

# **A**nálisis de alimentos

Consulte nuestra página web: [www.sintesis.com](http://www.sintesis.com)  
En ella encontrará el catálogo completo y comentado



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos ([www.cedro.org](http://www.cedro.org)) vela por el respeto de los citados derechos.

# **A**nálisis **de alimentos**

Cristina Álvarez Oquina

### Material complementario

Este libro contiene material complementario disponible en la página web de la editorial a través del siguiente código: XXXXXXX

1. Entre en **www.sintesis.com** y regístrese como usuario.
2. Seleccione “complementos web” en el menú superior e introduzca el código de acceso

© Cristina Álvarez Oquina

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.  
Vallehermoso, 34. 28015 Madrid  
Teléfono 91 593 20 98  
<http://www.sintesis.com>

ISBN: 978-84-9077-488-5  
ISBN obra completa: 978-84-9077-487-8  
Depósito Legal: M-12.351-2017

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

# Índice

<b>PRESENTACIÓN</b> .....	13
---------------------------	----

## PARTE I

### CONCEPTOS DE QUÍMICA GENERAL APLICADOS AL ANÁLISIS DE ALIMENTOS

<b>1. ORGANIZACIÓN Y NORMAS DE TRABAJO EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE ALIMENTOS</b> .....	17
Objetivos .....	17
Mapa conceptual .....	18
Glosario .....	19
1.1. El laboratorio como lugar de trabajo .....	19
1.2. Manejo de reactivos químicos .....	19
1.2.1. Interpretación de las etiquetas de los envases de reactivos químicos .....	19
1.2.2. Clases y categorías de peligro .....	21
1.2.3. Pictogramas de peligro del producto .....	22
1.2.4. Palabras de advertencia .....	25
1.2.5. Indicaciones de peligro .....	25
1.2.6. Consejos de prudencia .....	26
1.2.7. Frases R y S .....	27
1.2.8. Fichas de seguridad .....	27
1.2.9. Manipulación de reactivos químicos en el laboratorio .....	28
1.3. Material de laboratorio .....	29
1.3.1. Precauciones en el manejo de material de vidrio .....	36
1.3.2. Limpieza del material de vidrio .....	36

1.4.	Eliminación de residuos .....	37
1.5.	Hábitos personales y de trabajo .....	38
1.5.1.	Toma de datos y emisión de informes .....	39
1.6.	Elementos de actuación y protección .....	40
1.6.1.	Equipos de protección individual .....	40
1.6.2.	Duchas de seguridad y fuentes lavajos .....	44
1.6.3.	Extintores y mantas ignífugas .....	44
1.6.4.	Vitrinas de laboratorio o campanas de gases .....	45
	Resumen .....	46
	Ejercicios propuestos .....	47
	Actividades de autoevaluación .....	47
<b>2.</b>	<b>MÉTODOS DE MUESTREO</b> .....	<b>49</b>
	Objetivos .....	49
	Mapa conceptual .....	50
	Glosario .....	51
2.1.	Introducción .....	51
2.2.	Población y muestra .....	52
2.2.1.	Teoría de muestreo .....	53
2.2.2.	Muestras aleatorias .....	53
2.2.3.	Parámetros estadísticos .....	53
2.2.4.	Error normal (error estándar) .....	54
2.2.5.	Curva característica .....	54
2.3.	Planes de muestreo .....	55
2.3.1.	Muestreo de aceptación .....	55
2.3.2.	Tipos de planes de muestreo de aceptación por atributos .....	57
2.3.3.	Tipos de planes de muestreo de aceptación por variables .....	61
2.3.4.	Otros planes de muestreo .....	68
2.3.5.	Selección de planes de muestreo en alimentos .....	69
2.4.	Manejo de muestras de alimentos .....	70
2.4.1.	Material utilizado .....	70
2.4.2.	Personal de muestreo .....	71
2.4.3.	Obtención de la muestra .....	71
2.4.4.	Identificación de la muestra .....	75
2.4.5.	Conservación y transporte .....	75
2.4.6.	Informe de muestreo .....	76
2.4.7.	Tratamiento de la muestra previo al análisis .....	76
2.4.8.	Eliminación de residuos de muestras una vez analizadas .....	77
2.5.	Diagrama general para definir y documentar un sistema de muestreo .....	77
	Resumen .....	80
	Ejercicios propuestos .....	81
	Actividades de autoevaluación .....	82
<b>3.</b>	<b>DISOLUCIONES</b> .....	<b>83</b>
	Objetivos .....	83
	Mapa conceptual .....	84
	Glosario .....	84
3.1.	Disoluciones: naturaleza y tipo .....	85

3.1.1.	Definición de disolución .....	86
3.1.2.	Características de las disoluciones .....	86
3.1.3.	Tipos de disoluciones .....	86
<b>3.2.</b>	<b>Conceptos básicos de química importantes para la expresión de la concentración de disoluciones .....</b>	<b>87</b>
3.2.1.	Densidad .....	87
3.2.2.	Masa atómica y masa molecular .....	88
3.2.3.	Concepto de <i>mol</i> .....	89
3.2.4.	Peso equivalente .....	90
<b>3.3.</b>	<b>Expresión de la concentración de las disoluciones .....</b>	<b>91</b>
3.3.1.	Porcentaje en peso (%P/P) .....	91
3.3.2.	Porcentaje peso/volumen (%P/V) .....	92
3.3.3.	Porcentaje volumen/volumen (%V/V) .....	93
3.3.4.	Concentración en gramos por litro (g/L) .....	94
3.3.5.	Concentración en partes por millón (p. p. m.) .....	94
3.3.6.	Molaridad .....	95
3.3.7.	Normalidad .....	96
<b>3.4.</b>	<b>Mezcla y dilución de disoluciones .....</b>	<b>99</b>
	Resumen .....	102
	Ejercicios propuestos .....	102
	Actividades de autoevaluación .....	103

## PARTE II

### ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS

<b>4.</b>	<b>REACCIONES ÁCIDO-BASE Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS DE ALIMENTOS .....</b>	<b>107</b>
	Objetivos .....	107
	Mapa conceptual .....	108
	Glosario .....	109
<b>4.1.</b>	<b>Reacciones de transferencia de protones.</b>	
	Teorías de Arrhenius y Brönsted-Lowry .....	109
4.1.1.	Teoría de Arrhenius o teoría de la disociación electrolítica .....	109
4.1.2.	Teoría de Brönsted-Lowry o teoría del ácido-base conjugado .....	111
4.1.3.	Teoría de Lewis .....	113
<b>4.2.</b>	<b>Equilibrios ácido-base en medio acuoso: disociación del agua, concepto de <i>pH</i> .....</b>	<b>114</b>
4.2.1.	Disociación del agua .....	114
4.2.2.	Concepto de <i>pH</i> .....	115
4.2.3.	Medida del <i>pH</i> .....	116
<b>4.3.</b>	<b>Fuerza de ácidos y bases .....</b>	<b>120</b>
4.3.1.	Ácidos fuertes .....	120
4.3.2.	Bases fuertes .....	121
4.3.3.	Ácidos débiles .....	121
4.3.4.	Bases débiles .....	121
4.3.5.	Relación entre la constante ácida y la constante básica .....	122
<b>4.4.</b>	<b>Hidrólisis .....</b>	<b>122</b>
4.4.1.	Salas de ácido fuerte y base fuerte .....	122
4.4.2.	Salas de ácido débil y base fuerte .....	122
4.4.3.	Salas de ácido fuerte y base débil .....	123

4.4.4.	Sales de ácido débil y base débil .....	124
4.4.5.	Disoluciones reguladoras o tampón .....	125
4.5.	<b>Volumetrías ácido-base</b> .....	127
4.5.1.	Introducción a los métodos volumétricos de análisis .....	127
4.5.2.	Cálculos básicos sobre volumetrías .....	130
4.5.3.	Tratamiento de datos de una valoración .....	130
4.5.4.	Volumetrías de neutralización o volumetrías ácido-base .....	131
4.5.5.	Preparación de soluciones de ácidos o bases .....	131
4.6.	<b>Aplicaciones de las valoraciones de neutralización en el análisis de alimentos</b> .....	133
	Resumen .....	134
	Ejercicios propuestos .....	134
	Actividades de autoevaluación .....	135
<b>5.</b>	<b>REACCIONES DE PRECIPITACIÓN Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS DE ALIMENTOS</b> .....	137
	Objetivos .....	137
	Mapa conceptual .....	138
	Glosario .....	139
5.1.	<b>Reacciones de precipitación</b> .....	139
5.1.1.	Producto de solubilidad. Solubilidad .....	140
5.1.2.	Factores que influyen en la solubilidad (equilibrios de precipitación) .....	143
5.2.	<b>Precipitación fraccionada o precipitación selectiva</b> .....	145
5.3.	<b>Precipitados</b> .....	146
5.3.1.	Pureza del precipitado .....	146
5.4.	<b>Valoraciones de precipitación</b> .....	148
5.4.1.	Indicadores para las valoraciones de precipitación .....	148
5.4.2.	Preparación de disoluciones de precipitación .....	149
5.5.	<b>Aplicaciones de las valoraciones de precipitación</b> .....	149
	Resumen .....	150
	Ejercicios propuestos .....	151
	Actividades de autoevaluación .....	151
<b>6.</b>	<b>REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS DE ALIMENTOS</b> .....	153
	Objetivos .....	153
	Mapa conceptual .....	154
	Glosario .....	155
6.1.	<b>Reacciones de formación de complejos. Concepto</b> .....	155
6.2.	<b>Equilibrios y constantes de formación</b> .....	157
6.3.	<b>Volumetrías de formación de complejos</b> .....	158
6.3.1.	Volumetrías con formación de un complejo estable. Valoración con AEDT: complexometrías .....	159
6.4.	<b>Aplicaciones de las volumetrías de formación de complejos en el análisis de alimentos</b> .....	160
	Resumen .....	161
	Ejercicios propuestos .....	161
	Actividades de autoevaluación .....	161



<b>7. REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN Y SU APLICACIÓN EN EL ANÁLISIS DE ALIMENTOS</b> .....	163
Objetivos .....	163
Mapa conceptual .....	164
Glosario .....	165
7.1. Reacciones de transferencia de electrones. Conceptos de <i>oxidación</i> y <i>reducción</i> .....	165
7.2. Ajustes de reacciones de oxidación-reducción. Estequiometría .....	167
7.2.1. Método del estado de oxidación .....	167
7.2.2. Método del ion-electrón .....	169
7.3. Sustancias oxidantes y reductoras .....	170
7.3.1. Qué es un electrodo y cómo se forma .....	171
7.3.2. Factores que modifican el valor del potencial de electrodo .....	175
7.3.3. Predicción de la espontaneidad de un proceso de oxidación-reducción .....	177
7.4. Volumetrías de oxidación-reducción .....	177
7.4.1. Indicadores de oxidación-reducción .....	178
7.4.2. Reactivos oxidantes .....	178
7.4.3. Reactivos reductores .....	179
7.4.4. Reactivos auxiliares .....	180
7.5. Aplicaciones de las reacciones de oxidación-reducción en el análisis de alimentos .....	181
7.5.1. Permanganato potásico. Permanganimetrías .....	181
7.5.2. Dicromato potásico. Dicromatometrías .....	182
7.5.3. Yodo. Yodometrías y yodimetrías .....	183
Resumen .....	186
Ejercicios propuestos .....	186
Actividades de autoevaluación .....	187
<b>8. MÉTODOS FÍSICOS UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS DE ALIMENTOS</b> .....	189
Objetivos .....	189
Mapa conceptual .....	190
Glosario .....	191
8.1. Introducción .....	191
8.2. Métodos gravimétricos .....	191
8.2.1. Métodos de precipitación .....	192
8.2.2. Métodos de volatilización .....	192
8.2.3. Cálculo de resultados de un análisis gravimétrico .....	193
8.2.4. Técnicas y equipos empleados en el análisis gravimétrico .....	194
8.2.5. Métodos gravimétricos: técnicas más utilizadas en el análisis de alimentos .....	198
8.2.6. Aplicaciones de los métodos gravimétricos en el análisis de alimentos .....	201
8.3. Procesos de extracción .....	201
8.3.1. Características del disolvente de extracción .....	201
8.3.2. Extracción líquido-líquido simple .....	202
8.3.3. Extracción líquido-líquido en continuo .....	203
8.3.4. Extracción sólido-líquido .....	204
8.3.5. Extracción sólido-líquido en continuo .....	204
8.3.6. Aplicación de los métodos de extracción en el análisis de alimentos .....	204
8.4. Procesos de destilación .....	206
8.4.1. Destilación simple .....	207
8.4.2. Destilación fraccionada .....	207

8.4.3.	Destilación por arrastre de vapor .....	207
8.4.4.	Destilación azeotrópica .....	208
8.4.5.	Aplicación de la destilación en el análisis de alimentos .....	208
<b>8.5.</b>	<b>Procesos auxiliares de separación .....</b>	<b>209</b>
8.5.1.	Procesos de filtración .....	209
8.5.2.	Procesos de centrifugación .....	210
8.5.3.	Aplicaciones de la filtración y la centrifugación en el análisis de alimentos ....	212
	Resumen .....	212
	Ejercicios propuestos .....	213
	Actividades de autoevaluación .....	213

### PARTE III

## ANÁLISIS INSTRUMENTAL

<b>9.</b>	<b>INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS INSTRUMENTAL .....</b>	<b>217</b>
	Objetivos .....	217
	Mapa conceptual .....	218
	Glosario .....	219
9.1.	Características e importancia del análisis instrumental .....	219
9.2.	Clasificación de los métodos instrumentales .....	220
9.3.	Selección de un método analítico .....	220
9.4.	Parámetros instrumentales .....	221
9.5.	Curva de calibrado. Rango de linealidad. Interpolación .....	223
9.5.1.	Rectas y curvas de calibrado .....	225
9.5.2.	Aplicación de la curva de calibrado para calcular la concentración de la muestra problema .....	229
	Resumen .....	230
	Ejercicios propuestos .....	230
	Actividades de autoevaluación .....	232
<b>10.</b>	<b>TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS .....</b>	<b>233</b>
	Objetivos .....	233
	Mapa conceptual .....	234
	Glosario .....	235
10.1.	Métodos electroquímicos. Magnitudes electroquímicas .....	235
10.1.1.	Potenciometrías. Electrodos indicadores y de referencia. Electrodos selectivos .....	236
10.1.2.	Conductimetría .....	244
10.2.	Métodos ópticos .....	246
10.2.1.	Propiedades de la radiación electromagnética .....	247
10.2.2.	Espectro óptico o electromagnético .....	248
10.2.3.	Teoría de la absorción molecular .....	248
10.2.4.	Instrumentos ópticos en medidas de absorbancia .....	250
10.2.5.	Absorbancia y transmitancia: ley de Lambert-Beer .....	250
10.2.6.	Clasificación de los métodos ópticos .....	252
10.2.7.	Refractometría .....	253
10.2.8.	Espectrofotometría IR y colorimetría visible-UV .....	254

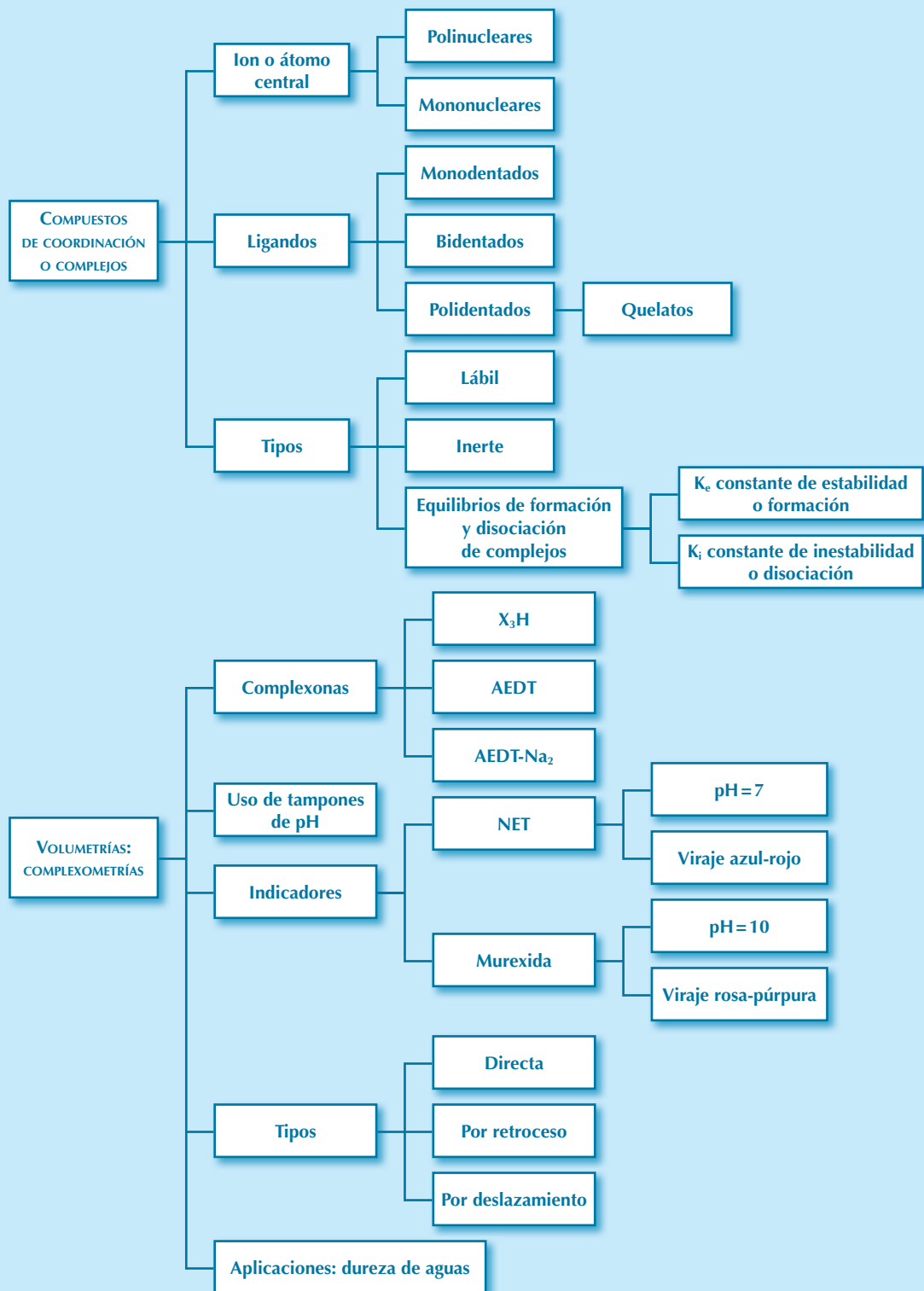
<b>10.3. Métodos cromatográficos</b> .....	261
10.3.1. Términos elementales en cromatografía .....	261
10.3.2. Clasificación de los métodos cromatográficos .....	261
10.3.3. Proceso cromatográfico estándar en columna .....	264
10.3.4. Parámetros que se miden en cromatografía .....	265
10.3.5. Cromatografía en papel. Características .....	267
10.3.6. Cromatografía en capa fina. Características .....	270
10.3.7. Cromatografía de líquidos. Características .....	272
10.3.8. Cromatografía de gases. Características .....	274
<b>10.4. Métodos electroforéticos</b> .....	277
10.4.1. Tipos de electroforesis .....	278
10.4.2. Aplicaciones de la electroforesis en el análisis de alimentos .....	279
<b>Resumen</b> .....	279
<b>Ejercicios propuestos</b> .....	280
<b>Actividades de autoevaluación</b> .....	281
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	283

# Reacciones de formación de complejos y su aplicación en el análisis de alimentos

## Objetivos

- ✓ Presentar el concepto de *complejo de coordinación*.
- ✓ Conocer las características de la formación de complejos y los factores que influyen en el proceso.
- ✓ Explicar de forma sencilla los equilibrios de formación de complejos.
- ✓ Asimilar el concepto de *volumetrías de formación de complejos*.
- ✓ Familiarizarse con el uso de las volumetrías de formación de complejos y con sus particularidades en el análisis de alimentos.

## Mapa conceptual



## Glosario

**Aniónico.** Especie que está cargada negativamente.

**Catión.** Átomo que ha perdido electrones y ha quedado cargado positivamente.

**Complejo.** Conjunto ionligandos que forma una molécula.

**Complexona.** Reactivo formado por el ácido etilendiaminotetraacético o alguna de sus sales.

**Dureza.** Suma de concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en un agua.

**Ion.** Átomo que ha ganado o perdido electrones (es decir, está cargado).

### 6.1. Reacciones de formación de complejos. Concepto

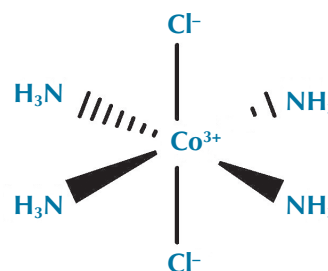
Muchos cationes metálicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{4+}$ ) se estabilizan al asociarse en disolución con grupos denominados *ligandos*, que son sustancias neutras que poseen dos o más electrones libres que pueden donar al ion metálico. El conjunto ion-ligando se denomina *complejo*. Por tanto, se engloban bajo el nombre de *compuestos de coordinación* (o *complejos*) todas aquellas sustancias que están constituidas por grupos de moléculas o iones llamados *ligandos* enlazados a un átomo o ion central.

La carga eléctrica del complejo depende de las cargas del átomo central y de los iones o moléculas que lo rodean. De esta forma, el complejo puede resultar neutro, catiónico o aniónico, en cuyo caso, se tratará de iones complejos.

#### Ejemplo

El complejo de estructura octaédrica  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , denominado *cloruro de hexaaminocobalto (III)*, tiene la siguiente estructura:

- *Ion central:*  $\text{Co}^{3+}$ .
- *Ligandos:*
  - Dos aniónicos  $\text{Cl}^-$  unidos mediante enlace iónico.
  - Cuatro neutros  $\text{NH}_3$  unidos mediante enlace covalente coordinado.



**Figura 6.1**  
Complejo de coordinación de cobalto

El número de enlaces covalentes que tiende a formar un catión con los donadores de electrones corresponde a su número de coordinación. Los más comunes son 2, 4 y 6.



### Actividad resuelta 6.1

Determina cuál es el ion central, cuáles los ligandos y cuál el número de coordinación que tienen los siguientes complejos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ;  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]$ .

SOLUCIÓN:

**CUADRO 6.1**  
Complejos y su composición

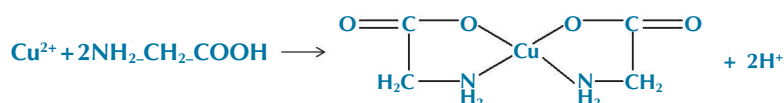
Complejo	Ion central	Ligandos	Número de coordinación
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Co	$\text{NH}_3$	6
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	Pt	Cl; $\text{NH}_3$	4
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Cr	$\text{NH}_3$	6
$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]$	Co	$\text{NO}_2$ ; $\text{NH}_3$	4

El complejo (o compuestos de coordinación) contiene:

- Átomo o ion central:** que, por norma general, es un metal enlazado –de forma covalente, iónica o con participación de ambas– a un grupo de iones o moléculas que lo rodean:

  - Complejos polinucleares:* los complejos pueden contener más de un átomo central.
  - Complejos mononucleares:* con un solo átomo central.
- Ligandos:** son un grupo de iones o moléculas que rodean al ion central y están unidos directamente al ion metálico (átomo central). Los ligandos pueden ser:

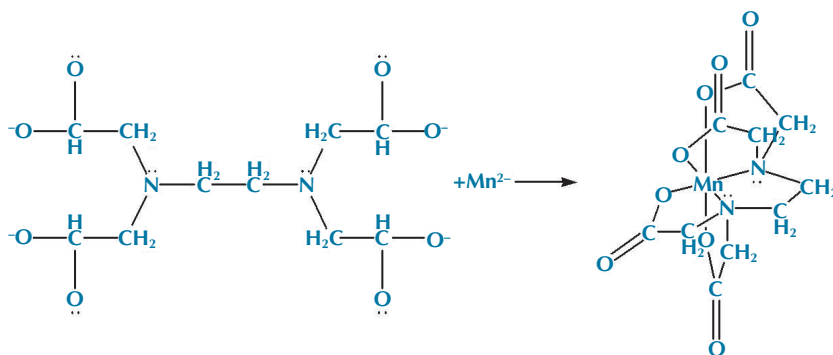
  - Monodentados:* si una molécula o ion se une al átomo central por una única posición o solo tiene un grupo donador disponible. Por ejemplo:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Ag} \leftarrow \text{:NH}_3$ .
  - Bidentados:* si una molécula o ion se une al átomo central por dos posiciones o tiene dos grupos donadores disponibles (p. ej., la glicina).



**Figura 6.2**  
Reacción de formación de un complejo con ligandos bidentados

- Tri-, tetra-, penta- y hexadentados.*
- Polidentados (o agentes quelantes):* si una molécula o ion posee más de un átomo donante, se une al ion central por más de una posición (p. ej., AEDT [anión etilendiamintetraacetato]).

**Figura 6.3**  
Reacción de formación  
de un complejo  
con ligandos  
polidentados



Los complejos que contienen ligandos polidentados se denominan *complejos quelatos*. Los ligandos polidentados, en especial los que cuentan con cuatro o seis grupos donadores, tienen dos ventajas sobre los monodentados en las titulaciones: reaccionan mejor con los cationes y dan puntos finales más definidos; además, reaccionan con iones metálicos en una sola etapa; en tanto que la formación de complejos monodentados implica la formación de dos o más especies intermedias.

La velocidad con que los complejos intercambian ligandos (se forman o disocian) da dos tipos de complejos:

- Complejo lábiles*: son complejos que pueden intercambiar ligandos de forma rápida, ya que se forman y se disocian rápidamente, y alcanzan con facilidad las condiciones de equilibrio. Por ejemplo:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- Complejo inertes*: son complejos que intercambian ligandos de forma lenta, ya que se forman y se disocian con lentitud, y, por ello, tardan mucho tiempo en alcanzar condiciones de equilibrio. Por ejemplo:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

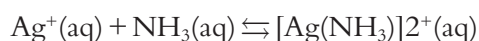
### Actividad propuesta 6.1

¿Qué diferencias hay entre un complejo lábil y uno inerte?  
Razona tu respuesta.



## 6.2. Equilibrios y constantes de formación

Existe un equilibrio entre las distintas especies en disolución que puede representarse de forma análoga a la disociación de un electrolito. Así, para el ion  $\text{Ag}^+$  con el  $\text{NH}_3$  se forma el ion complejo diamínico de plata  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  en equilibrio con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_3$ ; este equilibrio se representa:



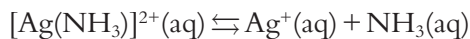
Cuya constante  $K$ , denominada *constante de estabilidad*, está dada por:

$$K_e = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$



Cuanto mayor es  $K_e$ , tanto más estable es el complejo.

En caso de que la formación del complejo tenga lugar en una sola etapa y la estabilidad del mismo se represente con la  $K_{est}$ , la inversa será la disociación del complejo y se representará por la constante de inestabilidad o disociación, que es la inversa de la constante de formación del mismo:



$$K_i = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{1}{K_e}$$

Cuanto mayor es  $K_i$ , más se disocia el complejo.

Uno de los parámetros con mayor influencia en la formación de complejos es el pH, si existe alguna especie, ya sea el ion central o alguno de los ligandos, que presente propiedades ácido-base; es decir, que pueda reaccionar con el ion  $H^+$  para formar ácidos más o menos débiles. A pH bajos o concentraciones de  $H^+$  altas, el complejo formado podría disociarse para reaccionar con los  $H^+$  y desestabilizar el equilibrio anterior.



### Actividad propuesta 6.2

¿Tiene sentido que la constante de estabilidad y la de disociación sean inversas? Razona tu respuesta.

## 6.3. Volumetrías de formación de complejos

El fundamento de estas volumetrías es la reacción cuantitativa de formación de un complejo. La concentración de una disolución problema se calcula basándose en una reacción cuantitativa de formación de complejo. El punto de equivalencia se determina experimentalmente por el hecho de ser este complejo coloreado o poco soluble.

Son muchas las reacciones que transcurren con formación de un complejo, pero pocas las que tienen una aplicación analítica, dado que la mayoría no son lo suficientemente rápidas y estequiométricas, o no dan lugar a complejos lo bastante estables para servir de base a una volumetría. La estabilidad del complejo formado en una cierta reacción depende de los lugares que ocupen los ligandos.

En principio, solamente se usaban reacciones basadas en la acción de ligandos monodentados ( $CN^-$  y  $Cl^-$ ) formadores de los cianuros complejos de plata y de los haluros complejos de mercurio. Sin embargo, resultan mucho más estables los complejos polidentados y los de tipo quelato (AEDT y análogos), en los que se forma un anillo o aparece la estructura de tipo quelato.

### 6.3.1. Volumetrías con formación de un complejo estable. Valoración con AEDT: complexometrías

La valoración se realiza con ligandos polidentados, llamados *complexonas*, capaces de formar anillos cerrados de gran estabilidad. Así el AEDT (ácido etilendiaminotetraacético), hexadentado, es capaz de formar complejos estables con una gran variedad de iones metálicos, incluso con los metales alcalinotérreos, lo cual lo hace útil en el análisis químico (para la determinación volumétrica de varios metales).

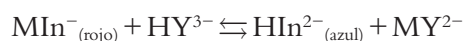
En la actualidad se utilizan tres complexonas: ácido nitrilotriacético ( $\text{XH}_3$ ), ácido etilendiaminotetraacético ( $\text{H}_4\text{Y}$  o AEDT) y sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético o versenato de sodio ( $\text{YH}_2\text{Na}_2$  o AEDT- $\text{Na}_2$ ).

El ácido libre  $\text{H}_4\text{Y}$  es patrón primario. Debe secarse 2 h a una temperatura entre los 130 y los 145 °C, luego se disuelve completamente en la mínima cantidad de base necesaria. El dihidrato de la sal sódica,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que contiene un exceso de un 0,3% de humedad, se puede utilizar como patrón primario secándolo previamente a 80 °C durante varios días en una atmósfera con un 50% de humedad relativa. Las soluciones de AEDT son valiosas como valorantes, pues, independientemente de la carga del catión, el reactivo se combina con los iones metálicos en relación 1:1. Además, este compuesto forma quelatos con todos los cationes, que son suficientemente estables como para que su formación pueda constituir la base de un método volumétrico.

Las valoraciones con AEDT siempre se llevan a cabo en soluciones que se regulan a un pH conocido, para evitar interferencias por otros cationes o para asegurar el comportamiento adecuado del indicador.

Los indicadores para las titulaciones de iones metálicos con AEDT son colorantes orgánicos que forman quelatos coloreados con iones metálicos en un intervalo característico del catión y del colorante. Son los siguientes:

- a) *Negro de eriocromo T*: los complejos metálicos con el negro de eriocromo T son rojos; para detectar el ion metálico es necesario ajustar el pH a 7 con el fin de que la forma azul de la especie  $\text{HIn}^{2-}$  predomine en ausencia del ion metálico. Hasta el punto de equivalencia, el indicador compleja el exceso del ion metálico y la solución es roja; con el primer exceso de AEDT, la solución se vuelve azul:



Es ideal para las titulaciones de magnesio y zinc, pero no es adecuado para titular el calcio.

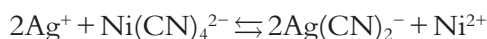
- b) *Murexida*: el catión toma como ligandos el átomo de nitrógeno y dos de los átomos de oxígeno de los carbonilos. La formación de tales complejos implica un cambio de color. En ciertas regiones del pH son liberados los protones del grupo imido cuando el catión entra en el complejo, por ello, como con el AEDT, la formación de estos complejos depende del pH. A pH = 10 vira del púrpura al rosa. Es ideal para titulaciones de calcio.

Las valoraciones con AEDT pueden ser de tres tipos:

1. *Valoración directa*: se valora el ion metálico con una disolución estándar de AEDT. Se tampona a un pH adecuado, para que la constante de formación condicional

sea grande y el color del indicador libre sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador. Se pueden utilizar agentes complejantes auxiliares ( $\text{NH}_4^+$ , tartrato, citrato, etanolamina, etc.) para impedir que el ion metálico precipite en ausencia de AEDT.

2. *Valoración por retroceso*: consiste en añadir un exceso de AEDT y valorar a continuación el exceso de AEDT con una disolución estándar de un ion metálico. Se puede utilizar cuando el analito precipita en ausencia de AEDT, o cuando el analito reacciona demasiado lentamente con AEDT en las condiciones de la valoración, o cuando bloquea al indicador. El ion metálico usado en valoración por retroceso no debe desplazar el ion metálico de su complejo con AEDT.
3. *Valoración por desplazamiento*: los iones metálicos que no tienen indicador adecuado se pueden determinar mediante una valoración por desplazamiento. Consiste en añadir al analito un exceso de  $\text{MeY}^{2-}$ , que desplazará al  $\text{Me}^{2+}$ , y valorar con disolución estándar de AEDT. El  $\text{Me}^{2+}$  se determina así, no hay indicador adecuado para  $\text{Ag}^+$ , pero el  $\text{Ag}^+$  desplaza al  $\text{Ni}^{2+}$  del ion tetracianoniquelato (II):



El  $\text{Ni}^{2+}$  liberado se puede valorar con AEDT para así hallar la cantidad de  $\text{Ag}^+$  en la muestra.



### Actividad propuesta 6.3

¿Qué diferencia hay entre una valoración por retroceso y una por desplazamiento?

## 6.4. Aplicaciones de las volumetrías de formación de complejos en el análisis de alimentos

En el análisis de alimentos y aguas, su aplicación más destacable es el análisis de la dureza de aguas, característica que, en muchas industrias alimentarias, es fundamental para decidir si se puede o no utilizar el agua en la elaboración del alimento en cuestión, o si esa agua es apta para la limpieza de los equipos implicados en la elaboración; incluso para la elección del agente detergente o desinfectante que se utilizará.

También es útil para la determinación de muchos iones que son capaces de formar complejos con el AEDT o con algún otro reactivo complejante, y que están presentes en los alimentos, bien por presencia en la composición, o bien por contaminación. Algunos de estos elementos son los siguientes: silicio, calcio, magnesio, sodio, potasio, fósforo, azufre, cloro, aluminio, flúor, arsénico, selenio, estroncio, yodo y boro.