



**UNCA**  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CATAMARCA



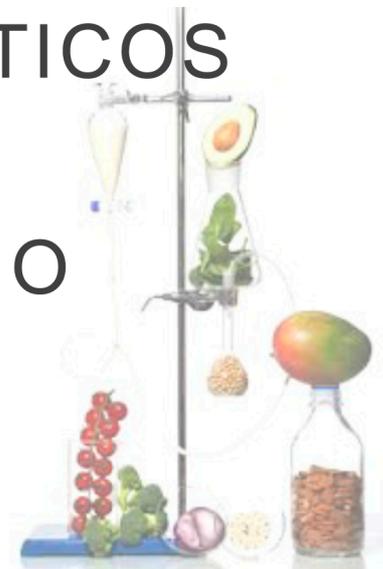
Facultad de Ciencias de la Salud

LICENCIATURA EN BROMATOLOGÍA



# QUÍMICA ANALÍTICA

TRABAJOS PRÁCTICOS  
DE  
LABORATORIO



María Celia Luna

Patricia Liliana Moyano

Patricia Gabriela De La Rosa

María Noelia Espeche

AÑO 2017

ISBN: 978-987-661-248-7



### *Análisis Cualitativo de Cationes. Marcha Sistemática. Identificación de algunos Cationes de Interés Bromatológico.*

#### I. Fundamentos Teóricos:

El estudio del **análisis cualitativo** es un estudio de las vías y medios utilizados para **identificar sustancias**. Específicamente el análisis cualitativo inorgánico se refiere a la identificación de cationes (iones metálicos e ión amonio) y aniones (radicales de ácidos) presentes en sustancias y mezclas de sustancias.

Si consideramos una sustancia que contenga a todos los cationes que figuran en el esquema N° 1 se deberá encontrar un método que permita probar la presencia de cada uno de ellos. Una solución podría ser encontrar un reactivo específico para cada ión que diera una solución coloreada o un precipitado con uno y sólo un catión. Lamentablemente esto sólo es posible en un número limitado de casos, y el principal problema radica en la dificultad para eliminar las interferencias y perturbaciones a la reacción característica de un ión, que ejercen los otros iones. En conclusión, el camino más sencillo para *identificar a un catión determinado es que este se encuentre solo, libre de otros cationes*. Así es que todo el análisis cualitativo es una serie de *separaciones e identificaciones*.

Entre las propiedades químicas de los iones, las de mayor interés analítico son: color, aptitud para formar precipitados y/o complejos. Así, surge la *clasificación de cationes* en seis grupos, ordenados según la insolubilidad que presentan frente a los reactivos generales utilizados.

## Separación de cationes en seis grupos

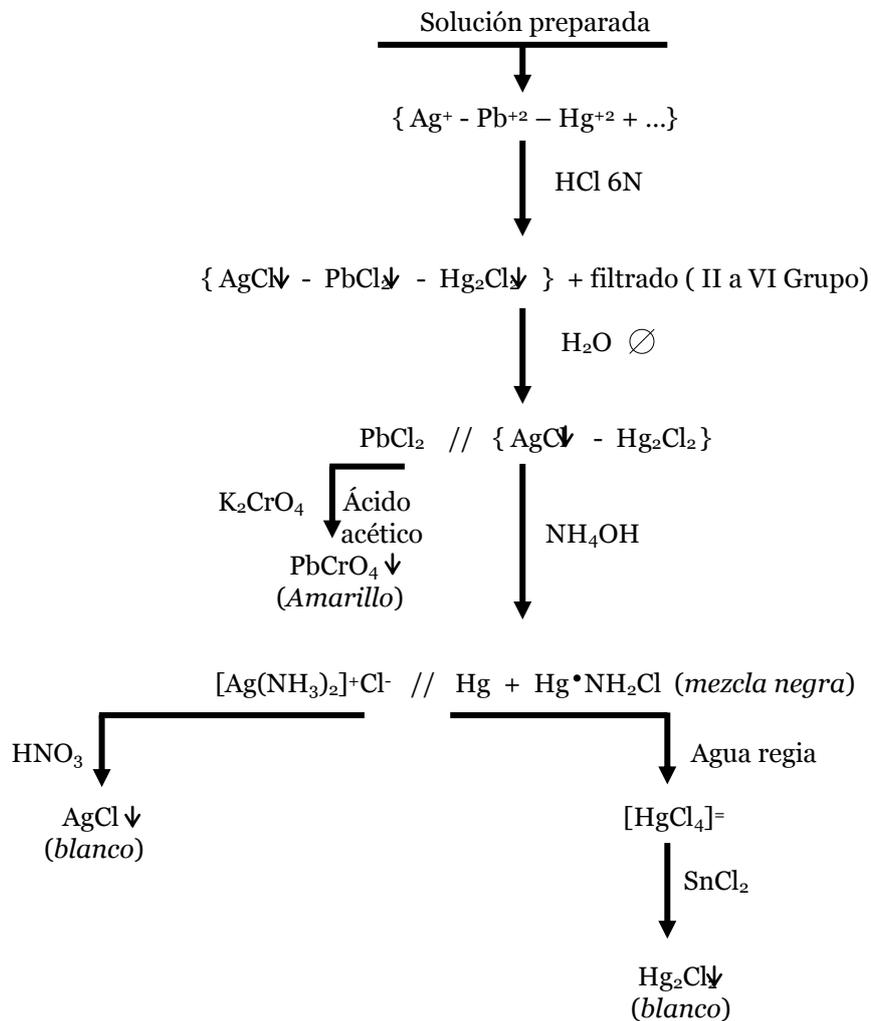
GRUPO:	REACTIVO GENERAL		
GRUPO I: Pb <sup>+2</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	HCl diluído		
GRUPO II: Cu <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Bi <sup>+3</sup> , Sn <sup>+4</sup> , As <sup>+3/+5</sup> , Sb <sup>+3/+5</sup>	S= en medio clorhídrico pH = 0,52 [ H <sup>+</sup> ] = 0,3 M	REACTIVO AUXILIAR NaOH 6 N	↑
GRUPO III: Fe <sup>+3</sup> , Al <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup>	NH <sub>4</sub> OH NH <sub>4</sub> Cl		↓
GRUPO IV: Ni <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup>	S= en medio amoniacal pH alcalino		
GRUPO V: Ca <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>		
GRUPO VI: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Sin reactivo general Identificación con reactivos especiales.		

GRUPO II A  
(precipitado)  
Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>,  
Cd<sup>+2</sup>, Bi<sup>+3</sup>

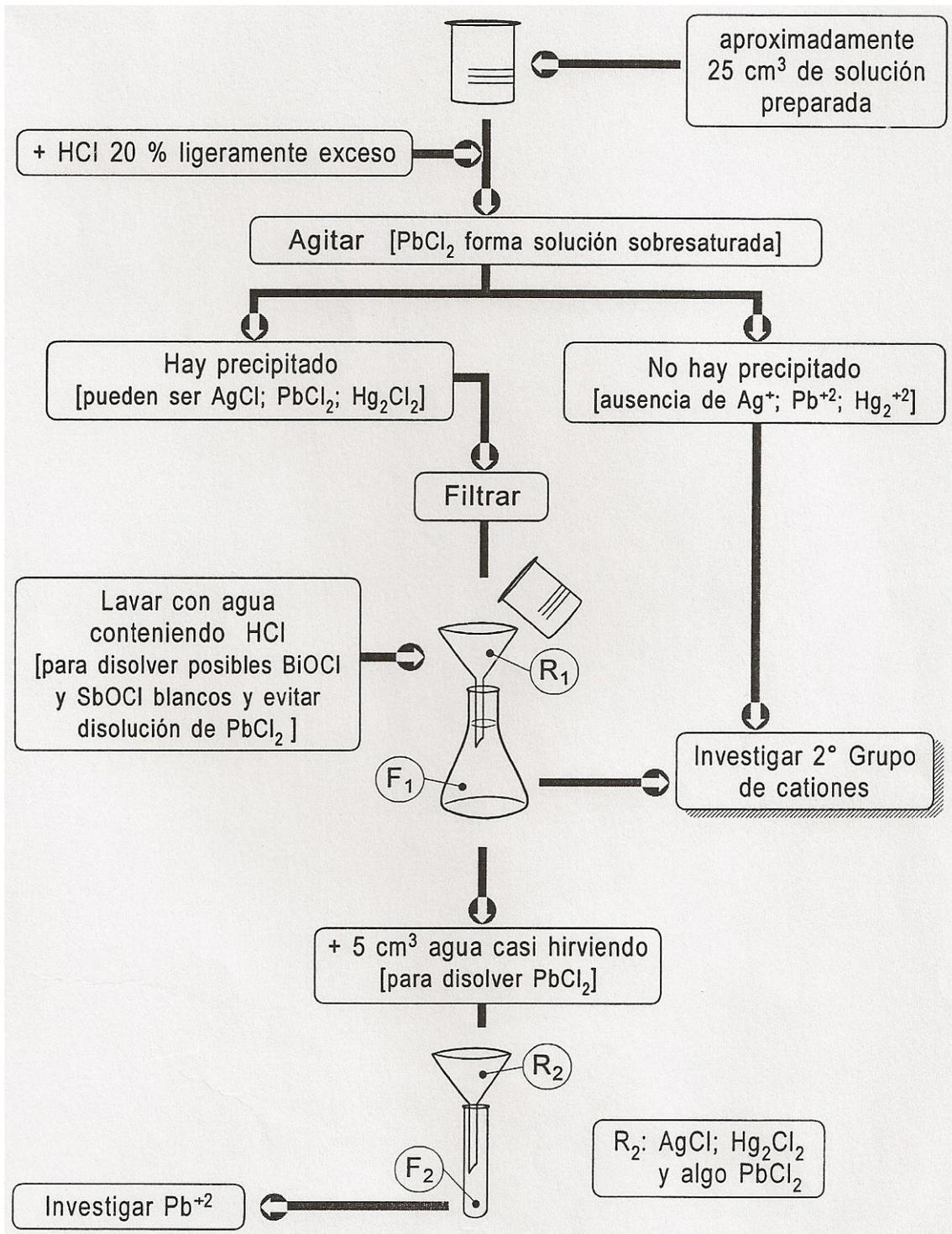
GRUPO II B  
(solución)  
Sn<sup>+4</sup>, As<sup>+3/+5</sup>,  
Sb<sup>+3/+5</sup>

Se entiende por *marcha analítica sistemática* a un conjunto de técnicas prácticas basadas en el conocimiento de las propiedades de los iones y de las leyes por las que se rigen las reacciones, las circunstancias en que éstas se verifican, y que tienen por objeto separar de una manera sistemática los iones presentes en una muestra problema, para proceder luego a su reconocimiento individual definitivo. El procedimiento a seguir se muestra, para el Grupo I, en el esquemas N° 2.

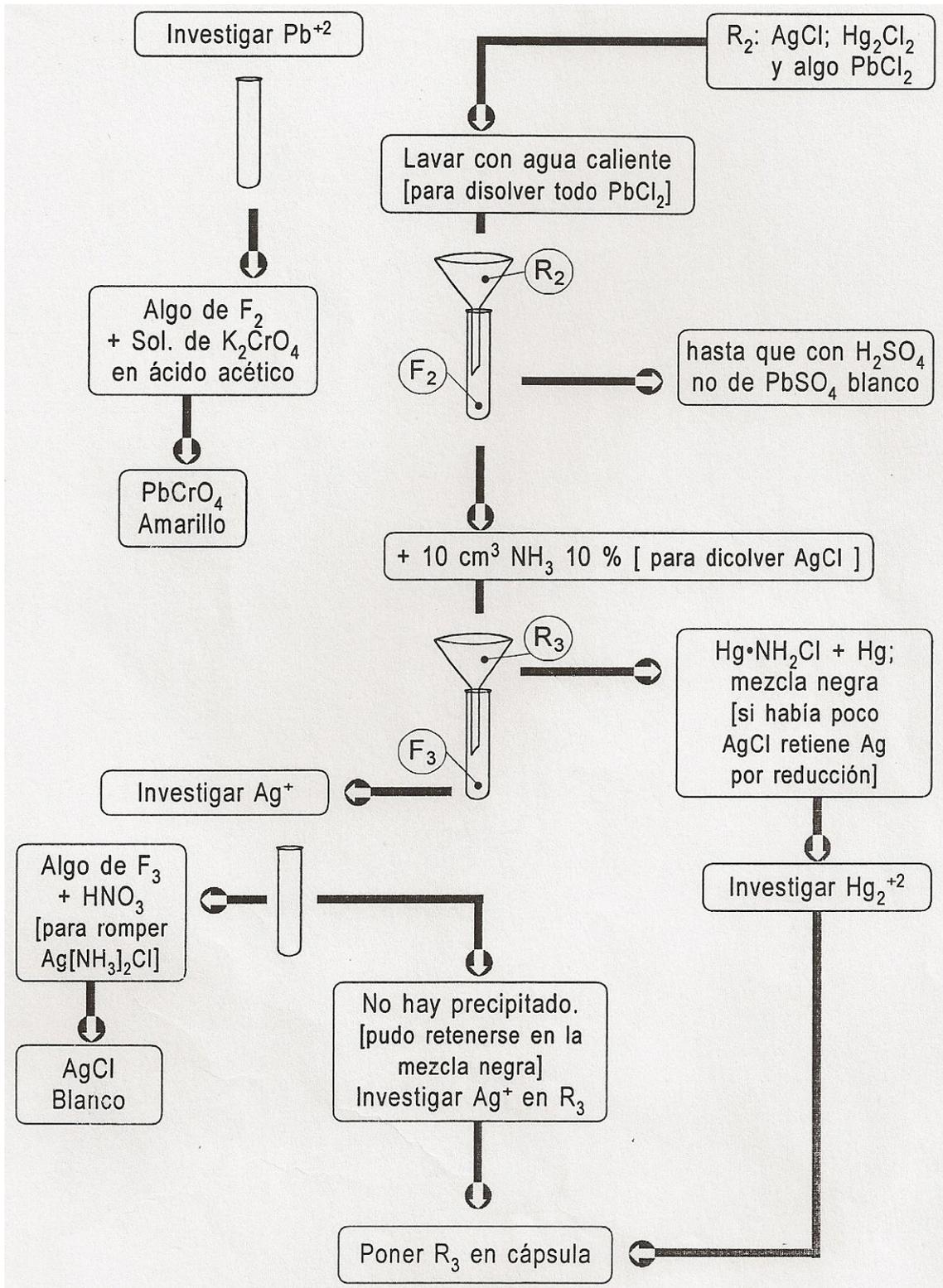
## Precipitación, Separación y Caracterización de los cationes del Grupo I. (Esquema N° 1)



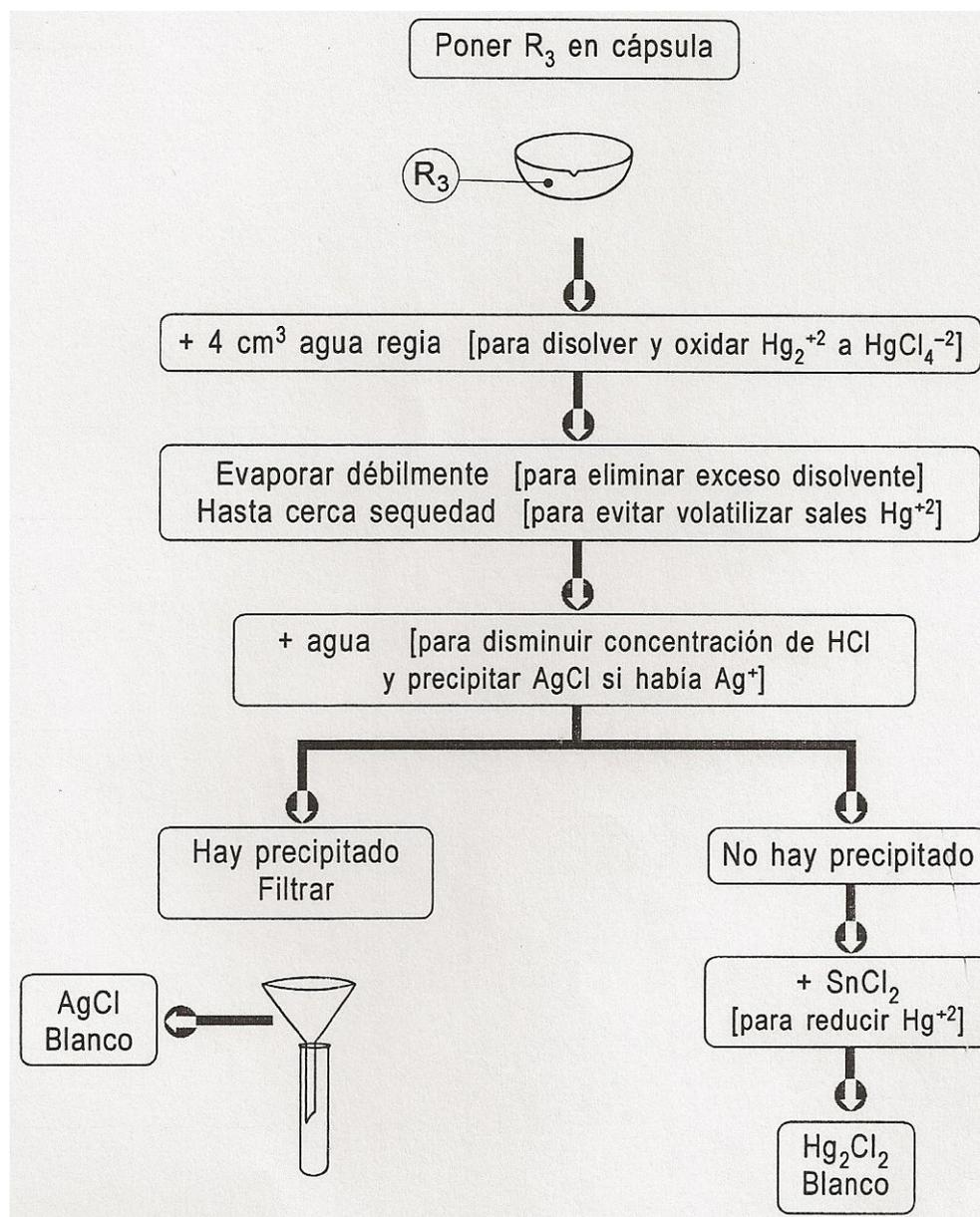
**Marcha esquemática de la técnica operatoria del 1º Grupo de Cationes.**  
(Esquema N° 2)



**Marcha esquemática de la técnica operatoria del 1º Grupo de Cationes.**  
(Esquema N° 2) (Continuación).



**Marcha esquemática de la técnica operatoria del 1º Grupo de Cationes.**  
(Esquema N° 2) (continuación).



## Cationes de Interés Bromatológico

Dentro de los cationes que presentan interés bromatológico podemos citar los siguientes:

### **Plomo:**

La contaminación ambiental con plomo, ha aumentado con la industrialización y con la utilización en los combustibles de antidetonantes con plomo. El Plomotetraetilo  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , es un antidetonante utilizado para aumentar el valor octano de la gasolina que se convierte por combustión en  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2$  y otros compuestos inorgánicos del Plomo. El aumento del empleo de gasolina sin plomo ha dado como resultado un descenso del grado de contaminación.

El plomo del suelo esta por lo general inmovilizado, por lo tanto el aumento del nivel de plomo en las plantas no es proporcional al grado de contaminación de este. Las verduras o tubérculos con gran área superficial (espinacas, coles, lechugas, cañas de azúcar, etc.) pueden contener niveles de plomo más altos cuando se cultivan en las proximidades de las fuentes emisoras del mismo. Otras fuentes de contaminación son los utensilios de estaño que contienen plomo, las latas soldadas y los esmaltes que contienen plomo, especialmente si están en contacto con alimentos orgánicos (hoy en día esta fuente de contaminación es de menor importancia). Se considera que la dosis semanal aceptable para un adulto (70 Kg) es de 3,5 mg.

### **Mercurio:**

La intoxicación por mercurio causada por el consumo de alimentos, se debe a compuestos organomercuriales, por ejemplo: Dimetilmercurio, sales de metilmercurio y sales de fenil-mercurio, estos compuestos altamente tóxicos son liposolubles, fácilmente absorbibles, se acumulan en los eritrocitos y el sistema nervioso central y son muy tóxicos. Algunos se utilizan como fungicidas y para el tratamiento de semillas. Los compuestos de metilmercurio también son sintetizados por la microflora a partir de compuestos de mercurio existentes en los sedimentos de las aguas, por lo que el contenido de estos compuestos puede ser elevado en los peces y otros organismos acuáticos. Los envenenamientos registrados (Japón, Irán), se atribuyen al consumo de pescados contaminados por vertidos industriales y de semillas tratadas. La dosis semanal aceptable para un adulto (70 Kg) es de 0,35 mg de los que como máximo 0,2 mg serán de Hg metálico.

### **Arsénico:**

Es un elemento traza esencial que parece estar relacionado con el metabolismo de la metionina; además la arsenocolina sustituye a la colina en algunas funciones. Las necesidades humanas se estiman en 12 - 25 mg/día. La fuente principal es el pescado.

Los niveles de contaminación de las aguas próximas a los asentamientos humanos son muy importantes, de acuerdo a las normas establecidas por la Organización Mundial de la Salud, los niveles máximos de arsénico son de 0,01 mg/l, si sobrepasa la norma el agua deja de ser apta para el consumo. Se considera que la exposición a niveles altos de arsénico por el consumo de agua

contaminada desarrolla lesiones en la piel, en las uñas y el cabello que desemboca en el cáncer. La contaminación del agua puede provenir del empleo mayoritario en la agricultura de plaguicidas derivados del arsénico. Ejemplo: el ácido metilsarsonico o arseniatos de calcio sodio y de plomo; y los vertidos de aguas residuales de industrias y de la explotación minera.

### **Cadmio:**

Los iones cadmio, contrariamente a los iones plomo y mercurio, son fácilmente absorbidos por las plantas y se distribuyen uniformemente por todos los tejidos de tal modo que no es posible la descontaminación por eliminación de las pieles o la separación de las hojas más externas, tal como ocurre con el plomo. En los alimentos de origen animal, el cadmio se halla principalmente en los órganos internos (hígado, riñón) y también en la leche. Se consideran fuentes de contaminación las aguas residuales de la industria y los lodos de las depuradoras que se utilizan como fertilizantes. La ingesta prolongada de cadmio, conduce a un acumulo en el organismo humano, sobre todo en el hígado y riñones que a partir de 0,2 - 0,3 mg Cd/g de corteza renal conduce, entre otras cosas, a lesiones en los túbulos. Su ingestión varía y se estima en 0,19 mg/semana, tanto en la R.F.A. (República Federal de Alemania) como en otros países.

### **Cobre:**

Su contenido en el hombre es de 100 - 150 mg, es componente de una serie de oxidoreductasas (citocromooxidasa, superoxidodismutasa, tirosinasa, uricasa, aminooxidasa). Participa en los procesos metabólicos que ayudan a obtener energía al interior del organismo, contribuyendo a prevenir la anemia, enfermedades óseas y a detener el daño celular producido por radicales libres. En el plasma, el cobre se encuentra principalmente unido a la ceruloplasmina, que cataliza el paso  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , esta reacción es muy importante, puesto que solamente el  $Fe^{3+}$  es transportado por la transferrina. Las necesidades diarias de cobre son del orden de 1-2 mg que se cubren con la comida ordinaria. Del mismo modo que el hierro, el cobre es perjudicial desde el punto de vista de la tecnología de los alimentos, puesto que cataliza una serie de reacciones no deseadas, las oxidasas conocidas de los alimentos que utilizan solamente el sistema redox  $Cu^{2+}/Cu^{1+}$  como grupo prostético son las polifenoloxidasas y la ascorbico oxidasa. Las polifenoloxidasas tienen importancia en la calidad de los alimentos de origen vegetal, porque provocan el pardeamiento enzimático en papas, manzanas, setas, etc.

El sulfato de cobre pentahidratado, es utilizado en el tratamiento del agua como alguicida, funguicida, germicida, insecticida y bactericida; también es utilizado como fertilizante, desinfectante en la fabricación de alimentos concentrados para animales. La inhalación de aerosoles de sulfato de cobre, produce la condición conocida como "pulmón del rociador de viñedos". Los individuos afectados presentan tumores verduscos en el pulmón y en el hígado, pero se mantienen asintomáticos hasta etapas avanzadas. La exposición dérmica repetida o prolongada a las sales de cobre puede causar irritación, prurito y enrojecimiento de la piel.

**Aluminio:**

El hombre contiene entre 50-150 mg de aluminio. El consumo de aluminio se encuentra entre 2 -10 mg/día. El aluminio apenas se absorbe en el tracto gastrointestinal y se elimina en gran medida en las heces, prácticamente no pasa a la leche, las sales de aluminio también son prácticamente atóxicas. Sin embargo trabajos recientes muestran que una acumulación patológica de aluminio en el organismo humano trae consigo lesiones progresivas en las células del sistema nervioso central.

**Sodio:**

Su contenido en el organismo humano es del orden de 1,4 g/kg. El principal papel del sodio, es regular la presión osmótica de los líquidos extracelulares, además activa algunas enzimas por ejemplo: la amilasa. El consumo de sodio es de 1,7 a 6,9 g/día. Tanto el consumo excesivo de sodio como el deficitario producen graves alteraciones. Desde el punto de vista de la alimentación solo es de gran importancia el aporte excesivo, porque puede producir entre otras cosas hipertensión.

**Potasio:**

El contenido de potasio en el organismo humano es de unos 2 g/kg, se encuentra localizado principalmente en las células. Regula la presión osmótica celular, participa en la excitabilidad de la célula y activa una serie de enzimas de la glicólisis y la cadena respiratoria. La deficiencia de potasio, se produce o por un consumo pobre de alimentos o por la ingesta de alimentos pobres en potasio, ejemplo: Pan, grasas. Entre las fuentes ricas de potasio, podemos mencionar las verduras, las legumbres, los extractos de carne, harinas de soja, cacao semidesgrasado, almendras, papas, bananas, tomates, etc.

**Calcio:**

Se encuentra en el esqueleto y en otros tejidos. Como consecuencia de su gran importancia para la construcción del sistema óseo, la coagulación de la sangre y la contracción del músculo, el calcio es un componente esencial de la alimentación, su deficiencia produce alteraciones graves. El aporte de calcio deseable es de 0,8 - 1 g/día y se cubre con el consumo medio en los alimentos, que es del orden de 0,8 - 0,9 g/día. Las fuentes principales son la leche y los productos lácteos y a gran distancia les siguen las frutas y verduras, productos derivados de los cereales, carnes, pescados y huevos.

El CaCl (cloruro de calcio), se utiliza en la industria de la alimentación, para dar consistencia a productos como los tomates en conserva.

II. Parte experimental

*Marcha Analítica de  
Cationes para el Grupo I.*

**Fundamentos para su precipitación y separación**

1• Reactivo General del grupo: HCl diluido al 20 % (= 6N) que da iones cloruro  $\text{Cl}^-$  e hidrogeniones  $\text{H}^+$  (El  $\text{Cl}^-$  es el precipitante y el  $\text{H}^+$  mantiene las sales de bismuto y antimonio, si las hay, en solución, evitando su precipitación como oxicloruros blancos).

2• Precipitación de los cationes al estado de cloruros

AgCl.....(blanco)

PbCl<sub>2</sub>.....(blanco)

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.....(blanco)

3• Separación del PbCl<sub>2</sub> por su solubilidad en agua hirviendo, ya que:

Solubilidad en agua a 20°C del PbCl<sub>2</sub> = 11 g/l.

Solubilidad en agua a 100°C del PbCl<sub>2</sub> = 33,4 g/l.

4• Separación del AgCl por su solubilidad en solución de amoníaco con formación de la sal compleja soluble cloruro diaminoargéntico:  
[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl

5• El tratamiento con amoníaco produce la transformación del Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en un compuesto también insoluble de cloruro amiduromercúrico blanco Hg<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl y Hg libre negro, constituyendo la llamada “mezcla negra”.

6• Disolución en agua regia de la mezcla negra mercurio-mercúrica con formación del complejo mercúrico: [HgCl<sub>4</sub>] tetracloromercuriato.

## Procedimiento

Las solubilidades y productos de solubilidad a 20°C de los cloruros precipitados correspondientes al grupo I son:

Precipitado	Solubilidad		Producto de Solubilidad
	gramos/litro	moles/litro	
AgCl	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$[Ag^+][Cl^-] = 1,2 \times 10^{-10}$
PbCl <sub>2</sub>	11	$3,9 \times 10^{-2}$	$[Pb^{+2}][Cl^-] = 2,4 \times 10^{-4}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$3,8 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-7}$	$[Hg_2^{+2}][Cl^-]^2 = 2 \times 10^{-15}$

1. Tomar en tubo de ensayo 6 ml de la solución a investigar y añadir 3 gotas de HCl diluido, agitar. Si no aparece turbidez o precipitado no hay cationes de este grupo y se pasa al siguiente.

Si se forma precipitado añadir 15 gotas más de ácido agitando.

Calentar suavemente y dejar enfriar completamente. Filtrar.

### Filtrado:

Contiene los cationes del II grupo en adelante. Comprobar si la precipitación fue completa adicionando 1-2 gotas de HCl diluido.

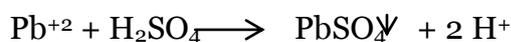
### Precipitado:

Contiene los cloruros del grupo I. Se lava con 1 ml de agua fría a la que añadió 2 gotas de HCl diluido.

2. Calentar a ebullición 2 ml de agua destilada e hirviendo añadir al precipitado sobre el mismo filtro dejándola pasar sola. El filtrado se calienta de nuevo y se repite la operación.

Tomar una porción de filtrado y añadir 2 gotas de ácido acético y 3 cromato de potasio. Si aparece precipitado amarillo indica *presencia de Pb<sup>+2</sup>* (No todo el Pb<sup>+2</sup> precipita como PbCl<sub>2</sub> ya que el Kps de este compuesto es alto y la precipitación puede ser incompleta. Así es que algo de PbCl<sub>2</sub> en solución pasa en el filtrado de grupo I, debiéndose investigar en el grupo II de cationes, donde con el H<sub>2</sub>S precipitará totalmente como PbS con un valor de Kps muy bajo:  $K_{ps_{PbS}} = [Pb^{+2}][S^{=}] = 4 \times 10^{-28}$ ).

Si existe el catión Pb<sup>+2</sup>, se trata nuevamente el precipitado con 2 ml más de agua en ebullición, repitiendo el proceso hasta que el filtrado no de reacción con unas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.



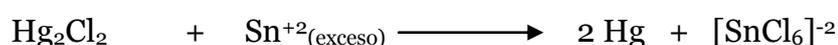
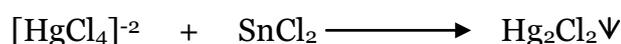
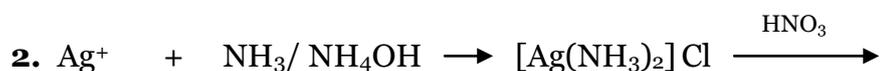
3. Sobre el resto de precipitado obtenido en el primer paso, en ausencia ya de  $\text{PbCl}_2$ , sin sacarlo del filtro, añadir 1-2 ml de  $\text{NH}_3$  diluido, dejando que pase lentamente. El filtrado se pasa 2 o 3 veces más para conseguir la disolución completa del  $\text{AgCl}$ .

Tomar una porción del filtrado amoniacal, añadir gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado, hasta acidez agitando. La formación de un precipitado o turbidez indica *presencia de  $\text{Ag}^+$* .

4. Si al añadir  $\text{NH}_3$  sobre el precipitado en el paso 3 éste se pardea o ennegrece, es suficiente señal de la existencia de ión  $\text{Hg}_2^{+2}$ .

Si se desea, se confirma éste catión trasladando el precipitado a una cápsula donde se trata con 6 gotas de  $\text{HCl}$  concentrado más 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado (se forma así agua regia). Se calienta a ebullición sin llegar a sequedad, se diluye con 1 ml de agua y se añaden gotas de  $\text{SnCl}_2$ . La formación de un precipitado blanco, gris o negro, indica *presencia de  $\text{Hg}_2^{+2}$* .

### Ecuaciones



**Reconocimiento de los Cationes del Grupo I en adelante, Reacciones de Identificación para los siguientes Iones.**

1.  $\text{Ag}^+$  +  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  .....

2.  $\text{Cu}^{+2}$  + Dietilditiocarbamato de sodio .....

3.  $\text{As}^{+3}$  +  $\text{AgNO}_3$  .....

( $\text{AsO}_3$ )

4.  $\text{As}^{+5}$  +  $\text{AgNO}_3$  .....

( $\text{AsO}_4$ )

5.  $\text{Fe}^{+2}$  +  $\text{KSCN}$ .....

$\text{Fe}^{+2}$  +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .....

6.  $\text{Fe}^{+3}$  +  $\text{KSCN}$ .....

$\text{Fe}^{+3}$  +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .....

7.  $\text{NH}_4^+$  + Nessler .....

#### **I. Fundamentos Teóricos:**

La sistematización analítica necesaria para la investigación de aniones en una muestra dada requiere previamente de la existencia de una clasificación semejante a la que se vio para cationes. Sin embargo, a diferencia de estos, en aniones no existe una clasificación única, y puede decirse que cada autor propone la suya propia aunque entre todas existan naturales analogías.

Citaremos seguidamente algunas de las causas responsables de esta situación:

- a. El gran número de aniones a considerar, que incluye no solo a los formados por elementos electronegativos ( $F^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) sino también a los formados por elementos electropositivos muy ácidos como arseniatos, arsenitos, cromatos, permanganatos, etc.
- b. La ausencia de reactivos verdaderamente selectivos que separan grupos bien definidos de aniones. El reactivo general del grupo se usa solamente para revelar la presencia de los aniones del mismo, y no como método separativo tal como en cationes.
- c. La inestabilidad frente a los cambios de acidez que modifican su potencial redox y puede transformar al mismo.

Una clasificación general bastante adoptada es la que se basa en las distintas solubilidades de las sales de plata ( $Ag^+$ ) y bario ( $Ba^{+2}$ ) ó con  $Ba^{+2}$  y  $Ca^{+2}$  (calcio) resultando un ordenamiento en tres (3) grupos. Esta clasificación no es completa, pero resulta sencilla y cómoda.

#### **Aniones del Grupo I:**

Precipitan con  $Ba^{+2}$  ó mezcla de  $Ba^{+2}$  y  $Ca^{+2}$  en medio neutro o débilmente alcalino.

arseniato .....	(AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )
arsenito .....	(AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
borato .....	(B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup> )
carbonato .....	(CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )
cromato .....	(CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
fluoruro .....	(F <sup>-</sup> )
fosfato .....	(PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )
yodato .....	(IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
oxalato .....	(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
silicato .....	(SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )
sulfato .....	(SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
sulfito .....	(SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )
tartrato .....	(H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>-2</sup> )
tiosulfato .....	(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )

### Aniones del Grupo II:

Precipitan con Ag<sup>+</sup> en medio ácido nítrico diluido y frío.

bromuro .....	(Br <sup>-</sup> )
cianuro .....	(CN <sup>-</sup> )
cloruro .....	(Cl <sup>-</sup> )
ferricianuro .....	([Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-3</sup> )
ferrocianuro .....	([Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-4</sup> )
yoduro .....	(I <sup>-</sup> )
sulfuro .....	(S <sup>-2</sup> )
sulfocianuro .....	(SCN <sup>-</sup> )

### Aniones del Grupo III:

No precipitan con Ba<sup>+2</sup> ó Ba<sup>+2</sup> y Ca<sup>+2</sup> ni con Ag<sup>+</sup> en los medios indicados.

Las propiedades *oxidoreductoras* de los aniones son de gran importancia, puesto que la *identificación* de los mismos se ve muy condicionada por el *estado de oxidación* que presentan y que varía en gran parte con la *acidez* del medio.

La clasificación de *aniones oxidantes* o *aniones reductores* que se hace a continuación, establece que el carácter oxidante se refiere a su aptitud para *oxidar* el I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub> (yoduro a yodo) y el *carácter reductor* a la capacidad para *reducir* (decolorar) al permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ocurriendo ambas reacciones en medio netamente ácido.

En estas condiciones se tiene:

**Aniones oxidantes:**

Grupo I:	$\text{AsO}_4^{-3}$ , $\text{CrO}_4^{-2}$ , $\text{IO}_3^-$
Grupo II:	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$
Grupo III:	$\text{NO}_3^-$ (pH= 0), $\text{NO}_2^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{BrO}_3^-$
Aniones Indiferentes o no clasificados	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{ClO}^-$ (hipoclorito), $\text{IO}^-$ (hipoyodito) $\text{BrO}^-$ (hipobromito)

**Aniones reductores:**

Grupo I:	$(\text{C}_2\text{O}_4^{-2})$ , $(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{-2})$ (en $\emptyset$ ), $(\text{AsO}_4^{-3})$ , $(\text{SO}_3^{-2})$ , $(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})$
Grupo II:	$(\text{S}^{-2})$ , $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4})$ , $(\text{CN}^-)$ , $(\text{SCN}^-)$ , $(\text{I}^-)$ $(\text{Cl}^-)$ (alta concentración), $(\text{Br}^-)$
Grupo III:	$\text{NO}_2^-$ , $\text{Ac}^-$ (alta concentración),
Aniones Indiferentes o no clasificados	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{ClO}^-$ (hipoclorito), $\text{IO}^-$ (hipoyodito) $\text{BrO}^-$ (hipobromito)



## Ensayo N° 4

Ídem que el ensayo N° 3, pero añadiendo  $\text{AgNO}_3$  0,1 N. Observar la presencia o no de precipitado y su color.



### Reconocimiento de algunos aniones.

#### Reacciones de identificación para los siguientes iones.



#### Introducción:

En el vino se encuentran pequeñas cantidades de sulfatos  $\text{SO}_4$ , y su cantidad depende principalmente del suelo en donde se cultive la uva. Durante la fermentación, los sulfatos sufren ligeras modificaciones, transformándose en sulfuros o dióxido de azufre.

Este último en algunas circunstancias, es posible que se oxide y se transforme en sulfatos. El límite legal es de 2 g/L, expresado como sulfato potásico. El contenido de sulfato en vino embotellado aumenta durante su envejecimiento, especialmente si supera los 10 años de almacenado.

El denominado método rápido, que consiste en la precipitación de los sulfatos con cloruro de bario y una comprobación visual de la turbidez, es el recomendado por la Comisión de las Comunidades Europeas publicadas en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas.

#### Artículo 1104

Queda prohibida la circulación de vinos: .....”que contuvieran más de 1 g por litro de cloruros, expresados como cloruro de sodio o más de 1,20 g por litro de sulfatos, expresados como sulfato de potasio, estos productos se considerarán Adulterados”.....

#### Materiales:

- ◆ 2 tubos de ensayo.
- ◆ Gradilla para tubo de ensayo
- ◆ 2 bureta graduada x 5ml portabureta.
- ◆ 1 embudo para bureta.
- ◆ 1 vaso de precipitación.

#### Reactivos:

- ◆ Solución de Cloruro de Bario 1

#### Legislación Bromatológica:

El C.A.A en su capítulo XIII Bebidas Fermentadas, artículos 1.092; 1.093 y 1.094 y 1103 establece las demás exigencias para esta bebida. A los fines de la presente guía aplicaremos los siguientes artículos:

## VINOS Y PRODUCTOS AFINES

### **Artículo 1092:**

Se entiende por Uva para vinos, el fruto fresco, maduro, sano y limpio de la *Vitis vinifera* L en sus distintas variedades y que una vez cosechado no ha sufrido proceso de fermentación o deshidratación alguno, ni ningún otro que modifique sus propiedades y condiciones naturales.

### **Artículo 1093, Vinos genuinos:**

Los obtenidos por la fermentación alcohólica de la uva fresca y madura o del mosto de la uva fresca, elaborados dentro de la misma zona de producción.

### **Artículo 1094 Vino Regional:**

Es el vino genuino elaborado en las provincias de La Rioja, San Luis, Catamarca, Córdoba, Jujuy y Salta o los vinos de otras provincias que el Instituto Nacional de Vitivinicultura declare incluidos en esa denominación, que no tengan cortes o mezclas con vinos de otra procedencia y siempre que en su elaboración se emplee exclusivamente uva producida dentro de la provincia y que su fraccionamiento se efectúe en origen.

## **Iones de Interés Bromatológico**

Dentro de los aniones más importantes desde el punto de vista bromatológico podemos mencionar los siguientes:

### **Nitritos y Nitratos ( $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ ):**

Los nitritos y nitratos, son los compuestos más utilizados para el color de las carnes curadas. También tiene acción microbiana, especialmente junto al NaCl, son importantes por ejemplo en el caso de productos carnicos no estériles, especialmente para evitar las infecciones con *Clostridium botulinum*. Su efecto es dependiente del pH y proporcional a la concentración de  $\text{HNO}_2$ . Para conseguir el enrojecimiento de la carne se considera suficiente, dosis de 5 - 20 mg de  $\text{NO}_2^-/\text{Kg}$ ; para que aparezca el característico a curado 50 mg/ $\text{Kg}$  y para conseguir el efecto antimicrobiano deseado 100 mg/ $\text{Kg}$ . La toxicidad aguda solo se produce a grandes dosis (formación de nitro hemoglobina). Actualmente se considera que el posible peligro viene de la formación de nitrosaminas, una de las sustancias con mayor efecto cancerígeno. Un gran número de experimentos animales, han demostrado que la alimentación simultánea con aminas susceptibles de nitrosación y nitritos conduce a la formación de tumores, por ello se están realizando esfuerzos tendientes a reducir el aporte total de nitritos y nitratos en la alimentación.

Concentraciones elevadas de nitratos en el agua de bebida puede ser peligroso para la salud, especialmente para niños y mujeres embarazadas. La contaminación de agua con nitrato puede ser de origen natural, ejemplo: Por los pozos ciegos, cámaras sépticas, etc., o por la fertilización de suelos para cultivos; los nitratos son buenos indicadores de contaminación microbiológica del agua donde existen pozos sépticos cercanos a los pozos agua de bebida. Cuando el contenido de nitrato en el agua supera el nivel máxima concentración (MCL) los

microorganismos del tracto digestivo pueden convertir los  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$ , estos compiten con el oxígeno en la corriente sanguínea y hacen ineficiente su transporte, causando una enfermedad llamada metahemoglobinemia que puede ser mortal en los niños, la misma puede ocurrir cuando el MCL es de 10 ppm. de nitrógeno o de 45 ppm  $\text{NO}_3^-$  (según el C.A.A.).

### **Bromatos ( $\text{BrO}_3^-$ ):**

La incorporación de ácido ascórbico, bromatos alcalinos o harina de soja enzimáticamente activa, mejora la calidad de la harina de gluten débil, por ejemplo: en la fabricación de panes y panecillos. En estos casos la masa se hace mas seca y hay un aumento de su resistencia a la extensión, tolerancia al mezclado y estabilidad a la fermentación. Además aumentara el volumen de cocción y mejorara la estructura de la miga.

La adicción de Bromatos alcalinos (Ejemplo: El bromato de potasio), a la harina, también previene el ablandamiento excesivo del gluten durante la formación de la masa. Durante la cocción, los bromatos se reducen completamente a bromuros; no se produce la bromación de los constituyentes de la harina. Sin embargo la adicción de bromato de potasio no esta permitido en la Argentina por sus efectos nocivos para la salud. El peligro de utilizar este aditivo no solo implica un riesgo para quien consume el pan, sino fundamentalmente para los operarios que manipulan el producto ya que su inhalación puede generar intoxicaciones severas. Diversos estudios han revelado que el bromato de potasio es un potencial causal de cáncer (según la F.A.O, O.M.S y Comité de expertos en aditivos alimentarios), el mismo es un carcinógeno genotóxico (causante de cáncer) y sobre la base de los estudios realizados sobre bromato residual en el pan, se concluyo que el uso del mismo como agente de tratamiento de la harina no es apropiado, reite-rando como principio general que el bromato de potasio no debería estar presente en los alimentos que se consumen.

### **Dióxido de azufre y sulfitos ( $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3^{-2}$ ):**

Su acción se extiende a levadura, hongos y bacterias. La actividad se incrementa con el descenso del pH y se atribuye al ácido sulfuroso no disociado, el cual predomina a  $\text{pH} < 3$ .

La toxicidad es pequeña a la dosis habitual. Se discute su acción mutagénica. Los sulfitos se eliminan por la orina en forma de sulfatos. Se utilizan en las frutas y verduras desecadas, zumos de frutas, jarabes, concentrados y purés, bajo la forma de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  en dosis menor o igual a 200 ppm.

En la elaboración del vino se utiliza antes de la fermentación del mosto, para evitar el desarrollo de microorganismos perjudiciales y durante la fermentación con cultivos puros a 50-100 ppm; en la conservación se utiliza a unos 50-75 ppm.

El SO<sub>2</sub>, tiene no solo una acción antimicrobiana, sino que se emplea para evitar coloraciones anormales por bloqueo de compuestos carbonilos reactivos (reacción de Maillard, pardeamiento no enzimático) o por inhibición de la oxidación fenólica (pardeamiento enzimático), e inhibe el deterioro de nutrientes como la vitamina C; sin embargo para un segmento de la población como los asmáticos, los sulfitos son un riesgo, entre las posibles reacciones pueden producirse náuseas, diarreas, urticarias y dificultades para respirar o ataques asmáticos. Hoy el uso de sulfitos como conservante, se limita a ciertos productos del mar y tipos de galletitas, gelatinas, jaleas, frutas y verduras procesadas (en jugos o desecadas) entre otros y su presencia debe advertirse en el etiquetado.

### **Fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>):**

El contenido de fósforo del hombre, es de unos 700 g, las necesidades de fosfato son del orden de 0,8 - 1,2 g/día. El cociente Ca/P de los alimentos debe ser de uno. El fósforo, en forma de fosfato libre o como ester o anhídrido, juega un papel central en el metabolismo y es un componente esencial de la dieta. Los compuestos orgánicos del fósforo consumidos con la dieta son escindidos por fosfatasas en el intestino de tal modo que la absorción de fósforo se realiza principalmente en forma de fosfato inorgánico. Los polifosfatos, que juegan un papel importante como aditivos de los alimentos, se absorben previa escisión a orto-fosfato. La magnitud de esta escisión depende del grado de condensación del compuesto.

### **Flúor:**

El organismo humano contiene unos 2,6 gs. de flúor. El carácter esencial de este elemento se pone de manifiesto por alteraciones del crecimiento. La acción tóxica de los fluoruros se produce ya a 2 ppm, la fluoración del agua de bebida debe realizarse con sumo cuidado.

### **Yodo:**

Su contenido en el organismo humano es de unos 10 mg, la mayor parte del cual (70-80 %) se encuentra en el tiroides. El aporte de Yodo con los alimentos ocurre de modo muy rápido, en forma de Yoduros que se utiliza para la formación de hormonas tiroideas, tiroxina y triyodotironina. Las necesidades de Yodo del hombre son de unos 100-200 ug/día. La deficiencia de yodo se acompaña de hipertiroidea la de la glándula tiroides (bocio). La mayoría de los alimentos contienen relativamente poco Yodo, buena fuente de este elemento son la leche, los huevos y sobre todo los peces marinos. Para evitar un consumo tan bajo de Yodo en algunos países con zonas pobres en Yodo, se ha establecido una profilaxis mediante el enriquecimiento de la sal común con KI 100 ug de Yodo en 1-10 g de sal común. Las dosis de Yodo mas elevadas son tóxicas y producen en las ratas alteraciones en la reproducción y lactación. En el hombre se producen alteraciones del tiroides.

#### I. Fundamentos Teóricos:

Se entiende por análisis volumétrico a un conjunto de procedimientos cuantitativos de extensa aplicación en Química Analítica, debido a su rapidez, sencillez y exactitud, que permite determinar el volumen de una solución de concentración conocida (solución estándar o valorada) necesaria para que reaccione completamente con la sustancia investigada (o analito).

El procedimiento por el cual, un volumen conocido del analito A, reacciona cuantitativamente con un volumen determinado de la solución estándar B, se denomina *titulación o valoración de A* y procede cuando B, llamada también *titulante*, se añade lentamente desde una bureta sobre un erlenmeyer que contiene al *titulado A*, hasta que la reacción entre los dos sean completa.

Al momento en el cual se ha agregado un volumen de B exactamente *equivalente* a la cantidad de A presente se le denomina *punto de equivalencia* y corresponde a un *punto teórico* que no puede determinarse en forma experimental. Si podemos determinar un *punto próximo* al punto de equivalencia que se da en el momento en que *observamos* que la reacción terminó, y que denominamos *punto final*, correspondiendo al momento en el que detectamos algún cambio físico que acompaña a la situación de *equivalencia química entre A y B*. Se busca que la diferencia de volúmenes entre el punto de equivalencia (teórico) y el punto final (práctico) sea pequeña, para que el *error de titulación* sea bajo.

Generalmente se recurre a un sistema auxiliar que se coloca junto al analito, y que se denomina indicador, para que señale el cambio producido al concluir la reacción y que puede ser aparición o desaparición de un color, presencia de un precipitado, enturbiamiento, etc. o también algún cambio en las propiedades eléctricas de la solución.

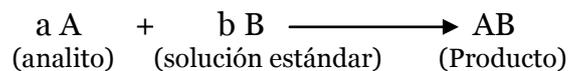
No todas las reacciones son útiles en el análisis volumétrico, y se emplean sólo aquellas que cumplen con estos requisitos:

- Reacción rápida, estequiométrica y sin reacciones secundarias.
- Poseer un cambio marcado en alguna propiedad de la solución que permita detectar el final de reacción y el empleo de indicadores.
- Reacción cuantitativa, con el equilibrio del sistema desplazado hacia la derecha, para que la propiedad de la solución que cambia en el punto final, muestre una variación marcada y no gradual que dificulta su detección.

#### Cálculos Generales:

Los cálculos aplicables a las reacciones empleadas en el análisis volumétrico están basados en la equivalencia química que alcanza la reacción entre A y B, cuando se completa la reacción.

Para una ecuación general:



La fórmula es la siguiente:

En el *punto de equivalencia*:

Número de equivalentes <sub>A</sub> = Número de equivalentes <sub>B</sub>

Con las siguientes expresiones:

$$\underbrace{\frac{N \times V \text{ (ml)}}{1000}}_{A \text{ ó } B} = \underbrace{\frac{m \text{ (g)}}{PE}}_{A \text{ ó } B}$$

$$\frac{m \text{ (mg)}}{PE_A} = N_B \times V_B \text{ (ml)}$$

$$m \text{ (g)}_A = N_B \times V_B \text{ (ml)} \text{ meq}_A$$

### II. Parte Experimental:

### *Titulación Directa.*

#### Materiales:

- ◆ 2 erlenmeyer de 250 ml
- ◆ 1 embudo para bureta
- ◆ 1 bureta ámbar con portabureta
- ◆ 1 pipeta doble aforo (para la muestra)

#### Reactivos:

- ◆ Solución estándar de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N
- ◆ Muestra artificial de  $\text{Cl}^-$
- ◆ Solución de fluoresceína al 0,1 % en Etanol
- ◆ Indicador universal de pH

#### Procedimiento

1. Cargar la bureta con solución estándar de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N, empleando el embudo. Enrasar.
2. Tomar 10 ml de muestra y colocarlos en un erlenmeyer. Ajustar el pH a neutro o débilmente básico.
3. Añadir 5 gotas del indicador fluoresceína y mezclar. Observar.
4. Titular lentamente con  $\text{AgNO}_3$  0,1 N, hasta viraje del indicador. Observar y anotar los cambios.
5. Leer el volumen empleado de la solución estándar.
6. Calcular la  $[\text{Cl}^-]$  en la muestra en ppm y en g/l.

$$N_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} = \frac{m(\text{g})}{PE_{\text{Cl}^-}}$$

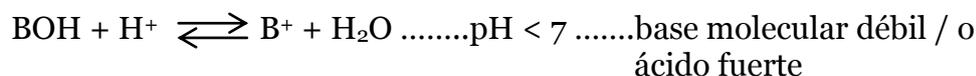
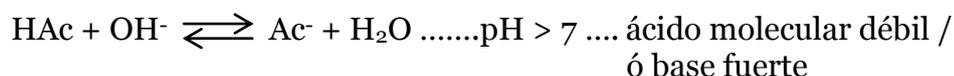
(alícuota = 10 ml)

#### III. Interpretación de los Resultados:

Formular una conclusión y debatirlo junto a sus compañeros.

**I. Fundamentos Teóricos:**

El objeto de la titulación de una solución ácida con una solución valorada de una base, es determinar la cantidad de base que es químicamente equivalente al ácido presente en la muestra, y viceversa, puede también determinarse la cantidad de base presente en una solución mediante el empleo de una solución valorada de un ácido. Cuando se alcanza el punto de equivalencia, punto estequiométrico, o punto final teórico, se tiene una solución acuosa de los productos de reacción del ácido y la base, que corresponden a una reacción general de neutralización que se formula de modo diferente, según la extensión con que se verifique la hidrólisis de la sal formada.



Como se ve, para una determinada titulación, el punto de equivalencia se caracteriza por una concentración definida de protones,  $[\text{H}^+]$ , cuyo valor depende de la naturaleza del ácido, de la base y de la concentración de la solución en el punto final.

Existe un gran número de sustancias que se emplean como sistemas de indicación, que se denominan *indicadores de neutralización o ácido-base* y que

tienen en solución diferentes colores, según el pH de la misma. La característica principal de estos indicadores es que la variación del color que corresponde a un medio ácido, al color que corresponde al alcalino no es brusco, sino que ocurre en un cierto intervalo de pH (generalmente de 2 unidades), denominado, *rango de viraje, zona de viraje o intervalo de pH*. El ámbito de viraje del indicador puede corresponder a distintos pH, según sea el indicador, siendo el más adecuado para una volumetría dada, aquel cuyo rango de viraje contenga al pH del punto de equivalencia.

La evolución de una valoración ácido-base se sigue con el trazado de una curva, llamada *curva de titulación*, que se obtiene graficando pH en ordenadas y volumen de titulante en abscisas, obteniéndose un salto brusco de pH en la zona del punto final. En la práctica, es conveniente para lograr mayor exactitud que la variación de los valores de pH en las cercanías al punto final sea elevada, lo que puede favorecerse titulando con especies fuertes ( $H^+$  u  $OH^-$ ). El indicador escogido entonces se coloca en el erlenmeyer de titulación justamente para detectar este salto de pH y por ende, el punto final de la titulación.

### **Legislación Bromatológica:**

El Código Alimentario Argentino (C.A.A), es una ley sancionada en 1969 y reglamentado en 1971, cuyas disposiciones hará cumplir por las autoridades sanitarias nacionales, provinciales y municipales, en cualquier parte del país (Artículo 2°)

La observancia de las normas establecidas por C.A.A será verificada a través de métodos y técnicas analíticas uniformes en todo el territorio argentino y homologado por la Autoridad sanitaria competente. (Art. 6°).

Según esta normativa, la aptitud de un producto alimenticio para su consumo y/o comercialización (importación/exportación) dependerá de las concentraciones máximas y mínimas establecidas por el presente código para cada uno de los parámetros de calidad a evaluar: Físico, química, microbiológica, toxicológica y sensorial.

### **Cervezas**

El C.A.A en su capítulo XIII, artículos 1.081; 1.083 y 1.084 establece parte de las exigencias para esta bebida. A los fines de la presente guía aplicaremos los siguientes artículos.

#### **Art. 1.080 - (Res 80, Conjunta N° 63/02 y N° 345/0213/1/82)**

### **1. Descripción**

#### 1.1 Definiciones

1.1.1 Cerveza: Se entiende exclusivamente por cerveza la bebida resultante de fermentar, mediante levadura cervecera, al mosto de cebada malteada o de extracto de malta, sometido previamente a un proceso de cocción, adicionado de lúpulo. Una parte de la cebada malteada o de extracto de malta podrá ser reemplazada por adjuntos cerveceros.

La cerveza negra podrá ser azucarada.

La cerveza podrá ser adicionada de colorantes, saborizantes y aromatizantes.

### **Artículo 1082 - (Res 2142, 5.9.83)**

"Las cervezas deberán responder a las siguientes exigencias:

- a) Presentar aspecto límpido o ligeramente opalino, sin sedimento apreciable.
- b) La turbidez no será mayor a 3 unidades de formazina.
- c) *Acidez total expresada como ácido láctico: no deberá exceder de 3 por ciento p/p referido al extracto del mosto original.*
- d) *Acidez volátil expresada como ácido acético: no deberá ser superior a 0,5% p/p referido al extracto del mosto original.*
- e) Glicerina: no deberá exceder de 3% p/p referido al extracto del mosto original.
- f) Anhídrido fosfórico (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y nitrógeno total: mín. 0,40% p/p referido al extracto del mosto original para cada uno en el caso de las cervezas genuinas. Para el resto se admitirá un mín. de 0,35% p/p.
- g) pH: deberá estar comprendido entre 4 y 5. En el caso de las cervezas sin alcohol y de malta líquida el valor máximo podrá ser 5,5.
- h) Dióxido de carbono: deberá ser superior a 0,3% p/p.
- i) Extracto primitivo (Ep) o extracto en el mosto original (calculado): debe corresponder a los límites fijados en el Artículo 1080 para cada tipo.

Se obtendrá empleando la siguiente fórmula:

$$Ep = \frac{(2,0665 \times A + E) \times 100}{1,0665 \times A + 100}$$

Dónde:

A = % de alcohol p/p

E = Extracto seco por ciento p/p

- j) Grado de fermentación: no deberá ser inferior a 46%.

Esta disposición no rige para las maltas ni para las cervezas sin alcohol.

Se calculará con la siguiente expresión:

$$\frac{Ep - E}{Ep} \times 100$$

Ep

## Análisis de Cervezas

El objetivo del análisis de los alimentos es proteger la salud de los consumidores; por tanto busca verificar si se cumplen o no, los requerimientos establecidos de calidad e inocuidad para cada alimento. Por ejemplo en un queso fresco, el porcentaje de grasa; en un jugo de frutas, los grados brix; en helado el recuento de bacterias coliformes totales; en hamburguesas la presencia de *Escherichia coli* O157:H7, etc.

El muestreo es una parte esencial de la química analítica que se aplica también al análisis de los alimentos y dado que la mayoría de los métodos de ensayo son destructivos, el análisis de un lote completo resulta inviable. Para que el resultado de una determinación en un análisis sea significativo y confiable, la muestra analizada debe tomarse de manera que se asegure su *integridad* y la *representatividad* del lote del que proviene.

La cantidad de muestra establecida en el proceso de muestreo, debe tomarse en base a la reproducibilidad de los requisitos del ensayo para el objetivo deseado, y esto se indica en el método analítico.

Para el análisis de cervezas el procedimiento a realizar incluye los siguientes pasos:

1. Objetivo del muestreo: determinar acidez total expresada en ácido láctico en *cervezas industrializadas* que se expenden en S.F.V. de Catamarca.
2. Plan de muestreo:
  - a) Lugar o punto de muestreo: centros de venta (fábrica, supermercado, distribuidoras)
  - b) Alimento a muestrear y presentación: la cerveza se comercializa en envases de vidrio de 350, 750 y 970 ml de capacidad o en latas de 375 y 500 ml. Se debe definir la presentación a muestrear.
  - c) Toma de muestra: Elaborar un croquis del lugar de muestreo y en el punto de muestreo dividir el área de muestreo por zonas, identificar cada una de ellas con un número. Usando números aleatorios seleccionar 20 muestras. Colocar el termómetro ambiental para verificar la temperatura de almacenamiento. Etiquetar debidamente las muestras con: fecha y hora de muestreo, lugar de muestreo, descripción genérica del producto, número de lote, temperatura de almacenamiento, parámetros a analizar, nombre y firma del muestreador. Para preservar las muestras, se colocan en conservadoras refrigeradas entre 2 y 8°C y se envían al laboratorio a la brevedad posible.
3. Análisis de la muestra: se realizan según técnicas oficiales de la AOAC.

4. Interpretación de los resultados según CAA.
  
5. Manejo de residuos: una vez finalizado el análisis, se sella el envase y se guarda en refrigeración. Dejar las muestras bajo resguardo (si la caducidad lo permite) 5 días. Desechar en contenedor para envío posterior a planta de tratamiento o en su defecto devolver la muestra al productor para que el disponga de ella.

Fuente: Muestreo de Alimentos – ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica); Guía para Muestreo de Alimentos –FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación).

### II Parte Experimental:

#### *Determinación de Acidez Total en Cerveza*

##### I. Normalización (estandarización) de la solución de NaOH 0,1 N

Las bases usadas en volumetría son principalmente los hidróxidos de sodio y de potasio, ninguno de los cuales puede ser considerado patrón primario, ya que se contaminan fácilmente con la humedad (higroscópicos) y el CO<sub>2</sub> (pasando a carbonatos) dificultando su utilización como titulantes. Así, se hace necesario eliminar los CO<sub>3</sub> 2 presentes en la droga sólida, y para ello se procede del modo siguiente:

Se prepara primero una solución madre de NaOH al 50 %, empleando agua destilada recientemente hervida y enfriada a temperatura ambiente (esta solución resulta ser = 19 M, con S = 1,51 gr/ml). Luego, y considerando que a la concentración de la solución stock mencionada, los carbonatos son insolubles, se los separa por centrifugación, tomando del líquido sobrenadante la alícuota necesaria para preparar la solución de trabajo, con la concentración deseada.

Finalmente esta última deberá ser normalizada contra un patrón primario ácido, tal como el biftalato de potasio (FAP). Proceder entonces como sigue:

##### **Materiales:**

- ◆ 2 erlenmeyer x 250 ml.
- ◆ 1 bureta graduada x 50 ml con portabureta.
- ◆ 1 embudo para bureta.
- ◆ 1 vaso de precipitación.
- ◆ 1 pipeta doble aforo x 25ml.
- ◆ 1 probeta x 100 ml

##### **Reactivos:**

- ◆ Solución de NaOH 0,1 N.
- ◆ Solución alcohólica de fenolftaleína al 1 %.
- ◆ Solución de FAP (o droga sólida).

## Procedimientos:

1. Normalización de una solución de NaOH - 0,5 N.
  - 1.a. Colocar 0,5 g de FAP, exactamente pesado en un erlenmeyer de 250 ml, disolviendo con 25 ml de H<sub>2</sub>O destilada sin CO<sub>2</sub>.
  - 1.b. Añadir 3 o 4 gotas de indicador fenolftaleína.
  - 1.c. Titular con la solución de NaOH 0,1 N hasta viraje del indicador.
  - 1.d. Leer el volumen de V<sub>base</sub> de álcalis gastados y calcular el factor "t" correspondiente, con la fórmula siguiente:

$$“t”_{base} = \frac{mFAP (mg)}{PE_{FAP} \times V_{base} (ml) \times N_{base}}$$

- 1.e. Corregir la Normalidad de la solución de NaOH 0,1 N empleando el factor “t” calculado en el punto 1.d , aplicando la siguiente fórmula:

$$N_{exacta} = N_{aprox.} \times “t”_{base}$$

## II. Valoración del ácido Láctico en Cervezas comerciales:

La cerveza es una bebida que se obtiene por fermentación alcohólica de mosto elaborado con cebada germinada sola, o mezclada con otros cereales. El almidón proveniente de los granos se fermenta en agua con la ayuda de levaduras (*Sacharomyces Cerevicea* o *Sacharomyces Uvarum*) y se aromatiza con lúpulo.

La acidez resultante en las cervezas es debida a diversos ácidos orgánicos entre ellos el ácido láctico.

El Código Alimentario Argentino (C.A.A.) establece para Acidez Total en cerveza, expresada como ácido láctico: no deberá exceder de 3 por ciento p/p referido al extracto del mosto original.

### Materiales

- ◆ 2 erlenmeyer x 250 ml
- ◆ 1 matraz aforado x 500 ml
- ◆ 1 bureta graduada x 50 ml con portabureta
- ◆ 1 embudo para bureta
- ◆ 1 vaso de precipitación
- ◆ 1 pipeta doble aforo
- ◆ 1 probeta x 100 ml

### **Reactivos:**

- ◆ Solución de NaOH 0,1 N de normalidad corregida.
- ◆ Solución alcohólica de fenoftaleína al 1 %
- ◆ Muestra de Cerveza comercial

### **Procedimiento:**

**2. a.** En un erlenmeyer de 500 ml colocar 100 ml de cerveza, llevar a calentamiento a baño María durante 30 min a 60°C para eliminar completamente el dióxido de carbono, se deja enfriar, diluir hasta el enrase con agua destilada. Homogeneizar la solución y rotular como solución A.

**2. b.** Extraer una alícuota de 25 ml de la solución A y colocarla en un erlenmeyer de 250 ml.

**2. c.** A continuación, agregar gotas del indicador fenolftaleína.

**2. d.** Titular, agitando, con la solución normalizada de NaOH 0,1 N hasta viraje del indicador.

**2. e.** Leer el volumen de base gastado y expresar el resultado en gr % de ácido láctico.

**2. f.** Cálculos: 
$$\text{gr \% ácido láctico} = \frac{n \times 0,009 \times 100}{V}$$

n: ml de NaOH gastados

V: volumen de Alícuota

### **III. Interpretación de los resultados:**

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

#### I. Fundamentos Teóricos:

Los métodos volumétricos basados en la formación de un producto poco soluble (precipitado) se denominan titulaciones de precipitación y particularmente aquellas en las que el ión precipitante es el catión  $\text{Ag}^+$ , titulaciones argentométricas. La aplicación más importante de estos métodos está referida a la cuantificación de haluros:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , en general.

El punto final en estas técnicas se determina usando un sistema de indicación apropiado, siendo dos tipos de indicadores los que se emplean con mayor frecuencia.

1. **Indicadores que reaccionan con el titulante:** dan origen a dos métodos muy usados: a) Método de Mohr; b) Método de Volhard. En el primero se forma un segundo precipitado coloreado en el entorno del punto de equivalencia (precipitación fraccionada). En el segundo, se forma un complejo coloreado soluble en las proximidades del punto de equivalencia.
2. **Indicadores de adsorción:** la reacción se verifica en la superficie del precipitado, y el indicador existe en forma ionizada en la solución. El Método de Fajans usa un indicador de este tipo, la fluoresceína para cuantificar haluros a un

#### Método de Mohr

Es un método directo para valorar haluros (cloruros y bromuros) mediante la adición de una solución estándar de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N y como indicador se añade una solución soluble de cromatos, el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  que imparte coloración amarilla a la solución problema.

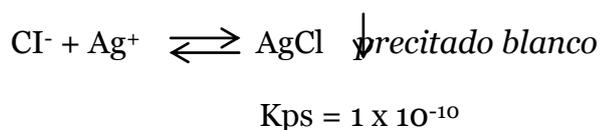
Lo que se pretende es que reaccionen en primer lugar los cloruros dando un precipitado blanco de  $\text{AgCl}$  (cloruro de plata) y que al consumirse éstos, el primer exceso de ión plata reaccione con el indicador dando un precipitado de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (cromato de plata) rojo, indicativo del final de la titulación.

Los fenómenos que se producen en esta titulación pueden ser encuadrados en lo que conocemos como precipitación fraccionada. Si en una solución coexisten dos iones capaces de precipitar con el mismo reactivo, el hecho de que precipite en primer término uno u otro, será función no sólo del valor del producto de solubilidad de cada uno de los precipitados susceptibles de formarse,

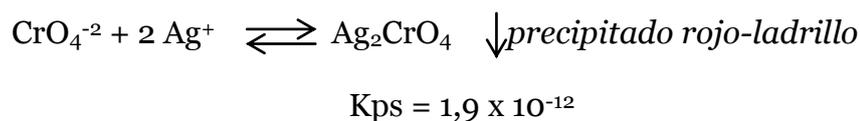
sino también de la relación de concentraciones de aquellos iones precipitables. Dicho de otro modo, no es cierto que precipite primero aquella sustancia de menor producto de solubilidad, sino la que satisfaga primero el valor de su constante del producto de solubilidad.

De lo anterior, resultará claro que si deseamos que el agregado de nitrato de plata produzca primero la precipitación de cloruro de plata, mientras que el precipitado de cromato de plata aparezca justamente una vez que se haya precipitado todo el ión cloruro deberá regularse convenientemente la concentración del indicador.

El método de Mohr permite la determinación de cloruros por el procedimiento directo, ya que precipitan los haluros correspondientes por adición de un cierto volumen de solución normalizada de  $\text{AgNO}_3$ :

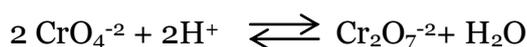


La solución problema que contiene al ión cloruro se ajusta a un pH entre 6,5 y 10 y se añade algo de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potasio) que en concentraciones bajas actúa como indicador, señalando el punto final por la aparición permanente de un precipitado color rojo-ladrillo.



El intervalo del pH = 6,5 a 10 se explica así:

Para un valor inferior a 6,5 se inhibe la acción del indicador, puesto que el ión cromato es bastante soluble en soluciones ácidas transformándose en ión dicromato:



Por encima de un pH = 10 se precipita:  $\text{Ag}_2\text{O}$  hidratado de color marrón café, antes de terminar la titulación.

El pH se regula añadiendo  $\text{NaHCO}_3$  ó  $\text{HNO}_3$  diluido, dependiendo del pH que presente la muestra.

## Margarina

### Legislación Bromatológica: Capítulo VII

**El art. Artículo 551** - (Resolución Conjunta SPReI N° 203/2013 y SAGyP N° 296/2013)

“Con la denominación de Margarina”, se entiende el alimento constituido por una fase acuosa íntimamente mezclada con una fase grasa alimenticia formando una emulsión plástica. La fase grasa podrá estar constituida por:

a) Grasas animales comestibles (enteras o fraccionadas)

- b) Aceites vegetales comestibles (enteros o fraccionados)
- c) Aceites y/o grasas comestibles hidrogenados, los que no podrán constituir la totalidad de la fase grasa, debiéndose incluir obligatoriamente en los mismos aceites o grasas no hidrogenados.
- d) Aceites y grasas interesterificados y/o transesterificados.
- e) Mezcla de las sustancias grasas mencionadas precedentemente.
- f) Grasa de leche, Máx.: 5,0% en peso.

En la elaboración de la margarina queda permitido el empleo de los siguientes ingredientes y aditivos:

- a) Leche pasteurizada, leche en polvo (entera, parcial o totalmente descremada) y/o crema de leche pasteurizada.
- b) Edulcorantes nutritivos, autorizados por el presente Código, Máx.: 2% en peso.
- c) Proteínas comestibles incluyendo, pero no limitadas a, suero líquido, condensado o seco, suero modificado por la reducción de lactosa y/o minerales, componentes del suero libre de lactosa, albúmina, caseína, caseinato, en cantidades no mayores a las requeridas para lograr el efecto deseado.
- d) *Sal (cloruro de sodio)*, Máx.: 3% en peso.
- e) Colorantes de origen vegetal de uso permitido consignados en el Artículo 1324 del presente y/o sus equivalentes sintéticos.
- f) Diacetilo, como reforzador de la aromatización biológica, Máx.: 1 mg/kg (1 ppm).
- g) Aromatizantes sintéticos cuyos componentes, purezas y dosis hubieren sido previamente autorizados por la autoridad sanitaria nacional.
- h) Antioxidantes y sinergistas autorizados en el Artículo 523 bis y en las concentraciones que correspondan según su contenido graso.
- i) Sustancias conservadoras: ácido sórbico y/o ácido benzoico y/o sus sales autorizadas por el presente Código en cantidades no superiores a 1 g/kg (1000 ppm) expresados como ácidos.
- j) Agentes emulsionantes: los consignados en el Artículo 550 y en las mismas proporciones.
- k) Lecitina, Máx.: 0,2% en peso.
- l) Vitaminas: sólo se autoriza en las margarinas rotuladas para untar y en las siguientes cantidades:  
Vitamina A: 15.000 a 30.000 UI/kg equivalente a 4500 a 15.000 microgramos/kg de retinol.  
Vitamina D: 1.500 a 3.000 UI/kg equivalente a 37,5 a 75,0 microgramos/kg de colecalciferol.
- m) Reguladores de Acidez: ácido cítrico y láctico q.s.

La margarina deberá responder a las siguientes características y/o exigencias físicas, químicas y microbiológicas:

1. El contenido de materia grasa no será menor de 80,0% en peso.
2. La cantidad de agua no será mayor de 16% en peso.
3. La fase grasa presentará un punto de fusión no mayor de 42°C en las margarinas para untar y de 48°C en las margarinas para uso culinario.
4. Deberá presentarse sólida a 20°C, su textura será lisa y homogénea sin cámaras de agua o aire.

5. Presentará una distribución y tamaño razonablemente uniforme de los glóbulos de agua al examen microscópico en capa delgada entre porta y cubreobjeto.
6. Presentará color amarillento uniforme y no evidenciará sabores y olores extraños.
7. El contenido de metales y catalizadores residuales no será superior al indicado en el Artículo 548 del presente Código.
8. Cumplirá con los siguientes criterios microbiológicos:

Parámetro	Criterio de aceptación	Técnica
Enumeración de enterobacterias NMP/g	n=5, c=2, m=10 M=102	ISO 21528-1:2004 ICMSF
Recuento de hongos y levaduras UFC/g	n=5, c=2, m=10 M=102	ISO 21527-2:2008; BAM-FDA: 2001, APHA: 2001

La margarina deberá ser envasada en recipientes o envolturas impermeables, previamente autorizados por la autoridad sanitaria competente. La denominación de venta será “Margarina” y deberá consignarse con caracteres de color rojo, de buen realce y visibilidad, cuyo tamaño no podrá ser menor que el de cualquier otra inscripción o designación del rotulado con excepción de la marca.

Se indicará en el rótulo para untar o para repostería cuando corresponda. Además de lo exigido en el Capítulo V deberá consignarse con caracteres bien visibles en el rótulo o en las tapa de los envases el mes y año de elaboración así como la leyenda conservar refrigerado o similar. En caso de utilizarse papel impermeabilizado la fecha deberá ser bien legible, impresa o perforada.

La perforación no debe exponer el contenido al medio ambiente.

En caso de agregarse vitamina A y/o D deberán ser claramente declaradas en el rotulado, así como su concentración.

Estos productos se considerarán como productos dietéticos por lo que deberán cumplir con las exigencias consignadas en el Capítulo XVII del presente Código".

Fuente: Código Alimentario Argentino. ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica).

### II. Parte Experimental:

### *Determinación de cloruros en Margarinas*

#### **Materiales:**

- ◆ Matraz aforado x 100 ml
- ◆ Vidrio de reloj
- ◆ 2 erlenmeyer x 250 ml
- ◆ Bureta caramelo x 25 ml

#### **Reactivos:**

- ◆ Muestra: Margarina Comercial
- ◆  $\text{NaHCO}_3$  solido
- ◆ Indicador para pH
- ◆  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 5 %
- ◆  $\text{AgNO}_3$  0,1 N

#### **1. Determinación de Cloruros en margarinas**

##### *Definición:*

Las margarinas son emulsiones sólidas y extensibles del tipo "agua en materia grasa"; son grasas semisólidas con aspecto similar a la mantequilla pero más untuosas. Se obtienen mediante procedimientos industriales a partir de grasas insaturadas de origen vegetal (margarina 100% vegetal) o bien a partir de grasas de origen animal y vegetal mezcladas (margarinas mixtas).

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

#### **Procedimiento:**

- 1.a.** Pesar 2 g de muestra en vidrio de reloj.
- 1.b.** colocar la muestra en un erlenmeyer de 250 ml y disolver con 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  destilada caliente, libre de cloruros.

- 1.c.** Agitar y dejar en reposo hasta una temperatura 50-55°C
- 1.d.** Adicionar 2 ml de solución acuosa de Cromato de potasio al 5%
- 1.e.** Titular con la solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1 N hasta obtener la coloración rojo ladrillo correspondiente al punto final.

## **2. Preparación del blanco:**

**2.a.** Tomar 10 ml de agua destilada libres de Cl<sup>-</sup> y añadir 1 ml de indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Titular con AgNO<sub>3</sub> 0,1 N. Hasta aparición del precipitado rojo ladrillo.

**2.b.** Este ensayo, nos permite conocer el color del punto final y tener así una referencia apropiada al realizar luego la determinación en la muestra investigada.

**2.c. Cálculos:** La concentración de Cloruro de Sodio presente en la muestra se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$\%NaCl = \frac{N_{Ag^+} \times meq_{NaCl} \times V_{Ag^+} (ml)}{\text{Peso muestra (g)}} \times 100$$

## **III. Interpretación de los resultados:**

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

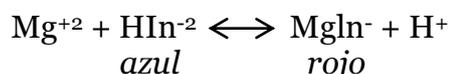


Debido a la tendencia del EDTA a complejar a muchos cationes, es que para conseguir un control considerable de su comportamiento, se debe regular convenientemente el pH de la reacción.

La valoración directa de los iones metálicos con EDTA es posible siempre que se disponga de algún método adecuado para la detección del punto final, p.e., el  $Mg^{+2}$  se determina empleando el indicador metalocrómico llamado negro de eriocromo T : (NET) en solución algo alcalina.

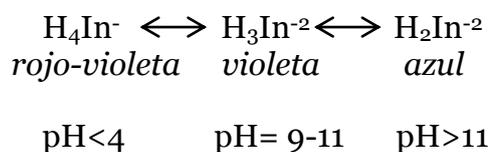


El indicador es un agente quelante orgánico que en soluciones neutras o débilmente básicas existe en forma de ión débilmente cargado,  $HIn^{-2}$ , de color azul. Este ión forma compuestos quelatos de color rojo con varios iones metálicos, el Mg entre ellos; la quelación va acompañada del desplazamiento de iones Hidrógenos.

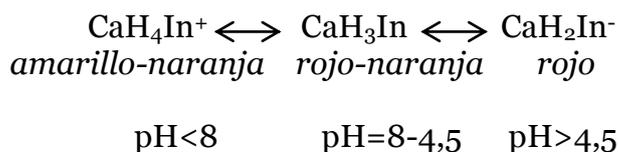


Así, en la valoración directa del Mg empleando como indicador al NET, la solución posee inicialmente color rojo debido a la elevada concentración de iones  $Mg^{+2}$ , esta concentración disminuye en el punto de equivalencia y el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda. Lógicamente la estabilidad del complejo metal indicador debe ser menor que la del complejo metal-EDTA para que sea posible que el valorante compita favorablemente con el indicador en la complejación de los iones magnesio. El calcio también puede valorarse con EDTA y el complejo que forma es más estable que el magnesio, pero produce con el indicador NET una coloración muy tenue. El calcio puede titularse con EDTA a punto final definido usando murexida como indicador aun pH de 12 o más.

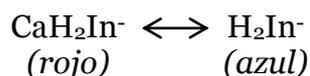
La murexida presenta, en solución los siguientes cambios:



El  $Ca^{+2}$  reacciona con la murexida dando 3 especies complejas:



De acuerdo con los equilibrios planteados y las especies presentes, el cambio de color que se observa a pH = 12 es del rojo al azul debido



complejo      forma libre del indicador

El  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{Mg}^{+2}$  pueden estar presentes simultáneamente en una muestra y así serán titulados con EDTA del siguiente modo:

- Una alícuota de la muestra se ajusta a pH = 10 y se titula la suma de los dos metales con EDTA, y NET como indicador.
- Otra alícuota idéntica se ajusta a pH mayor que 12 con lo cual precipita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Ca}^{+2}$  que permanece en solución se titula con EDTA y murexida como indicador. La diferencia de volúmenes de solución de EDTA requerida en la primera y segunda titulación corresponde a la cantidad de  $\text{Mg}^{+2}$ .

### **Legislación Bromatológica:**

#### **Capítulo XII: Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada.**

##### **Agua Potable:**

##### **Art. 982 - (Res MSyAS N° 494 del 7.07.94)**

Con las denominaciones de Agua potable de suministro público y Agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico; no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radioactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente.

El agua potable de uso domiciliario es la proveniente de un suministro público y/o privado, cuya fuente es superficial (ríos, diques, arroyos, manantiales, etc.) o de una fuente subterránea (perforación). El muestreo puede realizarse de grifos domiciliarios o de los reservorios o depósitos domiciliarios (tanques domiciliarios).

Según esta Norma, el agua para consumo humano deberá cumplir con las características físicas, químicas y microbiológicas siguientes:

Características físicas:

- Turbiedad: máx .....3 N T U;
- Color:.....máx. 5 escala Pt-Co;
- Olor:.....sin olores extraños.

Características químicas:

- pH.....6,5 - 8,5;
- pH sat.:.....pH ± 0,2.

Substancias inorgánicas:

- Amoníaco (NH<sub>4</sub>) máx.:.....0,20 mg/l;
- Aluminio residual (Al) máx.:.....0,20 mg/l;
- Arsénico (As) máx.:.....0,05 mg/l;
- Cadmio (Cd) máx.:.....0,005 mg/l;
- Cianuro (CN<sup>-</sup>) máx.:.....0,10 mg/l;
- Cinc (Zn) máx.:.....5,0 mg/l;
- Cloruro (Cl<sup>-</sup>) máx.:.....350 mg/l;
- Cobre (Cu) máx.:.....1,00 mg/l;
- Cromo (Cr) máx.:.....0,05 mg/l;
- Dureza total (CaCO<sub>3</sub>) máx.:.....400 mg/l;

Fuente: Código Alimentario Argentino. Actualizado, De la Canal y Asociados S.R.L.

### II. Parte Experimental:

### *Determinación de Calcio y Magnesio en agua, Titulación con EDTA*

#### Materiales:

- ◆ 2 erlenmeyer por 250 ml.
- ◆ 1 pipeta doble aforo por 25 ml.
- ◆ 1 bureta por 50 ml con portabureta.
- ◆ 1 embudo para bureta.
- ◆ 1 vaso de precipitación.
- ◆ 1 pipeta graduada.

#### Reactivos:

- ◆ Solución  $1 \times 10^{-2}$  M de sal disódica de EDTA
- ◆ Solución buffer  $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$  (pH= 10)
- ◆ Negro de eriocromo T (NET) al 1 % en NaCl
- ◆ (perfectamente molidos e íntimamente mezclados).
- ◆ Murexida (purpurato de amonio) al 1 % de NaCl.
- ◆ Solución de NaOH al 10 % (libre de  $\text{CO}_3^{2-}$ )
- ◆ Muestra de agua.

#### 1. Determinación de Calcio y Magnesio:

##### Procedimiento:

**1.a.** Verter en el erlenmeyer, 50 ml de muestra de agua medidos con pipeta aforada.

**1.b.** Añadir 1 ml de buffer  $\text{NH}_4/\text{NH}_3$  y una pequeña cantidad de NET en NaCl.

**1.c.** Calentar ligeramente la solución para favorecer la reacción del punto final y titular con EDTA  $1 \times 10^{-2}$  M, hasta viraje del indicador a azul.

**1.d.** Tomar nota del volumen consumido de reactivo titulante.

## 2. Determinación de Calcio:

### Procedimiento:

**2.a.** En un erlenmeyer de 250 ml, verter 50 ml de muestra agua.

**2.b.** Añadir una punta de espátula de murexida en NaCl y a continuación, 2 ml solución de NaOH al 10 %, hasta obtener color rojizo-rosado.

**2.c.** Titular con EDTA 0,01 M, hasta pasaje a violeta-azulado. Esperar unos segundos para confirmar el punto final.

**2.d.** Tomar nota del volumen de EDTA consumido.

**2.e. Cálculo:** de la suma  $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$  restar lo correspondiente a  $\text{Ca}^{+2}$  y se obtendrá  $\text{Mg}^{+2}$ . Expresar cada catión en ppm.

$\text{Mg}^{+2}$ :  
(alícuota = 50 ml)

$$(V_{\text{NET}} - V_{\text{MUR}}) \times M_{\text{EDTA}} \times 24,3 \times \frac{1000}{\text{alícuota}} = \text{ppm Mg}^{+2}$$

$\text{Ca}^{+2}$ :  
(alícuota = 50 ml)

$$V_{\text{MUR}} \times M_{\text{EDTA}} \times 40 \times \frac{1000}{\text{alícuota}} = \text{ppm Ca}^{+2}$$

Dureza:  
(alícuota = 50 ml)

$$V_{\text{NET}} \times M_{\text{EDTA}} \times 100 \times \frac{1000}{\text{alícuota}} = \text{ppm CaCO}_3$$

Fórmulas reducidas:

EDTA

M = 0,01

Alícuota = 50 ml

$$\text{ppm}_{\text{CaCO}_3} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 20$$

$$\text{ppm}_{\text{Ca}^{+2}} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 8$$

$$\text{ppm}_{\text{Mg}^{+2}} = V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) \times 4,86$$

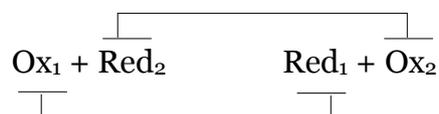
**III. Interpretación de los resultados:**

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

#### I. Fundamentos Teóricos:

Muchas reacciones químicas se caracterizan por la transferencia de electrones entre las especies reaccionantes. Se designan como reacciones de óxido-reducción ó, sencillamente, reacciones redox y constituyen la base de un importante número de métodos volumétricos.

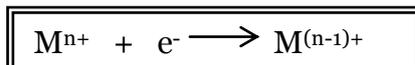
La reacción se produce entre un *agente oxidante* y un *agente reductor* así:



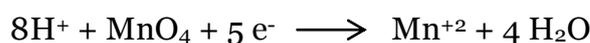
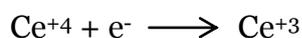
Donde:

$\text{Ox}_1$  se reduce a  $\text{Red}_1$  y es el oxidante  
 $\text{Red}_2$  se oxida a  $\text{Ox}_2$  y es el reductor

La tendencia de una sustancia a oxidar o reducir depende de su estado de oxidación y también de su estructura. Cuando mayor es su estado de oxidación su tendencia general es a tomar uno o varios electrones ( $e^-$ ) para reducirse a un estado de oxidación inferior:



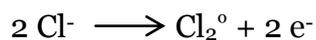
Por ejemplo:



Contrariamente, cuando menor sea su estado de oxidación la disposición general será a efectuar el proceso opuesto, es decir, cederá electrones y se oxidará.



Por ejemplo.



La utilidad de una reacción redox en el análisis volumétrico depende en gran parte de la disponibilidad de medios para detectar el punto de equivalencia.

Existen tres casos en los cuales se emplean indicadores visuales:

a. Con auto-indicadores:

Cuando el titulante es de color fuerte. Por ejemplo: el permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$ , una solución 0,02 M es de color violeta oscuro. Las soluciones diluidas son de color rosa. El producto de la reducción, el  $\text{Mn}^{+2}$ , es casi incoloro, rosa muy pálido. El curso de una titulación con  $\text{KMnO}_4$  puede seguirse observando los cambios de color del titulante a medida que se reduce.

b. Con indicador de almidón:

Empleado para las titulaciones en las que participa el yodo. El almidón forma un complejo de color azul oscuro con el yodo, resultando sensibles a cantidades muy pequeñas de éste. Cuando se titula con  $\text{I}_2$ , la solución es incolora hasta alcanzar el punto de equivalencia donde cambia a azul perceptible a la primera gota de titulante en exceso.

c. Con indicadores redox:

Son éstos los indicadores de mayor aplicación en las titulaciones redox. Son a su vez oxidantes o reductores que *no responden* en particular a los cambios de concentración de ningún ión dado de las soluciones sino en general, a las *variaciones del potencial de oxidación del analito*. Se encuentran dentro de este grupo de indicadores sustancias que son colorantes que poseen colores vivos y que tienen un color bajo la forma oxidada y otro bajo la forma reducida. Así, el *estado de oxidación del indicador* y por tanto su color dependerá del potencial de la solución.

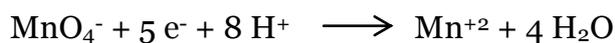
Deberá buscarse siempre que el ámbito de transición del indicador para un potencial determinado se encuentre en las inmediaciones del punto de equivalencia. Además la reacción deberá ser *rápida y reversible* para que el cambio de color sea notable y permita detectar convenientemente el punto final de la titulación.

## El Permanganato como Titulante

El ión permanganato es un oxidante fuerte que es frecuentemente usado como titulante en forma de una solución de permanganato de potasio. Es un ión intensamente coloreado por ende se da la posibilidad de la autoindicación como ya se mencionara anteriormente.

Debe aclararse que el  $\text{KMnO}_4$  presenta algunos inconvenientes que deben controlarse a fin de obtener los resultados deseados. En soluciones diluidas la estabilidad es reducida. La reducción del permanganato produce diferentes estados de oxidación del manganeso según las condiciones de la solución:

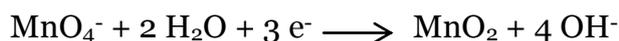
En medio ácido:



En medio ácido débil:



En medio alcalino débil o neutro:



**II. Parte Experimental:**

***Permanganimetría:  
Determinación de Fe (II)***

**1. Normalización de la solución  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  según la técnica de McBride.**

**Materiales:**

- ◆ Vaso de precipitación por 250 ml (Erlenmeyer)
- ◆ Bureta con portabureta
- ◆ Embudo
- ◆ Pipetas graduadas
- ◆ Termómetro
- ◆ Trípode con malla de amianto

**Reactivos:**

- ◆  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05 N
- ◆  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:10
- ◆  $\text{KMnO}_4$  0,02 N

**Procedimiento:**

**1.a.** Introdúzcase una alícuota de 10 ml de la solución de oxalato de sodio en un erlenmeyer de 250 ml, añádanse 8 ml de ácido sulfúrico 1:10 y 30 ml de agua destilada.

**1.b.** Colóquese el vaso en un trípode sobre una malla de amianto y caliéntese lentamente y con agitación a unos 80 °C (usar un termómetro).

**1.c.** Retírese el vaso de la llama y comience la titulación con la solución 0,02 N de permanganato de potasio. Agréguese las porciones iniciales lentamente, llegando a la decoloración total antes de añadir la siguiente porción. Controlar la temperatura y si ésta desciende debajo de 70 °C, vuélvase a calentar la solución. Titúlese hasta color rosa pálido.

**1.d.** Calcúlese la molaridad exacta de la solución de permanganato de potasio, encontrando el valor de **t**.

$$t = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{ml})}{N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} (\text{ml})}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{aproximado}} \times t$$

## 2. Titulación permanganimétrica de Fe (II).

El Fe (II) en medio ácido se oxida con ión permanganato, de acuerdo con la siguiente ecuación:



La solución en análisis se acidifica con ácido sulfúrico diluido; si hay cloruros, se obtienen resultados elevados porque la reacción entre el Fe (II) y el permanganato induce la oxidación de cloruro a cloro molecular (o a hipoclorito).

### Materiales:

- ◆ Erlenmeyer por 250 ml
- ◆ Pipetas graduadas
- ◆ Vaso de precipitación
- ◆ Embudo para bureta
- ◆ Bureta con portabureta

### Reactivos:

- ◆ Solución de sulfato ferroso cristalizado
- ◆ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N
- ◆ KMnO<sub>4</sub> 0,02 N

## Procedimiento:

**2.a.** Se pesan 0,10 g de Fe<sup>+2</sup> y se lleva a matraz de 100 ml (si no es hidratada). Se toman 20 ml de solución problema, y se introducen en un erlenmeyer de 250 ml.

**2.b.** Se añaden 20 ml de ácido sulfúrico normal y se titula con solución de permanganato de potasio 0,02 N, hasta obtener coloración rosada pálida.

**2.c.** Se repite con una porción de más de 20 ml de solución problema, y se promedian los resultados.

**2.d.** Se calcula el porcentaje de Fe (II) en la muestra analizada con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Fe} = N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times \text{meq} \times \frac{100}{\text{alícuota}}$$

## III. Interpretación de los resultados:

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

#### *Espectrofotometría de absorción en el visible*

##### I. Fundamentos Teóricos:

La *absorción selectiva* de radiación electromagnética que se produce cuando esta atraviesa una solución contenida en una celda, da lugar a que el *rayo emergente difiera del incidente*. Es así, que el proceso de absorción *disminuye* el poder radiante (intensidad) de la radiación transmitida desde un valor  $P_0$  (correspondiente al haz incidente) hasta un valor  $P$  (correspondiente al haz que *emerge* de la solución). La absorción no es el único proceso por el cual se reduce el poder de radiación de la luz que atraviesa la solución. Las *reflexiones* en la superficie de la celda, así como la *dispersión* causada por partículas en suspensión también contribuyen a esa disminución. Para compensar estas pérdidas, se coloca primero en la celda una solución "*en blanco*" constituida por el disolvente y todos los constituyentes del sistema investigado, *menos* el que quiere determinarse.

Así el poder radiante de la radiación transmitida corresponde al poder radiante incidente *original*, menos las pérdidas por reflexión, dispersión, etc. Se designa a este poder radiante como  $P_0$  y es igual al *poder radiante incidente "corregido"*, cuando el "blanco" se reemplaza por la muestra.

La radiación que *absorbe* la muestra se *determina* entonces, comparando la intensidad del haz transmitido cuando no hay muestra ( $P_0$ ) con la del haz transmitido cuando hay muestra ( $P$ ). La relación entre estos dos poderes de radiación  $P/P_0$  se conoce como *transmitancia*,  $T$ , ó al multiplicarla por 100, como *porcentaje de transmitancia*,  $\% T$ .

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la transmitancia está relacionada con la longitud de *paso óptico*  $b$  (en cm) a través de la solución y la *concentración*  $c$  (moles/l) del soluto absorbente de la solución en la siguiente forma:

$$-\log \frac{P}{P_0} = -\log T = \epsilon b c$$

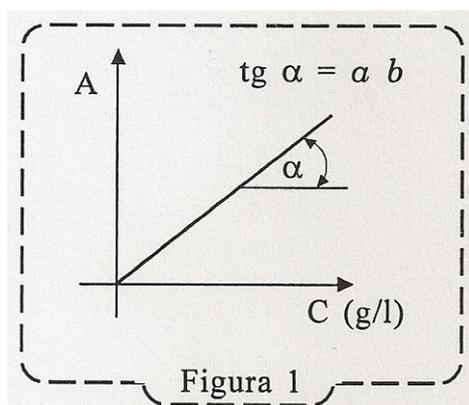
Siendo  $\epsilon$  (epsilon) la absortividad molar, característica de la especie absorbente y función de la longitud de onda de la luz. Al término  $-\log P/P_0$  se lo denomina absorbancia,  $A$ , entonces

$$A = \epsilon b c \quad \text{ó} \quad A = a b c$$

Siendo  $\alpha$  la absorptividad para una especie cuya concentración se expone en gramo/litro.

La expresión anterior, es la forma más conveniente de la ley de Beer para fines analíticos, pues la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito absorbente de interés, cuando la absorptividad y el camino óptico se mantienen constantes.

La Figura 1 muestra la gráfica correspondiente a la absorbancia vs concentración que resulta ser una recta que pasa por el origen.



En el proceso de una determinación fotométrica, uno de los aspectos más importantes es la *selección de la longitud de onda* apropiada para las mediciones de absorbancias. Esta selección se realiza sobre una curva obtenida con la absorbancia de una solución del analito investigado, obtenida a varias longitudes de onda, es decir una curva de la A (ordenadas) en función de  $\lambda$  (abscisas). La gráfica así obtenida se designa como **Espectro de Absorción** del compuesto.

Si se desea obtener alta sensibilidad es preciso elegir una longitud de onda para la cual el valor de la absorbancia sea alto.

La ley de Lambert-Beer es válida sólo para luz monocromática, un requisito que se alcanza difícilmente en la práctica. Es así que se trabaja con filtros o monocromadores para obtener una banda estrecha de longitud de onda, que además deberá corresponder a una zona de poca pendiente en la curva espectral, se tiene entonces una monocromacidad aceptable.

La técnica experimental en espectrofotometría visible hace uso de una **Curva de Calibrado**. Se la obtiene midiendo la absorbancia de soluciones de concentraciones conocidas y distintas del analito de interés, y graficando la absorbancia en función de dichas concentraciones. A continuación se mide la absorbancia de la solución problema y la concentración de la especie absorbente se lee en la curva de calibrado.

Si el sistema en estudio *cumple con la ley de Beer* la curva de calibrado será una línea recta que pasa por el origen (Figura 1). Sin embargo en la práctica, la línea es recta sólo hasta un cierto límite de concentración, y después de este aparecen desviaciones de la ley causadas por factores tanto químicos como instrumentales.

Si las desviaciones de la curva no son considerables, las determinaciones cuantitativas son factibles.

De lo expuesto hasta aquí, surge entonces que los pasos sucesivos a seguir toda vez que se desee emplear una técnica espectrofotométrica son los siguientes:

## **1. Trazado de la curva espectral** (Espectro de Absorción del compuesto).

**1.a.** Preparar a partir de una droga p.a. una solución del componente que se desea determinar en una concentración estipulada y trazar la curva espectral, realizando para ello una serie de medidas de absorbancia a distintas longitudes de onda y  $[c]$  constante.

**1.b.** Sobre la curva espectral, seleccionar la longitud de onda de trabajo que corresponda a un máximo de la curva. Se logra así máxima sensibilidad y reproducibilidad.

**1.c.** Preparar una serie de soluciones patrones de concentraciones crecientes y perfectamente conocidas en el componente a determinar.

## **2. Verificación de la ley de Lambert-Beer** (Trazado de la Curva de Calibrado)

**2.a.** Desarrollar el color con un reactivo adecuado, simultáneamente en los patrones y en la muestra, si es necesario.

**2.b.** Efectuar las lecturas de la absorbancia,  $A$ , de los patrones a la longitud de onda seleccionada ( $\lambda = \text{cte}$ )

**2.c.** Graficar absorbancia,  $A$  vs. concentración.

**2.d.** Medir la  $A$  de la muestra y usando la gráfica determinar su concentración.

### II. Parte Experimental:

#### *Espectrofotometría de absorción en el visible.*

#### **Materiales:**

- ◆ Matraz aforado por 250 ml
- ◆ Matraz aforado por 100 ml
- ◆ Bureta con porta por 50 ml
- ◆ Embudo para bureta
- ◆ Vaso de pp por 50 ml

#### **Instrumental:**

- ◆ Espectrofotómetro

#### **Procedimiento:**

##### **1. Preparación de los patrones**

**1.a.** Partiendo de una solución  $2 \times 10^{-2}$  M de  $\text{KMnO}_4$  preparar 250 ml de solución  $4 \times 10^{-4}$  M.

**1.b.** Colocar en matraces por 100 ml los volúmenes de solución  $4 \times 10^{-4}$  M (descargados desde una bureta) que sean necesarios para que al enrasar a 100 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada se obtengan patrones de las concentraciones que siguen:  $0,2 \times 10^{-4}$  M;  $0,4 \times 10^{-4}$  M;  $0,6 \times 10^{-4}$  M;  $0,8 \times 10^{-4}$  M,  $1,2 \times 10^{-4}$  M,  $1,6 \times 10^{-4}$  M.

##### **2. Trazado de la curva espectral**

**2.a.** Encender el equipo y colocar lectura de A, seleccionando el botón adecuado.

**2.b.** Colocar en las celdas que provee el equipo, la referencia (H<sub>2</sub>O destilada) y el patrón de concentración  $1,6 \times 10^{-4}$  M.

**2.c.** Seleccionar la longitud de onda  $\lambda = 410$  nm.

**2.d.** Colocar en el portacelda la celda con la referencia y llevar el equipo a 0 (cero) de absorbancia (100 % T) mediante las perillas adecuadas (consultar en el equipo).

**2.e.** Repetir el procedimiento anterior con la celda conteniendo el patrón de concentración  $1,6 \times 10^{-4}$  pero ahora leer directamente la A en la escala digital.

**2.f.** Reiterar los últimos tres pasos variando la longitud de onda a intervalos de 10 nm hasta llegar a 520 nm, luego a intervalos de 5 nm hasta 550 nm y a continuación de 10 en 10 nm hasta llegar a 610 nm.

**2.g.** Trazar la curva espectral graficando A vs.  $\lambda$  y elegir la  $\lambda_w$  más adecuada.

### ***3. Trazado de la curva de calibración y determinación de la concentración de una muestra incógnita.***

**3.a.** Operar con el equipo en forma análoga, manteniendo fija la  $\lambda_w$  escogida, obteniendo los distintos valores de A para cada patrón.

**3.b.** Graficar A vs. [c] (Ley de Lambert-Beer)

**3.c.** Medir el valor de A de la muestra a la misma  $\lambda$  y determinar su [c] usando la gráfica obtenida en **3.b.**

### **III. Interpretación de los resultados:**

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

#### I. Fundamentos Teóricos:

Hemos visto ya, la determinación espectrométrica de sustancias en solución, es decir, el modo en que las moléculas *absorben energía*. Ahora estudiaremos la *espectroscopia de átomos*, que se usa para la determinación cuali y cuantitativa de más de 60 elementos. El estudio espectroscópico de átomos (o de iones elementales, tales como Fe<sup>+2</sup>, Al<sup>3+</sup>) con radiación uv-visible sólo *es posible* en *fase gaseosa* donde los átomos y iones se encuentran separados entre sí. Por esto el paso inicial en estos métodos de espectroscopia atómica, es la *atomización*, un proceso por el cual una muestra se *volatiliza* y descompone para producir *gas atómico*. Hay diversas maneras de obtener átomos libres y de medir la absorción o emisión de radiación de los mismos, es así que los métodos espectroscópicos atómicos se clasifican según la *forma* en que se *atomiza* la *muestra*, siendo también muy variable la *temperatura* que emplea cada método. Los métodos atómicos pueden basarse en fenómenos de absorción, fluorescencia y emisión. La espectrofotometría de emisión de llama, o más simplemente la *fotometría de llama* usa como fuente de *energía de excitación* a una *llama*, en donde la muestra en solución se dispersa (o *nebuliza*) en forma de rocío fino que luego se mezcla con el combustible gaseoso y oxidante para arrastrarla al mechero. El mecanismo para obtener vapor atómico es complejo. Primero el disolvente se evapora y queda la sal deshidratada. La sal se disocia en átomos gaseosos libres en estado basal. Una fracción de estos átomos pueden absorber energía de la llama y pasar a un estado electrónico excitado. Cuando regresan al estado basal, los átomos excitados emiten fotones de longitud de onda característica. Esto se detecta con un dispositivo monocromador-detector convencional. Debido a que la emisión produce pocas líneas, sería suficiente emplear filtros de interferencia simple (para los metales alcalinos), pero como la llama produce un fondo de interferencia, se recomienda emplear directamente un monocromador (Figura A).

La *intensidad de emisión* es directamente proporcional a la concentración de la sustancia analizada en la solución que se aspira en la llama.

La fotometría de llama se usa rutinariamente para la determinación de metales alcalinos que son fácilmente excitables y por tanto requieren temperaturas bajas de la llama, y estas se alcanzan usando *propano* o *gas natural* como *combustible* y *aire* como *gas oxidante*.

### II. Parte Experimental:

### *Determinación de Potasio en hojas por fotometría de llama.*

#### Materiales:

- ◆ Fotómetro de llama.
- ◆ Vasos de precipitado.
- ◆ Pipetas.

#### Reactivos:

- ◆ Solución patrón de K 5 meq/l
- ◆ Muestras foliares.

#### Procedimiento:

1. Encender el equipo.
2. Colocar el capilar en un vaso con agua destilada para asegurar la limpieza del fotómetro.
3. Calibrar en el visor 0,00 nebulizando con agua destilada.
4. Calibrar en el K a 5,00 meq/l llevando a disolución de 01:20.
5. Proceder a nebulizar con muestra en disolución 01:20.
6. Verificar el calibrado y repetir la lectura de las muestras.
7. Promediar las lecturas.
8. **Cálculo:** Calcule el porcentaje de potasio mediante la siguiente fórmula:

$$\%K = \frac{\text{ppm} \times 1,5}{\text{g (peso muestra en mg)}}$$

#### III. Interpretación de los resultados:

Realizar una conclusión comparando los datos obtenidos según la normativa vigente (CAA).

#### **I. Fundamentos Teóricos:**

Con la denominación genérica de **pimentón** o **paprika**, se entiende el producto de la molienda de los frutos seleccionados y desecados de diversas variedades rojas del género *Capsicum* (Art. 1233, Cap. XVI CAA).

En Catamarca el cultivo de pimiento para pimentón se concentra en los departamentos de Belén y Santa María y se comercializa sobre la base de una apreciación subjetiva de la mayor o menor proporción de frutos manchados, quemados, amarillentos, blanquecinos etc. que posee cada partida.

Se establecen categorías de uso común como primera, segunda, selección y esencia sin que, en general, se realicen análisis de laboratorio para determinar la calidad y los precios de venta de cada partida.

La reglamentación internacional que rige el comercio exterior de pimentón, suele exigir la determinación del llamado *color extractable* como criterio de calidad de la materia prima. El método analítico internacionalmente más aceptado para este fin, es el propuesto por la American Trade Association (ASTA) que establece los grados ASTA, un pimentón apto para exportación debe superar los 120° ASTA.

El *color* es producido por los carotenoides presentes en el fruto, y su contenido depende de factores tales como el cultivar, el estado de maduración, condiciones de crecimiento, etc.

### II. Parte Experimental:

### *Determinación de Sustancias Colorantes Naturales en Pimentón.*

#### **Materiales:**

Material de vidrio habitual para laboratorio y además:

- ◆ Balanza
- ◆ Erlenmeyer de 250 mL
- ◆ Bureta graduada de 25 mL
- ◆ Espectrofotómetro

#### **Reactivos:**

- ◆ Muestras comerciales diferentes de pimentón
- ◆ Acetona
- ◆ Solución de ácido sulfúrico al 5 % v/v, para controlar el espectrofotómetro.
- ◆ Solución patrón de color (usando  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )

#### **Procedimiento:**

##### **1. Preparación del patrón de color:**

**1.a.** Pesar exactamente; 1,3500 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0,0125 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  en erlenmeyer.

**1.b.** Agregar 20 ml de solución de ácido sulfúrico al 5 % v/v.

**1.c.** Transferir a matraz volumétrico de 100 ml, previamente enjuagado con tres alícuotas de la solución sulfúrica. Enrasar.

**1.d.** Usando como blanco la solución de ácido sulfúrico; medir la absorbancia A de la solución patrón de color, a  $\lambda = 477 \text{ nm}$  (que corresponde a la longitud de onda de trabajo a la cual esta solución tiene absorbancia máxima).

**1.e.** Si fuera necesario, calcular el factor de corrección  $f$ , empleando la

$$f = \frac{A_{TEÓRICA}}{A_{LEÍDA}}$$

Donde, la absorbancia teórica de la solución, es igual a 0,315.

## **2. Medición de las muestras de Pimentón**

**2.a.** Pesar 0,1 g de pimentón y transferirlo a un matraz de 250 ml de color ámbar con 200 ml de acetona. Agitar y dejar reposar por cuatro horas al abrigo de la luz.

**2.b.** Transcurrido el tiempo mencionado, homogeneizar y enrasar con acetona. Sacudir y dejar nuevamente en reposo por 10 minutos.

**2.c.** Transferir 5 ml de la solución obtenida a la celda del espectrofotómetro, y medir, por duplicado, la absorbancia a  $\lambda = 460$  nm. Usar acetona como blanco.

**2.d.** Calcular los grados ASTA como sigue:

$$ASTA \text{ color} = \frac{A \times 250/100 \times f \times 16.4}{m}$$

$$f = \frac{0,315}{0,340} = 0,9265$$

## **III. Interpretación de los resultados:**

Clasificar por su color (exportación ó no) a los diferentes pimentones en función de sus grados ASTA (Normativa Internacional). Formular una conclusión y debatirla con sus compañeros.

#### **I. Fundamentos Teóricos:**

Se conoce que las **grasas** y **aceites** son una fuente de energía fundamental para la dieta humana, por lo que el conocimiento de su composición química, y de las fuentes a partir de las que se obtienen, es esencial para comprender la nutrición y la bioquímica de las grasas.

El control analítico de las grasas vegetales, tiene como finalidad, determinar las siguientes características principales: genuinidad, calidad y residuos extraños.

- a. La **genuinidad** o pureza garantiza la ausencia de mezclas del aceite con otras grasas.
- b. La **calidad** determina las categorías comerciales del aceite.
- c. Los **residuos** (plaguicidas, herbicidas) se relacionan con la inocuidad del producto.

Para todos los alimentos en general, existen documentos normativos que contienen disposiciones generales y establecen los requisitos que aquellos deben cumplir para su adecuada comercialización. El Código Alimentario Argentino (CAA) y las normas IRAM (Instituto Argentino de Normalización) son ejemplos de estos documentos.

En el caso particular de los *aceites de oliva* (AO) y también de orujo de oliva, la normativa internacional del Consejo Oleícola Internacional (COI) que rige para su comercialización es muy exigente, y contiene un gran número de determinaciones en razón de que existen varias categorías comerciales y hay riesgo de mezclas fraudulentas con otros aceites vegetales debido a la diferencia de precios que presentan estos aceites en relación a las demás grasas vegetales.

El *aceite de oliva virgen*, es el resultado de la aplicación de un conjunto de operaciones mecánicas y/o físicas, que bajo condiciones adecuadas y partiendo solo de aceitunas, separa de éstas la fracción oleosa del resto de los constituyentes. El valor biológico de este alimento es muy reconocido y sus propiedades beneficiosas para la salud le atribuyen un destacado rol en la prevención de distintas enfermedades.

Nuestra provincia se ha transformando desde hace algunos años en una de las principales productoras de AO del país, y paulatinamente este alimento está siendo incorporado a nuestra dieta; por tanto, el conocimiento de la calidad de nuestros aceites nos permitirá como consumidores, la elección más adecuada.

### II. Parte Experimental:

### *Determinación del Grado de Acidez en Aceites de Oliva.*

#### **Materiales:**

Material de vidrio habitual para laboratorio y además:

- ◆ Balanza
- ◆ Erlenmeyer de 250 mL
- ◆ Bureta graduada de 25 mL

#### **Reactivos:**

- ◆ Muestras de aceite de oliva de diferentes marcas comerciales
- ◆ Mezcla de éter etílico y etanol 95 % (v/v) en proporción 1:1
- ◆ Solución acuosa valorada de hidróxido de sodio 0,1 M
- ◆ Solución alcohólica de fenolftaleína al 1 %
- ◆ Ftalato ácido de potasio FAP (patrón primario, PE = 204,23)

#### **Procedimiento**

##### **1. Toma de muestras de AO:**

Se trabajará con muestras extraídas de fábrica y de locales comerciales del medio, según las instrucciones proporcionadas por el jefe de trabajos prácticos.

##### **2. Preparación y neutralización de la solución mezcla de trabajo éter etílico y etanol 95 % (v/v):**

Neutralizar exactamente y al momento de su utilización, la mezcla proporción 1:1 de éter etílico/etanol 95 % (v/v) con solución de NaOH 0,1M usando fenolftaleína como indicador.

##### **3. Preparación de la solución de hidróxido de sodio 0,1 M :**

Seguir los mismos pasos que se estudiaron previamente para la preparación de NaOH 0,1 M.

#### 4. Normalización de la solución de hidróxido de sodio 0,1 M:

- 4.a. Pesar en erlenmeyer de 250 mL 0,5 g de ftalato ácido de potasio seco. Anotar la masa real pesada.
- 4.b. Agregar aproximadamente 25 mL de agua destilada libre de CO<sub>2</sub> y disolver.
- 4.c. Añadir 3,4 gotas de fenolftaleína al 1%.
- 4.d. Titular por duplicado, con la solución de hidróxido de sodio 0,1 M.
- 4.e. Promediar los dos valores obtenidos.
- 4.f. Calcular el factor de corrección de la base y la normalidad exacta a partir de la expresión que siguen:

$$t_{\text{NaOH}} = \frac{\text{Masa}_{\text{FAP}} \text{ (mg)}}{\text{PE}_{\text{FAP}} \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{Base}}}$$

$$N_{\text{Exacta}} = N_{\text{Aprox.}} \times t_{\text{Base}}$$

#### 5. Valoración de la muestra de Aceite de Oliva (AO) con solución normalizada de NaOH 0,1 M:

- 5.a. Pesar 2,82 g de aceite de oliva en erlenmeyer de 250 mL.
- 5.b. Agregar 25 mL de la solución neutralizada de éter etílico-etanol.
- 5.c. Titular la muestra, con agitación, usando como valorante la solución estandarizada de NaOH 0,1 M hasta, viraje del indicador a rosado (la coloración debe permanecer por 10 segundos).
- 5.d. Calcular el porcentaje de ácido oleico (C18:1) libre presente en el AO.

$$\% \text{ C18:1} = \frac{V \times M \times \text{PM} \times 100}{1000 \times P}$$

Siendo:

V: volumen en ml de la solución de NaOH usada

M: concentración molar exacta de la solución de KOH usada

PM: peso molecular del ácido oleico, igual a 282

P: peso en gramos de muestra

## **6. Tratamiento de datos**

Trabajar con los datos de las muestras de fábrica y de local comercial por separado:

**6.a.** Reunir, por comisión, los datos de volumen utilizado de valorante obtenidos en cada grupo y por cada muestra.

**6.b.** Realizar el promedio y calcular la desviación estándar. Informar los resultados finales.

**6.c.** Comparar entre sí los resultados finales obtenidos en cada comisión de trabajo.

## **III. Interpretación de los resultados:**

Determinación de la calidad de los AO según normativa. Clasificar según la norma IRAM 5523:2002 a los aceites de oliva analizados, teniendo en cuenta los valores de acidez obtenidos.

Formular una conclusión y debatirla con sus compañeros.

## **Bibliografía**

- 1- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. “Química Analítica Cualitativa”. Ed. Paraninfo. Año 1979
- 2- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. “Química Analítica Cualitativa”. Ed. Mc Graw Hill Año 2001
- 3- Christian, Gary D. “Química Analítica”. Ed. Mc Graw Hill. Año 2009
- 4- Day, R.A.; Underwood, Jr. A. L. “Química analítica Cuantitativa”. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A
- 5- Hammerly, Marracino, Piagentini “Curso de Química Analítica”. Ed. El Ateneo.
- 6- Miller, J.C. y Miller, J.N. “Estadística para Química Analítica” Segunda Edición Ed. Addison- Wesley Iberoamericana, S.A. Año 1993
- 7- Rodríguez, N.; Cuello, L.; Sosa, M.; Rojas, I. “Estadística Descriptiva con Microsoft Excel” Editorial Sarquís. Año 2006
- 8- Skoog, D.; Holler, F.; Nieman, T. “Principios de Análisis Instrumental” 5° Edición Ed. Mc Graw Hill Año 2001
- 9- Skoog, Douglas A., Holler F. James y Crouch, Stanley R. “Principios de Análisis Instrumental” Cengage Learning Editoriales, 2008

## Índice

Página N°:

Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Análisis Cualitativo de Cationes. Marcha Sistemática. Identificación de algunos Cationes de Interés Bromatológico</i> .....	1
I. Fundamentos Teóricos.....	1
Cationes de Interés Bromatológico.....	7
II. Parte Experimental: <i>Marcha Analítica de Cationes para el Grupo I</i> .....	10
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Análisis Cualitativo de Aniones. Clasificación y Reconocimiento de algunos Aniones de interés bromatológico</i> .....	14
I. Fundamentos Teóricos.....	14
II. Parte Experimental: <i>Ensayos de ubicación para aniones</i> .....	17
Identificación de Sulfato en vinos.....	19
Aniones de Interés Bromatológico.....	20
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Introducción al Análisis Volumétrico</i> .....	23
I. Fundamentos Teóricos.....	23
II. Parte Experimental: <i>Titulación Directa</i> .....	25
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Titulación Acido-Base</i> .....	26
I. Fundamentos Teóricos.....	26
Legislación Bromatológica:.....	27
II. Parte Experimental: <i>Determinación de Acidez en Cerveza</i> .....	31
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Titulación de Precipitación –Argentometría– Determinación de cloruros en Alimentos</i> .....	34
I. Fundamentos Teóricos:.....	34
II. Parte Experimental: <i>Determinación de cloruros en margarina</i> .....	38
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Titulaciones con formación de Complejos. Determinación de Calcio y Magnesio en agua, titulación con EDTA</i> .....	40
I. Fundamentos Teóricos.....	40
Legislación Bromatológica:.....	42
II. Parte Experimental: <i>Determinación de Calcio y Magnesio en agua, titulación con EDTA</i> .....	44
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Titulaciones Redox. Permanganimetría: Determinación de Fe(II)</i> .....	47
I. Fundamentos Teóricos.....	47
II. Parte Experimental: <i>Permanganimetría: Determinación de Fe(II)</i> .....	50
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Análisis Cuantitativo por Absorción. Espectrofotometría visible</i> .....	53
I. Fundamentos Teóricos .....	53
II. Parte Experimental: <i>Espectrofotometría visible</i> .....	56

Página N°:

Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Análisis Cuantitativo por Emisión.</i>	
<i>Fotometría de Llama</i> .....	58
I. Fundamentos Teóricos.....	58
II. Parte Experimental: <i>Determinación de Potasio en hojas por fotometría de llama</i> .....	59
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Determinación de Sustancias Colorantes Naturales en Pimentón</i> .....	60
I. Fundamentos Teóricos.....	60
II. Parte Experimental: <i>Determinación de Sustancias Colorantes Naturales en Pimentón</i> .....	61
Trabajo Práctico de Laboratorio: <i>Determinación del Grado de Acidez en Aceites de Oliva</i> .....	63
I. Fundamentos Teóricos.....	63
II. Parte Experimental: <i>Determinación del Grado de Acidez en Aceites de Oliva</i> .....	64