

Curso teórico-práctico de Análisis Industrial

R. Herráez Hernández y A. Maurí Aucejo

Departamento de Química Analítica

Facultad de Química

Universitat de València

I. Contenidos teóricos

Capítulo 1. Introducción al análisis industrial

1. El laboratorio analítico y los procesos industriales
2. Áreas de aplicación
3. Métodos de análisis e instrumentación

Capítulo 2. Análisis agroalimentario

1. Determinaciones generales
 - 1.1. Contenido de agua/materia seca
 - 1.2. Grasa
 - 1.3. Proteínas
 - 1.4. Hidratos de carbono
 - 1.5. Cenizas
 - 1.6. Fibra bruta
2. Otras determinaciones de interés
 - 2.1. Análisis de grasas y aceites
 - 2.2. Análisis de bebidas alcohólicas, zumos y refrescos
 - 2.3. Análisis de leche y derivados
 - 2.4. Análisis de productos cárnicos

Capítulo 3. Análisis de metales y aleaciones

1. Análisis cualitativo
2. Análisis cuantitativo

Capítulo 4. Análisis de pinturas

1. Análisis de pigmentos y cargas
2. Análisis de adhesivos
3. Análisis de disolventes

Capítulo 5. Análisis de tensioactivos y detergentes

1. Análisis cualitativo
2. Análisis cuantitativo

Capítulo 6. Análisis de productos cerámicos

1. Análisis de muestras sólidas
2. Análisis por vía húmeda

Capítulo 7. Higiene industrial

1. Conceptos de interés
2. Toma de muestra de gases y vapores
3. Toma de muestras de partículas
4. Metodología de muestreo

5. Análisis de las muestras
6. Evaluación del riesgo higiénico

II. Prácticas de laboratorio

Práctica 1. Determinación del contenido de humedad y materia grasa en un alimento

Práctica 2. Análisis de grasas y aceites: determinación del grado de acidez de un aceite comestible.

Práctica 3. Determinación de agua en una muestra de leche en polvo mediante el método de Karl-Fischer.

Práctica 4. Determinación de mezclas de cafeína, ácido benzoico y aspartamo en refrescos por cromatografía líquida.

Práctica 5. Determinación gravimétrica de níquel en aceros inoxidables.

III. Respuestas a los problemas seleccionados

IV. Bibliografía

I. Contenidos teóricos

Capítulo 1

Introducción al análisis industrial

1. El laboratorio analítico y los procesos industriales

Aunque podría considerarse que ciertas actividades de nuestros antepasados están en el origen de la producción industrial (baste considerar como ejemplos la obtención de metales y aleaciones como hierro o bronce, de pinturas decorativas o de objetos cerámicos), la industria actual es una actividad de gran complejidad en la que intervienen muchos elementos.

Así, un proceso industrial es la combinación de materiales, máquinas, mano de obra, medio ambiente, métodos de trabajo y técnicas de mantenimiento que intervienen en la generación de un producto con unas características fijadas previamente, es decir, de una calidad especificada.

La Química Analítica tiene un importante papel a la hora de asegurar el éxito, a lo largo del tiempo, de un proceso industrial. En este sentido hay que recordar que la Química Analítica es la ciencia que se dedica a la obtención de información relativa a la composición de la materia, información cualitativa, cuantitativa y estructural. Así, la información derivada de un análisis químico es necesaria para asegurar una correcta relación entre el productor y sus proveedores así como con sus clientes, y por supuesto, para la protección de las instalaciones, de los trabajadores y del medio ambiente.

2. Áreas de aplicación

Las áreas de aplicación de la Química Analítica en la industria moderna son muy diversas, abarcando desde las distintas facetas de la producción hasta el control de emisiones y residuos.

Así, numerosos análisis se llevan a cabo sobre las materias primas. El análisis de materias primas determina por una parte el coste, y por otra garantiza que el producto final tenga las propiedades deseadas, es decir, que sea de la calidad esperada. En este sentido, el control de las materias primas incluye actividades de muy diversa complejidad, y que van desde el análisis de productos que llegan a la instalación industrial sin tratamiento previo, hasta el análisis de productos procedentes de otra industria, sobre los que se desea verificar alguna propiedad.

El análisis de los bienes producidos, es decir, la validación de una o más de sus propiedades químicas, es fundamental para asegurar que el producto generado se ajusta a las expectativas de los clientes.

Dado que la industria moderna es cada vez más compleja, conocer las características químicas de los productos iniciales y finales no siempre es suficiente, sino que el control debe hacerse extensivo a la totalidad del proceso (análisis de control de procesos). Se trata de comprobar que los materiales y equipos involucrados en el proceso

industrial funcionan adecuadamente en cualquier fase de la producción, y además de forma continuada en el tiempo. En caso contrario se pueden derivar consecuencias muy negativas para la empresa, desde la necesidad de rechazar el producto obtenido hasta incluso el deterioro de las instalaciones. Evidentemente, en el control de un proceso se puede utilizar información tanto sobre la composición química como sobre los valores de ciertos parámetros físicos (temperatura, presión, viscosidad).

También hay que destacar el análisis de materiales auxiliares empleados para asegurar el funcionamiento correcto de las instalaciones industriales, tales como los productos utilizados en la limpieza y mantenimiento de la maquinaria.

Por lo que respecta a la protección del medio ambiente y de la salud de los trabajadores, el análisis de emisiones, vertidos y residuos está adquiriendo una creciente importancia en las sociedades modernas. En nuestro país están regulados los niveles de los agentes contaminantes potencialmente presentes en emisiones tanto gaseosas como líquidas.

Por otro lado, la información derivada de las actividades que ejercen los químicos analíticos puede ser necesaria en los departamentos de investigación, desarrollo e innovación. En este sentido pueden destacarse los estudios que tienen por objeto establecer la relación entre la composición y las propiedades de un producto en fase de desarrollo, y la caracterización de los subproductos originados durante la producción.

3. Métodos de análisis e instrumentación

Para algunas de las aplicaciones descritas en el punto anterior hay una legislación que establece cómo se deben realizar todas las operaciones del análisis, es decir, hay un método oficial de análisis. Muchos de estos métodos se aplican de una manera más o menos rutinaria. En otras situaciones no se dispone de un método oficial, por lo que hay que elegir un método adecuado al problema analítico que se desea resolver, o incluso desarrollar un método propio. En estos casos, la elección del método de análisis se lleva a cabo considerando los criterios generales de selección, es decir, niveles de exactitud, precisión, selectividad, coste, disponibilidad de equipos y de materiales, etc.

Algunos tipos de industrias cuentan con una amplia tradición. Tal es el caso de la industria metalúrgica o la agroalimentaria. Es por ello que en estas industrias se dispone de métodos analíticos perfectamente conocidos y validados, normalmente métodos de análisis clásico (volumétricos y gravimétricos). No obstante, de manera complementaria, para una obtención rápida de información o bien en aplicaciones puntuales se utilizan métodos instrumentales. Por el contrario las industrias de aparición más reciente han incorporado directamente la instrumentación analítica más moderna como herramientas rutinarias de control. Como resultado puede asegurarse que en los laboratorios de análisis de la industria se utilizan la casi totalidad de técnicas analíticas conocidas, incluyendo por supuesto los métodos clásicos.

Respecto del tipo de muestras a analizar, son fundamentalmente dos las situaciones que se plantean en una instalación industrial, el análisis de muestras discretas y el análisis de flujos de materia sometidos a procesos de transformación. En el primer caso se trata del análisis de muestras puntuales y bien definidas para las que hay que

establecer la composición media y el grado de variación. Respecto del segundo caso, hay que evaluar si un proceso de transformación funciona adecuadamente, y en caso contrario tomar medidas por conseguir que el proceso vuelva dentro de los límites de funcionamiento deseados. Las técnicas analíticas y la instrumentación que se requiere en cada una de las situaciones descritas son diferentes. En el análisis de muestras discretas se suele buscar una información más completa, no habiendo limitaciones, dentro de una lógica, respecto del tipo de instrumentación y del tiempo de análisis. Por contra, en el análisis de control de procesos se trata de obtener respuestas rápidas para poder evidenciar con la máxima rapidez cualquier problema. En estas aplicaciones predomina el uso de instrumentación de menor versatilidad pero que permite realizar mediciones rápidas, idealmente “en continuo” y con una mínima intervención del analista es decir, con el mayor grado de automatización.

Aunque también se expondrán ejemplos de procedimientos empleados en control de procesos, la mayor parte de las determinaciones incluidas en los siguientes capítulos se aplican al análisis de muestras discretas.

Capítulo 2

Análisis agroalimentario

El hecho de que en nuestra sociedad cada vez sea mayor la población no implicada directamente en la producción y elaboración de los alimentos que consume se ha traducido en la necesidad de implantar controles analíticos, tanto de los alimentos en crudo como de los productos de elaboración industrial. El análisis de alimentos constituye la base para evaluar su calidad y seguridad, para estimar su valor nutritivo, evitar fraudes comerciales, ayudar al desarrollo de nuevos productos, etc.

La labor del químico analítico se centraba inicialmente en el análisis de los componentes mayoritarios, como grasas o azúcares. Posteriormente se amplió a nutrientes que se encuentran en bajas proporciones, como vitaminas o minerales. Actualmente, sin embargo, los controles analíticos se han ampliado a otros compuestos, como contaminantes (toxinas, metales pesados, restos de hidrocarburos etc.), y sustancias que se añaden durante la elaboración para mejorar las propiedades de los productos (aditivos).

La investigación básica de un alimento comprende la determinación de sus principales componentes: agua, grasas, proteínas e hidratos de carbono, además de un conjunto de parámetros globales que se determinan de una manera relativamente sencilla, y que en conjunto constituyen una buena estimación de las propiedades del alimento: cenizas, materia seca y fibra. Estos parámetros se denominan *determinaciones generales*.

1. Determinaciones generales

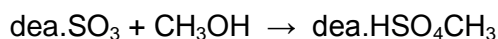
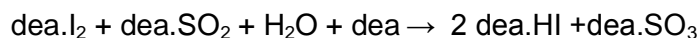
1.1. Contenido de agua/materia seca

Como es sabido, el agua está presente en la práctica totalidad de los alimentos, aunque en proporciones muy variables. El porcentaje de agua en alimentos es importante, ya que condiciona sus propiedades nutritivas, sabor, aspecto, etc. Además, la determinación de agua es importante por razones de tipo económico, puesto que el precio de la materia prima depende de la cantidad de agua. Por otro lado, en ciertas ocasiones interesa conocer el contenido en agua para poder referir el porcentaje de otros componentes al residuo seco.

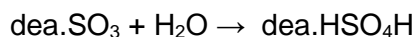
Para determinar el contenido en agua se han propuesto diferentes alternativas, siendo las más utilizadas el método de Karl-Fisher, la destilación azeotrópica y el método de secado. La utilización de una o de otra depende del nivel de exigencia en la exactitud y precisión, del tipo de muestra, de la cantidad de agua y de la finalidad del análisis.

Método de Karl-Fischer

Es un método volumétrico de aplicación general, esto es, para cualquier tipo de alimento, y en particular para los que presentan un bajo contenido en agua, tales como margarina, leche en polvo o aceite. Además, permite determinar el agua tanto libre como unida químicamente. Se basa en la reacción entre el I_2 y el SO_2 , reacción que consume una cantidad estequiométrica de agua. En presencia de dietanolamina ($NH(CH_2CH_2OH)_2$, dea) y metanol, la reacción se desplaza hacia la derecha; además, la dietanolamina estabiliza el I_2 y el SO_2 :



Si en el medio de reacción no hay exceso de metanol se produce la reacción indeseable:



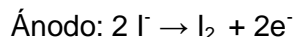
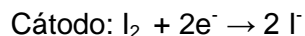
Para obtener unos buenos resultados hay que garantizar la estabilidad de los reactivos valorantes para lo cual se consigue preparando dos disoluciones por separado:

disolución 1 : dietanolamina + SO_2 + metanol

disolución 2: I_2 + metanol

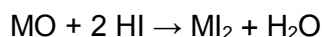
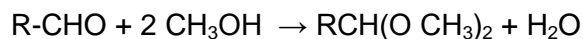
Ambas disoluciones deben estar totalmente desprovistas de agua, y el reactivo se debe estandarizar diariamente para obtener una buena exactitud.

El punto final se puede detectar visualmente, fotométricamente o amperométricamente. Lo más habitual es utilizar detección amperométrica. Para ello, se introducen dos electrodos inertes entre los que se aplica una diferencia de potencial aproximada de 0,2 V (también se puede mantener la intensidad constante y utilizar detección bipotenciométrica). Cuando haya un exceso de reactivo en el medio tendremos I_2 y I^- , y se producirán las siguientes reacciones en el cátodo y en el ánodo, dado lugar a una corriente:



Se puede realizar una volumetría directa, en cuyo caso hay que suspender la muestra en metanol anhidro y valorar con los dos reactivos. Otra opción es valorar por retroceso añadiendo un exceso de los reactivos; el exceso no consumido se valora con una disolución patrón de agua. Por lo tanto, en el primer caso el punto final se detectará por la aparición de una corriente eléctrica (presencia de I_2/I^-), y en el segundo por la anulación de la corriente (presencia únicamente de I^-).

El procedimiento de Karl-Fischer presenta la ventaja de su selectividad, ya que se basa en una reacción química. No obstante, tiene algunas interferencias tales como las ocasionadas por moléculas con grupos carbonilo y la presencia de óxidos metálicos, ya que el agua generada produce un error por exceso:



También interfieren los compuestos que por sus características redox reaccionen bien con los reactivos, o bien con los productos de la reacción de valoración.

Destilación azeotrópica

Se aplica preferentemente a alimentos no homogéneos o voluminosos, como vegetales. El método consiste en suspender la muestra en un disolvente orgánico de punto de ebullición superior al del agua. Al colocar la mezcla en un destilador y calentarla por encima de 100 °C, se produce la evaporación del agua junto a una parte del disolvente. Los vapores condensan y se recogen, separadamente en un tubo graduado.

Se prefiere la utilización de disolventes que forman mezclas azeotrópicas con el agua, como tolueno o xileno, que además pueden separarse fácilmente del agua porque tienen una densidad muy inferior. De esta manera el agua, una vez condensada, queda en la parte inferior del tubo graduado, con lo cual se mide fácilmente el volumen de recogido.

Secado

El método más sencillo es el de secado. La muestra se calienta a 100-110 °C (o un valor ligeramente inferior si se trabaja al vacío), y a continuación la cantidad de agua en la muestra se determina bien por diferencia de pesada del residuo resultante, o bien recogiendo el agua evaporada sobre un adsorbente apropiado.

A pesar de su sencillez, este método es inadecuado para muchas aplicaciones, ya que el calentamiento puede suponer la pérdida de otros componentes volátiles, o bien la alteración de la muestra por descomposición térmica, oxidación, etc. Por ello este método es poco empleado cuando lo que se desea conocer es el contenido de agua. No obstante, resulta un método apropiado para conocer otro parámetro característico de los alimentos, que es la materia seca.

La materia seca de un alimento refleja el contenido en todos los componentes no volátiles. Se incluyen aquí fundamentalmente lípidos, hidratos de carbono, proteínas y minerales. Es evidente que la suma del porcentaje de materia seca y de agua no necesariamente es del 100 %.

1.2. Grasa

Las grasas y sustancias acompañantes constituyen un conjunto de compuestos, también denominados lípidos, que se caracterizan por su gran contenido energético. Las propiedades de un alimento están relacionadas tanto con la cantidad total de grasa, como con el tipo y proporción de sus componentes.

La determinación del porcentaje de grasa en un alimento se basa en su extracción con un disolvente orgánico, normalmente éter etílico o éter de petróleo. La grasa libre se determina por extracción directa, mientras que para medir la cantidad total (libre más grasa unida, por ejemplo, a proteínas) se requieren unas condiciones más drásticas, por lo general un tratamiento en medio ácido, a fin de conseguir la liberación de la grasa unida. Seguidamente se evapora el disolvente, de forma que la grasa se determina por pesada del recipiente utilizado para recogerla, después de llevar a cabo la evaporación.

El dispositivo más empleado para la determinación de grasa en alimentos es un extractor de tipo Soxhlet. Este dispositivo consta de un cuerpo central en el cual se introduce un cartucho, normalmente de celulosa, con la muestra (sólida o semisólida). Este cuerpo central está comunicado con el matraz de recogida que está situado en la parte inferior mediante un dispositivo de tipo sifón. En el matraz inferior se encuentra el disolvente o mezcla de disolventes. Al calentar el disolvente éste se evapora. Una vez condensado cae al compartimiento central con la muestra, con lo que parte de la grasa es disuelta. Cuando se llena el compartimiento de disolvente, este vuelve al matraz inferior arrastrando la grasa disuelta, con lo cual vuelve a repetirse el proceso. De esta manera se consigue una extracción intermitente. Después de un cierto número de ciclos, el matraz se retira y el disolvente se elimina en un rotavapor. Finalmente se pesa el matraz. La diferencia con el peso del matraz vacío proporciona la cantidad de grasa en la muestra:

$$\% \text{ de grasa} = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

donde m_1 es el peso del matraz con el residuo, m_2 el peso del matraz vacío, y m el peso de la muestra.

1.3. Proteínas

Las proteínas son nutrientes muy importantes, ya que se utilizan como material de construcción y recambio de los compuestos propios del organismo. Están presentes en la carne, la leche, los huevos, las legumbres, etc. Químicamente son polímeros formados a partir de aminoácidos. El valor nutricional de un alimento depende tanto del contenido proteico total como del tipo de aminoácidos presentes.

Para la determinación del contenido total de proteínas el método más utilizado es el método Kjeldhal. Este método se basa en someter la muestra a un proceso de descomposición con ácido sulfúrico, en presencia de HgO que actúa como catalizador, y de sulfato potásico, que incrementa el punto de ebullición. Con este tratamiento todo el nitrógeno de las proteínas presentes en la muestra se libera, y queda en las condiciones descritas en forma de ión NH_4^+ . Un tratamiento posterior con una base fuerte (y sulfuro para eliminar el Hg(II)) libera NH_3 , el cual se destila y recoge sobre una disolución patrón de ácido. Esta disolución contiene un exceso de ácido, con lo cual la valoración del ácido no consumido con una disolución patrón de base permite conocer la cantidad de NH_3 , y por tanto la cantidad de nitrógeno en la muestra:

$$\% \text{ nitrógeno} = \frac{V_N - V' N'}{m} \cdot 14 \cdot 100$$

donde V y N son el volumen de ácido patrón y su normalidad, respectivamente, y V' y N' el volumen y la normalidad de la base utilizada, y m la masa de muestra utilizada.

Dado que el contenido medio de nitrógeno en la mayor parte de las proteínas es del orden del 16%, puede considerarse que el porcentaje de proteínas es equivalente al porcentaje de nitrógeno multiplicado por el factor 6,25 (100/16).

1.4. Hidratos de carbono

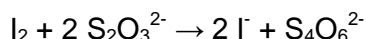
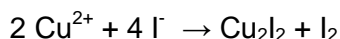
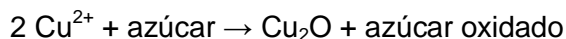
Los hidratos de carbono o carbohidratos son compuestos ampliamente difundidos en la naturaleza, que se presentan, por ejemplo, como los componentes dulces de las frutas, o como sustancias de reserva en los vegetales (almidón) y animales (glucógeno). También son los componentes estructurales de los vegetales (pectina, celulosa). En este grupo de compuestos se incluyen monosacáridos como la glucosa o la fructosa, disacáridos como la lactosa o la sacarosa, oligosacáridos (hasta veinte unidades de monómeros), y polisacáridos, siendo estos últimos compuestos de elevado peso molecular como el almidón o la celulosa. Los hidratos de carbono están presentes fundamentalmente en alimentos de origen vegetal, y se caracterizan por ser importantes fuentes de energía.

El análisis de hidratos de carbono incluye la determinación de azúcares, ya que éstos son los responsables del sabor dulce de los alimentos. Existen métodos globales para la determinación de azúcares, y también ensayos específicos para algunos azúcares, por ejemplo, lactosa en la leche. Otras determinaciones están relacionadas con los hidratos de carbono de elevado peso molecular (fibra). Respecto de los métodos globales, cabe destacar la determinación de los azúcares reductores y la determinación de azúcares totales.

Determinación de azúcares reductores

Los azúcares reductores son aquellos que presentan un grupo carbonilo libre en su estructura, por lo que tienen carácter reductor. Entre ellos cabe destacar la glucosa, la fructosa, la lactosa y la maltosa. El valor de este parámetro es, por lo tanto, una estimación de la cantidad de estos azúcares en una muestra.

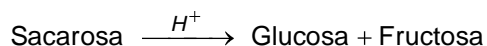
Precisamente se aprovecha su carácter reductor para determinarlos. Así, el procedimiento analítico de referencia consiste en oxidarlos en presencia de Cu(II) en medio alcalino y calentando a ebullición. Bajo condiciones de trabajo estrictamente controladas se origina una cantidad de Cu_2O que está relacionada con la cantidad de azúcares reductores de la muestra. A continuación el precipitado de Cu_2O se separa, se disuelve y se oxida; se añade exceso de I^- y el yodo formado se valora con tiosulfato. También se puede añadir al azúcar una cantidad conocida de Cu(II) , y determinar el exceso de éste tras añadir I^- , valorando el yodo formado con tiosulfato:



La reacción entre el cobre y los azúcares no es estequiométrica, por lo que para calcular el contenido en azúcares se utilizan tablas empíricas. Además, si la muestra contiene otras sustancias reductoras se deben eliminar previamente añadiendo ferrocianuro potásico y acetato de cinc, filtrando seguidamente el precipitado obtenido.

Determinación de azúcares totales

Si se desea determinar el contenido total de azúcares, en primer lugar hay que realizar la hidrólisis ácida para transformar los azúcares no reductores en reductores, proceso que recibe el nombre de inversión. Ese es el caso de la sacarosa:



Seguidamente se aplica el procedimiento de determinación de azúcares reductores. El contenido total de azúcar se calcula con la ayuda de tablas empíricas. Además, si la muestra contiene otras sustancias reductoras se deben eliminar previamente tal como se ha descrito en el punto anterior.

1.5. Cenizas

Las cenizas son el residuo que queda después de someter el alimento a un proceso de incineración en una mufla a 500-550 °C. Después de la incineración se pesa el residuo, el cual proporciona directamente la cantidad de cenizas del alimento considerado:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{m_1 - m_2}{m} 100$$

donde m_1 y m_2 representan pesos del crisol con las cenizas y vacío, respectivamente, y m el peso de la muestra.

La cantidad de cenizas de un alimento está relacionada con su contenido en minerales, y es un importante parámetro indicativo de su calidad. Además, es un parámetro característico de cada tipo de alimento, por lo que se utiliza para diferenciar unos de otros, y también en la detección de fraudes. Así, por ejemplo, la cantidad de cenizas nos permite distinguir entre harinas de diferentes cereales. Por otra parte, la determinación de ciertos elementos se hace directamente sobre las cenizas.

1.6. Fibra bruta

Se denomina *fibra dietética* a los componentes de las hojas, raíces, etc. de los vegetales de difícil o imposible asimilación por parte del organismo. Por lo tanto, este parámetro solo tiene interés en el análisis de productos vegetales crudos o elaborados. La fibra dietética está constituida por compuestos poliméricos tales como celulosa, pectinas, ligninas, etc, y cumple una importante misión reguladora en el organismo, y en particular en la reabsorción intestinal de otros nutrientes.

En el análisis de alimentos se emplea la denominación *fibra bruta* como el producto que queda de un vegetal o derivado después de un tratamiento definido. Este tratamiento tiene el objetivo de destruir el resto de componentes del alimento, reproduciendo en cierta medida, el proceso de digestión. La fibra bruta se utiliza como estimación de la cantidad de fibra dietética, y por lo tanto como estimación de la calidad de un alimento.

Es importante resaltar que la fibra bruta no es un parámetro absoluto sino que depende del tratamiento al que se somete el producto analizado, y por lo tanto este tratamiento debe hacerse en condiciones estrictamente controladas.

En general los tratamientos aplicados suponen el ataque de la muestra en medio ácido y a reflujo. A continuación se filtra y se purifica la materia no disuelta; finalmente el residuo se pesa. La cantidad de fibra bruta se determina por diferencia entre el peso del residuo y el peso tras calcinación de éste, es decir, de las cenizas.

2. Otras determinaciones de interés

2.1. Análisis de grasas y aceites

Las grasas y aceites son nutrientes muy importantes en la dieta humana, y se consumen masivamente, bien directamente o bien como ingredientes en la elaboración de otros productos. Se extraen de diferentes partes de vegetales y animales por varios procedimientos (presión, fusión). Los productos resultantes pueden someterse a varios tratamientos antes de su consumo (refinado, hidrogenación). Químicamente, se trata de ésteres (triglicéridos) formados por glicerina y ácidos carboxílicos de cadena lineal. Los ácidos carboxílicos que se encuentran en las grasas y aceites se denominan ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser saturados, como es el caso de los ácidos mirístico, esteárico y palmítico, o insaturados como el ácido oleico. El tipo y proporción de ácidos grasos son característicos de cada tipo de grasa o aceite. Junto a los triglicéridos se encuentran cantidades variables de otros productos naturales, como hidrocarburos de elevado peso molecular, esteroides (por ejemplo, el colesterol) y tocoferoles.

El análisis de grasas y aceite para uso alimentario puede tener diferentes objetivos: conocer la identidad (es decir, si es aceite de oliva, de soja, una mezcla, etc.),

extraer información relativa a algún constituyente (por ejemplo, el tipo de ácidos grasos que contiene), o bien sobre sus características (estado de conservación).

Análisis de ácidos grasos y triglicéridos

El análisis de ácidos grasos es un proceso relativamente complejo que pretende identificar los ácidos grasos presentes en una muestra y conocer en qué proporción se encuentran. Para ello se utiliza un procedimiento basado en la liberación de los ácidos grasos y transformación de éstos en los correspondientes ésteres metílicos, que finalmente se analizan mediante cromatografía de gases (CG).

Con esta finalidad se añade alcohol metílico y metilato sódico a una cantidad de muestra conocida, y se calienta a reflujo durante un período de tiempo suficiente como para asegurar la conversión total de los ácidos. Una vez formados, los ésteres metílicos se separan del resto de componentes mediante una extracción con un disolvente orgánico como éter etílico o hexano. La disolución obtenida se trata después en una corriente de N_2 , lo cual permite la eliminación del disolvente por evaporación.

Para el análisis cromatográfico, el extracto se redisuelve generalmente en un pequeño volumen de hexano, lo cual permite la preconcentración de los derivados formados. Este disolvente puede llevar incorporado un patrón interno para mejorar la exactitud de la determinación. A continuación la disolución resultante se procesa en un cromatógrafo de gases provisto de un detector de ionización de llama. Los procedimientos de identificación y cuantificación son los habituales en cromatografía: inyección de muestras y de patrones, examen de los tiempos de retención de los picos, medición de las áreas o de las alturas de los picos, etc. Como patrones se utilizan o bien disoluciones de ácidos grasos puros, o bien de alguna grasa de composición conocida que se toma como referencia. Es frecuente expresar los resultados para cada uno de los ácidos como fracción de su área de pico con respecto a la suma de las áreas del conjunto de picos.

La caracterización de los ácidos grasos de una muestra no siempre es suficiente para establecer de manera inequívoca su identidad, ya que algunas grasas y aceites presentan porcentajes semejantes en algunos de sus ácidos grasos si bien con diferente ordenación. Por eso puede resultar más apropiado el análisis de triglicéridos. Para ello la muestra se disuelve en cloroformo y se inyecta directamente en el equipo cromatográfico. Es importante resaltar que no es imprescindible conseguir la separación completa de todos y cada uno de los triglicéridos. Generalmente es suficiente con la obtención del perfil cromatográfico de la muestra, que es una especie de huella dactilar, y que después se compara con los registros obtenidos en las mismas condiciones para grasas conocidas. Esta metodología permite establecer, de una manera rápida y sencilla, y con una buena aproximación, la identidad de una muestra problema mediante la comparación con los registros de patrones de muestras conocidas.

Índice de saponificación

Este parámetro es una medida de la cantidad total de ácidos grasos (libres y combinados) que contiene una grasa o aceite. El índice de saponificación representa el peso en mg de KOH necesario para saponificar 1 g de muestra. Es evidente que el índice de saponificación no es una magnitud absoluta, sino que su valor es función del peso molecular de los ácidos grasos de la muestra. Así, cuanto menor sea el peso molecular medio de los ácidos presentes mayor será el número de moléculas de triglicéridos (y por lo tanto de ácidos) contenidos en 1 g de grasa. No obstante, dentro de cada tipo de grasa los porcentajes de los diferentes ácidos grasos se mantienen aproximadamente constantes. Por lo tanto, este índice es un buen referente para establecer la identidad de una muestra.

La medida del índice de saponificación consiste en saponificar una cantidad conocida de muestra con un exceso de KOH, determinando en una etapa posterior la cantidad de KOH no consumida. Con esta finalidad hay que pesar la cantidad conveniente de muestra en un matraz y adicionarle un volumen perfectamente conocido de disolución patrón de KOH preparada en un disolvente orgánico. La muestra se calienta a reflujo para favorecer la saponificación. A continuación se valora el exceso de KOH con una disolución patrón de HCl, utilizando fenolftaleína como indicador. Conviene hacer paralelamente una prueba en blanco. Evidentemente, la diferencia entre la cantidad de KOH añadida y la sobrante es imputable a la cantidad de ácidos de la muestra.

El índice de saponificación, por tanto, viene dado por la siguiente expresión:

$$\text{índice de saponificación} = \frac{56,1}{m} (C_a V_{\text{blanco}} - C_a V_{\text{muestra}})$$

donde V_{blanco} y V_{muestra} son los volúmenes de la disolución patrón de HCl gastados en la valoración de un blanco y de la muestra, respectivamente, C_a es la concentración de esta disolución, y m es el peso de la muestra en g (56,1 es el peso molecular del KOH).

Acidez

La presencia de acidez en grasas y aceites se debe fundamentalmente a la hidrólisis parcial de los triglicéridos. La acidez o el grado de acidez de una grasa es el porcentaje de ácidos grasos libres, expresados como ácido oleico. El índice de acidez representa los miligramos de KOH necesarios para neutralizar 1 g de muestra.

Para determinar la acidez se utiliza una volumetría ácido-base convencional. Se pesa una cantidad adecuada de muestra, según el grado de acidez previsto, y se trata con etanol o bien con una mezcla de éter dietílico y etanol. A continuación se valora la mezcla resultante con una disolución patrón de KOH preparada en etanol para que sea miscible con la disolución de la muestra. Como indicador se utiliza fenolftaleína.

El resultado, expresado como grado de acidez, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{índice de acidez} = \frac{282 C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{m} \cdot 100$$

En la expresión anterior V_{KOH} es el volumen de disolución de KOH empleado, C_{KOH} es su concentración molar, y m es el peso en g de muestra utilizada (282 es el peso molecular del ácido oleico).

Índice de peróxidos

Las grasas y aceites experimentan un proceso de oxidación parcial al aire que es tanto más acusado como mayor es la instauración de los ácidos grasos presentes en la misma. Como productos primarios de la oxidación se originan diferentes peróxidos. La oxidación de las grasas supone un deterioro del sabor, y por tanto es un proceso indeseable. La oxidación se puede minimizar o retrasar si las muestras se mantienen a temperaturas bajas, o si se adicionan determinados compuestos (aditivos antioxidantes).

El índice de peróxidos es una medida de la cantidad total de oxígeno unida a una grasa en forma de peróxido, y por tanto constituye una estimación de si la grasa está más o menos oxidada. Se define el índice de peróxidos como la cantidad determinable de oxígeno activo que hay en 1 kg de muestra.

Para la determinación de este parámetro se aprovecha la reactividad de los peróxidos con yoduro, reacción que libera I_2 . Por ello, la definición de índice de peróxidos anterior es equivalente a esta otra: cantidad de oxígeno activo capaz de liberar I_2 por kg de grasa. El índice de peróxidos se expresa como miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa que ocasionan la oxidación del yoduro potásico bajo las condiciones de trabajo recomendadas.

Para la medición de este parámetro se trata una cantidad conocida de muestra, previamente disuelta en una mezcla de ácido acético y cloroformo, con un exceso de disolución de KI. El I_2 liberado se determina con una disolución patrón de tiosulfato utilizando unas gotas de disolución de almidón como indicador. El índice de peróxidos se calcula aplicando la siguiente expresión:

$$\text{índice de peróxidos} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{m} \cdot 1000$$

donde $V_{S_2O_3^{2-}}$ son los mL de la disolución de $S_2O_3^{2-}$ y $N_{S_2O_3^{2-}}$ su normalidad, y m es el peso en g de la muestra.

Índice de yodo

Este parámetro es una estimación del grado de insaturación de una grasa, es decir, de la cantidad de dobles enlaces de los ácidos grasos presentes en la misma. El índice de yodo es la cantidad de yodo que absorbe una grasa expresada en g por cada 100 g de muestra. El yodo es capaz de fijarse sobre los dobles enlaces.

El principal problema de esta reacción es su lentitud, por lo que se ha intentado sustituir el yodo por otras especies que también se adicionen a los dobles enlaces. Así, por ejemplo, en el método de Wijs se utiliza ICl disuelto en ácido acético. La muestra se disuelve en cloroformo y posteriormente se adiciona un volumen controlado del reactivo,

que es una mezcla de ICl_3 y de I_2 en ácido acético glacial. También se hace un ensayo en blanco. Tras esperar para que se complete la adición, se añade un exceso de disolución de KI, el cual reacciona con el reactivo no consumido en la etapa anterior, generando una cantidad equivalente de I_2 . Finalmente, se valora el I_2 con una disolución patrón de tiosulfato. Cuanto mayor sea la cantidad de dobles enlaces en la grasa, menor será la cantidad de I_2 en la disolución y, por lo tanto, mayor será la diferencia entre los volúmenes de reactivo valorante consumidos por la muestra y por un blanco. El índice de yodo se calcula a partir de los datos de la valoración:

$$\text{índice } \text{I}_2 = \frac{12,69 (V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{m}$$

donde V_{blanco} y V_{muestra} son los volúmenes en mL de la disolución patrón de tiosulfato consumidos por el blanco y la muestra, respectivamente, $M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ es la concentración de la disolución valorante, y m el peso de la muestra expresado en g.

2.2. Análisis de bebidas alcohólicas, zumos y refrescos

Bajo la denominación de bebidas alcohólicas incluimos un conjunto de bebidas caracterizadas por contener cantidades significativas de etanol. Las bebidas alcohólicas de mayor producción industrial son el vino y la cerveza, y en menor proporción brandy, whisky o ron, entre otros, además de incontables variedades de licores. El vino y la cerveza se obtienen mediante la transformación de los azúcares contenidos en la materia prima (uva, cereales) en otras sustancias más sencillas, etanol y CO_2 . Este proceso es conocido como fermentación alcohólica, y se desarrolla en presencia de ciertos microorganismos. Además de etanol y agua se originan pequeñas cantidades de otras sustancias como metanol y otros alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, etc. Ciertas bebidas se obtienen destilando los productos de fermentación, con lo cual se incrementa el contenido en etanol, y resto de componentes volátiles. El resultado final es una bebida que puede contener cientos de productos y en proporciones variables, según la materia de partida, las condiciones de fermentación y el tratamiento posterior del producto de fermentación.

Por lo que respecta a las bebidas obtenidas a partir de frutas, éstas se elaboran directamente a partir de materia prima por presión o mediante extracción con agua. Posteriormente, el zumo extraído puede recibir diferentes tratamientos según la categoría comercial del producto: dilución, adición de sacarosa para corregir la acidez, de colorantes, de conservantes, mezcla con otros tipos de zumos etc. Por su parte los refrescos se fabrican como mezclas en agua, de azúcares y otras sustancias tanto de origen natural como sintético: zumo o pulpa de fruta, extractos de frutas, edulcorantes artificiales, etc. Además, numerosos refrescos son carbonatados.

Seguidamente se exponen algunas de las determinaciones de interés en estos tipos de bebidas.

Grado alcohólico en vinos

El grado alcohólico volumétrico de un vino es el volumen de etanol expresado en L que contienen en 100 L de muestra, medidos ambos volúmenes a una temperatura de 20° C. Para la determinación del grado alcohólico hay que separar el alcohol de la matriz mediante destilación. En los vinos jóvenes y espumosos se debe eliminar previamente el dióxido de carbono por agitación, y trabajar en medio básico para evitar la pérdida de los ácidos más volátiles. A continuación se determina la densidad del destilado a 20 °C, generalmente por aerometría. Una vez conocida la densidad, el contenido de alcohol (se supone que etanol, en su práctica totalidad), expresado como porcentaje en volumen, se determina con la ayuda de tablas empíricas. Estas tablas proporcionan la equivalencia a la temperatura de trabajo entre los valores de la densidad de mezclas etanol/agua y su composición, es decir, el grado alcohólico.

Esta metodología es de validez general si la muestra no contiene cantidades muy grandes de otros compuestos volátiles, ya que éstos también se destilarán, de manera que puede llegar a modificarse sustancialmente la densidad del destilado recogido. En estos casos, la determinación es más compleja y exige la extracción previa de esos otros componentes volátiles.

Metanol

En la práctica totalidad de las bebidas alcohólicas se puede encontrar metanol, normalmente en cantidades poco significativas. No obstante, en algunas bebidas el metanol puede encontrarse en niveles relativamente elevados, particularmente en las que se obtienen por destilación. El metanol es muy tóxico, por lo que su determinación en este tipo de bebidas es obligada.

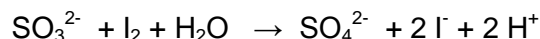
Para la determinación de metanol se utiliza un procedimiento colorimétrico. Dicho procedimiento consiste, en primer lugar, en destilar un volumen de la muestra. El destilado se somete nuevamente a destilación, pero en presencia de AgNO_3 y KI para eliminar aldehídos y terpenos, respectivamente. El metanol del destilado se oxida con KMnO_4 a formaldehído, y el exceso de permanganato se elimina con ácido oxálico. Finalmente, el formaldehído se derivatiza con ácido cromotrópico, formándose así un producto de color rojo-violeta, el cual se determina mediante una colorimetría.

Identificación de alcoholes superiores

Durante la fermentación alcohólica se originan, además de etanol y metanol, otros alcoholes superiores como propanol, butanol, alcohol *n*-amílico o alcohol isoamílico. El análisis de estos alcoholes se realiza habitualmente mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama. La muestra se puede inyectar directamente, o bien, si se trata de una matriz muy compleja, se inyecta el destilado.

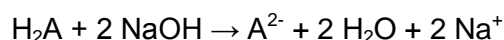
Ácido sulfuroso en vinos

La determinación de ácido sulfuroso total es de particular importancia en el análisis de vinos. El SO_2 , o más frecuentemente alguno de sus derivados, se añade como antiséptico, y su contenido máximo está legislado. Tradicionalmente se determina el SO_2 total, ya que en la muestra éste puede encontrarse en diversas formas químicas. Para ello, hay que transformar en primer lugar todo el sulfuroso de la muestra en sulfuroso libre, lo cual se consigue tratando la muestra con H_3PO_4 y metanol (método de Ripper). El SO_3^{2-} liberado se destila como SO_2 , y se recoge en medio básico¹. Finalmente se valora con I_2 en presencia de almidón:



Acidez total y volátil en vinos

La acidez total de un vino se expresa como g de ácido tartárico ($\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$, H_2A) por L de vino. Para su determinación se procede a la valoración con disolución patrón de NaOH, siendo la reacción de valoración:



La acidez total se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Acidez total} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{2 V_{\text{muestra}}} 150 = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{muestra}}} 75$$

donde, M_{NaOH} y V_{NaOH} son la molaridad y el volumen de la disolución valorante, respectivamente, V_{muestra} es el volumen de vino utilizado en la determinación, y 150 es el peso molecular del ácido tartárico. Se realiza una determinación potenciométrica, ya que es difícil observar el cambio de color de un indicador químico debido a la coloración propia de la muestra. Previamente hay que eliminar por agitación o vacío el CO_2 y el SO_2 del vino analizado.

En este tipo de bebidas pueden encontrarse ácidos muy diversos, que tienen además una incidencia muy importante sobre el sabor y el aroma. Se sabe que un incremento acusado de los ácidos volátiles (particularmente de ácido acético en vinos), es indicativo de una presencia elevada de bacterias y, por lo tanto, del deterioro de la bebida. Por esta razón el contenido de ácidos orgánicos volátiles en vinos está limitado.

La determinación de la *acidez volátil* es muy sencilla. Para los vinos hay que destilar la muestra previamente. El destilado, que contendrá los ácidos volátiles además de otras sustancias volátiles, se valora con disolución de NaOH patrón utilizando fenolftaleína como indicador. El resultado se da como contenido de ácido acético:

¹ También puede recogerse sobre una disolución de H_2O_2 de manera que el sulfito se oxida a sulfato, el cual se determina gravimétricamente con $\text{Ba}(\text{II})$ mediante una gravimetría convencional.

$$\text{Acidez volátil} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{muestra}}} 60$$

donde V_{NaOH} y M_{NaOH} son el volumen de disolución valorante consumido y su concentración molar, respectivamente, V_{muestra} es el volumen de muestra sometido a destilación, y 60 el peso molecular del acético.

Con los mismos principios se determina la acidez en zumos, refiriendo el resultado, en vez de al ácido acético, al ácido predominante.

Sólidos solubles en zumos

Uno de los parámetros utilizados para estimar la calidad de los zumos de fruta y derivados es el contenido en sólidos solubles. Los sólidos solubles de los zumos están constituidos fundamentalmente por los azúcares reductores y no reductores, y por los ácidos. El contenido en sólidos solubles varía según la variedad de fruta, su grado de madurez, las técnicas de cultivo y el tratamiento posterior.

El contenido en sólidos solubles se expresa en grados Brix. Cuanto mayor sea el valor en grados Brix de un producto, mayor será la concentración de zumo y menor la de agua. En realidad los grados Brix son una medida de densidad (g/L): un grado Brix es la densidad a 20 °C de una disolución de sacarosa al 1%. Así pues, un zumo tiene una concentración de sólidos solubles disueltos de 1 grado Brix, cuando su densidad es la misma que la de una disolución de sacarosa al 1%. Por comodidad, los sólidos solubles se calculan midiendo el índice de refracción de la disolución de trabajo, ya que este parámetro varía con la densidad del medio. El contenido en sólidos solubles se calcula mediante tablas con la equivalencia, a la temperatura de trabajo, entre el índice de refracción y los grados Brix.

Como los zumos contienen otras sustancias además de la sacarosa, los grados Brix constituyen un índice comercial aproximado, ya que no se trata de un método específico para la sacarosa.

Determinación de ácido ascórbico en zumos

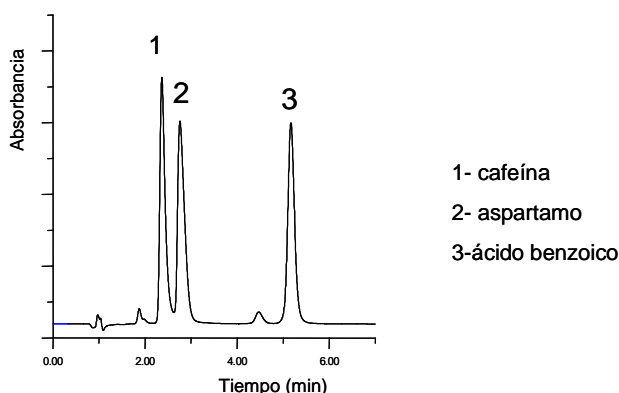
El ácido ascórbico se determina habitualmente en zumos, donde puede encontrarse de forma natural o bien por haber sido añadido como aditivo antioxidante. La determinación se realiza mediante una volumetría redox. La muestra, bien directamente o tras efectuar la dilución pertinente, se valora con 2,6-diclorofenol indofenol hasta aparición de un color rosa persistente. El valorante se normaliza con una disolución patrón de ácido ascórbico.

Alternativamente, la determinación de ácido ascórbico se puede llevar a cabo mediante cromatografía líquida y detección UV. En este caso una simple filtración, necesaria para eliminar la pulpa, es el único tratamiento requerido para poder inyectar la muestra en el cromatógrafo.

Análisis de aditivos en zumos y refrescos

La composición de numerosas bebidas incluye diversos aditivos como edulcorantes, colorantes, antioxidantes, etc. La técnica más utilizada en el análisis de aditivos es la cromatografía líquida, porque con un tratamiento mínimo, que por lo general se reduce a una filtración y dilución de las muestras, se pueden llevar a cabo la cuantificación simultánea varios o incluso todos los aditivos de una muestra.

Como ejemplo de este tipo de análisis se puede mencionar la separación y cuantificación de cafeína, ácido benzoico y aspartamo. La cafeína se utiliza en algunos productos por su efecto estimulante y el ácido benzoico como conservante, mientras que el aspartamo es un edulcorante artificial. La separación de estos aditivos por cromatografía líquida se puede conseguir en unos pocos minutos con la modalidad de fase inversa (tal como puede observarse en la figura adjunta), ya que se trata de compuestos orgánicos de baja-media polaridad,



Existen, asimismo, métodos para la determinación individualizada de algún componente característico. Tal es el caso de la quinina, un extracto vegetal que por su sabor amargo es utilizado como aditivo en algunas bebidas. La quinina presenta una elevada fluorescencia natural, lo que permite su determinación de manera rápida y sencilla. Así, basta con hacer la dilución adecuada de la muestra con H_2SO_4 0,05 M, medir la intensidad de fluorescencia utilizando 350 nm y 450 nm, como longitudes de onda de excitación y de emisión, respectivamente. Si la bebida es carbonatada, previamente hay que desgasificarla.

Metales en bebidas alcohólicas y zumos

La determinación de metales alcalinos puede llevarse a cabo mediante fotometría de llama, tras una simple filtración y dilución de la muestra. Para el resto de metales suele ser necesaria una calcinación previa de la muestra, seguida de una redisolución del metal mediante tratamiento ácido. Para la cuantificación de cada metal se aplica la metodología adecuada según su naturaleza y concentración. Como ejemplo puede citarse la determinación de hierro, en la cual se utiliza una colorimetría característica de este elemento basada en la formación de un complejo coloreado con *o*-fenantrolina.

2.3. Análisis de leche y derivados

Grasa

El método general es la determinación gravimétrica después de la extracción de la grasa con un disolvente orgánico. Sin embargo, dado que el contenido en grasa de la leche es un parámetro fundamental, y que por tanto hay que determinar de forma sistemática, se ha establecido un método más rápido y sencillo, el cual se utiliza como método de rutina. Dicho método se basa en medir el volumen de grasa de la muestra mediante la utilización de un butirómetro (método de Gerber). Un butirómetro es un matraz modificado, con un estrechamiento graduado en su parte central.

Se introduce en el butirómetro una cantidad conocida de la muestra y un volumen de disolución de H_2SO_4 . En medio ácido y calentando se obtienen dos fases, la acuosa en la parte inferior y el sobrenadante, que corresponde a la grasa; para favorecer la separación de las fases se adiciona alcohol amílico. A continuación se centrifuga, y si las cantidades de muestra y ácido se han elegido adecuadamente, la grasa queda en el cuello graduado del butirómetro. Por lo tanto, de la diferencia de lecturas se obtiene el volumen de grasa en la muestra.

Acidez

Una vez extraída del animal, y si la leche no se conserva adecuadamente, la acidez se incrementa con el tiempo fundamentalmente a causa de la formación de ácido láctico. Este ácido se origina en la transformación microbiana de la lactosa. Por lo tanto, la medición de la acidez de una leche es una estimación de su calidad higiénica, siendo un parámetro muy importante desde el punto de vista industrial.

Las medidas potenciométricas de la acidez de la leche son poco reproducibles porque la grasa se acumula en el poro de la membrana de vidrio del electrodo de pH. El método más fiable es la determinación volumétrica con una base patrón (NaOH) y utilizando como indicador fenolftaleína. El resultado se expresa como gramos de ácido láctico (mayoritario) por cada 100 mL de leche:

$$\text{acidez} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{muestra}}} \cdot 90$$

donde V_{NaOH} y C_{NaOH} son el volumen (L) y la molaridad de la disolución valorante consumida, respectivamente, y V_{muestra} es el volumen de leche utilizado en la determinación (mL); 90 es el peso molecular del ácido láctico.

Lactosa

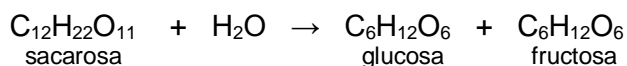
La determinación se realiza después de desproteinizar la leche con el reactivo ácido tungsténico. La lactosa se determina en la disolución mediante una volumetría indirecta haciéndola reaccionar con cloramina T, de forma que el exceso de cloramina T se trata con yoduro potásico. Finalmente se valora el yodo generado con una disolución patrón de tiosulfato.

El resultado se expresa como gramos de lactosa monohidratada por cada 100 gramos de muestra.

Sacarosa

La determinación de sacarosa en la leche es una aplicación característica de la polarimetría, técnica basada en la medida del ángulo en que resulta desviada la luz polarizada cuando atraviesa una disolución de una sustancia ópticamente activa. Presentan actividad óptica las moléculas que poseen átomos de carbono con los cuatro sustituyentes diferentes, siendo los azúcares, ejemplo de este tipo de moléculas. Las medidas polarimétricas exigen trabajar con disoluciones transparentes. Por lo tanto, la primera etapa es la aclaración de la leche, lo cual exige la precipitación o coagulación de las proteínas y otras sustancias presentes. Para ello se añade NH_3 y acetato de cinc; el exceso de cinc se elimina con ferrocianuro. El precipitado de ferrocianuro producido engloba la materia orgánica coagulada.

La polarimetría es una técnica no selectiva, pero aprovechando la hidrólisis de la sacarosa se puede convertir en un procedimiento selectivo para este azúcar. Así, la leche condensada azucarada contiene usualmente lactosa y sacarosa; también puede haber una proporción de azúcar invertido. Se denomina *inversión* al proceso de desdoblamiento de la sacarosa (dextrógira) mediante hidrólisis para producir dextrosa (glucosa) y levulosa (fructosa). Esta inversión puede realizarse por calentamiento en medio HCl. Una cantidad de 1 g de sacarosa origina por inversión 1,053 g de azúcar invertido:



Para determinar la sacarosa en leche condensada se utiliza el método de Clerget, o de doble polarización, que consta de dos etapas. En la primera se realiza la lectura del poder rotatorio total de la leche, P_D . Esta lectura es función de la cantidad de sacarosa, x , de la cantidad de lactosa, y , de la cantidad de azúcar invertido, z , y de los poderes rotatorios específicos respectivos de los tres azúcares. En la segunda etapa se realiza la lectura del poder rotatorio de la leche después de su inversión, P_I . Esta lectura es función de y , z y de la cantidad de azúcar invertido que se obtiene a partir de x . La diferencia entre P_D y P_I proporciona directamente el contenido en sacarosa, x , según la siguiente expresión:

$$\text{Porcentaje sacarosa} = \frac{(P_D - f P_I) V}{0,878 d m}$$

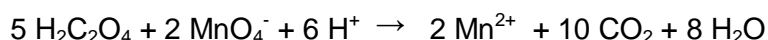
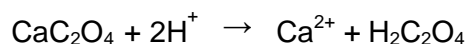
En dicha expresión d es la longitud de la celda de polarímetro utilizado (dm), m el peso de la muestra (g), V (mL) el volumen al que se ha llevado la muestra después del tratamiento, y f el factor de dilución en la etapa de inversión de la sacarosa.

Una alternativa más rápida, aunque menos exacta, consiste en medir el índice de refracción en la disolución no sometida a inversión (determinación refractométrica). El porcentaje de sacarosa se calcula interpolando la respuesta obtenida para la muestra en una recta de calibrado calculada a partir de disoluciones patrón de sacarosa.

Minerales: calcio y fósforo

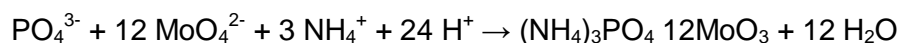
En este apartado incluimos los minerales propios de la leche como el calcio y el fósforo. La determinación de calcio se realiza mediante espectroscopia de absorción atómica después de la precipitación de las proteínas con un ácido (por ejemplo, ácido tricloroacético) y posterior filtración. Esta determinación requiere adicionar tanto a las muestras como a los patrones una sal de lantano.

Un método alternativo utilizado por su sencillez y por la exactitud que proporciona consiste en precipitar el calcio como oxalato; seguidamente el precipitado se filtra y redisuelve en medio ácido, valorando finalmente el anión oxalato con una disolución patrón de MnO_4^- :



El volumen de permanganato se relaciona finalmente con el contenido de calcio.

Por lo que respecta a la determinación del fósforo se utiliza un procedimiento colorimétrico, que es un método general para determinar este elemento en diferentes tipos de matrices, y que se basa en la transformación del fósforo de la muestra en fosfomolibdato amónico. Las muestras de leche se tratan con ácido perclórico para la obtención de fosfato, y a continuación se adiciona el reactivo molibídico lo que da lugar a la formación del fosfomolibdato amónico (amarillo):



La cantidad de fósforo se determina midiendo el absorbancia a 400 nm. Si se desea incrementar la sensibilidad, se añade un reductor apropiado, por ejemplo amidol o hidracina, para formar azul de molibdeno, midiendo entonces la absorbancia a 720 nm.

2.4. Análisis de productos cárnicos

El consumo de carnes y derivados está generalizado, ya que aportan proteínas de alto valor biológico, vitaminas, grasas y minerales. Una buena parte de la carne producida es sometida a diferentes tratamientos industriales para mejorar sus cualidades (salado, curado, cocción, etc). Los productos de elaboración industrial incluyen numerosos aditivos. El más frecuente es la sal común, que se añade como conservante y para mejorar el sabor en todo tipo de derivados. También se utilizan ampliamente nitritos y/o los nitratos (sódicos y potásicos) por su acción conservante, fosfatos y caseinatos, que se añaden para mejorar la textura y diversos colorantes para mejorar la apariencia.

Colágeno

El colágeno es una de las proteínas predominantes en el tejido conjuntivo, el cartílago y los huesos de los animales. Cuando se somete a calentamiento, el colágeno se transforma en gelatina. El colágeno difiere del resto de proteínas de la carne en la cantidad y proporción de aminoácidos. Así, en el colágeno los niveles de glicina, prolina, 4-hidroxiprolina y 5-hidroxilisina son muy superiores a los que hay en los tejidos musculares. De hecho, la 4-hidroxiprolina se encuentra de manera prácticamente exclusiva en el colágeno.

Se deduce, por lo tanto, que la medición del nivel de colágeno, y más concretamente del nivel de 4-hidroxiprolina (HP), es una buena estimación de la calidad de un derivado cárnico, ya que un elevado nivel de este compuesto es indicativo de la utilización de partes de menor precio en su elaboración.

Para la determinación de la HP se somete la muestra, previamente triturada, a una hidrólisis ácida con ácido clorhídrico a reflujo, para liberar la HP del tejido conjuntivo. Después de separar la fracción de grasa, se neutraliza y se diluye la fracción acuosa, que contiene la HP. Esta fracción se trata con cloramina-T. El producto de oxidación origina compuestos de condensación con el reactivo *p*-dimetilaminobenzaldehído. Estos compuestos son de un color rojo intenso, lo que permite la determinación del colágeno de la muestra mediante la correspondiente colorimetría. Para ello se mide la absorbancia del derivado formado a 558 nm. La cantidad de HP se puede transformar en colágeno multiplicándola por un factor de 7,14, ya que el porcentaje de HP en el colágeno es del 14% ($100/14 = 7,14$).

Nitratos y nitritos

Estos conservantes se utilizan en alimentación desde hace siglos, pero hoy se sabe que pueden reaccionar con ciertas aminas produciendo nitrosaminas, que son cancerígenas. Por ello, su contenido no debe superar los valores máximos indicados en la legislación.

Para su determinación es necesario separar en primer lugar las proteínas, para lo cual se pueden utilizar diferentes alternativas, como por ejemplo, someter la muestra triturada a digestión con bórax y agua caliente, añadiendo a continuación disoluciones de ferrocianuro y de acetato de cinc, respectivamente. Finalmente, se filtra y se trabaja con la disolución resultante.

Respecto de la determinación de la cantidad de nitrito de la disolución, el método más conocido se basa en su reacción con ácido sulfanílico y α -naftilamina. El producto originado presenta una fuerte coloración rojiza, y se determina mediante una colorimetría.

Por otro lado, el total $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, se puede determinar reduciendo previamente el NO_3^- con cadmio metálico utilizando una columna rellena de este elemento. Si previamente se ha determinado la concentración de NO_2^- , la diferencia entre la cantidad total y la cantidad de NO_2^- permite calcular el contenido de NO_3^- .

Si únicamente hay que determinar el nivel de NO_3^- es preferible la aplicación de un método específico para este ión. La formación de un derivado coloreado con brucina y medición del absorbancia a 410 nm del derivado es una de las opciones. La determinación se lleva a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente para la extracción de los nitratos de la muestra.

Otra opción consiste en utilizar un electrodo selectivo de iones NO_3^- . Como es sabido, la respuesta en una determinación potenciométrica está relacionada con la actividad del ión al cual es sensible el electrodo. Dado que no es posible conocer la fuerza iónica de la disolución de la muestra, para la determinación del contenido de nitrato se hace uso del método de adición estándar. Así, en primer lugar se mide el potencial desarrollado por la disolución de la muestra E_H , preparada tal como se ha indicado anteriormente, y por otra, el potencial resultante tras añadir un volumen conocido (V_s) de disolución patrón de nitrato 0,1 M (E_p) a un volumen (V_M) de la disolución de muestra. El contenido de nitratos se obtiene mediante la aplicación de la siguiente expresión:

$$C_M = \frac{C_s V_s}{\frac{(V_M + V_s)^0}{|s|} - V_M}$$

donde el término s representa la pendiente de la recta de calibrado obtenida a partir de una serie de disoluciones patrón de ión nitrato.

Caseínas y caseinatos

La caseína y los caseinatos son adicionados a embutidos escaldados y a algunos alimentos precocinados a base de carne, ya que son buenos dispersantes y, por lo tanto, estabilizan estos productos. La caseína sus derivados son fosfoproteínas. Por ello, su determinación consiste en tratar la muestra con agua y centrifugarla para separar los analitos de otros compuestos fosforilados solubles. El resto sólido, en el que se encuentran las caseínas y caseinatos, se trata con HClO_4 , de manera que se origina una

cantidad equivalente de ión fosfato. Finalmente, se determina la concentración de fosfato resultando por el método general de fosfato descrito en el apartado 2.3.

Cuestiones y problemas

2.1. Cita dos métodos para la determinación de agua en alimentos que puedan ser aplicados a muestras con diferente contenido de este compuesto.

2.2. Explica en qué se basa el llamado método de Kjeldahl y cuál es su aplicación en análisis agroalimentario.

2.3. Explica las posibles fuentes de error en la determinación de agua en alimentos mediante el método de secado (gravimétrico).

2.4. Para determinar el porcentaje de agua de una leche en polvo se toman 1,5032 g de muestra y se añaden 15 mL del reactivo Karl-Fischer. El exceso de reactivo se valora con una disolución patrón de agua en metanol de concentración 5,2 g/L, consumiéndose 6,3 mL para la anulación de la corriente. El reactivo Karl-Fischer se normaliza con la mencionada disolución patrón de agua en metanol, y 4,5 mL de esta disolución consumen 5 mL del reactivo. Calcula el porcentaje de agua en la muestra y el volumen de agua que se recogería si el procedimiento de determinación del contenido de agua en la muestra fuera la destilación azeotrópica. Explica el fundamento de la detección del punto final.

2.5. Para calcular el porcentaje de proteínas de un preparado cárnico se pesan 2,7845 g de muestra y se tratan con ácido sulfúrico hasta la conversión del nitrógeno en ión amonio. A continuación, se destila el amoníaco y se recoge en 50 mL de una disolución patrón de ácido sulfúrico 0,1234 M. El exceso de ácido requiere 12,5 mL de disolución de hidróxido sódico para su valoración. La disolución de hidróxido sódico se valora previamente con ftalato ácido de potasio y 0,3567 g consumen 12 mL. Calcula el porcentaje de proteínas en el alimento analizado.

2.6. Se comercializa un derivado cárnico con un contenido mínimo de proteínas del 70%. Una muestra de 1,0500 g se trata con ácido sulfúrico concentrado y a continuación con hidróxido sódico. El amoníaco liberado se recoge en 25 mL de disolución de sulfúrico 0,2502 M. Calcula el volumen máximo de disolución de NaOH 0,5 N que se requiere para valorar el exceso de sulfúrico si el producto cumple con el valor declarado por el fabricante.

2.7. Para la estimación de la fibra dietética de un cereal se procedió de la siguiente forma: se tomó una muestra de 1,8330 g del mismo convenientemente triturado, y se colocó en el fondo de un matraz junto con 80 mL de una mezcla de $\text{CCl}_3\text{COOH}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3$ (1:20:5, v/v). Se calentó a reflujo durante 30 min y se dejó enfriar. Seguidamente se filtró la suspensión resultante, lavando con agua fría el matraz y trasvasando al filtro las aguas de lavado. A continuación se lavó el residuo repetidamente con agua fría. El papel de filtro con el residuo se trasvasó a un crisol, y se secó en estufa durante 1 hora a $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. El peso del residuo resultante (restando el peso del crisol) fue de 0,5378 g. El filtro fue pesado previamente, siendo su masa 0,0102 g. Finalmente, el filtro junto con el residuo se colocó nuevamente en un crisol y se sometió a incineración en la mufla a (550

± 10) $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 1 hora. El peso del residuo de la calcinación fue de 0,1333 g. Calcula el contenido de fibra en el cereal.

2.8. Indica qué expresa el llamado índice de acidez de una grasa, y explica cómo se determina experimentalmente dicho parámetro.

2.9. Para la determinación del grado de acidez de un aceite de oliva comercial se disolvieron 10,0600 g del mismo en una mezcla de éter dietílico y etanol, y a continuación se valoraron frente a una disolución etanólica de KOH 0,0973 M utilizando fenolftaleína como indicador. Si se necesitaron 5,4 mL de valorante para el viraje del indicador ¿cuál es la acidez del mencionado aceite?

2.10. Se pesaron 1,793 g de un aceite comercial en un erlenmeyer, y a continuación se adicionaron 25 mL de una disolución de KOH alcohólica 0,2525 M. Tras calentar a reflujo durante una hora se dejó enfriar. La posterior valoración en presencia de fenolftaleína con HCl 0,2591 M requirió 7,5 mL de ácido. Paralelamente se procedió a efectuar un ensayo en blanco, consumiéndose 23,8 mL de la disolución de HCl. Calcula el índice de saponificación de la muestra.

2.11. Explica el significado del llamado índice de yodo. ¿Por qué es aconsejable realizar un ensayo en blanco en la determinación de este parámetro?

2.12. En la determinación del índice de yodo de una partida de aceite se disolvieron 1,6450 g del mismo en 50 mL de cloroformo, y a continuación se añadieron 25 mL de reactivo de Wijs y KI en exceso, dejando reaccionar durante 1 hora en la oscuridad. El mismo procedimiento se llevó a cabo para un blanco. Seguidamente se determinó la cantidad de I_2 formado valorando con disolución patrón de tiosulfato de concentración 0,0935 M. Si los volúmenes de valorante consumidos por blanco y muestra fueron respectivamente 15,2 y 5,7 mL, cuál es el índice de yodo del aceite analizado.

2.13. A 0,8253 g de aceite se adicionan 10 mL de CHCl_3 , 15 mL de ácido acético glacial y 1 g de KI. Después de mantener protegida de la luz y el aire la mezcla, se adicionan 75 mL de agua destilada, se agita y se valora con tiosulfato 0,0198 M utilizando almidón como indicador. Si el volumen consumido es de 1,3 mL, calcula el índice de peróxidos del aceite analizado.

2.14. Explica la diferencia entre los parámetros acidez total y acidez volátil en un vino, y cómo se determinan experimentalmente dichos parámetros.

2.15. Se toman 50 mL de vino blanco y tras acidificar se valoran con una disolución de yodo 0,1004 N, necesitando 10,4 mL para que se produzca el viraje del indicador (almidón). Determina el contenido en SO_2 en la muestra analizada, expresando el resultado en mg/L.

2.16. Para la determinación de la acidez total de un vino blanco se toman 10 mL de muestra y se valora con NaOH 0,0989 N consumiéndose 5 mL. Si se realiza la valoración después de adicionar 10 mL de agua, ¿se consumirán 5, 10 o 2,5 mL? Razona la respuesta.

2.17. Para determinar la acidez de un zumo de lima se realiza una valoración con NaOH. Si a continuación se expresa la acidez como g de ácido cítrico/100 mL de muestra,

deduce la expresión que relaciona el volumen de valorante con los g de ácido cítrico/100 mL de muestra.

2.18. Para determinar la acidez total en un vino se tomaron 100 mL del mismo en un erlenmeyer y se valoraron con a NaOH patrón de concentración 0,1008 N. El punto de equivalencia detectado mediante electrodo de pH se alcanzó con 14,7 mL del ácido. ¿Cuál es la acidez total, expresada como g de ácido tartárico/L de vino? En otro ensayo se procedió a determinar la acidez volátil, para lo cual se tomaron 20 mL del vino y se diluyeron hasta 50 mL con agua destilada. Seguidamente se destiló la mezcla hasta recoger 50 mL. El destilado consumió 8,6 mL de otra disolución patrón de NaOH 0,0153 N. Si se considera que el valor máximo de acidez volátil permisible es de 1,5 g de ácido acético/L de vino, indica si el mencionado vino sería apto para su comercialización.

2.19. En la determinación del contenido en hierro de un vino blanco se sometieron a calcinación 100 mL del mismo, tratando el residuo con ácido. Tras filtración, a la disolución resultante se añadió primero perhidrol (reductor) y a continuación disolución de o-fenantrolina. La mezcla resultante se llevó a un volumen final de 50 mL. Paralelamente, se introdujeron alícuotas de 0, 2, 4, 6 y 8 mL de disolución patrón de hierro de concentración 100 mg/L en los correspondientes aforados también de 50 mL, y se operó como con la muestra. Finalmente, tras esperar 1 hora, se midieron las absorbancias de patrones y muestra a 505 nm. Si los valores obtenidos son los que aparecen en la tabla adjunta ¿cuál es el contenido de Fe en el vino analizado?

| Volumen de patrón (mL) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | muestra |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Absorbancia | 0,040 | 0,212 | 0,446 | 0,618 | 0,785 | 0,497 |

2.20. Para la determinación de quinina en un agua tónica comercial se preparó una disolución patrón de dicho compuesto de concentración 2,5 mg/L en medio sulfúrico 0,05 M. De ésta se tomaron volúmenes de 0, 1, 2, 3 y 5 mL de la citada disolución aforando a 50 mL también con sulfúrico 0,05 M, y se midió la fluorescencia a $\lambda_{\text{excitación}} = 253 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{emisión}} = 444 \text{ nm}$. Los valores medidos fueron:

| Volumen de patrón (mL) | Intensidad |
|------------------------|------------|
| 0 | 0,023 |
| 1 | 0,175 |
| 2 | 0,343 |
| 3 | 0,525 |
| 5 | 0,780 |

A continuación se tomaron por triplicado alícuotas de 1 mL de la muestra, previamente desgasificada, aforando a 500 mL, nuevamente con sulfúrico 0,05 M, y se midió la fluorescencia en las mismas condiciones. Si los valores obtenidos fueron:

$$I_1 = 0,373; I_2 = 0,371; I_3 = 0,365$$

¿Cuál es el contenido de quinina en la tónica analizada?

2.21. Explica en qué se basa la determinación del contenido de grasa en leche mediante método de Gerber.

2.22. Se toman 20 mL de una muestra de leche, se adicionan 25 mL de agua destilada y se homogeneiza. A continuación se valora potenciométricamente utilizando NaOH como valorante. El punto de inflexión de la curva de valoración se produce a 3,4 mL. Para la valoración de la disolución de sosa se pesan 0,2030 g de ftalato ácido de potasio y se consumen 10,0 mL de NaOH. Calcula la acidez de la leche sometida a análisis.

2.23. A una muestra de 10,0 mL de leche se adicionan 40 mL de reactivo para realizar la desproteinización y se lleva a un volumen de 100 mL. Se filtra y se recogen 10 mL del filtrado. A estos 10 mL se adicionan 5 mL de yoduro potásico y 20 mL de cloramina T. Se agita y finalmente se valora con una disolución de tiosulfato 0,04 N consumiéndose 3,3 mL. Si la valoración en blanco requiere 9,50 mL de tiosulfato, calcular el contenido de lactosa en la leche.

2.24. Para calcular el contenido en fósforo de una muestra de leche se toman 4,0 mL de muestra y se adiciona 1 mL de ácido tricloroacético al 5%. Se centrifuga y se separa el suero llevando a un volumen de 25 mL. Se toman 0,5 mL y se adicionan 5 mL de NaHCO_3 0,5 M, 5 mL de molibdato amónico al 15% y 1 mL de SnCl_2 , finalmente se lleva a 25 mL y se mide la absorbancia a 660 nm. La curva de calibrado se prepara de forma similar. A partir de los datos de la tabla calcula el porcentaje en m/v de fósforo en la leche.

| Concentración de fósforo (mg/L) | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | Muestra |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Absorbancia | 0,177 | 0,284 | 0,397 | 0,508 | 0,621 | 0,415 |

2.25. Se toman 50,0 mL de leche y después de tratarla con ácido tricloroacético se centrifuga y al sobrenadante se adiciona oxalato amónico y urea calentando a ebullición. El precipitado obtenido se filtra y se disuelve en medio ácido valorando a continuación con una disolución de permanganato 0,2000 M consumiéndose 4,5 mL. Calcula el porcentaje de calcio en la leche (en m/v).

2.26. Para la determinación de sacarosa en una leche condensada se pesan 50,0 g, se tratan con agua destilada a 80-90 °C, se mezcla cuidadosamente, y después de llevar hasta temperatura ambiente se adicionan 5 mL de amoniaco al 10% dejando en reposo durante 15 minutos. A continuación se neutraliza con ácido acético al 5%, se agita y se adiciona acetato de cinc y ferrocianuro potásico: tras dejar en reposo el tiempo necesario, se filtra llevando el líquido recogido a un volumen final de 250 mL. Se procede a la lectura polarimétrica, obteniendo un valor de 7,789°. A continuación se procede a la inversión de la sacarosa. Para ello se colocan 40,0 mL de la disolución anterior en un vaso con 6 mL de HCl 6 M a 60°C durante 10 minutos. Se enfría a temperatura ambiente y se lleva a 50 mL. Después de dejar en reposo durante 1 hora se mide el ángulo de desviación con el polarímetro, siendo el valor obtenido -0,389°. Calcula el porcentaje de sacarosa en la muestra y deduce la formula de Clerget.

Datos: $d = 1,11 \text{ dm}$; $[\alpha]_{\text{SACAROSA}} = +66,5^\circ \text{mL/dm g}$; $[\alpha]_{\text{GLUCOSA}} = +52,8^\circ \text{mL/dm g}$; $[\alpha]_{\text{FRUCTOSA}} = -93^\circ \text{mL/dm g}$; $[\alpha]_{\text{LACTOSA}} = +52,5^\circ \text{mL/dm g}$; $[\alpha]_{\text{AZÚCAR INVERTIDO}} = -20,2^\circ \text{mL/dm g}$

2.27. Se determina la concentración de sacarosa mediante refractometría en la muestra del ejemplo anterior. Para ello, se mide el índice de refracción en la disolución antes del proceso de la inversión de la sacarosa. Por otra parte, la curva de calibrado se obtiene a partir de los valores del índice de refracción de disoluciones de sacarosa de diversas concentraciones. En la tabla se muestran los resultados obtenidos.

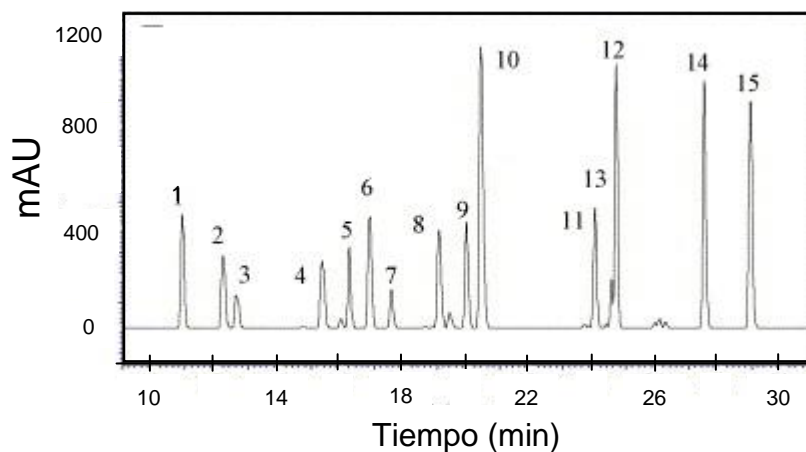
| % Sacarosa | Índice de refracción |
|------------|----------------------|
| 0 | 1,3331 |
| 4 | 1,3379 |
| 8 | 1,3421 |
| 12 | 1,3469 |
| 16 | 1,3510 |
| 20 | 1,3552 |
| Muestra | 1,3465 |

Calcula el porcentaje de sacarosa y compáralo con el resultado obtenido mediante polarimetría.

2.28. Indica todas las etapas necesarias para la determinación de aditivos en bebidas refrescantes mediante cromatografía líquida.

2.29. En la caracterización de un conjunto de colorantes alimentarios en derivados lácteos mediante cromatografía líquida con detección en el UV-visible se obtuvieron los siguientes datos:

a) Cromatograma obtenido para una disolución patrón de los colorantes ensayados:



(Nota: los picos 4, 7 y 13 corresponden al compuesto E122)

b) Datos de calibración:

| Colorante | Longitud de onda (nm) | Ecuación de calibrado (mg/L) | R^2 |
|------------|-----------------------|--|--------|
| 1-E 102 | 427 | $y = 261 + (30,3 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 2- E 104 | 417 | $y = 459 + (26,9 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 3- E 110 | 482 | $y = (4,46 \times 10^3) + (19,1 \times 10^4)x$ | 0,9995 |
| 4- E 122 | 516 | $y = -87,0 + (18,3 \times 10^4)x$ | 1,0000 |
| 5 – E 123 | 520 | $y = 213 + (12,0 \times 10^4)x$ | 1,0000 |
| 6 – E 124 | 508 | $y = (3,22 \times 10^3) + (16,4 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 8 – E 127 | 528 | $y = -145 + (38,8 \times 10^4)x$ | 1,0000 |
| 9 – E 128 | 530 | $y = 590 + (22,1 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 10 - E 129 | 507 | $y = 609 + (20,3 \times 10^4)x$ | 1,0000 |
| 11 - E 131 | 631 | $y = 584 + (75,9 \times 10^4)x$ | 1,0000 |
| 12 - E 132 | 608 | $y = 920 + (10,7 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 14 - E 133 | 624 | $y = (1,46 \times 10^3) + (57,1 \times 10^4)x$ | 0,9999 |
| 15 - E 142 | 630 | $y = (5,09 \times 10^3) + (60,9 \times 10^4)x$ | 0,9999 |

c) Datos de los productos comerciales analizados (tras tratamiento, referidos al volumen de producto original):

| | |
|--------------------------------|---|
| Producto 1 (yogurt) | Pico 1: 15,4 min (área: 2482563) Pico 2: 24,8 min (área: 578967) |
| Producto 2 (bebida multifruta) | Pico 1: 12,2 min (área: 669357) Pico 2: 20,5 min (área: 149876) Pico 3: 22,7 min (área: 4367) |

A la vista de los resultados obtenidos indica cuáles son los colorantes presentes en las muestras y sus respectivas concentraciones.

2.30. Se trituran 2,9007 g de un derivado cárnico y se tratan con HCl concentrado durante 7 horas. Después se ajusta el pH entre 6 y 7 y se lleva a 200 mL. Una alícuota de 25 mL se diluye a 250 mL con agua destilada; a 1 mL de esta disolución se añaden 2 mL de isopropanol, 1 mL de cloramina T y tampón de pH 6. Se agita y después de 10 minutos se adicionan 3 mL de ácido perclórico al 17,5% y 2 mL de *p*-dimetilaminobenzaldehído, manteniendo a 60 °C durante 20 minutos. Por último, se lleva a un volumen total de 12 mL, midiendo la absorbancia a 560 nm.

Para la obtención de la curva de calibrado se toman alícuotas (0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mL) de una disolución de 250 µg/mL de hidroxiprolina y se llevan a 25 mL. Un mL de cada una de estas disoluciones se somete al mismo tratamiento que la muestra. A partir de los datos de la tabla calcular los porcentajes de hidroxiprolina y de colágeno en la muestra.

| Disolución | Patrón 1 | Patrón 2 | Patrón 3 | Patrón 4 | Muestra |
|-------------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Absorbancia | 0,123 | 0,219 | 0,308 | 0,416 | 0,202 |

Capítulo 3

Análisis de metales y de aleaciones

La metalurgia es la actividad industrial dedicada a la obtención y elaboración de metales y de sus mezclas a partir de los correspondientes minerales. Actualmente la industria metalúrgica produce infinidad de materiales de muy diversas características que hacen posible la fabricación desde objetos de extrema resistencia mecánica, hasta estructuras metálicas ligeras, o piezas de joyería de muy diversa apariencia.

La metalurgia del hierro es la más importante desde el punto de vista económico. El hierro es el elemento base de los aceros. Los aceros ordinarios (no aleados) están constituidos por hierro y cantidades variables de carbono, además de otros elementos minoritarios. Estos elementos son azufre, fósforo, manganeso y silicio. Las propiedades físicas y químicas de un acero varían con la proporción de los elementos minoritarios, pero de manera muy especial con el porcentaje de carbono. Los aceros pueden mezclarse con otros metales, con lo cual se modifican sustancialmente sus propiedades. Así, el cromo aumenta la resistencia a la corrosión, por lo que las mezclas de hierro (>50 % en peso) y cromo reciben el nombre de aceros inoxidable (también pueden contener cantidades significativas de níquel). Por lo tanto, los elementos que encontramos en los aceros pueden ser de dos tipos: elementos presentes en cualquier tipo de acero, y que además del hierro son carbono, fósforo, azufre, silicio y manganeso, y elementos de aleación, es decir, elementos añadidos para conseguir materiales con propiedades modificadas, y que son fundamentalmente cobre, níquel, cromo, vanadio, molibdeno, aluminio y titanio.

Además de las aleaciones del hierro, existen infinidad de aleaciones que contienen mezclas de otros metales. Cabe destacar la importancia de aleaciones que contienen como elementos mayoritarios cobre (latones, bronce) y aluminio.

En la industria metalúrgica los controles analíticos deben realizarse tanto a las materias primas como a los productos finales, y también a lo largo de los procesos de obtención, purificación y aleación (control de procesos). En las determinaciones que se llevan a cabo durante los procesos de obtención de los metales y aleaciones la etapa de mayor dificultad del análisis es el muestreo, pues éste ha de garantizar la representatividad de la muestra recogida a partir de grandes cantidades de material. Además, en ciertas aplicaciones el conjunto de material a analizar presenta un elevado grado de heterogeneidad. Ello obliga a muestrear en diferentes puntos del conjunto a fin de que la muestra bruta refleje las posibles variaciones espaciales. También, si visualmente se detectan estas diferencias, hay que tomar partículas de diferente tamaño o naturaleza, etc. En el análisis de control de procesos hay que fijar además la frecuencia de muestreo. En el caso del análisis de productos finales, que pueden ser tanto objetos de uso directo como materiales que reciban un tratamiento posterior (planchas, barras, granulado), los principios del muestro son semejantes, aunque esta etapa es menos crítica ya que la heterogeneidad es menor.

Al final de este proceso se obtienen unos pocos cientos de gramos, los cuales han de someterse a trituration para disminuir el tamaño de partícula con la finalidad de

obtener una muestra de laboratorio sin perder la representatividad. La trituración y molienda se realiza con trituradoras y molinos, respectivamente. El tamaño de partícula se asegura utilizando un tamiz de paso adecuado. La mayoría de las determinaciones relativas al análisis de minerales, y también de los metales extraídos de éstos y de sus aleaciones, implican la disolución de las muestras mediante una digestión ácida, y en algunos casos, el ataque con un fundente, ya que raramente es posible trabajar con muestras sólidas. Como excepción puede citarse aquellos ensayos que se realizan por técnicas de rayos X, técnicas que sí permiten trabajar directamente con muestras sólidas.

1. Análisis cualitativo

La técnica más utilizada para la identificación de los componentes de muestras metálicas es la fluorescencia de rayos X. Esta técnica presenta algunas ventajas que la hacen especialmente útil en el análisis de este tipo de muestras: se puede trabajar con muestras sólidas, y es una técnica de análisis multielemental. Además, dado que los rayos X son radiaciones muy energéticas producidas por transiciones electrónicas de las capas más internas del átomo están poco afectadas por el entorno químico, por lo que la emisión de fluorescencia es característica de cada átomo. Por esta razón, los espectros de fluorescencia de rayos X proporcionan información muy precisa respecto de la composición cualitativa de una muestra. Sin embargo también tiene algunas limitaciones, como son la falta de sensibilidad para el análisis de trazas, y el hecho de no detectar elementos con número bajo.

Otras técnicas analíticas que hacen posible el análisis de muestras sólidas son la espectrometría de emisión de arco y de chispa. Estas técnicas se basan en el paso de una corriente eléctrica entre dos electrodos de tal manera que se produce la atomización y la excitación de los átomos de la muestra, con la consiguiente emisión de radiación, que es lo que permite identificar los elementos presentes.

2. Análisis cuantitativo

Las técnicas incluidas en el punto anterior también se pueden utilizar con finalidad cuantitativa. La mayor dificultad es disponer de patrones adecuados, ya que los efectos de la matriz son importantes. Por ello, el análisis cuantitativo de metales se realiza habitualmente mediante otras técnicas espectroscópicas. Las más utilizadas son la espectroscopia de emisión atómica en llama, la espectroscopia de absorción atómica (bien con atomización en llama o bien con atomización electrotérmica), y la espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente. La selección de la técnica está en función tanto del tipo de elemento como de su concentración. Así, los metales alcalinos se analizan frecuentemente por espectroscopia de emisión atómica con llama, y los elementos no alcalinos por espectroscopia de absorción atómica con llama. Si el nivel de concentración de los metales es bajo se emplea una técnica más sensible, como la espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica, y si se requiere un análisis multielemental lo más conveniente será utilizar la espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente.

Un caso especial es el análisis de elementos como el arsénico, el antimonio o el mercurio. La determinación de estos elementos mediante espectroscopía atómica se basa en su atomización aprovechando sus características químicas: la técnica de generación de hidruros y la técnica del vapor frío.

La determinación de iones metálicos en disolución también se puede llevar a cabo mediante diversas técnicas electroanalíticas, siendo las más empleadas en éste ámbito las técnicas voltamperométricas y, aunque en aplicaciones muy concretas, electrogravimétricas.

A menudo, el nivel de concentración de los analitos es suficientemente alto como para poder aplicar un método clásico, volumétrico y gravimétrico, si se sabe que el resto de componentes de la muestra no ocasiona interferencias importantes. También se dispone de numerosos procedimientos colorimétricos, como la tradicional determinación de hierro con *o*-fenantrolina. Precisamente por su simplicidad frente a otras técnicas instrumentales, la mayor parte de los métodos oficiales de análisis empleados en el análisis de metales se basan en volumetrías, gravimetrías y colorimetrías.

Hierro

El hierro es el elemento mayoritario de los aceros, con porcentajes en peso superiores al 50%. Para la determinación de este elemento en numerosas muestras ferrosas es suficiente con aplicar una volumetría. En otras aleaciones en que la concentración de hierro puede ser mucho más baja, siendo necesario utilizar procedimientos más sensibles.

Respecto de los métodos volumétricos, hay varias opciones todas ellas basadas en una reacción redox con el siguiente esquema operativo: en primer lugar se disuelve de la muestra y se reduce el Fe(III) a Fe(II). A continuación se valora el Fe (II) con una disolución patrón de un oxidante, por ejemplo de permanganato, de dicromato o de Ce(IV).

Para la reducción del Fe (III) se puede utilizar un reductor previo como Sn(II) o una columna reductora de Jones que contiene una amalgama de Zn. En caso de utilizar Sn(II) hay que eliminar el exceso de reductor con HgCl_2 antes de proceder a la valoración.

Las condiciones de trabajo deben ajustarse según la reacción de valoración utilizada teniendo en cuenta además las posibles interferencias, sobretodo en aleaciones en las que el hierro no es el elemento mayoritario. Así, si el contenido de titanio es elevado (aceros al titanio) la utilización del reductor de Jones debe descartarse, ya que con este reductor el Ti (IV) también se puede reducir a Ti(III) y reaccionar posteriormente con el valorante.

Para la determinación de hierro en porcentajes menores se requiere la utilización de procedimientos más sensibles, como la espectroscopia de absorción atómica de llama. Alternativamente puede formarse un complejo coloreado con *o*-fenantrolina, y determinar el Fe colorimétricamente. La formación del derivado con *o*-fenantrolina también requiere la reducción previa del Fe(III) a Fe(II), para lo cual se recomienda el empleo de

hidroquinona. El producto de la reacción presenta una fuerte coloración rojiza, lo que permite la determinación de hierro midiendo la absorbancia a 508 nm.

Carbono

El porcentaje de carbono en un acero tiene gran importancia técnica ya que es determinante de sus propiedades mecánicas. Variaciones del contenido de carbono en un acero del orden del 0,1% cambian sustancialmente sus propiedades. En los materiales ferrosos el carbono puede existir como grafito (libre) y combinado en forma de carburo. En general se determina el contenido total de carbono, que es inferior al 0,7%. Por lo tanto, para la cuantificación de este elemento deben aplicarse métodos suficientemente sensibles y exactos.

Tradicionalmente la cuantificación de carbono en aceros se basa en la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno, de manera que el carbono se transforma en CO_2 . Posteriormente se determina la cantidad de CO_2 originada mediante un procedimiento gravimétrico, conductimétrico, etc.

Para la combustión se utiliza un tren de combustión donde la muestra se somete a un calentamiento a elevada temperatura (1000 – 1100 °C) y en corriente de oxígeno. El equipo incorpora elementos para purificar el oxígeno. El CO_2 originado durante la combustión es arrastrado por la misma corriente de oxígeno, y recogido con un absorbente (método gravimétrico), o bien se dirige hasta un instrumento de medida. El aparato de combustión también está provisto de absorbentes para la retención de otros compuestos producidos durante la combustión como el SO_2 originado por el azufre de la muestra, a fin de evitar posibles interferencias.

En la determinación gravimétrica el CO_2 se recoge en un absorbente tal como ascarita, previamente pesado, de forma que la cantidad de CO_2 se determina a partir de la diferencia de peso del absorbente, antes y después de la combustión. Alternativamente, el CO_2 puede determinarse mediante un detector conductimétrico, ya que la diferencia de conductividad respecto a la de una celda de referencia es proporcional a la cantidad de CO_2 originada en la combustión. También el CO_2 puede dirigirse hasta un espectrómetro de infrarrojo (IR) provisto de una celda de flujo.

Azufre

Los procedimientos propuestos para determinar azufre en un acero utilizan el mismo principio que en el caso del carbono: la combustión de la muestra y la posterior cuantificación del SO_2 originado. Una posibilidad es transformar el SO_2 en SO_4^{2-} , haciendo circular el gas a través de una disolución oxidante. A continuación, el anión sulfato se cuantifica gravimétricamente como BaSO_4 . Otra opción es retener el SO_2 en una disolución de I_2/I^- , y valorar posteriormente el yodo en exceso con una disolución patrón de tiosulfato.

Como en el caso del carbono, para determinaciones de rutina resulta preferible de hacer uso de un detector conductimétrico o de infrarrojo, a fin de aumentar la rapidez del

análisis. De hecho, esta es la opción utilizada en el control del proceso de afinado del acero, ya que permite conocer los niveles de carbono y azufre de forma simultánea y, prácticamente a tiempo real.

Fósforo

La determinación de fósforo en muestras de aceros se basa en la transformación de este elemento en anión PO_4^{3-} tras disolución de la muestra con HNO_3 a ebullición. A continuación el fosfato originado se hace reaccionar con molibdato amónico. El fosfomolibdato amónico originado, después de tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, se transforma en $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{ MoO}_3$. La cantidad de fósforo en la muestra se calcula a partir de la masa de $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{ MoO}_3$ obtenida, siendo por tanto una determinación gravimétrica.

Alternativamente, el fosfomolibdato amónico se puede transformar en azul de molibdeno, y determinarse colorimétricamente, como se ha indicado en el apartado 2.3 del capítulo 2.

Silicio

Para la determinación de silicio se aprovecha que la sílice es insoluble en medio ácido, lo que posibilita su separación del resto de los constituyentes de la muestra. La determinación requiere tratar una cantidad adecuada de la muestra con un ácido fuerte o mezcla de ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4) llevando a ebullición. A continuación se añade agua, de manera que todos los elementos quedarán en disolución (Fe^{3+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , etc) permaneciendo el silicio como SiO_2 . Después se procede a la filtración de la sílice, y tras la correspondiente purificación y tratamiento térmico, se pesa.

Manganeso

El manganeso de un acero puede determinarse con precisión y exactitud adecuadas, incluso a concentraciones bajas, a través de su transformación en MnO_4^- , ya que este ión presenta una fuerte coloración violeta con un máximo de absorbancia a 550 nm. Para ello hay que disolver la muestra en caliente con HNO_3 , y adicionar posteriormente un oxidante fuerte, como persulfato o peryodato.

La presencia de metales ligeramente coloreados (níquel, cobre) no supone una seria perturbación, pero en presencia de cantidades importantes de cromo se puede producir un error significativo porque a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorbancia del MnO_4^- también absorbe el ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Este problema puede resolverse realizando una determinación conjunta de ambas especies midiendo a dos longitudes de onda.

Níquel

El níquel se cuantifica gravimétricamente con el reactivo dimetilglioxima (DMG). Esta determinación consiste en disolver la muestra con una mezcla de HCl y HNO₃. A continuación se añade DMG y ácido tartárico (H₂C₄H₄O₆). El ácido tartárico evita la precipitación del hierro ya que la precipitación del níquel se lleva a cabo en medio amoniacal. Tras fijar el pH y añadir la DMG, se obtiene el precipitado correspondiente al níquel (la precipitación es muy selectiva). Finalmente, el precipitado se filtra, purifica y se seca a 100-120 °C.

Si el porcentaje de níquel es bajo (<1 %) puede determinarse por espectroscopia de absorción atómica, o bien colorimétricamente con DMG, ya que el dimetilglioximato de níquel es soluble en disolventes orgánicos, presentando una fuerte coloración rojo-rosada.

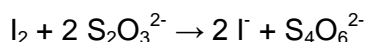
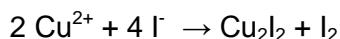
Cromo

La determinación de cromo se basa en su oxidación con persulfato (S₂O₈²⁻) en medio ácido y en presencia de Ag⁺, que actúa como catalizador. Se origina así una cantidad equivalente de dicromato, especie coloreada con un máximo a 455 nm. Por tanto, el contenido de cromo puede establecerse a través de una colorimetría. Sin embargo, como se ha expuesto en el apartado correspondiente a la determinación de manganeso, una concentración elevada de éste puede interferir la determinación del cromo, por lo que en estos casos es preferible llevar a cabo una determinación multicomponente.

Otras alternativas para la determinación de este elemento son la espectroscopia de absorción atómica. Si el porcentaje de cromo es suficientemente elevado, una vez obtenido, el Cr₂O₇²⁻ puede también determinarse mediante una volumetría redox. En este caso se puede utilizar una disolución patrón de un reductor como el Fe²⁺, destruyendo previamente el exceso de persulfato por ebullición.

Cobre

Existen diferentes procedimientos para la determinación del cobre presente en muestras metálicas, debiendo elegirse aquel más adecuado en función del porcentaje de analito en la muestra, y también de la naturaleza de ésta. Por lo general, si se encuentra en un elevado porcentaje es suficiente con hacer uso de un método volumétrico. El Cu(II) obtenido tras el tratamiento de la muestra con HNO₃ se trata con un con una disolución de yoduro. El yodo formado se valora con una disolución patrón de tiosulfato en presencia de almidón:



lo que hace posible relacionar la cantidad de tiosulfato consumida hasta viraje del indicador con la cantidad de cobre en la alícuota analizada. La posible interferencia del hierro, si la cantidad de este elemento es elevada, se elimina añadiendo NaF.

Otra alternativa para determinar cobre en muestras metálicas es utilizar una electrogravimetría, para lo cual el cobre de la disolución se electrodeposita sobre un cátodo. La determinación electrogravimétrica es válida para porcentajes de cobre entre el 0,1% y el 100%. La muestra se disuelve con HNO_3 , y a continuación se sumergen en la disolución resultante el ánodo y el cátodo, y se aplica un potencial adecuado para la reducción del Cu (II). El proceso de electrodeposición se prolonga hasta que se haya depositado la totalidad del cobre en la disolución. El peso del electrodo, antes y después de la electrodeposición permite calcular la cantidad de cobre en la muestra.

Si la muestra contiene una cantidad de cobre baja hay que utilizar un método más sensible, como la espectroscopia de absorción atómica, una determinación voltamperométrica, o bien una colorimetría, previa formación de un derivado coloreado, por ejemplo, con ditizona.

Aluminio

Para la determinación de aluminio el método más exacto consiste en disolver la muestra y precipitar el aluminio como hidróxido. El precipitado se aísla y purifica, y tras el tratamiento térmico correspondiente se obtiene Al_2O_3 . El peso de óxido obtenido permite calcular la cantidad de aluminio en la muestra. Este método es muy sencillo, pero únicamente es válido si el porcentaje de aluminio en la muestra es suficientemente elevado.

En caso contrario la determinación de aluminio puede llevarse a cabo mediante una colorimetría empleando reactivos como el aluminón o la morina. Con este último reactivo el aluminio origina un derivado que presenta una fuerte fluorescencia, por lo que puede determinarse por fluorimetría.

Cuestiones y problemas

3.1. Justifica por qué los protocolos para la puesta en disolución de aleaciones ferrosas suelen incluir el ataque con mezclas de HCl y HNO_3 .

3.2. Indica qué aspectos deben considerarse en la selección del método analítico para la determinación de hierro en un acero. ¿Y si se desea determinar manganeso?

3.3. Se pesaron 1,420 g de una muestra que contiene fósforo, se disolvieron en medio ácido. La disolución obtenida se trató con molibdato amónico para precipitar el fósforo como fosfomolibdato amónico. El precipitado se redisolvió y precipitó como molibdato de plomo; este último precipitado pesó 0,0820 g. ¿Cuál es el porcentaje de P_2O_5 en la muestra y su factor gravimétrico?

3.4. Justifica por qué los espectros de fluorescencia de rayos X no dependen del entorno químico del elemento emisor.

3.5. Se analiza una muestra de hierro que contiene solo hierro oxidado parcialmente a óxido de Fe(III). Una muestra de 0,3542 g se disuelve en medio ácido y se trata con exceso de cloruro de Sn(II). El exceso de Sn(II) se elimina con cloruro de Hg(II), y se valora con permanganato 0,0282 M consumiéndose 39,6 mL. Escribe las reacciones que tienen lugar, y calcula los porcentajes de hierro y de óxido de hierro en la muestra.

3.6. El manganeso contenido en un acero se determina oxidándolo a permanganato. Se toma una muestra de 2,5038 g, se disuelve en ácido y se adiciona un oxidante apropiado. El permanganato formado se reduce con 25 mL de disolución 0,05 M de Fe(II), y el exceso de hierro se valora con 8,0 mL de permanganato 0,0215 M. Calcula el porcentaje de manganeso en el acero.

3.7. Para analizar el cromo de un mineral se toman 0,2500 g de muestra y el cromo se oxida a cromato mediante fusión alcalina, y se acidifica el residuo para transformarlo en dicromato. Para valorarlo se añaden 50 mL de Fe(II), y el exceso de éste se valora con una disolución patrón de dicromato 0,0181 M, consumiéndose 7,8 mL. Para normalizar la disolución de hierro, se toman 10 mL de la disolución, determinando que se consumen 11,2 mL de la disolución patrón de dicromato. Calcula el porcentaje de óxido de Cr(III) en el mineral.

3.8. Una muestra de acero de 2,2068 g que contiene cromo y manganeso se disuelve adecuadamente transformándolos cuantitativamente en dicromato y permanganato, respectivamente, y llevando a 100 mL. Una alícuota de 25 mL se valora con Fe(II) consumiéndose 22,8 mL de una disolución patrón de hierro 0,1059 M. En otra alícuota de 25 mL se precipita el cromato como cromato de bario, obteniéndose un peso de 0,1425 g. Calcula el porcentaje de cromo y manganeso en la muestra problema.

3.9. Se disuelve una muestra de latón de 0,8025 g que contiene un 75,02 % de cobre y un 1,95 % de plomo.

a) Si se diluye la disolución a 100 mL y se toman 20 mL, ¿Qué volumen de tiosulfato 0,1102 M que hay que utilizar para determinar el cobre por adición de yoduro potásico y valoración del yodo liberado?

b) ¿Qué volumen de permanganato 0,01098 M será necesario para la determinación del plomo presente en los 0,8025 g de la muestra si se precipita éste como cromato de plomo, se disuelve en ácido, se reduce el cromato con 25 mL de Fe(II) 0,0400 M y se valora el exceso de Fe(II) con permanganato?

Escribe todas las reacciones que tienen lugar.

3.10. Se pesan 1,0353 g de muestra de acero que contiene un 1% de cromo y un 0,5% de vanadio. La muestra después de disuelta se oxida con persulfato en presencia de plata y el exceso de persulfato se elimina por ebullición.

a) Calcula el error que se cometerá en la determinación volumétrica de cromo si ésta se realiza de forma directa con una disolución de Fe(II) 0,05 M.

b) ¿Cuál será el error si la determinación se realiza adicionando 15 mL de Fe(II) 0,05 M y valorando el exceso con permanganato 0,01 M?

3.11. Para la determinación del contenido de níquel en un acero comercial se disolvió una muestra de 1,0621 g en una mezcla de HCl y HNO₃ (ambos 1:1), llevando la disolución

resultante a 50 mL con agua destilada. De esta disolución se trasvasaron 5 mL a un vaso de precipitados, y tras adicionar ácido tartárico y fijar el pH se añadieron 10 mL de una disolución etanólica de dimetilglioxima al 1%. Después de tratar con amoníaco se procedió a digerir el precipitado. Finalmente se filtró, purificó y pesó. La masa de precipitado obtenida fue 0,1311 g. ¿Cuál es el contenido de níquel en la muestra problema?

3.12. Se disolvió en medio nítrico una muestra de bronce de 10,3240 g llevando a un volumen de 100 mL. Se trató una alícuota de 25 mL de la disolución anterior en una celda electrolítica, aplicando el potencial adecuado y prolongando la electrolisis hasta peso constante del electrodo, que resultó ser de 45,2187 g. Si el peso inicial del electrodo era de 44,9110 g, ¿cuál es porcentaje de cobre en la muestra?

Capítulo 4

Análisis de pinturas

De manera genérica puede decirse que las pinturas son materiales fluidos que, extendidos sobre una superficie y después de un proceso de secado o endurecimiento, proporcionan una película sólida, la cual puede cumplir varias funciones, básicamente protección y decoración. La caracterización química de una pintura es muy importante en diferentes ámbitos como en el control de calidad o en el desarrollo de nuevos productos. Además de la caracterización química, también es importante medir ciertos parámetros físicos como la viscosidad, el poder de recubrimiento o el tiempo de secado al aire, y que se utilizan como estimadores de las propiedades de un producto.

Los ingredientes básicos de una pintura son pigmentos y cargas, adhesivos y disolvente o mezcla de disolventes; también pueden contener diversos aditivos. Los pigmentos son partículas de tamaño controlado, que proporcionan a la pintura color, brillo, opacidad y protección de la oxidación atmosférica. El color depende de la naturaleza química de los materiales seleccionados como pigmentos, pudiendo tratarse tanto de compuestos inorgánicos (óxidos, carbonatos, sulfatos, cromatos, etc.) como orgánicos (anilinas, ftalocianinas, etc). Algunos pigmentos aportan otras características. Por ejemplo, el aluminio o el cobre finamente divididos proporcionan una apariencia metálica a las superficies pintadas. Junto a los pigmentos se utilizan una serie de materiales como el CaCO_3 , el BaCO_3 o el talco, denominados cargas, y que sirven para abaratar costes y ajustar algunas propiedades de la pintura.

Los adhesivos son materiales que unen las partículas de pigmentos y cargas de manera homogénea y estable a la superficie pintada (aglutinantes). Se trata generalmente de resinas tanto naturales como sintéticas (derivados acrílicos, de poliéster, poliuretano, etc), siendo estas últimas las más utilizadas en la actualidad. Los disolventes (vehículo) se utilizan para disolver los adhesivos y proporcionar una viscosidad adecuada al producto final. Algunas pinturas contienen un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos (alcoholes, cetonas), mientras que en otras el disolvente es agua.

Finalmente, los aditivos son sustancias de diversa naturaleza que se añaden en pequeñas cantidades a la pintura con distintas finalidades, por ejemplo, evitar la formación de espuma, actuar como biocidas o como estabilizantes.

La práctica totalidad de las determinaciones relativas a las pinturas requieren la separación de sus diferentes fracciones. Los ensayos correspondientes se llevan a cabo directamente sobre las fracciones, o bien después del tratamiento de éstas.

El aislamiento de la fracción que contiene los pigmentos y las cargas se consigue mediante la ultracentrifugación de una cantidad conocida de muestra. De esta forma las partículas, cargas y pigmentos, quedan depositadas en el fondo del tubo de centrífuga, lo que posibilita su separación. Si la pintura es muy viscosa hay que añadir previamente a la muestra un disolvente para favorecer la separación. El residuo sólido obtenido se purifica a base de reiterados lavados con porciones del disolvente utilizado como diluyente. Una vez purificado se seca y se pesa, obteniéndose así el porcentaje de esta fracción. Las

determinaciones relativas a los pigmentos y las cargas se llevan a cabo con este residuo sólido. Por otro lado, el líquido sobrenadante y también las diferentes fracciones utilizadas en la purificación de los pigmentos y cargas se agrupan, y sobre ellas se determinan los otros componentes.

La separación de adhesivos y disolventes se consigue mediante destilación a vacío. En el destilado se recogen los disolventes propios de la pintura y, en su caso, del disolvente utilizado como diluyente. Sobre este líquido se procederá a la identificación y/o cuantificación de los disolventes. En el residuo recogido después de la destilación se encontrarán los adhesivos. Los aditivos, en función de su naturaleza química, pueden quedar en una u otra fase, lo que determinará en qué fracción debe llevarse a cabo su análisis.

1. Análisis de pigmentos y cargas

Análisis elemental

Se trata de establecer la identidad de los elementos presentes en la fracción de pigmentos y cargas. Esta información resulta de utilidad para establecer la identidad de los pigmentos de la pintura.

La técnica más utilizada en análisis elemental es la fluorescencia de rayos X (apartado 1, capítulo 3). Esta técnica es apropiada para identificar la práctica totalidad de los elementos utilizados como pigmentos y cargas, particularmente todos los metales que constituyen los pigmentos inorgánicos. También es útil en la identificación de una amplia variedad de pigmentos orgánicos que son sales de compuestos orgánicos. Así, por ejemplo la identificación de cobre en pinturas azules y verdosas es indicativa del empleo de ftalocianina de cobre, pigmento muy característico en pinturas de esta gama de colores.

Otra técnica muy útil en la identificación de metales es la espectroscopia de emisión atómica. La principal desventaja es que requiere la disolución previa de los pigmentos correspondientes, lo cual requiere procedimientos muy drásticos, generalmente un tratamiento con fundentes, ya que dada su finalidad, la mayoría de los pigmentos son muy insolubles.

Análisis de formas cristalinas

Este tipo de estudios trata de establecer las diferentes formas en que se encuentra un determinado tipo de pigmento en la muestra, por ejemplo, las distintas variedades cristalográficas de un óxido metálico. Esta información no se puede deducir del análisis elemental.

La técnica analítica utilizada es la difracción de rayos X. Esta técnica permite establecer las distancias de espaciado cristalino, que son características de cada forma

cristalina. El análisis se realiza directamente sobre una pequeña cantidad de la fracción de pigmento separada utilizando un difractómetro de rayos X.

Análisis de grupos funcionales

En el caso de pigmentos orgánicos se utiliza preferente la espectroscopía de absorción molecular en el infrarrojo. Los espectros de infrarrojo proporcionan, a través de la posición de bandas características, información sobre los tipos de enlace y de grupos funcionales. En la actualidad la identidad de los pigmentos se establece por comparación del espectro de la muestra con los espectros de patrones, previamente almacenados en una librería de espectros del equipo.

Análisis cuantitativo

El primer parámetro de interés es la cantidad total de pigmentos y cargas. Por lo tanto, se procede a pesar la fracción correspondiente, una vez aislada y purificada, tal como se ha indicado anteriormente. Después se eliminan mediante secado los restos de disolvente, y finalmente se pesa.

Para la determinación de pigmentos inorgánicos la opción analítica más utilizada es espectroscopia atómica con llama, lo que obviamente requiere la disolución de la fracción de pigmentos y cargas. La disolución de la muestra se lleva a cabo en medio ácido, y en caso necesario, tratando con un fundente. En todo caso, y dado que el problema queda reducido a la determinación de uno o más metales en disolución, los métodos de análisis son similares a los descritos para la cuantificación de metales en los capítulos anteriores, y en particular en el Capítulo 3.

Para cuantificar pigmentos de tipo orgánico se utiliza la espectroscopia de absorción molecular, dado que estas moléculas presentan absorbancias muy elevadas. En este caso, la fracción de pigmentos se trata con un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos. Una vez disueltos, se mide la absorbancia a la longitud de onda característica de ese pigmento. Si la pintura contiene una mezcla de pigmentos hay que llevar a cabo una determinación multicomponente.

2. Análisis de adhesivos

La identificación de adhesivos se realiza preferentemente mediante espectroscopia de absorción en el infrarrojo, una vez aislada y purificada la fracción correspondiente. El espectro de infrarrojo permite obtener información sobre el tipo de adhesivo, a través de las bandas características, diferenciando, por ejemplo, las bandas debidas a grupos epoxi o grupos éster, etc. Para la obtención del espectro es suficiente depositar sobre un vidrio apropiado unas gotas de la fracción obtenida después de separar los pigmentos, y esperar que se evapore el disolvente.

También es de gran utilidad la cromatografía líquida en su modalidad de exclusión molecular o permeación, ya que esta modalidad cromatográfica es capaz de discriminar

los componentes de la muestra según su tamaño. Esto permite obtener información sobre la distribución de tamaños moleculares en una muestra dada (cantidad de monómero libre, grado de polimerización, etc.). Además, indirectamente, los cromatogramas obtenidos aportan información sobre el tipo de resina, ya que la distribución obtenida para cada tipo presenta un perfil característico.

Respecto de la cuantificación, el parámetro de mayor interés es la cantidad total de adhesivos, ya que dicho parámetro, y más concretamente su relación con respecto al total de pigmentos y cargas, es de gran interés técnico. Como en el caso anterior, esta determinación se lleva a cabo pesando la fracción de adhesivos, una vez evaporados los disolventes.

3. Análisis de disolventes

El análisis de los disolventes de una pintura se lleva a cabo sobre la fracción que resulta tras la separación de cargas, pigmentos y adhesivos. Si se trata de una pintura con disolventes orgánicos, la caracterización se puede realizar mediante espectroscopia de infrarrojo. Alternativamente se puede utilizar con la misma finalidad un instrumento de cromatografía de gases, ya que se trata de compuestos volátiles. Las mejores prestaciones se obtienen si el equipo cromatográfico se acopla a un espectrómetro de masas.

Para la cuantificación de los disolventes, la técnica más útil es la cromatografía de gases, siendo suficiente en este caso el empleo de un detector de ionización de llama.

Cuestiones y problemas

4.1. Propón un esquema para el aislamiento y purificación de los componentes de una pintura comercial al agua.

4.2. Justifica por qué la espectroscopía de absorción molecular en el infrarrojo tiene una utilidad limitada en la identificación de pigmentos inorgánicos.

4.3. De la fracción de pigmentos obtenida tras tratamiento de una pintura se tomó una porción de 0,1879 g, y tras fusión y tratamiento ácido se llevó la disolución resultante a un volumen de 100 mL. La concentración de plomo en dicha disolución determinada mediante espectroscopia absorción atómica resultó ser de $2,6501 \cdot 10^{-3}$ M. Si la cantidad inicial de pigmentos era 2,3381 g ¿Cuál es el porcentaje de PbO_2 en dicha fracción?

4.4. Enumera las principales aplicaciones de las siguientes técnicas analíticas en análisis de pinturas: cromatografía de gases, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y cromatografía de exclusión molecular.

4.5. Para la determinación del porcentaje de ftalocianina de cobre en una pintura se sometieron a extracción con ciclohexano 0,9007 g de la fracción sólida de dicha pintura. Tras filtrar la fase orgánica se llevó a un volumen de 100 mL. Seguidamente se midió la

absorbancia en las mismas condiciones utilizadas para una serie de patrones, obteniéndose las lecturas que se muestran en la tabla.

| | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Concentración (mg/L) | 8,1 | 20,8 | 31,5 | 42,6 | Muestra |
| Absorbancia | 0,123 | 0,219 | 0,308 | 0,416 | 0,202 |

Suponiendo que la extracción es cuantitativa calcula el porcentaje de colorante en la fracción analizada.

Capítulo 5

Análisis de tensioactivos y detergentes

Los detergentes son productos industriales que se utilizan en la limpieza de todo tipo de objetos, y que contienen tensioactivos como componentes básicos, junto a otros ingredientes que potencian o complementan su acción. Estos productos se utilizan en diferentes ámbitos (doméstico, sanitario, industria alimentaria).

Químicamente, los tensioactivos son compuestos asimétricos con una parte hidrófoba y otra hidrófila. La parte hidrófoba es una cadena alifática lineal o ramificada, que en general contiene entre 10 y 18 átomos de carbono. En los tensioactivos naturales predominan las cadenas lineales, mientras que en los sintéticos y los derivados del petróleo predominan las ramificadas. La parte hidrófila es un grupo polar, bien de carácter ácido como un sulfato, un sulfonato o un carboxilato, o básico como una amina. La parte hidrófila es la responsable de la solubilidad de los tensioactivos en agua.

Debido a esta doble estructura los tensioactivos presentan propiedades muy interesantes. Así, en presencia de dos fases inmiscibles orientan cada uno de los grupos a una fase diferente acumulándose en la interfase. De esta manera disminuye la tensión superficial. En disolución acuosa y por encima de una cierta concentración (concentración micelar crítica), los tensioactivos se organizan formando micelas. Las micelas pueden asociarse a otros compuestos modificando con ello su solubilidad. Este comportamiento explica el efecto detergente de los tensioactivos.

Los tensioactivos se clasifican según la naturaleza de la parte hidrófila en:

- Aniónicos, en los que el grupo hidrófilo está cargado negativamente; estos grupos pueden ser carboxilatos (jabones), alquilsulfatos o alquilbencenosulfonatos, entre otros, siendo los compuestos más utilizados.
- Catiónicos, en los que el grupo hidrófilo está cargado positivamente tratándose básicamente de sales de amonio cuaternario.
- No iónicos, que son compuestos sin carga neta, como los alcoholes etoxilados.
- Anfóteros, que presentan simultáneamente carga positiva y negativa y se comportan como aniones o cationes en función del pH del medio, destacando en este grupo las betaínas.

Generalmente, en los detergentes comerciales se utilizan mezclas de diferentes tensioactivos. Además de tensioactivos, los detergentes contienen otros ingredientes entre los que hay que destacar los coadyuvantes o reforzadores, que tienen la finalidad de ablandar el agua por precipitación (carbonatos), formación de complejos (EDTA, fosfato, citrato...) por intercambio iónico (zeolitas...), blanqueadores oxidantes como perboratos y percarbonatos, blanqueadores basados en la liberación de cloro, blanqueadores ópticos, controladores de espuma, etc. También hay sustancias que se añaden para ajustar la composición o la apariencia del producto (cargas), y en el caso de los detergentes

líquidos, de disolventes como el isopropanol, que se utilizan para incrementar la miscibilidad y la solubilidad de los diversos ingredientes en agua.

Respecto del tratamiento de muestras, si es preciso referir el resultado del análisis al extracto seco, el primer paso consiste en secar la muestra por calentamiento. Para la posterior disolución de los tensioactivos el procedimiento más común consiste en tratar el residuo seco con etanol. Los tensioactivos y ciertos aditivos solubles son extraídos en la fase etanólica, quedando un residuo sólido constituido por compuestos inorgánicos utilizados como aditivos (sales, zeolitas, etc.). Las determinaciones pueden realizarse directamente en estas dos fracciones, o bien proceder a nuevos fraccionamientos.

Así, la fracción etanólica con los tensioactivos se puede fraccionar mediante el empleo resinas intercambiadores de aniones o cationes para retener los tensioactivos aniónicos o catiónicos, respectivamente. Otra opción es añadir un reactivo capaz de formar un par iónico con el tensioactivo, y posteriormente extraer dicho par iónico con un disolvente orgánico. Si el tensioactivo es no iónico la separación puede conseguirse directamente tratando la fracción etanólica con el disolvente orgánico apropiado.

1. Análisis cualitativo

Una primera aproximación al análisis cualitativo es identificar los grupos funcionales presentes en la fracción etanólica. La técnica más habitual es la espectroscopia infrarroja. Esta técnica permite extraer información sobre la naturaleza de los tensioactivos (derivados de benceno, alifáticos, etc.). Si es de interés, se puede registrar el espectro de la fracción insoluble, si bien la identificación de los elementos presentes en esta fracción se hace habitualmente por fluorescencia de rayos X (ver capítulo 3).

También es posible identificar los tensioactivos mediante tras una separación cromatográfica o bien mediante electroforesis capilar. En este caso, el empleo de un sistema de detección que proporcione información estructural (espectrómetro de masas, detector de infrarrojos) es la opción de mayor utilidad.

2. Análisis cuantitativo

Total

El porcentaje total de tensioactivos dentro de cada categoría (aniónicos, catiónicos, etc.) es una estimación rutinaria de interés para evaluar la eficacia de un producto. Los resultados se expresan referidos al tensioactivo mayoritario. Como ejemplo, se expone a continuación la determinación del total de tensioactivos aniónicos, ya que son los más utilizados.

Para la determinación del contenido total de tensioactivos aniónicos puede hacerse uso de una valoración en dos fases, utilizando una disolución patrón de

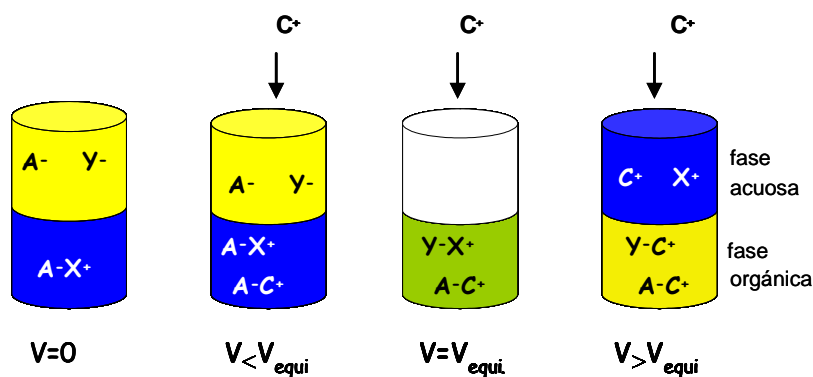
tensioactivo catiónico (C^+) como valorante, que puede ser cloruro de bencetonio o el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, y una mezcla de indicadores también iónicos, X^+ e Y^- .

Al inicio de la valoración la mayor parte del tensioactivo aniónico (A^-) está en la fase acuosa con el indicador aniónico, mientras que en la fase orgánica se encuentra una pequeña cantidad del par iónico formado entre el tensioactivo y el indicador catiónico (A^-X^+). Cuando empieza la valoración el valorante catiónico añadido forma una cantidad equivalente de par iónico con el analito (A^-C^+), el cual se extrae en la fase orgánica. En el punto de equivalencia el indicador catiónico pasa en su totalidad a la fase orgánica, con lo cual se produce un cambio de color de las dos fases. Cuando se añade un exceso de valorante se forma el par iónico entre el valorante y el indicador aniónico (Y^-C^+) que se extrae en la fase orgánica, lo que a su vez origina un nuevo cambio de color. Los cambios observados permiten conocer el volumen del punto de equivalencia.

A^- - Tensioactivos aniónicos

C^+ - Valorante

X^+ , Y^- - Indicadores

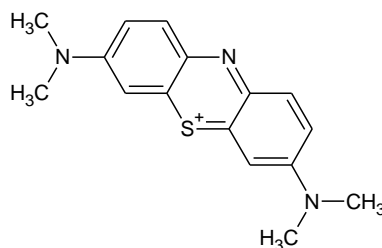


El porcentaje de tensioactivos en la muestra se calcula a partir de los moles de valorante consumidos, referidos generalmente al tensioactivo predominante o a cualquier otro que se utilice como tensioactivo de referencia. En el caso de tensioactivos aniónicos el compuesto que se utiliza habitualmente de referencia es el dodecilsulfato sódico (SDS).

Los tensioactivos catiónicos se pueden valorar mediante un procedimiento similar, pero añadiendo un exceso conocido de tensioactivo aniónico y haciendo la valoración por retroceso con una disolución patrón de cloruro de bencetonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

Otra alternativa es determinar los tensioactivos colorimétricamente. La determinación consiste en añadir a la disolución etanólica un exceso de algún reactivo coloreado capaz de formar un par iónico con los tensioactivos. El más conocido y utilizado es el azul de metileno, que es un catión y por lo tanto, se utiliza en la determinación

colorimétrica de los tensioactivos aniónicos, previa extracción en un disolvente orgánico adecuado.



Azul de metileno

Los tensioactivos catiónicos se determinan colorimétricamente con azul de disulfina, que a pH 5 forma un par iónico extraíble en un disolvente orgánico y que presenta un máximo a 628 nm. Finalmente, los tensioactivos no iónicos se determinan con tiocianato de cobalto $[\text{Co}(\text{SCN})_2]$, con el que forman un par iónico cuya estructura es $[\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OHCo}^{2+}\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}]$ igualmente extraíble con un disolvente orgánico, y que tiene un máximo a 620 nm.

Biodegradabilidad

A fin de garantizar un impacto mínimo sobre el medio ambiente, la comercialización de un nuevo tensioactivo únicamente se autoriza si se demuestra que los microorganismos pueden degradarlo adecuadamente. Ello se evalúa mediante ensayos de biodegradabilidad. De acuerdo con la legislación un producto se considera adecuado si tiene una biodegradabilidad mínima del 80% (degradación primaria).

Para llevar a cabo un ensayo de biodegradabilidad se miden los niveles de tensioactivo antes y después de un proceso de degradación simulada en un agua residual sintética. La diferencia entre la cantidad de tensioactivos antes y después del proceso de degradación, y calculada como porcentaje, es la biodegradabilidad. El resultado se refiere al tensioactivo más habitual. Así, por ejemplo, la cantidad de tensioactivos aniónicos se calcula considerando que todo los tensioactivos de la muestra son SDS.

Análisis Individual

La cuantificación individualizada de tensioactivos se lleva a cabo aplicando una técnica separativa, generalmente cromatográfica. La cromatografía líquida es la técnica más utilizada, ya que el tratamiento previo de la muestra es más sencillo. La separación de tensioactivos iónicos se puede llevar a cabo trabajando en la modalidad de cromatografía iónica. No obstante, por razones prácticas la variante más utilizada es la cromatografía de reparto en fase inversa, que permite separar los tensioactivos después de haber formado los respectivos pares iónicos con un contraión apropiado. La cromatografía de gases se aplica sobretodo a la separación de tensioactivos no iónicos.

Alcalinidad

En la fracción insoluble se determina la alcalinidad. Este parámetro es muy importante para evaluar la eficacia detergente de un producto. El pH resultante al disolver en agua un producto detergente determina la forma química en que se encontrarán los tensioactivos en caso de que estos tensioactivos presenten grupos ionizables. Si no se encuentran en la forma adecuada la eficacia del producto será menor que la esperada. En los productos industriales se definen intervalos óptimos de pH, es decir, intervalos óptimos de alcalinidad.

La alcalinidad se puede determinar mediante una valoración acidimétrica de la fracción insoluble en etanol cuando ésta se trata con agua. La valoración se lleva a cabo con un ácido patrón utilizando fenolftaleína como indicador. El resultado se expresa como equivalentes de OH^- por cada gramo de muestra.

Cuestiones y problemas

5.1. Explica el fundamento de la determinación volumétrica en dos fases de tensioactivos aniónicos empleado un valorante catiónico.

5.2. Explica el significado del parámetro biodegradabilidad y cómo se calcula experimentalmente su valor.

5.3. Indica bajo qué condiciones operativas puede emplearse la cromatografía líquida en fase inversa en la separación y cuantificación de tensioactivos de elevada polaridad. ¿Sería posible la separación y determinación de este tipo de tensioactivos mediante cromatografía de gases? Justifica la respuesta.

5.4. Una industria dedicada a la producción de detergentes de uso doméstico ha establecido para uno de sus productos como valor óptimo de alcalinidad 0,0165-0,0175. En una determinación puntual durante el control rutinario de este producto se sometieron unos 2 g de producto a secado a 105 °C; tras enfriar en desecador se pesaron 0,04551 g del mismo y se llevaron a 50 mL con agua destilada. En la valoración de la disolución resultante se necesitaron 7,85 mL de disolución de HCl 0,0989 M. ¿Se ajusta el producto analizado al estándar de calidad establecido por la mencionada industria?

5.5. Para establecer el porcentaje de tensioactivos de un detergente comercial se tomaron 0,4356 g de producto seco, y se trataron en baño de ultrasonidos con 50 mL de etanol. Tras filtrado, la disolución resultante se trató con una disolución etanólica de azul de metileno y con otros 50 mL de tetracloruro de carbono. Tras esperar 15 min, se tomaron unos mL de la fracción del tetracloruro, y se midió su absorbancia a 790 nm. El valor obtenido fue 0,232. Previamente se prepararon disoluciones patrón de SDS, que fueron sometidas al mismo procedimiento de derivatización/extracción. La ecuación de la recta de calibrado obtenida fue $A = -0,002 + 0,213 C$ (C expresada en g/L). Calcula el porcentaje de tensioactivos aniónicos en la muestra.

Capítulo 6

Análisis de productos cerámicos

Los materiales cerámicos son el resultado de someter ciertos minerales como arcillas, caolines y feldespatos, previamente triturados, a un complejo proceso industrial que comprende distintas operaciones: preparación de la pasta con agua, moldeado o prensado, secado, cocción y, en algunos casos, barnizado o esmaltado. Se obtienen así materiales duros y resistentes que pueden tener usos muy diferentes, tales como la fabricación de utensilios domésticos, decorativos, materiales de construcción, refractarios, cerámica con fines industriales, etc.

La industria cerámica precisa de un control exhaustivo de los materiales implicados en las diversas etapas de la producción a fin de garantizar que los productos obtenidos se ajusten al estándar de calidad. Dicho control incluye, además de numerosos ensayos físicos, el análisis químico de los distintos materiales.

Respecto del muestreo cabe señalar que según la naturaleza del problema analítico que se plantee pueden darse situaciones de distinta complejidad. Así, el muestreo de un material pulverizado es relativamente simple, aun cuando la cantidad de material a muestrear sea elevada, pues éste es prácticamente homogéneo. Si se trata del análisis de piezas individuales la estrategia del muestreo está condicionada por la finalidad del análisis, esto es, si se desea conocer la composición promedio, o bien únicamente la composición de la superficie, etc. Si se trata del análisis de grandes cantidades de materia de elevado grado de heterogeneidad, por ejemplo, un mineral utilizado como materia prima, el muestreo debe realizarse de acuerdo con planes perfectamente diseñados que contemplen las variaciones espacio-temporales del conjunto de material a muestrear. En todo caso, las diferentes porciones tomadas para formar la muestra deben ser trituradas y homogeneizadas, de forma que sea posible reducir el tamaño de la muestra hasta unos 50-200 g, lo cual se realiza por ejemplo, por cuarteamiento.

Dado que los materiales cerámicos son muy resistentes, en el proceso de trituración es necesario tomar las pertinentes precauciones a fin de evitar la contaminación de la muestra por parte de la propia instrumentación utilizada. Así, por ejemplo, si se desea analizar el contenido en hierro de un material cerámico no debe utilizarse un mortero de hierro sino de alúmina. En el caso de que la finalidad del análisis sea la determinación de trazas es aconsejable utilizar un mortero de ágata.

Aunque son muchos los ensayos que se realizan sobre muestras sólidas, en algunas ocasiones es necesario recurrir a la disolución de la muestra, siendo ésta la etapa de mayor dificultad. Así, dadas las características de este tipo de materiales es frecuente tener que recurrir al ataque de la muestra con un fundente, pese a los problemas de contaminación e introducción de interferencias que este tratamiento puede conllevar. La fusión consiste en la transformación de compuestos insolubles en ácidos, como son los silicatos o ciertos óxidos, en otros compuestos solubles en ácidos. Para ello, se mezcla el fundente y la muestra en proporción adecuada, y se somete a elevada temperatura (de 300 a 1200 °C) hasta alcanzar la fusión. Una vez finalizado el proceso, se procede a la

disolución de los componentes del fundido, constituido fundamentalmente por sales solubles de los elementos de la muestra. Obviamente, la naturaleza del material determina el tratamiento necesario para su disolución. Así, se distinguen diferentes tipos de materiales:

- Materiales con alto contenido en sílice, y para cuya disolución se utiliza un tratamiento con HF.
- Materiales que tienen como componentes mayoritarios sílice y/o alúmina, y que para su disolución requieren generalmente una fusión.
- Silicatos, grupo que puede considerarse una variación del anterior, y que incluye talco, silicato de calcio, cemento, circonio, etc; también en este caso la puesta en disolución conlleva el ataque con un fundente.
- Materiales básicos, grupo de materiales compuestos de magnesita y dolomita cuyo tratamiento implica el ataque con ácido; si tras el tratamiento ácido queda algún residuo, éste ha de someterse a la correspondiente fusión.
- Óxidos, sobretodo de circonio, titanio y de otros metales, por lo general difíciles de disolver, así como carbonatos de bario y estroncio, y que por tanto requieren el ataque con un fundente (tetraborato de litio).
- Otros materiales, incluyen carburo de silicio, grafito, ferroaleaciones, materiales que contienen lantánidos y actínidos. También en este caso hay que recurrir a un proceso de fusión.

1. Análisis de muestras sólidas

Dada la dificultad que presenta la disolución de las muestras, la industria cerámica es un campo en el que se han desarrollado numerosos procedimientos analíticos basados en el trabajo con muestras sólidas. En este sentido, destaca el empleo de técnicas basadas en el empleo de rayos X, siendo las más aceptadas para el control de procesos y el control de calidad en la industria cerámica.

La difracción de rayos X permite diferenciar entre las fases presentes en la muestra y su estructura, tal como se indica en el capítulo 4, mientras que la fluorescencia de rayos X es la herramienta de mayor utilidad en estudios cualitativos, destacando entre sus ventajas, además de no requerir la disolución de las muestras, los cortos tiempos de análisis y reproducibilidad de las medidas. De hecho, la única preparación necesaria de la muestra es la disminución del tamaño de partícula hasta alcanzar diámetros del orden de micras. La reducción del tamaño de partícula se puede realizar utilizando morteros de ágata y en caso necesario molinos de bolas.

La muestra se diluye en caso necesario con manitol o ácido bórico (sustancias transparentes a los rayos X), y se somete a presión obteniendo así las correspondientes pastillas. Si por las características de la muestra la reducción del tamaño de la muestra no es posible, se puede someter la muestra a fusión, trabajando en tal caso con las perlas obtenidas.

La fluorescencia de rayos X es una técnica de amplio uso en la industria cerámica, pues permite identificar los elementos de una muestra en muy pocos minutos. Las

ventajas de la fluorescencia de rayos X en el análisis elemental de minerales, así como en general de muestras inorgánicas, ya ha sido resaltada en los capítulos anteriores. La aplicación de esta técnica en análisis cuantitativo es algo más problemática. La mayor dificultad radica en disponer de patrones adecuados para la calibración cuando se desconoce la naturaleza de la matriz de la muestra. Sin embargo cuando se dispone de patrones de matriz similar a la de la muestra los resultados obtenidos son satisfactorios.

Por último hay que destacar la utilidad de la espectroscopía de rayos X en el análisis de materiales cerámicos cuando se precisa llevar a cabo estudios de superficie, junto con técnicas ópticas tales como la microscopía electrónica.

2. Análisis por vía húmeda

Pese a la gran implantación de la espectroscopía de rayos X en la industria cerámica, en algunas ocasiones es necesario llevar a cabo determinaciones con otras técnicas, ya sea por que se requiere una elevada sensibilidad o exactitud, o bien como método de contraste. Estas determinaciones suponen la puesta en disolución del elemento o elementos a cuantificar. El tratamiento en cada caso, depende de la naturaleza de la muestra, tal como se ha indicado anteriormente.

Sílice

En el caso de materiales de con elevado contenido en sílice, silicatos o carburo de silicio, las muestras se someten en primer lugar a un tratamiento de fusión y posteriormente, el producto de la fusión se trata con una mezcla de HCl y H₂SO₄. El residuo de sílice se filtra y se determina gravimétricamente (capítulo 3).

Si se desea determinar la cantidad de sílice con gran exactitud, el residuo de sílice, una vez pesado, puede tratarse con HF. De esta manera la sílice se disuelve, y las posibles impurezas permanecen como residuo. Descontando el peso de dicho residuo, una vez purificado y secado, se puede establecer el contenido de sílice de forma exacta.

Determinación de metales pesados

Los materiales cerámicos pueden contener ciertos metales pesados como el plomo o el cadmio, ya sea por encontrarse en los minerales que constituyen la materia primas, o bien por formar parte de los pigmentos utilizados para su decoración. Dada su toxicidad, el control de estos elementos es obligado, sobre todo en cerámica destinada a uso doméstico. En este sentido, algunos ensayos tienen la finalidad de evaluar el efecto derivado del uso de una material cerámico en lugar de establecer su composición global.

Así, el procedimiento recomendado para estudiar el efecto derivado del uso de un material cerámico se basa en someter dicho material a una lixiviación ácida. Para ello se trata la muestra durante 24 horas a 22 °C con una disolución al 4% en volumen de ácido acético, y posteriormente los metales se determinan en el extracto. La concentración de este tipo de metales debe ser, en principio, muy baja por lo que es necesario utilizar técnicas muy sensibles. Así, las técnicas analíticas más utilizadas para llevar a cabo este tipo de estudios son la espectroscopia de absorción atómica con atomización

electrotérmica y la emisión en plasma; esta última presenta la ventaja adicional de permitir determinaciones multicomponentes.

Otros metales

El procedimiento general para la determinación de metales alcalinos consiste en tratar una porción de la muestra con una mezcla de HF, HNO₃ y H₂SO₄ en un crisol de platino y calentando en un baño de arena. Una vez tratado el residuo con ácido nítrico diluido se procede a la determinación de los metales en la disolución obtenida. Los metales alcalinos se determinan mediante fotometría de llama.

La determinación de otros metales, una vez aplicado el tratamiento adecuado para la puesta en disolución según el tipo de muestra, presenta aspectos similares a los descritos en el capítulo 3, siendo las técnicas de espectrometría atómica las más utilizadas.

Cuestiones y problemas

6.1. Explica las principales ventajas y limitaciones de la fluorescencia de rayos X en el análisis de materiales cerámicos.

6.2. Justifica por qué debe evitarse el tratamiento con fundentes en la determinación de los metales alcalinos de un material cerámico.

6.3. Para la determinación de sílice en un producto cerámico se fundieron 2,4376 g de muestra con carbonato de sodio. El fundido se trató a su vez con HCl, filtrando posteriormente el residuo. Una vez purificado, dicho residuo se calcinó en un crisol. Tras enfriar se pesó el crisol resultando que, descontando el peso de mismo, la masa del residuo era de 0,2887 g. Finalmente, el contenido del crisol se trató con una mezcla de HF y H₂SO₄ calentando fuertemente. Tras enfriar y volver a pesar se encontró que el residuo pesaba 0,0109 g. Calcula el porcentaje de sílice en el material analizado.

6.4. El contenido máximo en plomo y cadmio para los objetos cerámicos destinados a la cocción (categoría 3) es de 1,5 mg/L y 0,1 mg/L para el plomo y para el cadmio, respectivamente (Real Decreto 1043/1990). El procedimiento recomendado para su control consiste en la realización de una lixiviación ácida de los mismos tratando el recipiente durante 24 horas a 22 °C con una disolución al 4% v/v de ácido acético, determinando a continuación los metales en el extracto. Para obtener el extracto se introduce en el recipiente disolución extractante hasta 1 mm por debajo del punto de desbordamiento, y se mide el volumen con una precisión del 2%. Posteriormente se procede a la determinación de los metales por espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica calibrando mediante adición de patrón.

A partir de los valores de absorbancia que se muestran en la tabla, obtenidos en un ensayo para la determinación de cadmio y de plomo en una cazuela de barro en la cual se han introducido 0,85 litros de disolución, indica si el material es apto para uso culinario.

| | | | | | |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Pb ($\mu\text{g/L}$) | Muestra | 50 | 100 | 150 | 200 |
| Absorbancia | 0,0653 | 0,1200 | 0,1739 | 0,2305 | 0,2815 |

| | | | | | |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Cd ($\mu\text{g/L}$) | Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Absorbancia | 0,0450 | 0,0843 | 0,1240 | 0,1650 | 0,2005 |

6.5. Para la determinación de manganeso en una muestra de material cerámico compuesto de fundamentalmente de magnesita y dolomita se toman 0,2565 g de muestra y se tratan con ácido clorhídrico, llevando a 100 mL. A continuación se toman 25 mL de la disolución y se somete a oxidación para transformar cuantitativamente el manganeso en permanganato, el cual se determina colorimétricamente midiendo la absorción a 550 nm. A partir de los datos de la tabla calcula el porcentaje de óxido de manganeso en la muestra.

| | | | | | | |
|----------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Mn (mg/L) | Muestra | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Absorbancia | 0,1823 | 0,0002 | 0,1575 | 0,3160 | 0,4750 | 0,6325 |

Capítulo 7

Higiene industrial

1. Conceptos de interés

La prevención de riesgos laborales comprende cuatro especialidades: ergonomía y psicología aplicada, vigilancia de la salud, seguridad en el trabajo e higiene industrial. La higiene industrial tiene el objetivo de prevenir las enfermedades profesionales causadas por los contaminantes físicos, químicos y biológicos que actúan sobre los trabajadores.

La metodología de la higiene industrial se basa en la identificación, evaluación y control de los contaminantes presentes en el ambiente de trabajo. Por lo tanto, hay que estudiar el efecto de los contaminantes sobre la salud, determinando los valores que pueden ser peligrosos, y estableciendo así los valores límite de exposición para garantizar la salud de los trabajadores. Una vez establecidos los límites, la higiene industrial estudia los puestos de trabajo identificando los contaminantes, midiendo las concentraciones y comparándolas con los valores límite ambientales establecidos. Es, por lo tanto, en el campo de la higiene industrial, y concretamente en el caso de los contaminantes químicos, donde la Química Analítica tiene un papel clave, ya que se necesita disponer de procedimientos analíticos adecuados para llevar a cabo la identificación y determinación de tales contaminantes con la exactitud, sensibilidad y precisión adecuadas.

Se define el *riesgo higiénico* como la probabilidad de sufrir alteraciones de la salud por acción de los contaminantes (o factores de riesgo) durante la realización de un trabajo. Según su naturaleza los factores de riesgo se clasifican en químicos, físicos y biológicos.

Para evaluar el riesgo de un contaminante hay que tener en cuenta su estructura, la vía de penetración, el tiempo de exposición, las condiciones de trabajo, y la susceptibilidad y el entorno del trabajador.

Los agentes químicos pueden estar presentes en el puesto de trabajo tanto en estado sólido como líquido y gaseoso. Las vías de entrada de éstos son las vías inhalatoria, cutánea, digestiva, parenteral, así como a través de las mucosas. Las vías cutánea y, sobretodo, inhalatoria son las más frecuentes; en cambio, la digestiva y la parenteral son menos frecuentes, y lo son como consecuencia de accidentes. Cuando se habla de exposición sin calificativos se hace siempre referencia a la vía respiratoria, es decir, a la exposición por inhalación.

Respecto del tiempo de exposición, cabe destacar que en higiene industrial el concepto de exposición se define como la presencia de un agente químico en el aire de la zona de respiración del trabajador. Se diferencian dos tipos de exposición: exposición diaria (ED) y exposición de corta duración (EC).

La *exposición diaria* (ED) es la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador medida o calculada de manera ponderada con respecto al

tiempo, para la jornada laboral real y referida a una jornada estándar de 8 horas diarias. Referir la concentración media a la jornada estándar implica considerar el conjunto de las diferentes exposiciones del trabajador a lo largo de la jornada real de trabajo, cada una con su correspondiente duración, como equivalente a una única exposición uniforme de 8 horas:

$$ED = \frac{\sum c_i t_i}{8}$$

donde c_i es la concentración, y t_i el tiempo de exposición en minutos asociado a cada valor de c_i .

La *exposición de corta duración* (EC) es la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador, medida o calculada para cualquier período de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral, excepto para aquellos agentes químicos para los cuales se especifica un período de referencia inferior en la legislación.

Lo habitual es determinar los EC de interés, es decir, durante el período o períodos de máxima exposición, tomando muestras de 15 minutos de duración en cada uno de ellos. De esta forma las concentraciones obtenidas coincidirán con las EC buscadas.

No obstante, si el método de medida empleado, por ejemplo un método basado en un instrumento de lectura directa, proporciona varias concentraciones dentro de cada período de 15 minutos, el valor EC correspondiente se calculará aplicando la siguiente fórmula:

$$EC = \frac{\sum c_i t_i}{15}$$

donde c_i es la concentración dentro de cada período de 15 min, y t_i el tiempo de exposición en minutos asociado a cada valor de c_i .

Los valores límite ambientales (VLA) son valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en el aire, y representan las condiciones a las que se cree, basándose en los conocimientos actuales, que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos día tras día, durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud. Se habla de la mayoría y no de la totalidad de los trabajadores, ya que a causa de las diferencias de respuesta existentes entre los individuos basadas tanto en factores genéticos como en hábitos de vida, un pequeño porcentaje de trabajadores podría experimentar molestias con concentraciones inferiores a los VLA, e incluso resultar afectados más seriamente, ya sea por agravamiento de una condición previa o desarrollando una patología laboral.

Los VLA sirven exclusivamente para la evaluación y el control de los riesgos por inhalación de los agentes químicos incluidos en la lista de valores. Cuando uno de estos agentes se puede absorber por vía cutánea, sea por su manipulación directa, sea a través del contacto de los vapores con las partes desprotegidas de la piel, y esta aportación pueda resultar significativa para la dosis absorbida por el trabajador, el agente aparece señalado en la lista con la anotación "vía dérmica" (v.d.). Esta anotación advierte, por una parte, de que el control de la concentración ambiental puede no ser suficiente para cuantificar la exposición global, y por otro lado, de la necesidad de adoptar medidas para

prevenir la absorción cutánea. El valor límite para los gases y vapores se establece originalmente en mL/m³ (ppm_v), valor independiente de las variables temperatura y presión atmosférica. También puede expresarse en mg/m³ para una temperatura de 20°C y una presión de 101,3 kPa, valor que sí depende de las mencionadas variables. El valor límite para partículas no fibrosas se expresa en mg/m³, y el de fibras en fibras/m³.

Se encuentran tabulados dos tipos de valores límite ambientales, los de exposición diaria y los de corta duración.

El valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) representa las condiciones a las que se cree, basándose en los conocimientos actuales, que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 horas semanales durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud.

Por otra parte, el valor límite ambiental de exposición de corta duración (VLA-EC) no lo debe superar ningún EC a lo largo de la jornada laboral. Para aquellos agentes químicos que tienen efectos agudos reconocidos pero cuyos principales efectos tóxicos son de naturaleza crónica, el VLA-EC constituye un complemento del VLA-ED y, por lo tanto, la exposición a estos agentes se deberá valorar considerando los dos límites de exposición. En cambio, a los agentes químicos de efectos principalmente agudos, como por ejemplo los gases irritantes, solo se asigna para su valoración un VLA-EC.

Otro parámetro de interés es el índice de exposición, que se define como el cociente entre la exposición y el valor límite:

$$I = \frac{ED}{VLA - ED}; \quad I = \frac{EC}{VLA - EC}$$

Los VLA se establecen para agentes químicos específicos y no para las mezclas de éstos. No obstante, cuando están presentes en el ambiente varios agentes que ejercen la misma acción sobre los mismos órganos o sistemas, es su efecto combinado la que requiere una consideración preferente. El efecto combinado se debe considerar como aditivo, salvo que se disponga de información que indique que los efectos son bien sinérgicos o bien independientes. Por lo tanto, la comparación con los valores límite debe hacerse calculando:

$$\sum \left(\frac{E_i}{VLA_i} \right)$$

donde E_i representa las exposiciones a los diferentes agentes presentes y VLA_i los valores límite respectivos. Si el resultado obtenido es mayor que la unidad, se entiende que se ha superado el VLA para la mezcla. El cálculo anterior es aplicable tanto a la comparación del ED con el VLA-ED como la del EC con el VLA-EC.

2. Toma de muestra de gases y vapores

La toma de muestras de gases y vapores puede realizarse de dos maneras, forzando el paso de muestra (muestreo activo) o sin forzarlo (muestreo pasivo).

El muestreo activo puede incorporar un detector (sistemas en tiempo real) o bien recoger el aire en un recipiente adecuado, o retener al analito en un adsorbente o en una disolución. Para este tipo de muestreo se requiere una bomba portátil capaz de mantener un funcionamiento continuo y constante durante todo el tiempo de muestreo.

Los adsorbentes empleados son de diferentes tipos en función de la especie a determinar (carbón activo, gel de sílice, tamices moleculares, polímeros porosos...). No se trata de una retención selectiva de compuestos, sino que se retienen todos aquellos que tengan afinidad con el adsorbente utilizado. Cada tubo de muestreo, en función de la cantidad de adsorbente, del tamaño de partícula, etc., tiene una determinada capacidad de retención. Hay que tener en cuenta la capacidad de retención para fijar el tiempo de muestreo en función de la concentración de contaminantes en la muestra a fin de evitar que se sature el adsorbente.

La sustancia adsorbente se dispone al interior de los tubos de vidrio (por lo general, de 7 cm de largo, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno) distribuida en dos porciones separadas por un espaciador poroso. La primera sección de adsorbente se denomina sección frontal y la segunda sección posterior. Generalmente la sección frontal contiene el doble de adsorbente que la posterior. La muestra entra por la parte frontal, que es la que realmente retiene el contaminante, mientras que la posterior es simplemente testigo para comprobar que la frontal no se ha saturado y que, por lo tanto, la toma de muestra se ha realizado correctamente.

La capacidad de retención de cada tubo se determina experimentalmente para los diversos contaminantes, y se evalúa midiendo el *volumen de ruptura*. Este volumen es el límite que señala el paso de contaminante a la sección posterior del tubo. No obstante, además de la naturaleza del contaminante y del tipo de adsorbente, hay una serie de variables que modifican el valor del volumen de ruptura, como la cantidad de adsorbente, la geometría del tubo y su empaquetado, la concentración de contaminante en el ambiente, la presencia de otros compuestos, el caudal utilizado durante la toma de la muestra, la humedad y la temperatura.

Para la toma de muestras con frascos borboteadores (impingers) se utiliza una unidad de captación compuesta normalmente por dos unidades en serie. El segundo borboteador puede actuar como testigo o control del hecho que la captación ha sido correcta y eficaz. En la captación de algunos contaminantes se puede recomendar la colocación de un prefiltro, montado en un portafiltros o casete, antes del borboteador, con el fin de evitar o eliminar interferencias de partículas ambientales.

El muestreo con bolsas se utiliza en aquellas ocasiones en las que los volúmenes de ruptura son pequeños, cuando no hay sistema alternativo, o cuando hay mezclas de contaminantes incompatibles. El aire se toma directamente mediante bolsas de naturaleza inerte y de capacidad entre 1 y 5 L, provistas de una válvula que permite llenarlas y vaciarlas. Este sistema es de interés para gases como CO, N₂O, H₂S, hidrocarburos ligeros, etc. Además, se recomienda su utilización cuando se desconoce la composición de los gases que puedan estar presentes en el ambiente.

Por lo que respecta al muestreo pasivo, éste se realiza sin forzar el paso de aire, y por lo tanto los contaminantes se retienen por difusión y permeación. Los mecanismos que explican la retención son la ley de Fick y la ley de Henri. La adsorción se produce a causa de la existencia de un gradiente de concentraciones. Las retenciones tampoco son específicas.

La captación de contaminantes ambientales mediante la utilización de dispositivos pasivos es útil para la toma de muestras y posterior determinación analítica de una amplia variedad de sustancias de interés en higiene industrial.

La cantidad de analito que se retiene (M) en el captador es función de la concentración ambiental (C), del tiempo de captación (t), de la sección frontal del dispositivo de captación (A), de la longitud del espacio interno de difusión (L) y del coeficiente de difusión del contaminante (D):

$$M = \frac{C D A t}{L}$$

Los parámetros de diseño físico A y L del captador, y el coeficiente de difusión D del contaminante, se pueden englobar en una constante Q, que tiene las dimensiones de un caudal (volumen/tiempo) y que se denomina *caudal equivalente de muestreo*. De esta manera resulta una expresión más sencilla que permite calcular la cantidad de contaminante captado:

$$M = C Q t$$

Los valores de Q se deben determinar para cada analito y modelo de captador, y usualmente los facilita el fabricante.

3. Toma de muestras de partículas

Para el muestreo de partículas totales se utiliza un sistema de captación con filtros con el que se hace pasar un volumen de aire a través de un filtro montado en un portafiltros o casete. La unidad de captación básica está constituida por un filtro, su soporte y el portafiltros. Los filtros pueden ser de varios materiales como por ejemplo, ésteres de celulosa, cloruro de polivinilo (PVC), politetrafluoruro de etileno (PTFE), fibra de vidrio, etc., y de tamaño de poro variable. La retención de las partículas del contaminante se produce por fenómenos de tamizado, inercia, gravedad y por fuerzas electrostáticas.

Dado que únicamente las partículas de un determinado tamaño pueden penetrar en el organismo, resulta interesante muestrear las partículas en función de su tamaño. El criterio tradicional consiste en muestrear las partículas que tienen un diámetro inferior a 10 µm basándose en los estudios realizados sobre las partículas que pueden depositarse en las vías respiratorias. A partir de estos estudios se ha propuesto una clasificación en tres grupos: partículas inhalables, que penetran en la nariz o a la boca en el acto de inhalar, partículas torácicas, que llegan hasta la laringe, y partículas respirables, que son las que consiguen llegar hasta la región alveolar.

Se han desarrollado diferentes sistemas de captación de partículas en función de su tamaño. Así, por ejemplo, el selector de partículas más utilizado para el muestreo de la fracción respirable es un dispositivo de tipo ciclón, con forma cilíndrica y alargada, y que posee una entrada de aire dispuesta tangencialmente en sentido transversal. De esta manera se produce la sedimentación de las partículas más gruesas en el fondo y la fijación de las finas en el filtro superior basándose en una separación por centrifugación.

4. Metodología de muestreo

Para realizar la toma de muestra, además de seleccionar el procedimiento más adecuado en función de si se trata de un contaminante gaseoso o de partículas, o bien en función de la naturaleza del contaminante, hay que tener en cuenta otros parámetros como son el tiempo de muestreo, el número de muestras y el tipo de muestreo.

Para establecer el tiempo de muestreo, debe tenerse en cuenta el método analítico que se empleará, ya que éste determinará la posibilidad de muestrear diferentes compuestos presentes en una misma muestra, y el tiempo de muestreo o el volumen de aire a muestrear. Para asegurar que el contaminante pueda cuantificarse adecuadamente, el tiempo mínimo de toma de muestra se debe calcular a partir del límite de cuantificación del método analítico considerando una concentración ambiental igual al valor límite de exposición diaria, de tal manera que si el caudal es q , el tiempo de muestreo debe ser:

$$T_{\text{muestreo}} \geq \frac{\text{LOQ}}{\text{VLA} - \text{ED } q}$$

Cuando el agente químico dispone de VLA-EC, el tiempo es necesariamente de 15 minutos. Por esta razón, el límite de cuantificación debe cumplir la condición:

$$\text{LOQ} \leq 15\text{VLA} - \text{EC } q$$

Con respecto al número de muestras que deben tomarse, si se considera que en la instalación hay trabajadores que realizan tareas semejantes (grupo homogéneo de exposición, GHE) es posible realizar medidas de la exposición a una parte de ellos y ahorrar medios. Los resultados se consideran entonces correspondientes a una única exposición. Aplicando criterios estadísticos se puede reducir el número de mediciones de manera que los resultados tengan fiabilidad suficiente. Así, por ejemplo, la norma UNE-EN 689 recomienda, considerando una distribución logarítmico-normal de los resultados, elegir un mínimo de 1 trabajador por cada 10 que constituyen un GHE.

La concentración ambiental en un puesto de trabajo varía de manera aleatoria a lo largo de la jornada laboral y de una jornada a otra debido a variaciones no detectables en las condiciones de trabajo, maneras de realizar las tareas, tiempo dedicado a cada tarea, corrientes de aire, movimientos de los trabajadores, etc. Los resultados de la concentración ambiental deben ser representativos de la exposición. Esto significa que las concentraciones encontradas deben corresponderse con las que hay en el puesto de trabajo. Por ello se definen diferentes maneras de realizar la toma de muestra. Siempre que sea posible, la duración del muestreo se adaptará a las diferentes fases o tareas de

trabajo, ya que se obtiene por una parte mayor información sobre los focos de contaminación y, por otro lado, los resultados de las muestras correspondientes a cada tarea corresponderán a períodos, en principio, de menor variabilidad. La guía de agentes químicos propone seis modelos para realizar la toma de muestra.

Los modelos tipo A y B implican la toma de muestras durante la totalidad de la jornada laboral. El tipo A supone la toma de una muestra por un período de duración igual al período de exposición. El tipo B implica cubrir el período de exposición con dos o más muestras consecutivas.

Los modelos tipo C y D implican muestrear una parte de la exposición total de la jornada (entre el 70% y el 80%) suponiendo que la concentración media de ese período se puede extrapolar a la de la totalidad de la exposición. Como en el caso anterior, el muestreo tipo C se refiere a una sola muestra, y el D a diversas muestras. Para que estos tipos de muestreo (C y D) sean representativos de la exposición diaria es necesario que durante el período de tiempo no muestreado las condiciones sean semejantes a las del período considerado. Para los cuatro modelos el cálculo de la exposición diaria (ED) se realiza aplicando la siguiente expresión:

$$ED = \frac{\sum c_i t_i}{\sum t_i} \frac{T}{8}$$

donde c_i es la concentración obtenida, t_i es el tiempo de muestreo, y T el tiempo real de exposición diaria.

El modelo de tipo E consiste en tomar muestras de la misma duración repartidas de manera aleatoria durante la jornada laboral. El tratamiento estadístico de los resultados permite calcular el valor más probable de la media del período de exposición.

El modelo de tipo F consiste en el muestreo de ciclos de trabajo. El ciclo de trabajo es el conjunto de tareas consecutivas que se repite una y otra vez y constituye el trabajo del individuo durante la jornada. Aunque no todos los trabajos se pueden descomponer en ciclos, cuando eso es posible la identificación del ciclo de trabajo puede simplificar el muestreo teniendo en cuenta que, teóricamente, la concentración media de un ciclo de trabajo (o mejor, la media de varios ciclos) debería aproximarse a la concentración media de la exposición. El período de muestreo debe comprender ciclos completos. Es necesario que los ciclos empiecen y acaben durante la exposición de la jornada. Si el tiempo mínimo de muestreo es mayor que la de duración del ciclo, se muestrea durante un número entero de ciclos hasta incluir un tiempo superior al mínimo de duración de la muestra. En este caso la exposición diaria se calcula a partir de la siguiente relación:

$$ED = \frac{\sum c_i}{N} \frac{T}{8}$$

donde c_i es la concentración obtenida, N el número de ciclos muestreados, y T el tiempo real de exposición diaria.

5. Análisis de las muestras

Una vez realizada la toma de las muestras hay que enviarlas al laboratorio para su análisis a la mayor brevedad posible. En todo caso, el almacenamiento y transporte de las muestras debe realizarse de manera que éstas no sufran ninguna alteración. Como recomendaciones generales, las muestras se deben precintar, y hay que incluir un blanco. Además, se debe evitar el contacto con una atmósfera contaminada y, salvo que el método analítico requiera lo contrario, conservarlas en frío.

La determinación de la concentración ambiental puede realizarse empleando diferentes procedimientos analíticos. Ciertos dispositivos permiten la medida *in situ* de la concentración del agente contaminante. Otras veces el análisis requiere un procedimiento analítico más laborioso, y por tanto se realiza en un laboratorio analítico.

Para mediciones *in situ* la opción más utilizada consiste en el empleo de tubos colorimétricos. Un tubo colorimétrico consta básicamente de un recipiente de vidrio relleno de un reactivo que cambia de color en contacto con el analito. El tubo está graduado de manera que la longitud de la zona coloreada indica la concentración ambiental. El tiempo de medición suele durar entre 10 s y 15 min, aunque también hay tubos de larga duración. Estos últimos se conectan con bombas automáticas de aspiración. La limitación más importante que presenta su utilización es la presencia de interferencias, ya que las reacciones no son selectivas. Así, la determinación de CO se basa en su oxidación con I_2O_5 en medio ácido, pudiendo interferir todas aquellas sustancias que sean fácilmente oxidables. Por ello, sólo es posible utilizar tubos colorimétricos si el nivel de interferencias es bajo.

El análisis discontinuo consiste en recoger la muestra y llevarla al laboratorio para analizarla. En caso de que se hayan utilizado tubos adsorbentes, es necesario proceder a la desorción de los compuestos retenidos, bien térmicamente o empleando disolventes. Una vez realizada la desorción, se procede a la determinación del componente de interés empleando la técnica analítica adecuada. Generalmente se utilizan técnicas cromatográficas.

6. Evaluación del riesgo higiénico

La evaluación del riesgo por comparación con el VLA-ED implica el cálculo de la exposición diaria y del índice de exposición. Ahora bien, a causa de condicionantes tecnológicos de los sistemas de medición los tiempos de duración de cada medición son muy inferior a los tiempos de exposición diaria del trabajador. En consecuencia, hay que establecer en primer lugar el número de mediciones que deben realizarse en una jornada, el momento en el que se mide, y su distribución a lo largo de la jornada. Los valores de los ED se calcularán a partir de los resultados de esas muestras tal como se ha indicado anteriormente.

El procedimiento es diferente en función que se disponga de hasta seis o más muestras. En cualquier caso hay que establecer, aplicando criterios estadísticos, si la exposición es aceptable o inaceptable. En aquellos casos en los que no es posible establecer una conclusión clara, resulta necesario realizar medidas adicionales. Si se

llega a la conclusión de que la exposición es inaceptable, es necesario modificar las condiciones de trabajo a fin de preservar la salud de los trabajadores.

Cuestiones y problemas

7.1. Explica el significado de los siguientes conceptos: exposición de corta duración (EC), valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) y muestreo pasivo.

7.2. Explica para qué sirve y cómo se utiliza un tubo colorimétrico.

7.3. Se toman cuatro muestras consecutivas de polvo de talco. Suponiendo que la exposición diaria es de 7,5 horas y que a la hora no muestreada las condiciones de trabajo son similares, calcula la concentración ponderada referida a una jornada de trabajo de 8 horas.

| Tiempo (horas) | Concentración (mg/m ³) |
|----------------|------------------------------------|
| 2 | 1,8 |
| 1,5 | 1,5 |
| 2 | 1,3 |
| 1 | 1,2 |

7.4. En un taller de reparación de calzado se ha determinado el tipo de tareas y duración de las mismas. Para evaluar la exposición del trabajador a *n*-hexano se ha procedido a tomar muestras de aire en la zona de respiración de éste utilizando carbón activo, y a su posterior análisis mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla. A la vista de los valores de dicha tabla calcula la concentración ponderada y la exposición diaria para dicho trabajador. Si el VLA-ED es de 20 ppm² justifica si es aceptable dicha exposición (se puede considerar que para un índice de exposición superior a la unidad la exposición no es aceptable).

| Tarea | Duración de la exposición (horas) | Duración de la toma de muestra (min) | Concentración (ppm) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Reparación con disolvente | 3,5 | 60 | 650 |
| Reparación sin disolvente | 3,0 | 60 | 500 |
| Trabajos auxiliares en el taller | 1,5 | 20 | 200 |
| Otras tareas fuera del taller | 1,0 | 10 | 50 |

7.5. Las tareas de un puesto de trabajo en el que existe riesgo de inhalación de estireno monómero son de carácter cíclico. Cada ciclo consta de tres operaciones que duran 10,

² Valor correspondiente a los límites de exposición profesional para agentes químicos en España (2009).

12 y 8 minutos, respectivamente, por lo que cada ciclo tiene una duración de 30 minutos. Se han muestreado tres ciclos completos aleatoriamente seleccionados, utilizando tubos de carbón activo de 150 mg para cada una de las operaciones que constituyen el ciclo. Les resultados han sido:

| Ciclo | Operación 1 (t=10 min) | Operación 2 (t=12 min) | Operación 3 (t=8 min) |
|-------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| A | 10 ppm | 20 ppm | 15 ppm |
| B | 12 ppm | 17 ppm | 16 ppm |
| C | 15 ppm | 22 ppm | 20 ppm |

Teniendo en cuenta que el VLA-ED para el estireno monómero es de 20 ppm, calcula el índice de exposición.

7.6. Una industria utiliza 1,2-dicloroetileno (VLA-ED 200 ppm) en varias operaciones de diferente duración. Si los valores de concentración determinados en el área de respiración de un trabajador son los indicados en la tabla, calcula el índice de exposición de cada jornada.

| Tarea | Duración (minutos) | Concentración (ppm) | | |
|------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|
| | | Jornada 1 | Jornada 2 | Jornada 3 |
| A | 100 | 70 | 80 | 65 |
| B | 200 | 100 | 120 | 110 |
| C | 50 | 230 | 200 | 210 |
| Resto de jornada | 130 | 0 | 0 | 0 |

7.7. Calcula los índices de exposición correspondientes a dos puestos de trabajo que existe exposición a niebla de aceite mineral y en los que se han obtenido los valores de concentración indicados en la tabla, considerando que el VLA-ED es de 5 mg/m³ y que el tiempo de exposición es de 7 horas.

| Puesto A | | Puesto B | |
|----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|
| Tiempo (horas) | Concentración (mg/m ³) | Tiempo (horas) | Concentración (mg/m ³) |
| 2 | 3,2 | 2 | 3,5 |
| 1,5 | 2,4 | 1,5 | 2,8 |
| 2 | 3,8 | 2 | 0,8 |
| 1,5 | 2,9 | 1,5 | 0,2 |

II. Prácticas de laboratorio

Práctica 1

Determinación de humedad y materia grasa en un alimento

1. Determinación de la humedad.

Fundamento: en esta práctica se aplicará la forma más simple y rápida de determinar la humedad en alimentos, que consiste en someter la muestra a un proceso de secado mediante calentamiento a una temperatura suficiente como para que se pierda el agua por evaporación hasta peso constante. La diferencia de masas antes y después del secado permite la estimación del contenido de agua en la muestra (método indirecto). Sin embargo este método no permite diferenciar entre el agua y otros componentes presentes en la muestra y que también se volatilicen en las condiciones de trabajo. Además, la calefacción puede dar lugar a otros cambios químicos en la muestra (oxidaciones, por ejemplo). Por ello, una determinación más precisa del contenido en agua requeriría la adsorción del agua desprendida sobre un adsorbente selectivo y posterior pesada de éste (método directo).

Procedimiento:

1. Tarado de las cápsulas de porcelana. Se introducen en la estufa tres cápsulas de porcelana limpias durante unos 15 min. A continuación se extraen y se enfrían en desecador durante otros 15 min. Finalmente se pesan en la balanza analítica.
2. Secado. Se molturan por triplicado en sendos morteros de vidrio unos 2.5-3 g de muestra (pesados en granatario) con el fin de aumentar su superficie específica y facilitar su secado. Se pesan con exactitud (balanza analítica) alrededor de 2 g de la muestra triturada en las cápsulas de porcelana previamente pesadas. Se introducen entonces las cápsulas en la estufa a 105 °C durante una hora.
3. Pesada. Transcurrido ese tiempo se extraen las cápsulas de la estufa y se dejan en desecador unos 15 min hasta que se enfríen. Se pesan las cápsulas y se introducen nuevamente en la estufa, repitiendo el proceso cuantas veces sea necesario hasta alcanzar peso constante. El porcentaje de humedad en la muestra se calcula por diferencia de masas.

2. Determinación del contenido en materia grasa

El valor comercial de muchos alimentos se establece, entre otros factores, a partir de su contenido en grasa, por lo que esta determinación es de gran interés en muchas industrias alimentarias.

Fundamento: Para conocer este parámetro se recurre a un procedimiento de extracción separando la grasa con un disolvente adecuado, y evaporando éste antes de proceder a la pesada del residuo graso obtenido. La extracción en esta práctica se lleva a cabo en un equipo Soxtec, que es una de las versiones comerciales del conocido extractor Soxhlet.

Procedimiento:

1. Extracción de la grasa. Se pesan con precisión (balanza) porciones de alrededor de 1 g del residuo obtenido tras secado en el apartado anterior, y se introducen en sendos cartuchos de celulosa. Se colocan los cartuchos en el Soxtec, habiendo pesado antes los recipientes de aluminio anodizado en los que se va a recoger la materia grasa; en cada recipiente se coloca además un trocito de plato poroso. Se añaden 50 mL de éter de petróleo, y se acondiciona el montaje para que el éter recircule durante 15 min, ajustando la temperatura del baño de aceite a 100 °C.
2. Pesada. Una vez finalizado el proceso de extracción se retiran los recipientes con la grasa y se introducen en la estufa a 105 °C durante 10 min para eliminar todos los restos de disolvente. Se extraen los recipientes de la estufa y se dejan en el desecador durante otros 15 min para enfriar. Finalmente se pesan los recipientes con la grasa.

Cuestiones:

1. Señala las posibles fuentes de error en la determinación de la humedad en la muestra analizada.
2. Cómo se podría comprobar si la extracción de grasa en la muestra ha sido cuantitativa.
3. Indica las precauciones a adoptar durante la manipulación del éter de petróleo.

Práctica 2

Análisis de grasas y aceites: determinación del grado de acidez de un aceite comestible

Fundamento: neutralización de la acidez libre con disolución de NaOH previamente estandarizada frente a ftalato ácido de potasio.

Procedimiento:

1. Se prepara una disolución de NaOH de concentración aproximada 0.05 M disolviendo la cantidad apropiada de reactivo (pesado en granatario) en un vaso con unos 250 mL de agua. Se agita y se guarda en un frasco de plástico. Se pesan por triplicado y con precisión (balanza analítica) alrededor de 0.050 g de ftalato ácido de potasio ($PM = 204.22$), y se trasvasan a tres erlenmeyers limpios (no hace falta secarlos) con la ayuda de unas gotas de agua destilada. Se agita hasta disolución completa. A continuación se añade fenolftaleína y se valora con la disolución preparada de NaOH, que será añadida desde una bureta de 10 mL. La bureta debe enjuagarse primero con agua destilada y después con la disolución de valorante, todo ello antes de iniciar la valoración.
2. Valoración de la muestra: en un erlenmeyer de 100 mL limpio y seco se introducen unos 6 g de muestra problema pesados con precisión. Para ello se ajusta la balanza a cero, y a continuación se introduce el erlenmeyer, anotando el peso. Seguidamente se extrae el erlenmeyer de la balanza y con ayuda de un cuentagotas se introduce la muestra, volviendo a pesar. La diferencia de lecturas corresponderá a la cantidad de muestra tomada. Se añaden a continuación al erlenmeyer unos 50 mL de etanol para disolución de la muestra junto con unas cinco gotas de disolución de fenolftaleína, y se valora con la disolución de NaOH. El grado de acidez se expresa como g de ácido oleico por 100 g de muestra.

Recogida de residuos: los residuos de la valoración y la muestra no consumida deben recogerse en los recipientes dispuestos a tal efecto.

Cuestiones:

1. Por qué es necesario adicionar etanol a la muestra antes de proceder a valorar.
2. Por qué el resultado del análisis se refiere a la cantidad de ácido oleico.
3. Explica si podría utilizarse un potenciómetro para la detección del punto final.

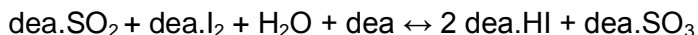
Práctica 3

Determinación de agua en leche en polvo mediante el método de Karl-Fischer

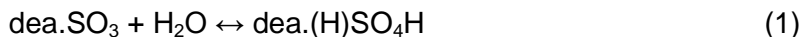
Fundamento: el método de Karl-Fischer se basa en la reacción estequiométrica entre el SO_2 y el I_2 en presencia de agua:



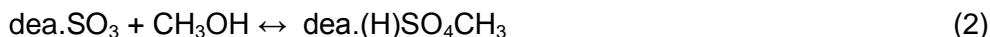
Para fijar los reaccionantes y los productos de la reacción se trabaja en presencia de dietanolamina. Los compuestos están en el medio de reacción como complejos de dietanolamina ($\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, dea):



El complejo $\text{dea}.\text{SO}_3$ formado podría consumir un exceso adicional de H_2O de acuerdo con la siguiente reacción:



Para evitarlo se trabaja en presencia de un gran exceso de metanol:



En definitiva, el procedimiento de Karl-Fischer implica el consumo de un mol de I_2 y un mol de SO_2 por cada mol de agua presente en el medio de reacción. En la práctica, se trabaja en exceso de dietanolamina, metanol y SO_2 , de forma que es la cantidad de I_2 añadida la que permite determinar la cantidad de agua. Por su parte el metanol se usa como disolvente tanto para el reactivo como para la muestra, favoreciendo además que la transformación del $\text{dea}.\text{SO}_3$ formado transcurra según la reacción (2) en vez de a través de (1).

La detección del punto final puede realizarse mediante cualquiera de estas técnicas:

- visual, hasta que el medio de reacción adquiere un tono pardo-rojizo, ya que el reactivo valorante es de ese color, si bien esta metodología solo es útil en el caso de muestras incoloras o muy débilmente coloreadas

- espectrofotométrico, utilizando el vaso de valoración como una cubeta sobre la que se hace incidir una radiación de 525 nm (máximo de absorción del I_2)
- biamperométrica, que es la que se utilizará en esta experiencia, y que aprovecha el hecho de que con el primer exceso de I_2 se produce una circulación de corriente entre dos electrodos sumergidos en la celda de valoración y entre los que se aplica una tensión adecuada. En presencia de agua la corriente es prácticamente inapreciable. La valoración se efectúa en condiciones óptimas cuando se añade un exceso de reactivo de Karl-Fisher (I_2), y después se valora por retroceso con disolución estandarizada de agua en metanol. En este caso, la corriente indicada por el galvanómetro desciende bruscamente a cero al llegar al punto final.

Observaciones:

- Es necesario secar bien el material de vidrio y preservar las disoluciones del contacto con el aire.
- Es necesario evitar el contacto con el metanol, pues se absorbe a través de la piel. Para ello ha que usar guantes durante su manipulación y evitar respirar su vapor.

Procedimiento:

1. Preparación de la disolución patrón de agua (5 mg/mL). Se enjuaga un aforado de 250 mL, limpio y con la menor cantidad de agua, con un poco de metanol anhidro (el metanol se vierte en el bidón de desechos dispuesto al efecto). Seguidamente se introducen otros 20-25 mL de metanol, se tapa el aforado (es necesario manipular el tapón con guantes para no aumentar su masa) y se pesa en la balanza analítica. A continuación se retira el tapón y se añade alrededor de 1.2 g de agua destilada utilizando un cuentagotas y un vaso con agua. Se tapa nuevamente el aforado, y se establece por diferencia la masa de agua añadida (con precisión de 0.1 mg). Se enrasa el aforado con metanol anhidro utilizando primero el dosificador, y después un vaso y un cuentagotas perfectamente secos. Finalmente la disolución preparada se introduce en el frasco seco preparado al efecto.
2. Estandarización del reactivo de Karl-Fischer. Se enjuaga primero la bureta correspondiente con la disolución patrón de agua (bureta 1). La otra bureta se deja cargada con el reactivo (bureta 2). Sin levantar la tapa del vaso de reacción y a través de la boca con tapón se vierten unos 25 mL de metanol anhidro. Mediante el programa la bureta 2 se dispensan 5 mL del reactivo de Karl-Fischer. Se valora con la disolución de agua, anotando el volumen en el punto final. La estandarización debe hacerse por triplicado.
3. Valoración de la muestra. Se deposita el contenido del vaso al bidón de

residuos y se seca el vaso con un papel. Se coloca entonces el vaso sobre el agitador después de taparlo presionando con cuidado. Se pesan en un pesa-sustancias con precisión alrededor de 0.3 g de muestra. La muestra se introduce en el vaso a través del orificio de la tapa, acabándola de arrastrar con unos 25 mL de metanol anhidro. Con la bureta 2 se vierten 10 mL del reactivo de Karl-Fischer. Se valora el exceso de reactivo con la disolución patrón de agua, efectuando la valoración por triplicado. No es necesario que la muestra se disuelva, ya que en parte el agua contenida en la muestra es extraída por el disolvente, y además el reactivo penetra en la muestra dispersa, reaccionando con toda el agua disponible.

Recogida de residuos: una vez realizados los cálculos y tras haber comprobado que los resultados entran en el intervalo posible, se deposita la disolución de agua sobrante en el recipiente dispuesto a tal efecto.

Cuestiones

1. Por qué es necesario estandarizar la disolución de Karl-Fischer antes de proceder a la valoración de la muestra.
2. Explica cómo se detectaría el punto final si en vez de llevar a cabo una valoración por retroceso se valorase la muestra directamente.
3. Considerando el resultado del análisis, calcula el volumen de agua recogido si el análisis se hubiese llevado a cabo mediante destilación azeotrópica. ¿Sería viable dicha determinación?

Práctica 4

Determinación de mezclas de cafeína, ácido benzoico y aspartamo en refrescos por cromatografía líquida

La composición de algunas bebidas refrescantes incluye diversos compuestos, básicamente extractos vegetales, y aditivos conservantes, edulcorantes, colorantes, etc. Aunque para la determinación de algunos de ellos se dispone de métodos rápidos y selectivos, en general es más útil aplicar un método separativo ya que de esta forma es posible la cuantificación simultánea de varios compuestos. En este sentido la técnica preferida es la cromatografía líquida, pues requiere un tratamiento mínimo las muestras, que por lo general se limita a una filtración y/o dilución. Por tanto, la determinación de aditivos por cromatografía líquida presenta un marcado interés analítico, habiéndose elegido en esta práctica la resolución y cuantificación de cafeína, un estimulante, ácido benzoico, que se emplea como conservante, y aspartato, un edulcorante artificial.

Fundamento: los tres aditivos seleccionados pueden ser separados mediante cromatografía líquida en su modalidad de fase inversa, pues se trata de compuestos orgánicos de baja-media polaridad. En ese caso se emplea columna estándar de tipo ODS (125 mm x 4.6 mm d.i., 5 μ m), y una fase hidro-orgánica, en este caso una mezcla metanol/agua acidulada con H_3PO_4 (pH=3) (45:55, v/v). Los tres compuestos además presentan absorbancias adecuadas en el ultravioleta, siendo posible su detección simultánea con adecuada sensibilidad a 218 nm.

Procedimiento:

1. Preparación de la fase móvil y acondicionamiento del cromatógrafo. Se introducen en una botella perfectamente limpia unos 250 mL de la fase móvil (ya preparada), y se desgasifica colocando dicha botella en el baño de ultrasonidos durante unos 10 min. Tras retirar del baño de ultrasonidos, se utiliza dicha botella como depósito de fase móvil del cromatógrafo, seleccionando un flujo de 1 mL/min. Previamente la columna debe acondicionarse con metanol también a flujo de 1 mL/min durante otros 10-15 min. Se enciende entonces la lámpara del detector. Mientras se estabiliza el sistema cromatográfico se preparan las disoluciones patrón.
2. Preparación de las disoluciones patrón. En seis matraces aforados de 25 mL se introducen los volúmenes de las disoluciones patrón de cafeína (500 mg/L), ácido benzoico (500 mg/L) y aspartamo (1000 mg/L) indicadas en la siguiente tabla. Se afora con agua destilada, agitando al finalizar y rotulando adecuadamente los matraces.

| Matraz | Patrón de cafeína (mL) | Patrón de ácido benzoico (mL) | Patrón de aspartamo (mL) |
|--------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5 | - | - |
| 2 | - | 5 | - |
| 3 | - | - | 5 |
| 4 | 2 | 2 | 2 |
| 5 | 3 | 3 | 3 |
| 6 | 4 | 4 | 4 |

3. Inyección de las disoluciones patrón. Se inyectan 20 μL de cada una de las disoluciones preparadas, comenzando por las disoluciones 1-3, a partir de las cuales se obtienen los tiempos de retención.
4. Análisis de la muestra. Se desgasifica la muestra (un refresco comercial de cola) en baño de ultrasonidos. Se toman por triplicado alícuotas de la muestra de 5 mL, añadiéndole otros 5 mL de agua destilada. Se inyectan 20 μL de cada disolución de la muestra, midiendo en su caso las áreas de los compuestos de interés, los cuales se habrán identificado a través de los tiempos de retención.
5. Identificación y cuantificación de aditivos en la muestra problema. Una vez que el programa haya cerrado cada fichero, se integran los picos correspondientes a los analitos, anotando en cada caso los tiempos de retención y los valores de área. A partir de los valores de área obtenidos para las disoluciones patrón se calculan las rectas de calibrado correspondientes a cada uno de los aditivos ensayados. Finalmente, se interpolan en las rectas obtenidas los valores de área correspondientes a las muestras, y se calculan las concentraciones de los aditivos identificados. El resultado se expresa como mg de aditivo por cada 100 mL de bebida.

Recogida de residuos: al finalizar los ensayos se retira el recipiente con la fase móvil, sustituyéndola por el de metanol. La fase móvil no utilizada debe depositarse en el recipiente dispuesto al efecto.

Cuestiones:

1. Explica por qué es necesario desgasificar la fase móvil.
2. Indica si podría trabajarse a otra longitud de onda para llevar a cabo la determinación.
3. A partir de los cromatogramas obtenidos para la muestra, indica si se tiene evidencia de la presencia de otros componentes en la misma.

Práctica 5

Determinación gravimétrica de níquel en aceros inoxidables

Los aceros inoxidables contienen junto con el elemento mayoritario, el hierro, cantidades variables de níquel y cromo, así como cantidades menores de carbono, fósforo, silicio, azufre y manganeso, entre otros. Los porcentajes relativos de estos elementos determinan las propiedades del acero, por lo que su determinación es de gran importancia en numerosos contextos. En esta práctica se determinará uno de estos elementos, el níquel, a través de un procedimiento gravimétrico.

Fundamento: se procede en primer lugar al tratamiento de una pieza de acero inoxidable para su disolución, y posterior precipitación del Ni(II) con el reactivo dimetilgioxima (DMG) en medio amoniacal. El tratamiento del precipitado a 110-120 °C y posterior pesada del mismo permite determinar el níquel de la muestra con adecuada selectividad. La DMG permite la precipitación cuantitativa del níquel, pero en el intervalo de pH adecuado para la precipitación (4-10) puede producirse la precipitación de algunos metales como Fe(III), Cr(III), Al (III) en forma de hidróxidos, lo que se evita añadiendo un agente complejante de éstos como el tartrato o el citrato. Por otra parte, la DMG es poco soluble en agua pero es soluble en etanol, por lo que el reactivo se prepara en etanol. El exceso de reactivo en el medio de reacción debe ser limitado para evitar su coprecipitación. La adición de reactivo se realiza en medio ligeramente ácido y en caliente, aumentando después el pH con disolución de amoníaco. De este modo se forman cristales de mayor tamaño y más fácilmente filtrables al ser menor la sobresaturación alcanzada.

Procedimiento:

1. Tratamiento de la muestra. Se coloca la muestra, previamente pesada, en un vaso alto de 250 mL y se añaden al mismo 10 mL de HCl 1:1 y otros 10 mL de HNO₃ también 1:1 (en vitrina). Se calienta hasta completa disolución de la muestra, sin extraer el vaso de la vitrina en ningún momento. Si se observara que el nivel de líquido en el vaso es demasiado bajo, se añaden unos 10 mL de agua destilada. Se deja enfriar y después se trasvasa a un aforado de 50 mL, enrasando con agua destilada.
2. Obtención del precipitado. Se introducen 3 alícuotas de 5 mL del aforado anterior en tres vasos de precipitados altos de 250 mL. Se añaden 3 g de ácido tartárico en cada vaso y a continuación amoníaco 1:1 hasta olor persistente a amoníaco. Si aparece algún precipitado se añade más amoníaco hasta

disolución completa. Se acidula ligeramente con HCl 1:1 (hasta cambio a tonalidad parda). A continuación se calienta suavemente y se añaden 10 mL de disolución etanólica de DMG al 1 %. Esta disolución se prepara disolviendo en un vaso de precipitados aproximadamente 0.5 g de reactivo en 50 mL de etanol. Agitando con una varilla (que no ha de sacarse del vaso en ningún momento) se añade amoníaco concentrado hasta olor persistente. Se mantiene en caliente durante media hora. Todas estas operaciones se realizarán en la vitrina. Finalmente se deja en reposo durante al menos 1 hora. Durante este tiempo se procede a la limpieza y tarado de las placas filtrantes.

3. Limpieza y tarado de las placas. Las placas se lavan pasando (con vacío) unos mL de HNO_3 1:1 primero, y agua destilada después, cuidando que la limpieza se produzca sobre toda la superficie de la placa. Se rotulan las placas para diferenciarlas y se introducen en la estufa, donde deberán permanecer durante unos 15 min. Transcurrido este tiempo se colocan en el desecador con ayuda de unas pinzas durante otros 10 min. Por último se pesan las placas, manipulándolas con las pinzas hasta que se hayan pesado (después se pueden manipular con las manos).
4. Pesada. Finalmente el precipitado se filtra y se lava con agua tibia hasta que las aguas lavado no den reacción con Ag(I) . Se introducen entonces las placas en la estufa. Tras enfriar en desecador se pesan. Una vez obtenida la masa de precipitado se introducen las placas en la disolución nítrica de la vitrina para su limpieza. El resultado se expresa como porcentaje de Ni en el acero analizado.

Recogida de residuos: las disoluciones sobrantes deben recogerse en los recipientes dispuestos al efecto.

Cuestiones:

1. Explica por qué la disolución de reactivo precipitante se prepara en etanol.
2. ¿Para qué se mantiene el precipitado en reposo antes de su filtración?
3. Qué indica reacción positiva con disolución de Ag(I) durante el lavado del precipitado obtenido.

III. Respuestas a los problemas seleccionados

Capítulo 2. Análisis agroalimentario

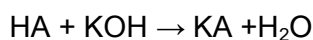
2.4. 2,49% y 0.037 mL.

2.5. 33,06%.

2.6. 8,2 mL.

2.7. 21,5% de fibra y 7,27% de cenizas.

2.9. La acidez del aceite se expresa en porcentaje de ácido oleico ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$), se trata de un ácido monoprótico (HA) por lo que la reacción de valoración es:



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\text{moles de KOH} = \text{moles de HA}$$

por tanto:

$$V_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} = \text{moles de ácido oleico} = \frac{\text{masa de ácido oleico}}{\text{peso molecular}}$$

$$5,4 \times 10^{-3} \times 0,0973 \times 282 = \text{masa de ácido oleico}$$

por lo que el porcentaje de ácido oleico es:

$$\% \text{ ácido oleico} = \frac{\text{masa de ácido oleico}}{\text{masa de muestra}} \times 100 = \frac{282 \times 5,4 \times 10^{-3} \times 0,0973}{6,5221} \times 100 = 1,47\%$$

2.10. 132,1 mg KOH por gramo.

2.12. 6,85 g I_2 /100 g de muestra.

2.13. 31,19 miliequivalentes de oxígeno activo/kg de muestra.

2.15. 668,3 mg/L.

2.16. 3,7 g/L de ácido acético; 5 mL.

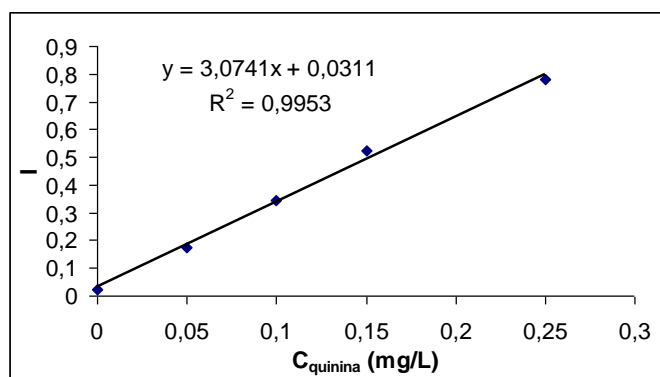
2.18. 1,11 g de ácido tartárico por litro y 0,39 g de ácido acético por litro.

2.19. 4,81 mg/L.

2.20. En primer lugar se calcula la concentración de las disoluciones de calibrado teniendo en cuenta la alícuota de disolución patrón de 2,5 mg/L y el volumen final (50 mL).

Una vez obtenidas las concentraciones de las disoluciones de calibrado, se representan las señales de fluorescencia en función de la concentración de quinina y se obtiene la ecuación de la recta de calibrado.

| Volumen de patrón (mL) | Concentración de quinina (mg/L) | Intensidad |
|------------------------|---------------------------------|------------|
| 0 | 0 | 0,023 |
| 1 | 0,05 | 0,175 |
| 2 | 0,1 | 0,343 |
| 3 | 0,15 | 0,525 |
| 5 | 0,25 | 0,78 |



Para calcular la concentración de quinina en la muestra se interpola la señal de fluorescencia en la recta de calibrado y, teniendo en cuenta la dilución, su contenido en la muestra.

| Muestra | Intensidad | Concentración de quinina (mg/L) | Contenido en la muestra (mg/L) |
|---------|------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,373 | 0,1112 | 55,61 |
| 2 | 0,371 | 0,1106 | 55,28 |
| 3 | 0,365 | 0,1086 | 54,31 |

Por último se obtiene la media de los tres valores y su desviación resultando un contenido en quinina de $(55,1 \pm 0,7)$ mg/L.

2.22. 0,15 % m/v.

2.23. 4,5 % m/v.

2.24. 0,02%.

2.25. 0,18%.

2.26. 42,47%.

2.27. 59,8%.

2.29. En primer lugar se procede a la identificación de los colorantes presentes en cada una de las muestras a partir de los tiempos de retención y del cromatograma.

En el primer producto se identifican los colorantes E122 y E132, y en el segundo producto se identifican los colorantes E104 y E129, no correspondiendo a ninguno de los colorantes estudiados el pico que aparece a 22,7 min.

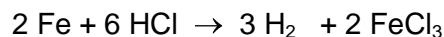
A continuación, se procede a interpolar las áreas de los colorantes identificados en las correspondientes rectas de calibrado, obteniéndose que el producto 1 contiene 13,6 mg/L del colorante E122 y 5,4 mg/L del colorante E132; el producto 2 contiene 2,5 mg/L del colorante E104 y 0,74 mg/L del colorante E129.

2.30. 0,64% de hidroxiprolina y 4,57% de colágeno.

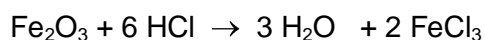
Capítulo 3. Análisis de aleaciones metálicas

3.3. 0,093%; 0,01611.

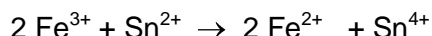
3.5. En primer lugar se procede a la disolución de la muestra utilizando HCl ya que no es necesario utilizar un ácido oxidante y además, la disolución se ve favorecida por la formación de complejos del Fe(III) y el cloruro:



La muestra contiene a su vez Fe_2O_3 , que también se disuelve en medio ácido:



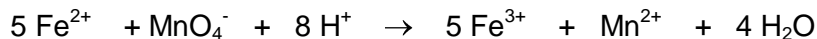
A continuación se produce a reducir el Fe(III) utilizando Sn(II):



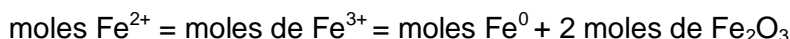
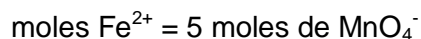
Posteriormente el exceso de estaño se elimina con HgCl_2 :



Finalmente, se procede a la valoración del Fe^{2+}



Teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones:



Por tanto:

$$\text{moles Fe}^0 + 2 \text{ moles de Fe}_2\text{O}_3 = 5 \text{ moles de MnO}_4^- = 5 \times 0,0282 \times 39,6 \times 10^{-3} = 5,58 \times 10^{-3}$$

Por otra parte, la muestra únicamente contiene Fe y Fe₂O₃ por lo que:

$$\text{masa de muestra} = \text{masa de Fe} + \text{masa de Fe}_2\text{O}_3$$

$$55,8 \times \text{moles Fe}^0 + 159,6 \times \text{moles de Fe}_2\text{O}_3 = 0,3542$$

por lo que únicamente resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x + 2y = 5,58 \times 10^{-3}$$

$$55,8x + 159,6y = 0,3542$$

podemos obtener las moles de Fe (x) y las moles de Fe₂O₃:

$$x = 3,79 \times 10^{-3}$$

$$y = 8,92 \times 10^{-4}$$

Por tanto, los porcentajes son:

$$\% \text{Fe} = \frac{3,79 \times 10^{-3} \times 55,8}{0,3542} \times 100 = 59,8\%$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{8,92 \times 10^{-4} \times 159,6}{0,3542} \times 100 = 40,2\%$$

3.6. 0,17 %.

3.7. 52,9 %.

3.8. 5,30 de Cr y 1,45 % de Mn.

3.9. a) 17,2 mL; b) 14,1 mL.

3.10. a) 17 % b) 0 %.

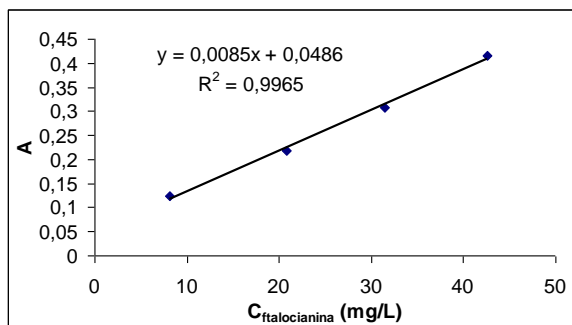
3.11. 25,1 %.

3.12. 11,9 %.

Capítulo 4. Análisis de pinturas

4.3. 33,7 %.

4.5. En primer lugar se representan las señales de absorbancia en función de la concentración de ftalocianina y se obtiene la ecuación de la recta de calibrado.



A continuación se interpola la absorbancia de la muestra y se calcula la concentración en la disolución de muestra, que resulta ser de 18,05 mg/L. Teniendo en cuenta el volumen de la disolución (100 mL) y el peso de muestra, se calcula el porcentaje en la muestra, que resulta ser del 0,2%.

Capítulo 5. Análisis de tensioactivos y detergentes

5.4. Sí (0,0171 equivalentes/g).

5.5. Por interpolación en la recta de calibrado obtenemos una concentración de 1,098 g/L. Esta concentración está en los 50 mL del extracto de CCl₄, por lo que:

$$\text{g de SDS/100 g de producto} = \frac{1,098 \times 0,05}{0,4356} \times 100 = 12,6$$

Capítulo 6. Análisis de productos cerámicos.

6.3. El residuo insoluble en ácido puede contener además de SiO₂ otros compuestos por lo que se trata con HF volatilizándolo de este modo la sílice y la diferencia de peso entre los dos residuos proporciona directamente el peso de SiO₂:

$$\text{masa de SiO}_2 = 0,2887 - 0,0109 = 0,2778 \text{ g}$$

A continuación, teniendo en cuenta el peso de muestra se obtiene el porcentaje de sílice en la muestra:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{0,2778}{2,4376} \times 100 = 11,4$$

6.4. 0,06 mg/L de Pb y $1,16 \cdot 10^{-3}$ mg/L de Cd.

6.5 1,16% de MnO.

Capítulo 7. Higiene Industrial

7.3. 1,48 mg/m³

7.4. ED= 515 ppm, I=10,3, exposición inaceptable.

7.5. 0,82.

7.6. En primer lugar se procede a calcular la exposición diaria de cada una de las jornadas. Se trata de un muestreo tipo B por lo que la exposición diaria se calcula como:

$$ED = \frac{\sum c_i t_i}{\sum t_i} \frac{T}{8}$$

Jornada 1:

$$ED = \frac{100 \times 70 + 200 \times 100 + 50 \times 230 + 0 \times 130}{100 + 200 + 50 + 130} \frac{8}{8} = 80,2 \text{ ppm}$$

Jornada 2:

$$ED = \frac{100 \times 80 + 200 \times 120 + 50 \times 230 + 0 \times 200}{100 + 200 + 50 + 130} \frac{8}{8} = 87,5 \text{ ppm}$$

Jornada 3:

$$ED = \frac{100 \times 65 + 200 \times 110 + 50 \times 210 + 0 \times 200}{100 + 200 + 50 + 130} \frac{8}{8} = 81,2 \text{ ppm}$$

Una vez calculada la exposición diaria, se procede a calcular los índices de exposición como cociente entre ED y el valor límite establecido que en este caso es 200 ppm:

Jornada 1:

$$I = \frac{ED}{VLA - ED} = \frac{80,2}{200} = 0,4010$$

Jornada 2:

$$I = \frac{ED}{VLA - ED} = \frac{87,5}{200} = 0,4375$$

Jornada 3:

$$I = \frac{ED}{VLA - ED} = \frac{81,2}{200} = 0,4063$$

7.7. $I_A=0,55$; $I_B=0,33$.

IV. Bibliografía

- Harris, D.C. (2007): *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Reverté S. A.
- Herráez, R.; Maurí, A. (2008): *Anàlisi Industrial*, Servei de Política Lingüística de la Universitat de València <http://www.uv.es/spl/v/publicacions/material%20docent.htm>
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales (2004): *Guía Técnica para la Evaluación y Prevención de los Riesgos Presentes en los Lugares de Trabajo Relacionados con Agentes Químicos*.
- Kellner, R.; Mermet, J.-M.; Otto, M.; Widmer, H. M. (1998): *Analytical Chemistry*, Wiley.
- Matissek, R.; Schnepel F. M.; Steiner, G. (1998): *Análisis de los Alimentos*, Acribia SA.
- McDermott H. J.; Shirley, S. A. (2004): *Air Monitoring for Toxic Exposures*, Wiley Interscience.
- PANREAC QUÍMICA SA, *Colección Métodos Analíticos en Alimentaria*:
 - Aceites y grasas
 - Carne y productos cárnicos
 - Leche y productos lácteos
 - Productos derivados de la uva, aguardientes y sidras
 - Técnicas usuales de análisis en enología
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. (2005): *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Thomson.
- Townshed, A. Ed. (1995): *Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press.
- Valcárcel, M.; Ríos, A. (1992): *La Calidad en los Laboratorios Analíticos*, Reverté SA.