó diariamente hasta las 72 horas y el yogur en días alternos a partir de las 24 horas de elaborado, hasta el término de 7 días, que es el tiempo de durabilidad establecido en la norma cubana vigente para este producto (23, 24).

Se determinaron los estadígrafos simples a los resultados obtenidos para el contenido de hierro total y ferroso, determinándose los intervalos de confianza para $\alpha = 0.05$.

Los rangos del índice de TBA como expresión del nivel de oxidación se establecieron mediante un método espectrofotométrico descrito por Krilova y col. (19). Los resultados se relacionan con la densidad óptica determinada (DO).

Resultados y discusión.

En las pruebas a nivel de laboratorio no se encontraron defectos de tipo sensorial en las leches para los dos niveles de enriquecimiento evaluados, al igual que en el yogur con 7 ppm de hierro. Sin embargo, en el yogur con 10 ppm uno de los cuatro jueces detectó un ligero sabor astringente en las dos producciones evaluadas, lo que no afectó de forma sensible la puntuación final promedio otorgada al producto, que fue de 17.4, la cual según la

escala empleada corresponde a la categoría de <<buena>> (15.4 – 17.4). Tampoco se detectaron cambios en la consistencia del yogur por la adición de la sal ferrosa. Los tiempos de coagulación del yogur enriquecido se mantuvieron inalterables con relación al yogur control, estando entre 2:20 y 2:30 horas.

Valorando estos resultados se mantuvieron las condiciones de trabajo propuestas para las pruebas piloto, sin excluir ninguno de los niveles de adición previamente seleccionados.

De los resultados que aparecen en la tabla 1 se puede apreciar que la leche sin enriquecer presentó 2.9 ± 0.80 ppm de hierro total y las enriquecidas contuvieron prácticamente esta cantidad más la correspondiente al nivel de adición establecido (7 y 10 ppm).

La variabilidad de los resultados para las 4 réplicas fue pequeña, lo que denota buena uniformidad en las muestras evaluadas, así como un buen ajuste del método de análisis.

Tabla 1.
Contenido de hierro total en leche y yogur enriquecidos y sin enriquecer (N=6)

Producto	Leche		Yogur	
	Hierro total (ppm) $\bar{X} \pm S$	Hierro ferroso (ppm) $\bar{X} \pm S$	Hierro total (ppm) $\bar{X} \pm S$	Hierro ferroso (ppm) $\bar{X} \pm S$
Control	2.9 ± 0.5	1.4 ± 0.2	2.06 ± 0.3	2.3 ± 0.2
Enriquecido 7 ppm	10.5 ± 0.6	3.4 ± 0.5	9.3 ± 0.7	8.9 ± 0.5
Enriquecido 10 ppm	13.1 ± 0.8	6.6 ± 0.2	12.2 ± 0.5	10.8 ± 0.3

Las leches enriquecidas presentaron contenidos de hierro ferroso inferiores a los añadidos, habiéndose oxidado en el proceso entre el 35% y el 50% del mismo, hecho muy favorecido por el pH casi neutro de la leche (pH = 6.7), que no resulta propicio para mantener el hierro en su forma reducida (8) (tabla 1).

En la leche sin enriquecer el hierro en forma ferrosa fue aproximadamente el 50% del total presente en el producto, por lo que una parte importante de este elemento se encuentra oxidado como Fe^{3+} , el cual resulta también soluble en este medio.

El yogur sin enriquecer presentó valores de hierro total muy parecidos a los de la leche, lo cual se corresponde con lo informado por la literatura (21, 22). Es de destacar que tanto la leche como el yogur sin enriquecer poseen valores de hierro superiores a los informados para otros países, los cuales oscilan entre 1 y 2 ppm.

Las pequeñas variaciones obtenidas en los resultados evidencian que los mismos se encuentran dentro del rango de precisión del método analítico empleado (17, 23).

Con respecto al hierro ferroso puede notarse que en el yogur hay mucha más estabilidad de dichos iones, habiéndose oxidado alrededor de un 12%, lo que está relacionado con la mayor acidez de este producto. Cabe, entonces, pensar que la absorción del nutriente será mejor en el yogur que en la leche enriquecida, ya que el medio ácido es un factor que coadyuva a una mayor utilización del hierro de los alimentos (1, 8). No obstante, debe aclararse convenientemente que no es factible predecir con exactitud la efectividad de ningún alimento enriquecido para incrementar los niveles de hierro en el organismo, sin antes hacer estudios de absorción según los métodos recomendados por la Organización Mundial de la Salud (1), ya que hay múltiples factores que pueden afectar la bioutilización de este nutriente.

Si se analizan los requerimientos de hierro establecidos por la FAO para lactantes y niños (13) puede decirse que con la ingestión diaria de un litro de leche o yogur enriquecido se garantiza cubrir más del 70% de las necesidades de hierro de los mismos.

En la tabla 2 se observa que los rangos de valores del índice de TBA de la leche patrón son más bajos que los de las leches enriquecidas, pero en ninguno de los casos se sobrepasan las cifras entre 0.42 y 0.64, por arriba de los cuales según se informa en la literatura (19) el grado de oxidación puede ocasionar sabores extraños. Los datos obtenidos con la leche patrón fueron semejantes a los encontrados por otros autores en leches cubanas (13), mientras que las de los productos enriquecidos no coincidieron con los informes presentados por Wong y King (11) cuando adicionaron 10 ppm como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a leche entera de vaca pasteurizada. Dichos autores detectaron afectaciones de la grasa provocadas por la presencia del ión ferroso, lo que dio lugar a que las cifras del índice del TBA fueran altas.

Tabla 2.
Valores de densidad óptica (DO) como expresión del límite de ácido tiobarbitúrico (TBA) en leches control y enriquecidas

	Tiempo de conservación (horas)		
	24	48	72
Control	0.031 – 0.040	0.036 – 0.042	0.038 – 0.045
Enriquecida 7 ppm	0.036 – 0.045	0.037 – 0.040	0.037 – 0.047
Enriquecida 10 ppm	0.037 – 0.047	0.039 – 0.042	0.052 – 0.057

Los resultados de la evaluación sensorial (tabla 3) evidencian que la leche patrón al igual que la enriquecida obtuvo calificación de excelente a través de todo el período de estudio. En ningún caso los panelistas detectaron sabores ni olores extraños referentes a la adición de hierro, ni tampoco de oxidación de grasa. Con relación al yogur, el que contenía 10 ppm de hierro obtuvo calificación de excelente solamente hasta las 72 horas de producido, ya que en las siguientes evaluaciones algunos jueces detectaron sabor astringente, el que se acentuaba con el paso del tiempo de conservación.

Tabla 3.
Resultados de la evaluación sensorial de la leche y yogur enriquecidos

Leche			
Muestras	Tiempo (horas)		
	24	48	72
Control	19.0	19.0	19.4
Enriquecida 7 ppm	18.4	19.4	19.0
Enriquecida 10 ppm	18.1	19.0	19.3

Yogur				
Muestras	Tiempo (días)			
	1	2	3	4
Control	19.2	18.4	18.6	17.9
Enriquecida 7 ppm	19.0	17.9	18.4	17.7
Enriquecida 10 ppm	19.6	18.1	16.7	16.4

Calificación: Excelente (17.5 – 20.0), Buena (15.4 – 17.4)

Analizando estos resultados se decidió evaluar las dos últimas producciones de yogur enriquecidos por un grupo de catadores adiestrados en la cata de yogur y en la detección de sabor metálico, respectivamente (6 jueces) utilizando el método de evaluación de yogur del Centro Tecnológico de la Leche para Chile y América Latina de la FAO (25).

Los resultados obtenidos por este método de evaluación (tabla 4) arrojaron que el yogur con adición de 7 ppm de hierro fue calificado como bueno obteniendo una puntuación relativamente alta, aún a la semana de producido. El yogur con 10 ppm fue considerado no aceptable en todas las evaluaciones y se le situaron como principales defectos, sabor astringente, así como olor ligeramente defectuoso. Se señaló por algunos jueces que el coágulo era muy fino lo que modificaba también la consistencia. Con estos datos se definió que la dosificación de 7 ppm de hierro no produce alteraciones indeseables en el yogur.

Tabla 4.
Puntuación obtenida para el yogur enriquecido evaluado por el método del Centro Tecnológico de leche de Chile y América Latina (FAO)

Producto	Tiempo de conservación (días)			
	1	3	5	7
Enriquecido 7 ppm	23.5	23.0	23.0	22.0
Enriquecido 10 ppm	19.0	17.0	14.5	-

De la composición nutricional promedio que aparece en la tabla 5 se puede apreciar que estos productos se corresponden con leche y yogur parcialmente descremados que se producen en otros países (21).

Tabla 5.
Composición nutricional y algunos índices físico químicos de calidad de la leche y el yogur enriquecido con 7 ppm de hierro, comparados con productos semejantes (expresado en 100 g de alimento)

Composición	Leche enriquecida	Leche Pasteurizada italiana	Yogur enriquecido	Yogur inglés	Yogur holandés
Valor energético (Kcal)	51	49	51	55	58
Humedad (g)	89.54	88.50	89.86	89.00	88.00
Sólidos totales (g)	10.46	11.50	10.14	11.00	12.00
Proteínas (g)	2.74	3.50	2.75	3.2	3.3
Grasa (g)	2.40	1.80	2.50	2.50	3.20
Hidratos de carbono no totales (g)	4.69	5.00	4.34	4.60	4.00
Lactosa (g)	4.69	-	2.88	-	-
Monosacáridos (g)	-	-	1.46	-	-
Cenizas (g)	0.63	-	0.55	0.70	-
Fe (mg)	1.05	0.10	0.93	0.10	-
Ca (mg)	164.00	120.00	125.00	120.00	120.00
P (mg)	73.00	94.00	68.00	93.00	90.00
Mg (mg)	18.00	-	16.00-	-	-
Na (mg)	100.00	-	75.00	-	50.00

Composición	Leche enriquecida	Leche Pasteurizada italiana	Yogur enriquecido	Yogur inglés	Yogur holandés
K (mg)	150.00	-	120.00	-	150.00
Acidez (% ácido láctico)	0.13	-	0.84	-	-
pH	6.70	-	4.20	-	-

Las diferencias encontradas pudieran deberse a la influencia que ejercen la dieta animal, la raza, el clima y otros factores en el contenido de los macro y micro elementos presentes en la leche (21, 22).

Conclusiones.

Es posible enriquecer la leche fluida con 7 y 10 ppm de hierro y el yogur natural con 7 ppm en forma de sal ferrosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sin afectar su calidad durante los tiempos de garantía establecidos en las normas cubanas vigentes. La adición de esta sal no produjo afectaciones de tipo oxidativo en la grasa de la leche ni siquiera después de 7 días de almacenamiento a 10°C.

La ingestión de un litro de leche o yogur enriquecidos con la sal ferrosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suministra alrededor de 10 mg de hierro, cantidad que cubre en gran medida al requerimiento diario de este nutriente en los niños y otras poblaciones que los consumen.

Bibliografía.

1. OMS (1975): Lucha contra la anemia nutricional, especialmente contra la carencia de hierro. Informe de la reunión mixta ADI/OIEA/OMS. Serie de informes técnicos. Núm. 580. Ginebra.
2. Chandra. Y. R. (1970): La anemia ferropénica en la población de América Latina y el Caribe. Boletín O.S.P. vol LXII. Núm.5.
3. Cabrera.A: Chí. N.Díaz.Y. y Gay.J. (1969): Encuesta nutricional de San Andrés de Caignanabo. Bol. Hig. Epid.8:3.Cuba.
4. Cabrera.A: Chí. N.Díaz.Y. y Gay.J. y Mateo de Acosta.G. (1970): Encuesta nutricional de Alquizar.Bol.Hig.Epid.8:3.Cuba.
5. Torre de la E.E. y Artigas.E. (1973): Valores de la hemoglobina en niños entre 6 y 12 meses de edad.Rev.Cub.Ped. 45:69,I,Cuba.
6. . . . (continúa hasta la referencia N° 25)

OPINIONES Y RECOMENDACIONES DE LOS ESTUDIANTES DE CIENCIAS ALIMENTARIAS DEL CURSO ACADÉMICO 2000 – 2001.



Yoenis Moreira Abad

2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Estimado relevo:

Aquí les van unas letras redactadas por un simple estudiante. Estas se caracterizan por no llevar sello alguno de autosuficiencia, y sí mucha voluntad de ayudarlos a hacer las cosas más fáciles.

Referido a esta asignatura de Análisis Químico de los Alimentos (A.Q.A.), les diré que es lo mejor que podían esperar aquellos que como yo se quedaron con la sed de seguir recibiendo clases de la asignatura de Introducción a las Ciencias Alimentarias (I.C.A). El hecho de ser la única asignatura relacionada directamente con la especialidad en el 1er semestre no le quita para nada el mérito de ser superinteresante y atractiva. Se caracteriza también por tener una gran aplicación práctica, de ahí la importancia de ponerle atención y seriedad a los laboratorios (ahora no vayas a dejar de reírte en los laboratorios), los cuales ayudan mucho a ejercitar la asignatura al poner en práctica lo impartido en las conferencias.

Poco a poco irán conociendo detalles de muchas dudas que alguna vez se cuestionaron en sus vidas. De esta forma comenzarán a transitar por un largo camino que los conducirá lentamente a abandonar las cáscaras del maní, la esquinita quemadita de la pizza, el pellejito del pollo, etc..

En cuanto a los profesores tuve la suerte la suerte de recibir conferencias de uno de los mejores “teachers” que me encontrado en la U.H. y en mi vida estudiantil en general. Presenta gran dominio de la asignatura, sabe darse cuenta del momento preciso para hacer gala de su fabuloso sentido del humor, es capaz de brindar su confianza y amistad a todo aquel que la merezca; y ofrece su ayuda a todo aquel que la necesite. No le gusta el esquematismo, pero es exigente con su asignatura, lo cual al final, de seguro vas a agradecer.

Partiendo de esta base, te ofreceré los siguientes consejos:

1. Aprovecha y explota al máximo las excelentes conferencias con que vas a contar para que después necesites menos tiempo de estudio.
2. Usa ese valioso recurso que se llama “Laboratorio” para comprender aún mucho más los contenidos de la asignatura. **Experiencia personal:** Un laboratorio me puso al día con un contenido que no pude recibir al faltar a la conferencia.
3. Comenzarás a transitar por un semestre y un curso en general, en el que le darás el valor verdadero que merece el tiempo. Trata de poner mucho de tu parte y romper un poco la inercia con el finalismo. A muchos les da resultado, pero no son mayoría, créeme.
4. No le hagas caso para nada a esos fantasmas que tanto les molesta verte estudiando y se la pasan diciéndote frases como estas ((.....¡¡¡**No seas polillón!!!**.... ¡¡¡**Mira que usted estudia compadre!!!**.... ¡¡¡**Oyeee ,... no te fundas más que lo que no te has aprendido hasta ahora ya no se te va a pegar!!!**..... ¡¡**No te sulfates, hazme caso!!!**.....¡¡¡**Noooo, si no sacas 5**

mi'jito,....vaya!!!.....¡¡Al paso que tú vas te veo calvito y sin neuronas en 4to año!!)). Si te fijas bien, por lo general esas frases parten de los trasatlánticos más grandes que navegan a tu alrededor. No cabe dudas de que ellos intentarán pasarte para su bando a toda costa, porque son de los que les gustan responder sonrientes a la pregunta **¿Cómo saliste?** de la siguiente forma: **Ay mi'jo, saqué 2, pero no te asombres....¡¡¡Hubo "38" suspensos!!!....Los profesores esos son de madre, no le tiran un salve a nadie.**

5. Nunca te sientas inferior ni discriminado cuando te des cuenta de que tienes que estudiar más que otros para obtener semejantes resultados. Echa pa'lante todo el tiempo. Al final, tu esfuerzo será premiado, y aunque no lo fuera (en caso extremo) tu tiempo jamás habría sido desperdiciado. Peor que todo eso, es pasar 1 ó 2 años en una Universidad perdiendo el tiempo, cuando hay tanta gente deseosa por estudiar aquí y poder materializar sus sueños.
6. Nunca digas que vas a una prueba a buscar el 3. Busca siempre el 5. La matemática dice que escogiendo la 2da opción tendrás un # mayor de probabilidades psicológicas de aprobar. Acude a la revalorización en la que tengas oportunidad de subir nota y al examen de premio de todas aquellas asignaturas en las que te sientas bien.
7. Consulta con tus compañeros y ayúdalos cada vez que tengas posibilidades. Verás que cuando borres de tu mente (si es que no las tienes borradas ya) las palabras **egoísmo, individualismo, autosuficiencia y competencia**, además de frases como **"lo mío primero y los demás que se fatidien"**, tu corazón comenzará a latir mucho mejor. Sólo así serás grande como persona,....sólo así serás un verdadero graduado universitario,....sólo así tendrás las puertas abiertas y una mano amiga esperando estrechar la tuya, donde quiera que vayas. Trata de experimentar un día el grado de satisfacción de tu alma, cuando un amigo o amiga se te acerca y te dice ¡¡¡Aprobé!!!..... y de inmediato te emocionas al saber que tú aportaste un grano de arena importante en la construcción de esa exclamación.

Sin más, espero que lejos de ver esto como una trova obligada o comprometida, hayas captado la esencia y el enfoque de este mensaje, y ejecutes el paso más importante: **"¡¡Llevarlo a la práctica!!"**

Estoy seguro de que si lo cumples en un 85%, podrás llegar al punto de equivalencia utilizando este indicador que a mi juicio es bastante adecuado.

¡¡¡NOS VEMOS EN TERCER AÑO!!!!

De todo corazón



Alina Romero Ramos

2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Muchos de nosotros cuando entramos en esta carrera nos preguntamos en dónde rayos nos hemos metido y si algún día nos llegará a gustar...

Creo que en el primer año no encontraste la respuesta, quizás piensas que te desgastaste con cosas como la física, la matemática, etc.

Puedo decirte que cuando llegas a segundo año encuentras el por qué estás aquí. Es en la asignatura Análisis de los Alimentos donde encuentras la respuesta a este por qué. Empiezas a saber entre buretas, beakers y pipetas cuán importante eres. Es tan importante

todo lo que puedes conocer en esta asignatura que de que la aprendas depende la vida de muchas personas. En ella aprenderás qué es un analito, por qué es importante saber cuál es tu analito y hasta cuán bueno puede ser un producto respecto a su contenido de sal, de proteínas, etc.

El primer día que te encuentras ante una inofensiva bureta piensas que el mundo se te cae, no sabes que hacer y piensas que todo lo haces mal, pero tranquilo, todo pasa con la primera impresión y de veras llegas a amar lo que haces.

Dicen que el que no oye consejo no llega a viejo pero aquí además de seguir los que te den, siempre te quedan los propios para compartir. Aquí te van los míos y ojalá te sirvan.

¡Nunca dejes la asignatura de la mano! Si la sigues y la estudias sistemáticamente no tendrás que integrar la, a veces, extensa lista de los suspensos, así que te recomiendo que ni averigües cuántos han desaprobado en años anteriores, pero si preocúpate por estudiar.

Al encontrarte con un ejercicio siempre piensa que eres el analista y que estas ante todo los medios para acometer el análisis y resolver la situación pero nunca separes el laboratorio de la clase práctica, será solo escribir lo que harías en el laboratorio.

Confío en que la asignatura te guste, por mi parte la recordaré siempre.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Lina B. Acosta Rodríguez

El Análisis Químico de los Alimentos es una asignatura que nos invita a emprender un camino hacia el maravilloso mundo de los alimentos y nos ayuda a comprender verdaderamente la importancia y la utilidad de la carrera que estudiamos, por lo que creo que tiene una gran significación en nuestra vida profesional. Pienso que esta asignatura es la primera que nos vincula realmente con lo que seremos en un futuro; debido a esto les aconsejo que no vean el Análisis Químico de los Alimentos con temor o como una materia difícil sino que la disfruten al máximo porque verdaderamente es bonita, agradable y sumamente interesante; pero con todo esto no les quiero decir que se confíen (no me vayan a interpretar mal). Siempre deben esforzarse para llevarla en primera línea, pues si la dejan a un lado, puede volverse increíblemente fastidiosa.

En mi opinión donde se comprende mucho mejor el Análisis Químico de los Alimentos es en las Prácticas de Laboratorio, en los cuales tenemos la suerte que se realicen con bastante frecuencia. En los laboratorios deben interesarse por conocer la utilidad de cada reactivo, el por qué de cada cosa etc, porque muchas de estas operaciones se emplean en otras determinaciones, además estos conocimientos adquiridos les van a ser muy útiles en el futuro. Otra razón para entender la asignatura es que contribuye de una manera asombrosa a nuestra cultura general.

Muy honestamente les auguro que pasarán por la asignatura y se quedaran con los deseos de seguir obteniendo información sobre muchos otros métodos clásicos de análisis cuantitativo. Sinceramente les aconsejo que disfruten de la asignatura y que no tengan miedo.

“EL LOBO NO ES TAN FIERO COMO LO PINTAN”

Cariños de una amiga.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Lisette Plana Díaz

Considero que la asignatura de Análisis Químico de los Alimentos es fundamental en nuestra carrera. Es la primera asignatura básica a la que nos enfrentamos. Aprendemos a cuantificar un gran número de componentes en los alimentos. La asignatura es muy bonita e interesante. Interrelaciona muchas materias. Aplicamos lo aprendido en Química General y podemos entender mejor la Química de los Alimentos basándonos en lo estudiado en Análisis Químico de los Alimentos I y lo experimentado en sus laboratorios que complementan y ayudan a entender el contenido recibido en conferencias porque llevamos la teoría a la práctica.

Para estudiarlo es conveniente dominar primeramente la teoría, profundizando en los fundamentos de los métodos, la función de cada uno de los reactivos utilizados y la importancia o necesidad de las operaciones llevadas a cabo en la práctica. Luego de incorporada y entendida la materia, se deben realizar ejercicios para aplicar y familiarizarse con los cálculos y las formas de expresar los resultados.

Las prácticas de laboratorio complementan muy bien la teoría porque se ve en la práctica cómo se va manifestando lo estudiado y se utilizan los materiales del laboratorio, se gana soltura en su empleo para así disminuir los errores que pueden ser cometidos y que pueden invalidar los resultados.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Melkin Marín Cazalvilla

La asignatura Análisis Químico de los Alimentos es muy importante para nuestra carrera. Esta es la base de la misma y sobre todo sus laboratorios que nos enseñan en la práctica la enorme importancia de la asignatura. Es la primera asignatura que te acerca a la carrera que estudiamos en realidad. Yo creo que para nuestra realización completa en la profesión es muy importante que la asignatura nos guste y la entendamos desde el comienzo.

Para su mejor estudio yo recomiendo que se trate de entender desde la misma conferencia o en los laboratorios que son muy ilustrativos. Entender la base y los conceptos de las valoraciones, fórmulas e indicadores, y no ser mecánicos, porque en esta asignatura existen muchos modos de preguntar las diferentes cosas, y una variedad muy grande de circunstancias.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Neibys Aportela López

Muchos de nosotros al llegar a 2do año no conocemos el fascinante mundo del análisis químico y su importancia, y siempre esperamos la vieja charla del profesor el primer día de clases. Para aquellos curiosos que lo quieren saber todo, es que hemos creado un lugar en

que, a lo mejor podamos satisfacer sus dudas sin ser precisamente un profesor sino alguien que un día fue también un curioso mas. Para todo el que lo lea: Allá va eso.

Creo que a pesar de ser una asignatura que para muchos resulta difícil, es una de las mas bonitas e instructivas pues no nos deja en el camino, nos lleva de la mano y corriendo; por ejemplo hoy damos una conferencia mañana tenemos el laboratorio que se corresponde con esta y al otro día la clase practica donde se unen los conocimientos para la resolución del problema y así va todo como una cadena ... claro, que si se te rompe un eslabón, no lo dejes para arreglarlo mañana porque puede ser que te lleves un buen susto. No te preocupes si algún profesor te hace pasar alguna que otra pena por no saber utilizar los instrumentos de laboratorio; piensa que todos hemos pasado por eso y que es el recuerdo de haber sido estudiantes que un día intentaron ser analistas. Al final siempre sabrás que valió la pena.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Orieta Quintana Alvarez

La asignatura de Análisis Químico de los Alimentos es la primera que comienza a relacionarnos con nuestra futura profesión, por lo que su estudio se hace ameno. Con ella nos adentramos en el mundo de la Química Analítica de los Alimentos que tiene como fin, la cuantificación de las sustancias presentes en una muestra de alimento; hablese de proteínas, cloruro de sodio, grasas, calcio, azúcares, etc; profundizando en las vías o métodos para poder llegar a la correcta cuantificación de estos constituyentes. La valoración y el control de la calidad de los alimentos es de suma importancia y debe estar respaldada por un sistema analítico, amplio, calificado y especializado.

La asignatura se imparte a través de tres formas de enseñanza: conferencias, clases prácticas y laboratorios, las cuales van de la mano, es decir, están muy relacionadas unas con las otras, lo que ayuda a una mayor comprensión e interrelación entre la práctica y la teoría.

A los nuevos que llegan:

Para aquellos estudiantes que comienzan a estudiar esta asignatura, les recomiendo llevar desde el principio el mismo ritmo de estudio y no bajar la parada, nunca deben confiarse porque en la confianza está el peligro. Para ser bueno en algo es imprescindible conocer bien lo que se hace.

Espero que esta asignatura les guste tanto como a mí, pero además, que les haga fructíferos aportes a su vida profesional.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Yaimara Tristá Jiménez

¿Por qué opté por esta carrera? ... Cuando leas la interrogación que me estoy haciendo quizás en tu mente coincidas conmigo. Llegamos a la Universidad, de la cual casi ninguno conocíamos nada; encontramos nuevas personas que pudieran incorporarse a nuestro club de amistades y al entrar al aula chocamos con una leve desilusión; esperabas que ibas a

estudiar Alimentos y día a día te preguntas cuando comenzaremos a relacionarnos con nuestra verdadera vocación.

Al comenzar el segundo año comenzamos por fin a relacionarnos con el mundo que por siempre nos rodeará; aparecen las asignaturas Análisis Químico de los Alimentos y Química de los Alimentos; de Análisis te contaré que te sumerge en el mundo de la Química Analítica y todas sus maravillas, comienzan las ilusiones, perspectivas y se engrandecen nuestras aspiraciones para con la vida profesional.

Sinceramente quisiera remontarte a un día común de clases de Análisis, con cualquier tema te sentirás sumergido en el fascinante mundo de los Alimentos. Para mí lo más emocionante han sido los laboratorios, en los cuales aprendimos las funciones que generalmente serán las que pondremos en practicas en la industria si nos correspondiera laborar allí. Resulta increíble la diversidad de análisis que tenemos que realizarle a un alimento para poder incorporarlo al organismo y que este a su vez nos incorpore la cantidad necesaria de nutrientes que debemos asimilar. Así mismo, puedes determinar en un alimento una serie de parámetros que te permitirán emplearlo en diferentes procesos tecnológicos. En las clases el profesor te nutre de sus conocimientos los cuales para ti resultaran impresionantes y querrás saber algún día tanto como él pues sin adulación alguna es la excelencia de pedagogos que necesitamos en nuestras aulas.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Ricardo Gómez

Tengo que decir primero, que realmente lo que pueda yo plasmar en este texto no sería suficiente para poder enumerar todas las ventajas que me ha brindado la asignatura "Análisis Químico de los Alimentos I". Para comenzar quiero recalcar que gracias a esta materia nosotros empezamos a conocer gran parte de los nutrientes que contienen los alimentos, en conjunto con los puntos, que como profesionales, debemos tener en cuenta para realizar una evaluación previa del alimento, así como: el color, la textura, sabor, etc.; pero además de estos de igual forma, esta calidad viene dada por el adecuado contenido de los nutrientes en el alimento y solo con la aplicación de los métodos analíticos estudiados en esta materia nosotros tenemos la posibilidad de cuantificar sustancias nutritivas específicas y conocer si se encuentran en las cantidades requeridas. También con el empleo de los métodos de análisis cuantitativo podemos determinar la presencia de sustancias tóxicas no deseables. Para terminar debo decirles que todos los estudiantes de Ciencias Alimentarias deben tomar muy en serio esta asignatura desde el principio, puesto que será el principal punto de partida para el entendimiento de muchas asignaturas de años ulteriores.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Yarelis González Frago

Teniendo en cuenta la proyección futura de mi carrera, y la aplicación posterior de un nuevo conocimiento necesario, encuentro entre otras asignaturas que Análisis Químico de los Alimentos es de vital importancia.

En mi opinión se trata de un aprendizaje dinámico y práctico que fortalece con la experiencia real del laboratorio la teoría que a veces dificulta la lógica de los contenidos. Pienso además,

que el claustro de profesores imparte dicha materia muy bien pues logran el equilibrio necesario para que el estudiante pueda entender, comprender y aprender. En lo personal aprendí mucho con ella y la disfruté mientras la recibía; por tanto a las nuevas generaciones les aconsejo que la sigan con detenimiento, preparándose bien en todas las clases prácticas y laboratorios. Atribúyanle además la importancia que requiere para que así puedan enriquecer y estructurar en su pensamiento muchas cosas nuevas que aprenderán en el 2do año de la carrera.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Yarima García Fleites

Considero que la asignatura Análisis Químico de los Alimentos es una de las asignaturas de mayor aplicación práctica dentro de la carrera “Licenciatura en Ciencias Alimentarias”, pues es la base para el posterior entendimiento de nuevas asignaturas que se darán en el transcurso de la carrera. Adquirir los conocimientos fundamentales que esta asignatura nos brinda es muy importante para la vida profesional, ya que con la realización de valoraciones, por ejemplo, se puede cuantificar un analito dentro de una muestra tomada de un determinado producto, lo cual es muy útil para controlar la calidad y el estado de los distintos productos dentro de la industria, a través de diferentes métodos.

Análisis Químico de los Alimentos es una asignatura que motiva al estudiante pues tiene una gran vinculación con la especialidad. Además la forma con que se imparte la misma es ventajosa, debido a que en los laboratorios, donde ya se evidencia desde el punto práctico la aplicación de la asignatura, quedan mejor fijados los conocimientos de las clases prácticas y de las conferencias.

A continuación les daré algunos consejos, los cuales me fueron muy útiles, en la comprensión de la asignatura:

1. Es esencial la comprensión de las conferencias impartidas por el profesor. Lo más importante no es tomar las notas de clase tal y como el profesor las dice, sino atender bien a la explicación y después tomar las notas con nuestras propias palabras, de modo que después nos sean útiles para estudiar.
2. Los laboratorios son una posibilidad valiosa que se nos brinda, los cuales deben ser aprovechados en su plenitud, ya que además de ser muy interesantes, se ve la aplicación de la asignatura en los mismos. Adquirir las habilidades y los conocimientos que se requieren en los laboratorios es una necesidad imperiosa para la vida profesional.
3. Las clases prácticas deben realizarse siempre y no dejarlas para resolver en el aula con el profesor. Es necesario estudiar para tratar de responder la mayor parte de los ejercicios que se encuentran en las mismas, en caso de tener alguna duda preguntarle al profesor, tener interés en la asignatura es muy importante. Responder los problemas que aquí se presentan, tratando de darles solución, ayuda a desarrollar tus conocimientos, para en un futuro poder enfrentarte a situaciones más complicadas.
4. No te confíes y creas que te lo sabes todo, porque los métodos y problemáticas no siempre se enfocan de la misma forma. Esta es una asignatura, en la cual cada vez que se estudia se aprende algo nuevo.

Si tomas en cuenta estos consejos, estoy segura que te ayudarán mucho, no solo para aprobar la asignatura, sino que llevarás contigo siempre los conocimientos adquiridos, los cuales te serán útiles en tu profesión. Además no tendrás que recurrir al finalismo, que

muchas veces no da resultado y te lo digo sinceramente: **esta no es una asignatura que se puede dejar para el final**, pues tiene mucho contenido y es compleja. Atendiendo bien a las conferencias; tratando de interiorizar los conocimientos; aprovechando los laboratorios; realizando las clases las prácticas; y estudiando sistemáticamente, verás que para los exámenes tendrás que estudiar mucho menos y saldrás mucho mejor.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Yenilandy Reyes Muñoz

La asignatura Análisis Químico de los Alimentos, nos enseña a caracterizar los alimentos mediante diferentes ensayos a que puedan sométeseles, utilizando métodos químicos y fisicoquímicos, los cuales están estrechamente relacionados con la calidad del alimento.

Nuestra preparación como buenos analistas es la garantía de obtener mejores resultados en las investigaciones, el control y valoración de los alimentos, propiciando con esto una óptima calidad de los alimentos y evitando influencias negativas en la salud y la vida de millares de personas. Además un analista eficiente y cuidadoso puede evitar muchas pérdidas y perjuicios a la economía. De ahí la gran importancia de esta asignatura.

También es imprescindible el papel que desempeña nuestro profesor por su gran influencia en nuestra preparación como buenos analistas, ya que de no ser así nuestra formación profesional sería incompleta y podríamos ocasionar más daños que beneficios.

Consejo a estudiantes que comienzan a cursar esta asignatura.

1. Debes prestarle mucha atención a la parte teórica que son las conferencias y es muy importante tener en cuenta los objetivos. Para una mejor comprensión debemos acudir a la práctica (laboratorio) porque se reafirman aún más los conocimientos y te demuestra la veracidad de los mismos; es fundamental la práctica ya que nuestro trabajo depende de los resultados que podamos alcanzar con la misma.
2. La asistencia a los laboratorios es fundamental.
3. Debes hacer preguntas de lo que no se entienda, no importa cuantas sean, lo importante es comprender lo que se esta explicando.
4. Debes tratar de estudiar sistemáticamente y de no ser así al menos algo para evitar el agrupamiento de contenido a estudiar al final.

Si tienes presente estos cuatro consejos creo que tendrás éxitos en esta asignatura.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Jesús R. Pedroso Rodríguez

Pienso que el estudio del Análisis Químico de los Alimentos por métodos clásicos (volumétricos y gravimétricos) posee una trascendencia cada vez mayor debido a las exigencias del mundo actual con relación al consumo de los alimentos, lo cual determina un enorme campo de aplicaciones de la química analítica en esta área, tales como: el control de calidad de los alimentos, los estudios de conservación de alimentos, la evaluación

toxicológica y nutricional y los estudios de nuevas fuentes de alimentación no convencionales, entre otras muchas aplicaciones.

A los estudiantes que comienzan a recibir esta asignatura o comenzarán a recibirla en cursos posteriores, les aconsejo hacer todo lo posible por no arrastrar una mala base de Química General, ya que al menos el 80% del contenido de esta asignatura requiere de un sólido dominio de la Química General. Así mismo les recomiendo no ser finalistas porque no se interiorizan los conocimientos, que este caso son de vital importancia ya que el Análisis de los Alimentos I es la primera asignatura que recibimos, relacionada directamente con la especialidad y sus contenidos sirven de base a otras materias que con posterioridad recibiremos. Finalmente, me atrevo a darles otra importante recomendación, y es que a la hora de estudiar esta asignatura, no lo hagan enfocando los métodos de análisis de forma aislada sino integralmente y en estrecha relación unos con otros, puesto que a fin de cuentas, se trata de una misma ciencia “la química analítica”.



Yokani Nordelo

2do año Alimentos. Curso 2000-2001

En primer lugar quisiera decirles que me siento orgulloso de haber aportado un granito de arena en la elaboración de este texto y espero que les sea útil para el estudio del Análisis Químico de los Alimentos. Les aseguro que esta asignatura será de su agrado ya que es la primera que nos adentra en esta especialidad, dándonos a conocer los principales fundamentos y métodos utilizados para análisis de los alimentos. Estoy seguro también que al finalizar el curso tendrán una panorámica más amplia de la importancia de la carrera que han decidido estudiar y de uno de los posibles perfiles de trabajo “el análisis de los alimentos”. Haciendo referencia a la asignatura, les diré que los laboratorios son muy interesantes y especiales ya que es la parte específica de esta materia que nos adentra directamente en uno de los objetivos de la carrera. De los profesores les diré que son los más fantásticos que se encontrarán ya que nos acercan a la realidad de la carrera con sus espectaculares clases.



Yisel Abril Planas

2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Considero que la asignatura Análisis Químico de los Alimentos I es una materia básica para la carrera debido a que la misma aborda aspectos imprescindibles para nuestra formación profesional y que de hecho sirven de base a otras asignaturas de la carrera. Les recomiendo que presten especial atención a las conferencias pues es aquí donde mejor se aprende el contenido.

Los laboratorios son también de gran importancia pues posibilitan llevar a la práctica los conocimientos adquiridos en las conferencias y ejercitados en las clases prácticas. En fin, les aconsejo que estudien con sistematicidad desde el primer día y no dejen acumular materia para el final. Con finalismo no se aprende y por lo tanto, no se aprueba.



2do año Alimentos. Curso 2000-2001

Mabel Bofill Pérez

Soy una más de esas que entró aquí sin imaginar siquiera de que trataba la carrera. Al principio tenía la idea de cambiarme, pero Introducción a las Ciencias Alimentarias (ICA) me enseñó un poquito y decidí quedarme. No supe realmente cuanto me gustaba y cuan bonita era hasta que no me enfrenté con Análisis Químico de los Alimentos, que es la primera asignatura, a mi entender, que nos vincula ciertamente con la carrera. Fue a través de ella que conocí uno de los objetivos principales de la carrera y además una de las tantas cosas que podemos hacer como profesionales en el campo de los Alimentos. Ya no tuve que bajar más la vieja muela de cada vez que me preguntaban que perfil tenía o que podía hacer como Licenciado en Alimentos, decir esto o aquello sin siquiera saber de lo que hablaba.

La asignatura como tal me gustó mucho, sobre todo por los laboratorios, que aunque sean una carga más pues cuesta trabajo preparar informes, estudiar para preguntas iniciales y finales ¡TODAS LAS SEMANAS! (además de las demás asignaturas), nos ayuda mucho a entender lo que se imparte en conferencias y además conociendo como se hacen las cuantificaciones y con que objetivos, la complejidad de las clases prácticas también se simplifica.

De ahí, que lo primero que les aconsejo es que no lo vean como un tedio. Comiencen a querer desde ahora la carrera. Piensen cuando estén frente a una bureta, un vaso de precipitados, una pipeta o un volumétrico que no logran enrasar, que esto es lo que se realiza en las fábricas y lugares de elaboración de Alimentos, que es algo que vamos a tener que aplicar, no es algo que solo queda para cultura general. Es algo que tal vez en un futuro sea nuestro perfil profesional y que vamos a tener que aplicar en cualquier trabajo de investigación.

Cuatro consejos importantes:

1. No dejen las cosas para última hora. Estudien las conferencias antes de ir a los laboratorios, en los laboratorios receptionen lo que más puedan y en las clases prácticas acaben de asimilar el contenido.
 2. No se queden con dudas, **PREGUNTEN**, que nuestros profes de análisis son muy buenos, tienen mucha paciencia y su idea no es la de aprobar 5 y suspender al resto, su interés es de que aprendamos de verdad pues como ya dije no es algo que no tenga importancia saberlo o no, **es algo fundamental para nuestra carrera.**
 3. No vean los laboratorios como una carga más **¡DISFRÚTENLOS!**
 4. Y sobre todo, no pasen la asignatura como todas las demás. Traten de entenderla tal y como es en la práctica y verán que todo les resultara más fácil.
-

EJEMPLO DE INFORME DE LABORATORIO

Título: Determinación del índice de saponificación en aceites y grasas comestibles.

Autor: Caridad Miranda López (2do año Alimentos. Grupo 2)

INTRODUCCIÓN

Los lípidos son sustancias de origen vegetal o animal compuestas de ácidos grasos, esterificados generalmente con un alcohol de tres átomos de carbono llamado glicerol o glicerina; a veces se encuentran en forma de amidas y los más complejos contienen en su molécula nitrógeno y fósforo. Los aceites y grasas juegan un importante papel en la alimentación por ser los nutrimentos que mayor energía aportan al organismo (9 Kcal/g).

La caracterización de los aceites y grasas comestibles es de vital importancia dado que estos productos inciden de manera directa en las características sensoriales de los alimentos en los cuales se emplean puesto que por sus características físico químicas, son sensibles a deteriorarse sufriendo un proceso conocido como enranciamiento, el cual produce olores y sabores desagradables.

Uno de los criterios que caracterizan a los aceites y grasas comestibles es el Índice de Saponificación, el cual se determina por métodos volumétricos de análisis que emplean el principio de la volumetría por neutralización.

El método se fundamenta en la saponificación de la muestra de grasa por adición de KOH y posterior valoración del exceso de álcali con solución estandarizada de HCl empleando fenolftaleína como indicador. Los resultados se expresan como los mg de KOH necesarios para saponificar por completo 1 g de grasa.

El Índice de Saponificación da una medida del peso molecular promedio de los glicéridos que constituyen una grasa o aceite dado, es decir cada aceite o grasa posee un índice de saponificación característico en función de su composición por lo que este parámetro constituye un medio de caracterización de la identidad de un aceite; de ahí la importancia de este análisis.

Teniendo en cuenta los elementos arriba expuestos, se acomete el presente trabajo con el objetivo de determinar el Índice de Saponificación en una muestra de aceite de girasol y comprobar si cumple con los valores reportados para este tipo de producto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Estandarización de la solución de HCl.

La estandarización de la solución de HCl se realizó empleando $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ como estándar primario y anaranjado de metilo como indicador. Se empleó el método de estandarización por pipeteo tomando una alícuota de 10 mL de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ para la valoración.

Determinación del Índice de Saponificación.

La muestra de aceite se homogeneizó por agitación y se pesó una porción de 4.1253 g en balanza analítica digital de la firma Sartorius. A la porción pesada se añadieron 50 mL de solución alcohólica de KOH 0.4981 N y se mantuvo a reflujo durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se añadió a la mezcla refluja 2 ó 3 gotas de solución indicadora

de fenolftaleína y se valoró con solución estandarizada de HCl 0.5203 N hasta desaparición del color rojo. La fenolftaleína pudo ser empleada puesto que la reacción tiene lugar entre un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte (KOH) a altas concentraciones (alrededor de 0.5 mol/L), lo que conduce a un salto brusco de pH, dentro del cual se encuentra la zona de viraje de este indicador (8 – 10). El método de valoración empleado fue por retroceso.

Expresión de los resultados.

Los resultados del índice de saponificación se expresaron como mg de KOH/g de aceite.

Se calculó además la desviación estándar y el coeficiente de variación considerando los resultados obtenidos por otros estudiantes que también analizaron la misma muestra. Las expresiones empleadas para estos cálculos fueron las siguientes:

$$\text{Desviación Estandar } S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Coeficiente de Variación } CV = \frac{S}{X} * 100$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estandarización de HCl:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 9,4263\text{g}$$

$$c\left(\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}}{2}\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} / 2) \times V(D)}$$

$$c\left(\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}}{2}\right) = \frac{9.4263 \text{ g}}{190.7 \text{ g/mol} \times 0.1\text{L}}$$

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}/2) = 0.4943 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{HCl}) \text{ consumido} = 9.5 \text{ mL}$$

$$V(\text{HCl}) \times C(\text{HCl}/1) = V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}) \times C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}/2)$$

$$c(\text{HCl}/1) = \frac{10 \text{ mL} \times 0.4943 \text{ mol/L}}{9.5 \text{ mL}}$$

$$c(\text{HCl}/1) = 0.5203 \text{ mol/L}$$

Determinación del Índice de Saponificación:

$$c(\text{KOH}/1) = 0.4981 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{HCl}) \text{ consumido} = 20.8 \text{ mL}$$

$$IS = \frac{m(\text{KOH})_{\text{expresada en mg}}}{m(\text{aceite})_{\text{expresada en g}}}$$

$$m(\text{KOH}/1) = (n(\text{KOH}/1) \text{ añadido} - n(\text{KOH}/1) \text{ exceso}) \times M(\text{KOH}/1)$$

$$m(\text{KOH}/1) = [(V \times c(\text{KOH}/1) \text{ añadido}) - (V \times c(\text{HCl}/1) \text{ consumido})] \times M(\text{KOH}/1)$$

$$m(\text{KOH}/1) = [(0.05 \text{ L} \times 0.4981 \text{ mol/L}) - (0.0208 \text{ L} \times 0.5203 \text{ mol/L})] \times 56 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{KOH}/1) = (0.0294 \text{ mol} - 0.0108 \text{ mol}) \times 56 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{KOH}/1) = 0.0141 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{KOH}/1) = 0.7896 \text{ g} = 789.6 \text{ mg}$$

$$IS = \frac{789.6 \text{ mg}}{4.1253 \text{ g}}$$

IS = 191.4 mg KOH/g aceite

Los resultados obtenidos por los otros 4 estudiantes que trabajaron con la misma muestra de aceite, se relacionan a continuación:

Estudiante	Indice de saponificación obtenido	Indice de saponificación (valor de referencia)
Caridad (Yo)	191.4	188 – 194 mg KOH/g aceite o grasa
Roberto	189.5	
Yisel	193.2	
Yaimara	141.4	
Javier	190.1	

Si se calcula el valor medio, la desviación estándar y el coeficiente de variación teniendo en cuenta todos los resultados, se obtiene:

Valor medio = 181.1 mg KOH/g aceite

S = 22.25

CV = 12.3%

Sin embargo, al analizar cuidadosamente los resultados de la tabla, se observa que el valor obtenido por Yaimara (141.4) se aleja considerablemente del resto de los otros resultados por lo que a mi juicio pudieron haberse cometido errores que conducen a que este valor no sea confiable. Una posible fuente de error pudiera ser la concentración de la solución de HCl utilizada por Yaimara pues el valor reportado para esta fue de 0.3914 N y sin embargo el volumen consumido en la determinación del Índice de saponificación fue similar al nuestro (que teníamos una solución de HCl de concentración de alrededor de 0.5 mol/L, o sea mucho mayor) lo que nos hace suponer que el verdadero valor de la concentración del HCl de Yaimara es superior al reportado.

Es por ello que prefiero no considerar los resultados de Yaimara y realizar los cálculos con los 4 valores restantes (incluyendo el mío). Recalculando entonces el valor medio, la desviación estándar y el coeficiente de variación se obtiene:

Valor medio = 191.05 mg KOH/g aceite

S = 1.64

CV = 0.85%

El coeficiente de variación obtenido indica una baja dispersión y por lo tanto una alta precisión en el análisis. así mismo, se puede plantear que el aceite de girasol analizado presenta un Índice de Saponificación acorde con los valores reportados para este tipo de producto.

CONCLUSIONES

Se determinó el Índice de Saponificación de una muestra de aceite de girasol y se comprobó que el mismo se encuentra dentro de los valores reportados por la literatura para este tipo de producto.

BIBLIOGRAFÍA

- Enciclopedia Microsoft Encarta 2000 (1999). Microsoft Corporation. 1993-1999
- Norma Cubana. NC 85-04. Aceites y grasas comestibles. Métodos de ensayo. 1981.
- Vajda, O. y Saenz, T. Química de los Alimentos. Ed. Científico Técnica. La Habana, 1976.

MASAS MOLARES DE LOS ELEMENTOS DE LA TABLA PERIÓDICA ⁽¹⁾

Elemento	Símbolo	Masa molar
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)

Elemento	Símbolo	Masa molar
Dimproσιο	Dy	162.51
Erbio	Er	167.27
Escandio	Sc	44.96
Estaño	Sn	118.7
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

Elemento	Símbolo	Masa molar
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)
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 molar del isótopo de vida más larga

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	$K_1=1.36 \times 10^{-3}$
Citrico	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	$K_1=7.2 \times 10^{-4}$
Peroxido de hidrogeno	H ₂ O ₂	$K_1=2.7 \times 10^{-12}$

Nombre	Formula	Constante de disociación a 25°C
Sulfuro de hidrogeno	H ₂ S	K ₁ = 5.7 × 10 ⁻⁸ K ₂ = 1.2 × 10 ⁻¹⁵
Hipocloroso	HOCl	K ₁ = 3.0 × 10 ⁻⁸
Yódico	HIO ₃	K ₁ = 1.7 × 10 ⁻¹
Lactico	CH ₃ CHOHCOOH	K ₁ = 1.37 × 10 ⁻⁴
Maleico	cis-HOOCCH:CHCOOH	K ₁ = 1.20 × 10 ⁻² K ₂ = 5.96 × 10 ⁻⁷
Málico	HOOCCHOHCH ₂ COOH	K ₁ = 4.0 × 10 ⁻⁴ K ₂ = 8.9 × 10 ⁻⁶
Malónico	HOOCCH ₂ COOH	K ₁ = 1.40 × 10 ⁻³ K ₂ = 2.01 × 10 ⁻⁶
Mandélico	C ₆ H ₅ CHOHCOOH	K ₁ = 3.88 × 10 ⁻⁴
Nitroso	HNO ₂	K ₁ = 5.1 × 10 ⁻⁴
Oxálico	HOOC ₂ COOH	K ₁ = 5.36 × 10 ⁻² K ₂ = 5.42 × 10 ⁻⁵
Peryódico	H ₅ IO ₆	K ₁ = 2.4 × 10 ⁻² K ₂ = 5.0 × 10 ⁻⁹
Fenol	C ₆ H ₅ OH	K ₁ = 1.00 × 10 ⁻¹⁰
Fosforico	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7.11 × 10 ⁻³ K ₂ = 6.34 × 10 ⁻⁸ K ₃ = 4.2 × 10 ⁻¹³
Fosforoso	H ₃ PO ₃	K ₁ = 1.00 × 10 ⁻² K ₂ = 2.6 × 10 ⁻⁷
o-Ftálico	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	K ₁ = 1.12 × 10 ⁻³ K ₂ = 3.91 × 10 ⁻⁶
Pícrico	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	K ₁ = 5.1 × 10 ⁻¹
Propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	K ₁ = 1.34 × 10 ⁻⁵
Piruvico	CH ₃ COCOOH	K ₁ = 3.24 × 10 ⁻³
Salicílico	C ₆ H ₄ (OH)COOH	K ₁ = 1.05 × 10 ⁻³
Succínico	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	K ₁ = 6.21 × 10 ⁻⁵ K ₂ = 2.32 × 10 ⁻⁶
Sulfámico	H ₂ NSO ₃ H	K ₁ = 1.03 × 10 ⁻¹
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	K ₂ = 1.20 × 10 ⁻²

Nombre	Formula	Constante de disociación a 25°C
Sulfuroso	H_2SO_3	$K_1 = 1.72 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.43 \times 10^{-8}$
Tartarico	$\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$	$K_1 = 9.20 \times 10^{-4}$ $K_2 = 4.31 \times 10^{-5}$
Tricloroacético	Cl_3CCOOH	$K_1 = 1.29 \times 10^{-1}$

CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE ALGUNAS BASES

Nombre	Fórmula	Constante de disociación a 25 °C
Amoníaco	NH ₃	1.76 x 10 ⁻⁵
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	3.94 x 10 ⁻¹⁰
1 – Butilamina	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ NH ₂	4.0 x 10 ⁻⁴
Dimetilamina	(CH ₃) ₂ NH	5.9 x 10 ⁻⁴
Etanolamina	HOC ₂ H ₄ NH ₂	3.18 x 10 ⁻⁵
Etilamina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	4.28 x 10 ⁻⁴
Etilendiamina	NH ₂ C ₂ H ₄ NH ₂	K ₁ = 8.5 x 10 ⁻⁵ K ₂ = 7.1 x 10 ⁻⁸
Hidracina	H ₂ NNH ₂	1.3 x 10 ⁻⁶
Hidroxilamina	HONH ₂	1.07 x 10 ⁻⁸
Metilamina	CH ₃ NH ₂	4.8 x 10 ⁻⁴
Piperidina	C ₅ H ₁₁ N	1.3 x 10 ⁻³
Piridina	C ₅ H ₅ N	1.7 x 10 ⁻⁹
Trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	6.25 x 10 ⁻⁵

CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (Kps)

Sustancias	Fórmula	Kps
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃	2,00 x 10 ⁻³²
Carbonato de bario	BaCO ₃	5,10 x 10 ⁻⁹
Cromato de bario	BaCrO ₄	1,20 x 10 ⁻¹⁰
Yodato de bario	Ba(IO ₃) ₂	1,57 x 10 ⁻⁹
Manganato de bario	BaMnO ₄	2,50 x 10 ⁻¹⁰
Oxalato de bario	BaC ₂ O ₄	2,30 x 10 ⁻⁸
Sulfato de bario	BaSO ₄	1,30 x 10 ⁻¹⁰
Oxicloruro de bismuto	BiOCl	7,00 x 10 ⁻⁹
Oxihidróxido de bismuto	BiOOH	4,00 x 10 ⁻¹⁰
Carbonato de cadmio	CdCO ₃	2,50 x 10 ⁻¹⁴
Hidróxido de cadmio	Cd(OH) ₂	5,90 x 10 ⁻¹⁵
Oxalato de cadmio	CdC ₂ O ₄	9,00 x 10 ⁻⁸
Sulfuro de cadmio	CdS	2,00 x 10 ⁻²⁸
Carbonato de calcio	CaCO ₃	4,80 x 10 ⁻⁹
Fluoruro de calcio	CaF ₂	4,90 x 10 ⁻¹¹
Oxalato de calcio	CaC ₂ O ₄	2,30 x 10 ⁻⁹
Sulfato de calcio	CaSO ₄	2,60 x 10 ⁻⁵
Bromuro de cobre(I)	CuBr	5,20 x 10 ⁻⁹
Cloruro de cobre(I)	CuCl	1,20 x 10 ⁻⁶
Yoduro de cobre(I)	CuI	1,10 x 10 ⁻¹²
Tiocianato de cobre(I)	CuSCN	4,80 x 10 ⁻¹⁵
Hidróxido de cobre(II)	Cu(OH) ₂	1,60 x 10 ⁻¹⁹
Sulfuro de cobre(II)	CuS	6,00 x 10 ⁻³⁶
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) ₂	8,00 x 10 ⁻¹⁶
Sulfuro de hierro(II)	FeS	6,00 x 10 ⁻¹⁸
Hidróxido de hierro(III)	Fe(OH) ₃	4,00 x 10 ⁻³⁸
Yodato de lantano	La(IO ₃) ₃	6,20 x 10 ⁻¹²
Carbonato de plomo	PbCO ₃	3,30 x 10 ⁻¹⁴
Cloruro de plomo	PbCl ₂	1,60 x 10 ⁻⁵
Cromato de plomo	PbCrO ₄	1,80 x 10 ⁻¹⁴

Sustancias	Fórmula	Kps
Hidróxido de plomo	$Pb(OH)_2$	$2,50 \times 10^{-16}$
Yoduro de plomo	PbI_2	$7,10 \times 10^{-9}$
Oxalato de plomo	PbC_2O_4	$4,80 \times 10^{-10}$
Sulfato de plomo	$PbSO_4$	$1,60 \times 10^{-8}$
Sulfuro de plomo	PbS	$7,00 \times 10^{-28}$
Fosfato de amonio y magnesio	$MgNH_4PO_4$	$3,00 \times 10^{-13}$
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	$1,00 \times 10^{-5}$
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	$1,80 \times 10^{-11}$
Oxalato de magnesio	MgC_2O_4	$8,60 \times 10^{-5}$
Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	$1,90 \times 10^{-13}$
Sulfuro de manganeso(II)	MnS	$3,00 \times 10^{-13}$
Bromuro de mercurio(I)	Hg_2Br_2	$5,80 \times 10^{-23}$
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	$1,30 \times 10^{-18}$
Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	$4,50 \times 10^{-29}$
Arseniato de plata	Ag_3AsO_4	$1,00 \times 10^{-22}$
Bromuro de plata	$AgBr$	$5,20 \times 10^{-13}$
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	$8,10 \times 10^{-12}$
Cloruro de plata	$AgCl$	$1,82 \times 10^{-10}$
Cromato de plata	Ag_2CrO_4	$1,10 \times 10^{-12}$
Cianuro de plata	$AgCN$	$7,20 \times 10^{-11}$
Yodato de plata	$AgIO_3$	$3,00 \times 10^{-8}$
Yoduro de plata	AgI	$8,30 \times 10^{-17}$
Oxalato de plata	$Ag_2C_2O_4$	$3,50 \times 10^{-11}$
Sulfuro de plata	Ag_2S	$6,00 \times 10^{-50}$
Tiocianato de plata	$AgSCN$	$1,10 \times 10^{-12}$
Oxalato de estroncio	SrC_2O_4	$5,60 \times 10^{-8}$
Sulfato de estroncio	$SrSO_4$	$3,20 \times 10^{-7}$
Cloruro de talio(I)	$TlCl$	$1,70 \times 10^{-4}$
Sulfuro de talio(I)	Tl_2S	$1,00 \times 10^{-22}$
Hidróxido de cinc	$Zn(OH)_2$	$1,20 \times 10^{-17}$
Oxalato de cinc	ZnC_2O_4	$7,50 \times 10^{-9}$
Sulfuro de cinc	ZnS	$4,50 \times 10^{-24}$

POTENCIALES ESTANDAR 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
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}$	2.01
$Co^{3+} + 1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.808
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
$MnO_4^- + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2 H_2O$	1.695
$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.44
$HClO + H^+ + 1e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + H_2O$	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
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.44
$Cl_{2(g)} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	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
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 SeO_3 + H_2O$	1.15
$Br_{2(ac)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.085
$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.065
$ICl_2 + 1e \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_{2(s)} + 2 Cl^-$	1.056
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + 1e \rightleftharpoons 2VO^{2+} + 3 H_2O$	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

Semirreacción	Potencial Normal (E°) expresado en Voltios
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$	0.615
$\text{I}_2(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.615
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.581
$\text{MnO}_4^- + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.564
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{I}_3 + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Cu}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0.521
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0.450
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$	0.446
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	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

Semirreacción	Potencial Normal (E°) expresado en Voltios
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$	-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

Anexo 8

ALGUNOS INDICADORES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN Y SUS POTENCIALES ESTANDAR DE ELECTRODO

Indicador	Color de la forma oxidada	Color de la forma reducida	E° (Voltios) C(H₃O⁺) = 1mol/L
5 nitro-1,10 fenantrolina de Fe (II)	Azul pálido	Rojo violeta	+ 1.25
Acido o,m difenil amino dicarbónico	Azul violeta	Incoloro	+ 1.12
Acido o,o difenilamino dicarbónico	Azul violeta	Incoloro	+ 1.26
1,10 fenantrolina de Fe (II)	Azul pálido	Rojo	+ 1.11
Acido fenil antranílico	Rojo violáceo	Incoloro	+ 1.08
Erioglaucina A	Rojo azulado	Amarillo verdoso	+ 0.98
Acido difenilamino sulfónico	Rojo violeta	Incoloro	+ 0.85
Difenilamina	Violeta	Incoloro	+ 0.76
p-etoxicrisoidina	Amarillo	Rojo	+ 0.76
Azul de metileno	Azul	Incoloro	+ 0.53
Tetrasulfonato de índigo	Azul	Incoloro	+ 0.36
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+ 0.28
Monosulfato de índigo	Azul	Incoloro	+ 0.26
Acido 1 indofenol, 2 naftol sulfónico	Rojo	Incoloro	+ 0.36
5,6 dimetil 1,10 fenantrolina de Fe (II)	Azul pálido	Rojo	+ 0.97
p-nitro difenil amina	Violeta	Incoloro	+ 1.06
Dicloruro de triperidirutenio	Amarillo	Incoloro	+ 1.33

ALGUNOS INDICADORES COMPLEJOMETRICOS Y SUS APLICACIONES FUNDAMENTALES

Indicador	Método directo	Método por desplazamiento	Método por retroceso
Negro de eriocromo T	Ba, Ca, Cd, Pb	Au, Ca, Cu, Pb, Hg, Pd, Tl	Al, Bi, Ca, Co, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Pd, Tl
Murexida	Ca, Co, Cu, Ni,	Au, Pd, Ag	Ca
1-(2 piridylazol) 2-naftol (PAN)	Cd, Cu, Zn	Al, Ca, Co, Fe, Pb, Mg, Ni, Zn,	Bi, Co, Cu
Pirocatecol violeta	Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Th, Ti	-	Al, Fe, Ni, Pd, Th, Tl, Zn

ALGUNOS REACTIVOS QUÍMICOS Y SUS FÓRMULAS MÁS USUALES DE COMERCIALIZACIÓN

Reactivos	Fórmula química	Observaciones
Hidróxido de sodio	NaOH	Higroscópico
Hidróxido de potasio	KOH	Higroscópico
Acido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄ x 2H ₂ O	Estándar primario
Acido clorhídrico	HCl	Líquido (1.19 Kg/L 32-37 %m-m)
Acido nítrico	HNO ₃	Líquido
Acido acético	C ₂ H ₂ O ₄	Líquido
Tetraborato de sodio	Na ₂ B ₄ O ₇ x 10H ₂ O	Estándar primario
Nitrato de plata	AgNO ₃	
Cloruro de sodio	NaCl	Estándar primario
Yoduro de sodio	NaI	
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Líquido (1.84 Kg/L 96 %m-m)
Permanganato de potasio	KMnO ₄	
Dicromato de potasio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Estándar primario
Cromato de potasio	K ₂ CrO ₄	
Tiosulfato de sodio	Na ₂ S ₂ O ₃ x 5H ₂ O	
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	
Carbonato de potasio	K ₂ CO ₃	
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	
Oxalato de sodio	Na ₂ C ₂ O ₄	Estándar primario
Acido etilendiaminotetraacético	C ₆ H ₈ O ₈ N ₂ x 5H ₂ O	
Acido etilendiaminotetraacético (sal disódica)	Na ₂ H ₆ O ₈ N ₂ x 5H ₂ O	
Sulfato de cinc	ZnSO ₄ x 7H ₂ O	Estándar primario
Carbonato de calcio	CaCO ₃	
Carbonato de magnesio	MgCO ₃	
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	Líquido
Acido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	
Acido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	
Acido tartárico	C ₄ H ₆ O ₆	
Acido málico	C ₄ H ₆ O ₅	

LOGARITMOS

En esta discusión, supondremos que el lector tiene una calculadora electrónica para obtener logaritmos y antilogaritmos de los números. Sin embargo, es deseable entender lo que es un logaritmo así como algunas de sus propiedades. La siguiente discusión proporciona esta información:

Un logaritmo (o log) de un número es la potencia a la que un número base (generalmente 10) se debe elevar para dar el número deseado. Así un logaritmo es un exponente de la base 10. De ahí que podemos obtener las siguientes conclusiones con respecto a los logaritmos:

1. El logaritmo de un producto es la suma de los logaritmos de los números individuales del producto.
2. El logaritmo de un cociente es la diferencia de los logaritmos de los números individuales del cociente.
3. El logaritmo de un número elevado a una potencia es el logaritmo del número multiplicado por esa potencia.
4. El logaritmo de una raíz de un número es el logaritmo de ese número dividido por la raíz.

Los ejemplos siguientes ilustran esas definiciones:

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$

$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

$$\begin{aligned} \log 40 \times 10^{20} &= \log 4 \times 10^{21} = \log 4 + \log 10^{21} \\ &= 0.06 + 21 = 21.6 \end{aligned}$$

$$\log 2 \times 10^{-6} = \log 2 + \log 10^{-6} = 0.3 + (-6) = -5.7$$

Los dos últimos ejemplos muestran que el logaritmo de un número es la suma de dos partes, una característica localizada a la izquierda de la coma y una mantisa a la derecha. La característica es el logaritmo de 10 elevado a una potencia y sirve para indicar la localización de la coma en el número original cuando el número se expresa en notación decimal. La mantisa es el logaritmo de un número en el intervalo de 0.00 y 9.99... Obsérvese que la mantisa es siempre positiva. En consecuencia, en el último ejemplo, la característica es (-6) y la mantisa es +0.3.

Anexo 12

TABLA DE COMPOSICIÓN DE ALIMENTOS
Nutrientes expresados en g/100 g de alimento húmedo.
Energía expresada en Kcal/100 g de alimento húmedo

LECHES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Condensada	306	26,2	8,7	3,8	59,3	0,0	2,0
Descremada en polvo	350	4,8	35,0	1,0	50,2	0,0	9,0
Entera en polvo	494	2,7	26,4	25,5	39,7	0,0	5,7
Evaporada	130	74,9	6,5	7,2	9,9	0,0	1,5
Fresca normal	55	88,7	3,1	2,5	5,0	0,0	0,7
Maternizada	498	1,7	15,2	23,8	55,7	0,0	3,6
QUESOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Azul de Cuba	368	39,9	21,1	31,1	0,9	0,0	7,0
Broodkaas	356	39,2	25,2	26,5	4,2	0,0	4,9
Camembert	314	51,5	19,1	26,2	0,5	0,0	2,7
Cottage	108	75,6	16,6	2,9	4,0	0,0	0,9
Crema	382	50,1	7,9	37,6	3,1	0,0	1,3
Crema Emmenthal	352	47,7	14,6	31,5	2,6	0,0	3,6
Dambo	347	42,1	24,2	26,7	2,5	0,0	4,5
Edam	345	40,7	24,9	25,6	3,7	0,0	5,1
Emmenthal	396	35,4	28,7	30,8	0,9	0,0	4,2
Fontina	379	38,7	24,1	30,1	3,0	0,0	4,1
Gorgonzola	376	43,4	21,3	32,3	0,1	0,0	2,9
Gouda	377	38,8	23,5	30,1	3,0	0,0	4,6
Gruyere	390	35,5	27,0	30,5	1,9	0,0	5,1
Lunch	386	37,6	23,4	30,9	3,5	0,0	4,6

QUESOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Patagrás	381	36,0	27,4	28,8	3,0	0,0	4,8
Proceso	275	54,0	18,5	21,4	2,0	0,0	4,1
Samsó	345	42,5	23,6	26,6	2,7	0,0	4,6
Scamorza	379	36,2	27,2	28,6	3,2	0,0	4,8
Svecia	384	36,2	27,8	29,2	2,4	0,0	4,4
Topo Nuovo	368	38,5	24,9	28,1	3,9	0,0	4,6

YOGURT Y OTROS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Normal (de coágulo o batido)	53	89,0	3,0	2,4	4,9	0,0	0,7
Saborizado	86	80,4	1,8	2,5	14,1	0,0	1,2
Smetana natural	310	62,7	1,8	32,4	2,7	0,0	0,4
Smetana de guayaba	327	57,4	1,5	31,8	8,8	0,0	0,5

CARNES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Cerdo, fresca, magra	112	76,0	18,7	4,1	0,0	0,0	1,2
Cerdo, enlatada drenada	225	61,9	21,2	15,6	0,0	0,0	1,3
Corazón de res, fresco	127	75,1	17,0	6,2	0,8	0,0	0,9
Hígado de res, fresco	127	72,8	19,0	4,7	2,2	0,0	1,3
Pollo, fresco	165	70,6	18,2	10,2	0,0	0,0	1,0
Res, fresca, magra	117	74,6	20,6	3,8	0,0	0,0	1,0
Res, enlatada drenada	163	67,2	24,1	7,4	0,0	0,0	1,3

EMBUTIDOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Bacón	634	22,3	7,0	67,3	0,0	0,0	3,4
Butifarra	218	57,9	15,2	12,9	10,3	0,0	3,7
Chorizo	428	27,9	25,9	33,2	6,3	0,0	6,7
Jamón cocido	130	72,9	12,5	7,1	4,1	0,0	3,4
Jamón tocino	452	41,6	9,2	45,5	1,3	0,0	2,4

EMBUTIDOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Jamón Pierna	272	55,3	18,5	21,6	0,9	0,0	3,7
Jamón Visking	267	55,2	17,7	21,0	1,9	0,0	4,2
Jamonada							
Lacón	294	48,3	21,6	22,2	2,0	0,0	5,9
Lomo Ahumado	287	51,5	20,1	22,8	0,4	0,0	5,2
Morcilla	381	36,3	22,9	28,6	7,9	0,0	4,3
Mortadella	286	54,4	16,2	23,4	2,6	0,0	3,4
Perro Caliente	203	67,0	11,4	16,2	2,9	0,0	2,5
Salchichón	302	48,3	22,4	22,9	1,7	0,0	4,7
CARNES EN CONSERVA	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Aporreado de ternera	135	72,6	17,5	6,2	2,2	0,0	1,5
Croquetas de carne	220	53,9	10,7	8,8	24,6	Tr	2,0
Lengua de res	240	57,9	20,9	16,3	2,5	0,0	2,4
Masa para fritas	156	68,8	11,4	7,6	10,4	0,0	1,8
Picadillo a la Criolla	108	78,7	12,5	4,8	3,6	Tr	0,4
Spam	190	64,2	15,7	12,0	4,7	0,0	3,4
PESCADOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Macarela, cruda	159	69,4	21,3	8,2	0,0	0,0	1,1
Merluza, cruda	84	78,5	19,3	0,8	0,0	0,0	1,4
Pescado crudo, magro	73	81,0	17,0	0,5	0,0	0,0	1,5
Pescado en conserva	104	72,1	24,7	0,6	0,0	0,0	2,6
Sardina en aceite	304	50,6	20,6	24,4	0,6	0,0	3,8
Sardina en tomate	191	64,3	18,7	12,2	1,7	0,0	3,1
HUEVOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS	FIBRA	CENIZAS

	ASIMILABLES				CRUDA		
Entero	166	72,7	13,0	12,0	1,4	0,0	0,9
Clara	50	87,2	11,0	0,2	1,0	0,0	0,6
Yema	351	49,3	16,0	31,0	2,0	0,0	1,7

LEGUMINOSAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
FRIJOLES CRUDOS							
Blancos	335	13,1	25,3	0,6	57,1	5,7	3,9
Chícharos	352	12,0	22,5	2,0	61,0	4,7	2,5
Colorados o negros	346	12,0	22,0	1,6	60,8	4,3	3,6
Garbanzos	373	11,5	18,2	6,2	61,1	3,4	3,0
Lentejas	349	12,2	23,7	1,3	60,7	3,2	2,1

FRIJOLE EN CONSERVA	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Fabada criolla	112	73,0	4,7	2,8	17,0	1,4	1,1
Potaje de frijoles colorados	129	67,6	5,5	2,3	21,5	1,1	2,0
Potaje de frijoles negros	82	78,1	5,0	1,6	12,0	1,1	1,2

CEREALES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Arroz consumo crudo	354	12,1	8,8	1,3	76,7	0,9	0,2
Arroz cocido	134	66,7	1,8	0,7	30,0	0,7	0,1
Avena instantánea de coco, fresa y naranja	393	3,7	4,0	2,1	89,4	0,3	0,5
Avena instantánea de chocolate	388	4,6	7,2	2,9	83,4	0,8	1,1
Cangrejito	451	17,0	9,7	25,1	46,5	0,6	1,1
Crema de trigo	350	12,6	11,5	0,8	74,2	0,4	0,5
Galletas de ajonjolí	490	2,3	6,7	22,3	65,7	0,6	2,4
Galletas de sal	424	3,3	10,2	9,7	74,0	0,4	2,4
Galletas de soda	438	3,6	11,2	12,2	70,9	0,5	1,6
Galletas dulces	454	3,8	9,2	15,0	70,6	0,3	1,1
Galletas "Giselle"	515	4,4	6,3	27,8	59,6	0,8	0,8

CEREALES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Harina de maíz cruda	358	11,8	7,1	2,1	77,7	0,7	0,6
Hojuela de avena instantánea	378	10,5	11,9	5,9	69,2	0,8	1,7
Hojuela de maíz	373	4,7	5,7	0,4	86,6	0,1	2,5
Pan de corteza dura	293	26,1	10,2	2,0	58,6	0,5	2,6
Pan de corteza suave	259	38,6	8,1	4,2	47,3	0,5	1,3
Pan de leche	267	34,6	11,4	2,9	48,8	0,5	1,8
Pastas alimenticias cocidas	104	73,8	3,4	0,3	21,8	0,4	0,3
Pastas alimenticias crudas	360	10,5	12,3	1,1	75,3	0,2	0,6
Pizza napolitana	293	39,6	9,7	12,3	35,8	0,0	2,6
Pizza de embutido	312	40,6	12,2	17,3	26,9	0,0	3,0
Rizos de maíz saborizados	561	5,3	5,6	36,7	52,0	0,4	2,0
Spaguettis con carne y queso en conserva	89	79,0	11,1	1,8	7,0	0,3	0,8

GRASAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Aceite vegetal	900	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
Manteca	894	0,6	0,0	99,4	0,0	0,0	0,0
Mantequilla	751	15,1	1,0	83,0	0,1	0,0	0,8
Margarina	745	17,2	0,0	82,8	0,0	0,0	0,0
Mayonesa	748	11,5	1,1	80,0	5,9	0,0	1,5
Pasta de bocaditos	475	35,7	1,4	45,0	16,0	0,2	1,7

VEGETALES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
VEGETALES FRESCOS							
Aguacate	138	79,7	1,6	13,3	3,0	1,6	0,8
AjÍ	42	88,8	1,1	0,6	8,1	0,9	0,5
Col común	29	91,4	1,7	0,2	5,2	1,0	0,5
Pepinos	15	95,4	0,7	0,1	3,0	0,4	0,4
Tomate	22	93,8	0,8	0,3	4,0	0,6	0,5

VEGETALES	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Vegetales de hojas	21	93,4	2,2	0,2	2,5	0,9	0,8
Zanahoria	50	85,6	0,9	0,4	10,8	1,4	0,9
VEGETALES COCIDOS							
Calabaza	50	86,1	1,2	0,2	10,8	0,6	1,1
Habichuela	32	90,5	2,0	0,2	5,5	1,3	0,5
Remolacha	46	87,6	1,6	0,1	9,7	0,9	0,1
VIANDAS							
Boniato	97	74,4	1,3	0,1	22,7	0,8	0,7
Malanga	103	72,9	1,0	0,2	24,2	0,7	1,0
Papa	68	81,7	1,8	0,1	15,1	0,4	0,9
Plátano	113	71,0	0,9	0,1	27,1	0,4	0,5
Yuca	96	75,4	0,3	0,8	22,0	0,8	0,7
VEGETALES EN CONSERVA							
Col drenada	13	94,8	0,6	0,4	1,7	1,0	1,5
Habichuelas drenadas	17	93,2	1,2	0,2	2,6	1,7	1,1
Pepino drenado	9	92,8	0,8	0,2	0,9	0,6	4,7
Pimiento morrón drenado	35	89,7	1,1	0,1	7,5	0,7	0,9
Salsa Vita Nuova	97	75,4	2,6	3,8	13,2	1,6	3,4
Vegetales mixtos	17	95,5	0,6	0,5	2,5	0,7	0,2
SOPAS Y CREMAS ENLATADAS							
Crema de apio	48	86,6	1,6	0,1	10,2	1,1	0,4
Crema de pollo	52	85,0	5,5	0,4	6,6	0,6	1,9
Sopa de tomate	82	76,9	1,9	1,1	16,2	1,4	2,5
Sopa de vegetales	34	91,3	2,9	1,2	2,8	0,6	1,2

FRUTAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
FRUTAS FRESCAS							
Coco, masa fresca	299	54,6	3,5	27,2	10,0	3,8	0,9
Fruta bomba	35	90,7	0,5	0,1	8,1	0,3	0,3
Guayaba	55	80,8	0,9	0,4	12,0	5,3	0,6
Limón, jugo	34	91,6	0,3	0,2	7,6	0,1	0,2
Mamuey	87	75,6	1,7	0,4	19,1	2,0	1,2
Mandarina, jugo	46	88,0	0,3	0,1	11,0	0,4	0,2
Mango	65	81,6	0,9	0,2	15,0	2,0	0,3
Melón	26	92,8	0,5	0,1	5,9	0,5	0,2
Naranja, jugo	55	85,8	0,6	0,1	12,9	0,1	0,5
Piña	56	84,7	0,3	0,0	13,8	1,0	0,2
Plátano fruta	101	73,7	1,3	0,2	23,6	0,5	0,7
Toronja, jugo	38	89,8	0,8	0,1	8,5	0,4	0,4
FRUTAS EN CONSERVA							
Cascos de guayaba en almíbar	161	58,4	0,5	0,4	38,8	1,8	0,1
Cascos de naranja en almíbar	202	48,9	0,1	1,1	47,9	1,9	0,1
Cascos de toronja en almíbar	195	49,5	0,5	0,1	48,0	1,8	0,1
Coco rallado en almíbar	264	39,7	0,6	7,0	49,7	2,8	0,2
Crema de guayaba en barras	328	16,4	0,8	0,4	80,4	1,6	0,4
Fruta bomba en almíbar	179	54,2	0,3	0,1	44,2	0,9	0,3
Mango en tajadas	99	75,2	0,7	0,2	23,6	0,4	0,4
Mermelada de fruta bomba	137	64,8	0,8	0,2	33,1	0,6	0,5
Mermelada de guayaba	190	51,7	0,7	0,3	46,1	0,8	0,4
Mermelada de piña	209	47,4	0,2	0,1	51,8	0,4	0,1
Rodajas de piña en almíbar	82	78,9	0,3	0,1	19,9	0,7	0,1

DULCES Y CONFITURAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Africana	488	2,7	4,1	21,5	69,6	1,0	1,1
Azúcar refinado	396	0,7	0,0	0,0	99,1	0,0	0,2
Bombón Ruisseñor	472	3,5	2,4	17,8	75,6	0,2	0,5
Bombón tropical	454	2,9	1,1	13,7	81,5	0,2	0,6
Caramelos blandos	386	3,1	1,2	0,4	94,4	0,1	0,8
Caramelos duros	395	0,7	0,0	0,0	98,8	0,0	0,5
Caramelos Rock	398	0,3	0,0	0,0	99,5	0,0	0,2
Marquesitas	364	21,1	5,9	11,2	59,9	0,1	1,8
Natilla de chocolate (polvo)	395	3,2	1,7	2,9	90,6	0,7	0,9
Natilla de vainilla (polvo)	402	2,0	0,3	2,4	94,7	0,2	0,4
Panetela	329	25,8	3,3	6,5	64,2	0,1	0,1
Panque	376	18,7	9,8	11,7	57,9	0,1	1,8
Pastel de guayaba	466	17,2	5,7	28,3	47,2	0,7	0,9
Peters	554	2,6	10,7	34,3	50,7	0,1	1,6
Sorbetes	519	1,2	5,6	26,1	65,4	0,6	1,1
Sponge Rusk	430	2,3	8,4	8,8	79,4	0,2	0,9
Tortitas de Morón	519	1,4	5,4	26,0	65,8	0,4	1,0

HELADOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
HELADOS COPPELLIA							
Almendra	278	53,8	4,0	19,5	21,7	0,0	1,0
Helados de crema (caramelo, chocolate, vainilla, etc.)	253	55,9	3,6	16,0	23,6	0,0	0,9
Helados de frutas (guayaba, limón, mango, naranja)	234	58,9	3,2	14,6	22,5	0,0	0,8
HELADOS GUARINA							
Helados de crema	202	61,2	3,7	10,3	23,6	0,0	1,2
Helados de frutas	138	67,8	2,1	2,3	27,2	0,0	0,6
Cake helado	232	57,6	4,2	13,1	24,3	0,0	0,8

HELADOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
FROZEN							
Chocolate	107	73,2	3,4	0,5	22,2	0,0	0,7
Otros sabores	93	76,1	2,7	0,1	20,4	0,0	0,7
OTROS							
Paletas cubiertas de chocolate	319	47,7	4,4	22,7	24,2	0,0	1,0
BEBIDAS NO ALCOHOLICAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
JUGOS Y NÉCTARES (en conserva)							
Jugo de naranja	47	87,8	0,6	0,1	11,0	0,1	0,4
Jugo de toronja	43	89,0	0,4	0,1	10,0	0,1	0,4
Jugo de piña	58	85,2	0,3	0,1	14,0	0,1	0,3
Jugo de tomate	20	94,0	1,0	0,2	3,6	0,2	1,0
Néctar de guayaba	64	83,9	0,3	0,2	15,2	0,2	0,2
Néctar de mango	63	84,3	0,2	0,2	15,0	0,1	0,2
Néctar de piña	66	83,0	0,3	0,1	16,0	0,1	0,5
MALTINAS							
Maltina Especial	61	84,5	0,3	0,0	14,9	0,0	0,3
Maltina Tropical	55	86,0	0,2	0,0	13,5	0,0	0,3
REFRESCOS							
Fres diversos sabores	50	87,3	0,0	0,0	12,5	0,2	Tr
Gaseado diversos sabores	44	89,0	0,0	0,0	11,0	0,0	Tr
BEBIDAS ALCOHOLICAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	ALCOHOL	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Cervezas	36 – 50	86 – 93	0,3 – 0,5	4 – 5,6	3,2 – 5,5	0,0	0,2 – 0,4
Licores Crema (Anisette, Menta, Triple Sec y otros)	327	38,2	0,0	26,8	34,9	0,0	Tr
Licores Finos (Café, Guayaba, Limeta y otros)	255	50,2	0,0	20,6	27,8	0,0	Tr
Licores Secos (Amargo, Orange y	161	72,3	0,0	16,6	11,1	0,0	Tr

BEBIDAS ALCOHOLICAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	ALCOHOL	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
otros)							
Crema Especial Habana	230	50,7	10,9	13,5	23,1	0,0	0,5
Ron (Carta Blanca, Carta Oro, Añejo y otros)	228	67,0	0,0	32,6	0,0	0,0	Tr
Vino seco, piña, marañón y otros	93	85,0	0,0	11,0	4,0	0,0	Tr
Vino dulce (Fortín, Fruta bomba, Naranja y otros)	167	68,0	0,0	13,0	19,0	0,0	Tr
Vino semidulce (Lima y otros)	128	77,0	0,0	12,0	11,0	0,0	Tr

PRODUCTOS DIETETICOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
PRODUCTOS INFANTILES							
Chocolate en polvo	401	2,2	9,6	3,4	82,9	0,1	1,8
Compota de fruta bomba simple o mezcladas con otras pulpas	75	80,8	0,4	0,2	18,0	0,3	0,3
Compota de guayaba	82	78,7	0,4	0,1	19,9	0,6	0,3
Compota de mango	80	79,8	0,4	0,2	19,1	0,2	0,3
Compota de zanahoria mezclada con otras pulpas	80	79,0	0,9	0,0	19,1	0,6	0,4
Gelatina lista para comer	50	87,5	0,8	0,0	11,6	0,0	0,1
Harina lacteada	414	1,8	13,9	5,9	76,2	0,3	1,9
Leche de soya	52	88,5	3,2	1,7	6,0	0,1	0,5

PRODUCTOS DE CEREALES RICOS EN FIBRAS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
Fideos integrales crudos	345	11,3	12,3	1,5	70,5	3,5	1,3
Galletas de centeno	420	6,0	10,1	12,0	67,9	1,9	2,1
Harina de trigo integral desgerminada	347	13,2	12,6	2,6	68,3	1,8	1,5
Macarrones integrales crudos	346	11,2	13,0	1,3	70,7	2,9	0,9
Pan integral	276	27,3	11,7	2,0	52,8	3,6	2,6
Salvado fino o grueso	308	13,7	14,4	5,5	50,2	9,9	6,3
Spaguetti integral	352	9,2	13,1	1,2	72,2	3,4	0,9
Trigo integral precocido	347	10,7	14,2	1,8	68,5	3,2	1,6

PRODUCTOS DIETETICOS	ENERGIA	HUMEDAD	PROTEINAS	GRASAS	CARBOHIDRATOS ASIMILABLES	FIBRA CRUDA	CENIZAS
PRODUCTOS PARA DIABETICOS							
Galletas	321	14,8	13,2	1,6	63,4	4,0	3,0
Helado de chocolate	104	78,0	3,7	3,9	13,5	0,0	0,9
Helado de frutas (guayaba y mango)	106	77,4	1,8	3,7	16,3	0,0	0,8
Jugo de piña	38	90,2	0,2	0,0	9,2	0,0	0,4
Macarrones crudos	371	9,8	14,0	4,0	69,7	1,8	0,7
Mango en su jugo	51	86,6	0,4	0,0	12,3	0,4	0,3
Mermelada de mango	56	85,2	0,6	0,0	13,5	0,4	0,3
Néctar de fruta bomba-guayaba	29	92,0	0,1	0,0	7,2	0,5	0,2
Néctar de guayaba	22	93,1	0,3	0,0	5,1	1,2	0,3
Néctar de mango	26	93,2	0,3	0,0	6,1	0,2	0,2
Piña en su jugo	58	85,0	0,4	0,0	14,0	0,2	0,4
Refresco carbonatado (Cola, hierro, limón, naranja y piña)	10	97,4	0,0	0,0	2,5	0,0	0,1
Cerveza hipocalórica	30	95,1	0,2	0,0	0,9	3,6% ALCOHOL	0,2

Bibliografía consultada

1. AACC. Determination of soluble, insoluble and total dietary fiber in food and food products. AACC method 32-07. 1992.
2. Aguiar, A. y col. Temas de Química Analítica II. Facultad de Química. Universidad de la Habana. Ed. ENPES. 1998.
3. Alvarez, M.; Prieto, E.; Mesa, J.; Fraga, R. y Fung, V. Desinfestación del frijol de soya por irradiación. Revista Alimentaria No 276. Octubre 1996. Madrid. España.
4. AOAC. Official Methods Validation Program. "AOAC International Official Methods of Analysis." 17th Edition. Page XXIII. 2000.
5. Asp. N-G. and Johansson, C-G, Dietary fiber analysis. Reviews in Clinical Nutrition. Nutrition Abstracts and Reviews. Vol. 56, No 9, 1984. John Wiley & Sons Ltd. and Commonwealth Agricultural Bureaux.
6. Batilde, L.; Banguela, S.; De Ortega, M.; Torricella, R. y Camejo, J. Leche fluida y yogur natural enriquecidos con hierro. Revista Alimentaria No 260. Marzo 1995. Madrid. España.
7. Bergueret, G. Conservas vegetales: Frutas y Hortalizas. Edición Revolucionaria. 1970.
8. Bilbao, T. Toxicología de los Alimentos. Ed. Pueblo y educación. ENPES. 1986.
9. Bilbao, T. y Ledesma, L. Antinutrientes y sustancias tóxicas en leguminosas para consumo humano. Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.
10. Codex Alimentarius. CXMAS – 09 – 1. "Directrices armonizadas para la validación interna de métodos de análisis de la IUPAC" 2001.
11. Colectivo de autores. Manual de Indicadores Empleados en la Evaluación Sanitaria. Ministerio de Salud Pública. Instituto de Nutrición e Higiene de los Alimentos. Ciudad de la Habana, diciembre de 1999.
12. Development in Dairy Chemistry-1. Proteins. Ed. P. Fox. Applied Science Publishers, 1982
13. Development in Dairy Chemistry-2. Lipids, Ed. P. Fox. Applied Science Publishers, 1982
14. Díaz, R. ; Ramos, A. y Rodríguez, C. Tecnología de los Alimentos. Ed. ENPES. 1988.
15. Fernández, A. Validación de técnicas analíticas. CIDEM. 1995.
16. Fundamentals of Dairy Chemistry, 2da. Ed. Byron H. Webb, Arnold H. Johnson, John Alford , 1974
17. Gregorio, R.; Ledesma, L.; Hernández, L. M. y Vega, S. Empleo de la macroalga *Ulva* sp del litoral cubano en la elaboración de pan. Revista Alimentaria No 304. Julio-Agosto 1999. Madrid. España.
18. Hernández, A. Análisis Químico Cuantitativo. De. Felix Varela. ENPES. 1995.
19. Hernández, A. y col. Análisis Químico de los Alimentos. "Apuntes para un libro de texto". Dpto. Textos y Materiales Didácticos. MES.
20. Hernández, A. y Pérez, R. Practicas de laboratorio de Análisis Químico de los Alimentos. Ed. ISPJAE. 1986.

21. Hernández, M. y Ledesma, L. Análisis Químico de los Alimentos I. Facultad de Biología. Universidad de la Habana. Ed. ENPES. 1987.
22. Hernández, M., Ledesma, L., González, P. y Zumbado, H. Manual Teórico Práctico de Análisis Químico Farmacéutico. Facultad de Farmacia y Alimentos. ENPES. 1991.
23. Hernández, V. N. Análisis Cuantitativo. 2da Edición. Ed. MIR. 1978.
24. ISO 5725-1. International Standard Organization. "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results." First Edition 1994.12.15. Printed in Switzerland. Part 1: General Principles and Definitions.
25. IUPAC. "Harmonized Guidelines for the in-house validation of methods of analysis (Technical report)". Budapest. 2002.
26. Lactose . Properties and uses. J.G. Zadow, 1984
27. Ledesma, L. y Hernández, M. Manual de trabajo de Análisis Químico de los Alimentos II. Facultad de Biología. Universidad de la Habana. Ed. ENPES. 1987.
28. Llaguno, C.; Polo, M.C. El vinagre de vino. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). España. 1991.
29. MacLeod, A. Instrumental methods of food analysis. Paul Elek (Scientific books) LTD. London. 1973.
30. Mollenhauer, H.P. Vinegar, manufacture to extend range of culinary products. Food Marketing & Technology Oct-86. 1986
31. NMKL. Comité Nórdico de Análisis de Alimentos. "Validation of Chemical Analytical Methods". Procedimiento #4. Versión 1. 1996. Finlandia.
32. Norma Cubana NC 77-22-17. Determinación de fibra. Conserva de frutas y vegetales. Métodos de ensayo. 1982.
33. Norma Cubana NC 77-22-18. Determinación del contenido de impurezas minerales. Conserva de frutas y vegetales. Métodos de ensayo. 1982.
34. Norma Cubana NC 77-22-8. Determinación de humedad. Conservas de frutas y vegetales. Métodos de ensayo. 1982.
35. Norma Cubana NC 79-06. 1981. Carne y productos cárnicos. Métodos de ensayo.
36. Norma Cubana NC 85-04. 1981. aceites y grasas comestibles. Métodos de ensayo.
37. Norma Ramal de la Industria Alimentaria. NRIAL 060. Aguas de proceso. Industria de bebidas y licores. Especificaciones de calidad. 1979.
38. Olarte, C.; Sanz, S.; Torre, P.; Barcina, Y. y Lomas, C. El Queso de Cameros. Recuperación y caracterización de un producto riojano tradicional. Revista Alimentaria No 263. Junio 1995. Madrid. España.
39. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Aceites y grasas. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
40. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Aceites y grasas. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.
41. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Aguas potables de consumo público y aguas de bebidas envasadas. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
42. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria. Aguas. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.

43. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Carne y productos cárnicos. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.
44. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Carne y productos cárnicos. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
45. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Cereales, derivados de cereales y cerveza. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
46. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Cereales, derivados y cerveza. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.
47. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Leche y productos lácteos. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.
48. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Leche y productos lácteos. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
49. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Productos derivados de la Uva, aguardientes y sidras. Métodos oficiales de análisis. Ed PANREAC QUÍMICA, SA. España. 1999.
50. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaría. Productos derivados de la uva y similares. Métodos oficiales de análisis. Montplet y Esteban. SA. España. 1992.
51. Pérez-Olleros, L.; Ruiz-Roso, B. y Requejo, A. Estudio comparativo sobre la utilización digestiva de diferentes productos ricos en fibra. Revista Alimentaria No 309. Enero-Febrero 2000. Madrid. España.
52. Periago, M.; Ros, G.; López, M.; Martínez, M. y Rincon, F. Componentes de la fibra dietética y sus efectos fisiológicos. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 1993. 33 (3):229-246.
53. Prosky, L., Asp, N-G., Schweizer, T. F., DeVries, J. W. and Furda, Y. Determination of soluble and insoluble dietary fiber in food and food products. Collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1992.
54. Reilley, C. N y Barnard, A. J. Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites (de). McGraw Hill Book Co, Nueva York, 1963.
55. Rodríguez, E. A.; Rodríguez, J. E.; Pardo, Z. y Pavón, V. Determinación de polisacáridos totales en gel líquido de Aloe Vera L, para su empleo como materia prima en formulaciones de suplementos dietéticos. Revista Alimentaria No 313. Junio 2000. Madrid. España.
56. Schwarzenbach, G. Complexometric Titration's. Pag 8. Interscience (Londres: Chapman & Hau) Nueva York.1957.
57. Skoog, D. y West, D. Química Analítica. Ed. LVEL. 4ta Ed. 1988.
58. Tabla de composición de Alimentos. Elaborada por el Instituto de Investigaciones para la industria de Alimenticia(IIIA) y el Instituto de Nutrición e higiene de los Alimentos(INHA). 1985.
59. Winton, A y Winton, K. Análisis de Alimentos. Ed. Pueblo y Educación. 1983.
60. Zumbado, H.; Ledesma, L.; Fuertes, S. y Ventura, J. Elaboración de un producto horneado con altos niveles de incorporación de salvado de arroz precocido. Revista Alimentaria No 280. Marzo 1997. Madrid. España.