



**FUNDAMENTOS DEL
ANÁLISIS QUÍMICO
CON APLICACIONES
PRÁCTICAS
EN AGRONOMÍA**

María Alejandra
Goyeneche

NPK

Goyeneche, María Alejandra

Fundamentos del análisis químico con aplicaciones prácticas en agronomía /
María Alejandra Goyeneche ; Contribuciones de Sonia Arias ... [et al.] ; Prólogo
de Lydia Galagovsky ; Rosario Soriano. - 1a ed. - Manuel B Gonnet : María
Alejandra Goyeneche, 2023.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-631-00-0520-1

1. Química Analítica. 2. Química Agrícola. I. Arias, Sonia, colab. II. Galagovsky,
Lydia , prolog. III. Soriano, Rosario, prolog. IV. Título.
CDD 540

Goyeneche, María Alejandra

Autora, editora

FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO CON APLICACIONES PRÁCTICAS EN
AGRONOMÍA. 1a Edición -

Manuel B Gonnet. La Plata. República Argentina, 2023.

alegoy@hotmail.com

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN: 978-631-00-0520-1

CDD 540

Libro de edición electrónica

Hecho el depósito de la Ley 11.723



Licencia Creative Commons

FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO

CON APLICACIONES PRÁCTICAS

EN AGRONOMÍA

María Alejandra Goyeneche

Colaboradores

Sonia Arias

Pamela Yanina Giles

Víctor Juan

Silvia Mestelan

Andrea Alonso

Noelia Ramos

Verónica Bocchio

Alberto Lencina

Facundo Oliva

Revisoras

Dra. Lydia Galagovsky

Dra. Rosario Soriano

2023

Agradecimientos

A los estudiantes con quienes compartí cursos, por la motivación en el aprendizaje que manifestaron mediante preguntas e intervenciones en o fuera de clase; sus cuestionamientos y dudas durante los años de actividad docente fueron insumos para la formulación de los problemas de este libro.

A Lydia Galagovsky, quien me acompañó en el proceso de escritura con sugerencias y observaciones desde su conocimiento y experticia en las ciencias químicas y en didáctica de las ciencias naturales; su dedicación, generosidad e impulso durante este recorrido han sido esenciales.

A Rosario Soriano, quien realizó la corrección de capítulos de este libro. Consideré un honor y a la vez un placer las idas y vueltas en nuestras discusiones sobre el tema equilibrio químico.

A los colegas de la Facultad de Agronomía de UNICEN, por el aporte desde su experticia en temas agronómicos y que se concretó en la elaboración de textos, dentro de la sección que llamé *Voces desde la Agronomía*.

A los integrantes del equipo docente de Química Agrícola, con quienes comparto esta hermosa y desafiante tarea de enseñar química a estudiantes de Agronomía.

A la Asociación Química Argentina, en la persona de su Responsable de la División Educación, Dra. Sandra A. Hernández, que recibió este libro para que forme parte del acervo bibliográfico gratuito de su Institución.

A mi familia que me acompaña siempre.

Pregunta, ahí radica la rebelión
-Jorge Wagensberg (1948-2018)

Contenido

Prólogo	XV
Prefacio	XVIII
<u>CAPÍTULO I. EL ANÁLISIS QUÍMICO EN AGRONOMÍA</u>	1
I.1- Etapas del análisis químico	3
1-Selección de métodos.....	3
2-Muestreo	4
3- Identificación y preparación de la muestra	5
4- Determinación analítica	7
5- Cálculos, informe e interpretación	7
6- Conclusiones	8
I.2- Los métodos del análisis químico cuantitativo	9
Métodos clásicos	9
Métodos instrumentales	11
I.3- Expresiones de concentración. Dilución. Cálculos estequiométricos ..	12
Unidades químicas de concentración de soluciones	12
Molaridad	13
Normalidad	13
Unidades físicas de concentración	15
Porcentaje masa en volumen	15
Porcentaje masa en masa	15
Partes por millón	15
Dilución	16
Cálculos estequiométricos	21
I.4- Reactivos, equipos y procedimientos básicos del análisis químico ...	24
Reactivos puros	24
Reactivos analíticos	24
Materiales de laboratorio	25
Materiales para medir volúmenes	25

Equipos para medir masas	31
Equipos para calentamiento	33
Materiales auxiliares	35
I.5- Evaluación de resultados. El error experimental	42
Cifras significativas	43
Evaluación de resultados	46
Errores determinados o sistemáticos	48
Errores indeterminados o aleatorios	49
Detección de errores sistemáticos	50
Determinación o ensayo blanco	50
Normativas y certificaciones para laboratorios agropecuarios en Argentina ..	51
Problemas	52
I.6- Algunas contribuciones históricas del análisis químico en	
Agronomía	55
Bibliografía	59
Anexo	60
1-Respuestas a los problemas	60
<u>CAPÍTULO II. GRAVIMETRÍA. APLICACIONES EN AGRONOMÍA</u>	61
II.1- Métodos gravimétricos de precipitación	62
Etapas de los métodos gravimétricos de precipitación	63
Aplicaciones de los métodos gravimétricos de precipitación	69
Ventajas de la gravimetría por precipitación	70
Desventajas de la gravimetría por precipitación	70
II.2- Métodos gravimétricos de volatilización	71
II.3- Métodos gravimétricos de calcinación	71
II.4- Determinación experimental. Análisis de humedad en suelo	72
II.5- Determinación experimental. Análisis de materia orgánica	
en suelo	75
Problemas	77
Bibliografía.	82

Anexo	84
Respuestas a los problemas	84
<u>CAPÍTULO III. EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE</u>	85
III.1- Ácidos y bases en soluciones acuosas. pH.	86
Carácter ácido-base del agua	86
Equilibrio químico. Constante de equilibrio	87
Equilibrio iónico. Producto iónico del agua	89
¿Y qué ocurre con el equilibrio del agua cuando se agrega un soluto?	90
pH. Una forma de medir el carácter ácido-base	90
III.2-Procesos químicos que ocurren cuando se disuelve un ácido o una base en agua y que determinan el cambio de pH	92
Pares ácido-base conjugados y sus propiedades	95
Ejemplos de ácidos y bases fuertes	96
El pH de una solución mezcla de un ácido y una base fuertes	96
Problemas	101
III.3-Ácidos y bases débiles. Constantes de disociación.	104
Expresiones de constantes de disociación	104
¿Cómo predecir mediante cálculos el pH de soluciones de ácido débil?	106
¿Cómo calcular la acidez de una base débil?	107
Sustancias que tienen comportamiento anfótero	108
Problemas.	109
III.4- Soluciones salinas y sus propiedades ácido-base	110
Equilibrios iónicos de hidrólisis y constantes de hidrólisis	111
Problemas.	116
III.5- Soluciones buffer y sus propiedades ácido-base	117
¿Cómo está constituido un sistema buffer y qué procesos químicos lo caracterizan? ¿Cómo se calcula pH?	118
¿Cómo es que el buffer regula el pH de un sistema?	121
¿Qué capacidad amortiguadora tiene un buffer? ¿En qué rango de pH?	124

Problemas.	124
Equilibrio ácido-base sin cálculos.	128
Bibliografía	129
Anexo	130
1-Tabla de constantes de disociación ácida a 25°C.	130
2- Respuestas a problemas.	130
<u>CAPÍTULO IV. VOLUMETRÍA ÁCIDO-BASE. APLICACIONES EN</u>	
<u>AGRONOMÍA</u>	132
IV.1- Métodos de análisis volumétricos. Generalidades	133
Métodos de valoración o volumetrías directos	136
Métodos de valoración o volumetrías indirectos	138
1- Valoraciones por retroceso	138
2- Valoraciones por sustitución	141
3- Valoraciones por desplazamiento	144
IV.2- Volumetrías ácido -base. Curvas de valoración	144
A- Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte	146
B- Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte	152
IV.3- Indicadores ácido-base	159
Problemas.	164
IV.4- Preparación de soluciones	165
A- Preparación de soluciones cuya función es auxiliar	165
B- Preparación de soluciones patrón	166
B1- Preparación de soluciones a partir de patrón o estándar	
primario	167
B2- Preparación de soluciones a partir de patrón o estándar	
secundario	169
IV.5- Estandarización de soluciones.	171
1- Estandarización con patrón primario sólido	171
2- Estandarización con solución patrón primario	172
Problemas	174
IV.6- Determinación experimental. Estandarización de HCl con	

carbonato de sodio	177
Procedimiento I-Preparación de solución patrón primario	
Na ₂ CO ₃ 0,100M	178
Procedimiento II- Valoración de solución HCl aproximadamente 0,5 M	
con solución patrón primario Na ₂ CO ₃ 0,100 M	179
Problemas	180
IV.7- Aplicaciones de volumetrías ácido-base al análisis de muestras	
de interés agronómico	180
<i>Problemas</i>	181
IV.8- El método Kjeldahl	184
Fundamento y descripción	185
Alcances del método	188
Voces desde la historia- Curiosidad histórica	189
Problemas	190
IV.9-Determinación experimental de Nitrógeno total en suelo	193
Toma de muestra de suelo y acondicionamiento	195
Un caso de experiencia de determinación de Nitrógeno Total en suelo	196
Problemas	197
Voces desde la Agronomía. ¿Para qué utilizamos Kjeldahl en	
nutrición animal? Ing. Agr. Sonia Arias, Ing. Agr. Pamela Yanina	
<i>Giles</i>	199
Bibliografía	207
Anexo	210
1-Tablas con virajes de indicadores ácido-base.	210
2- Respuestas a los problemas.	210
3- Seguridad en el laboratorio	212
4- Plantilla para escribir el informe de laboratorio	214
<u>CAPÍTULO V- VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN. APLICACIONES</u>	
<u>EN AGRONOMÍA</u>	216

V.1- Equilibrio de solubilidad	217
El producto de solubilidad	219
Solubilidad Molar y producto de solubilidad	221
Predicción de la reacción de precipitación	224
V.2- Factores que influyen en la solubilidad	226
El efecto de ion común	227
pH	228
Formación de complejos	229
Problemas	230
V.3- Volumetría de precipitación. Curvas de valoración	232
Curvas de valoración	233
V.4- Indicadores de punto final	236
V.5- Agentes valorantes	237
V.6- Método de Volhard	237
V.7- Método de Mohr	238
Fundamento y descripción	239
Alcances del método de Mohr	240
V.8- Aplicaciones de las valoraciones de precipitación al análisis de muestras de interés agronómico	241
Problemas	242
V.9- Determinación experimental de cloruro en aguas de interés agronómico	246
Relevancia	246
Un caso de experiencia de determinación de cloruro en agua	248
Problemas	248
Bibliografía	250
Anexo	252
1- Tabla con valores de constantes de producto de solubilidad (Kps) a 25 °C	252
2- Respuestas a los problemas	253

3- Seguridad en el laboratorio	254
<u>CAPÍTULO VI. VOLUMETRÍA DE COMPLEJACIÓN. APLICACIONES</u>	
<u>EN AGRONOMÍA</u>	255
VI.1- Equilibrio de formación de complejos	256
Aplicaciones de quelatos en nutrición de las plantas	258
VI.2- Volumetría de complejación. Curva de valoración	259
Curva de valoración	260
Factores que influyen en la curva de valoración complejométrica con EDTA	261
VI.3- El ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) como agente Valorante	264
Propiedades ácido-base del EDTA	264
Preparación de soluciones valorantes de EDTA	267
VI.4-Indicadores utilizados en valoraciones de complejación	267
VI.5- Métodos de valoración con EDTA	271
Métodos de valoración directa	271
Métodos de valoración por retroceso	271
Métodos de valoración por desplazamiento	272
VI.6- Aplicaciones de las valoraciones de complejación al análisis de muestras de interés agronómico	272
Problemas	273
VI.7-Dureza de agua como aplicación de volumetría de complejación ...	275
¿A qué llamamos dureza de agua?	275
¿Por qué interesa analizar la dureza en agua de uso agropecuario?	276
Problemas	278
VI.8-Determinación experimental de dureza en agua	282
Un caso de experiencia de determinación de dureza total y dureza cálcica	282
Problemas	282
<i>Voces desde la Agronomía- La calidad del agua afecta la actividad de los productos fitosanitarios para el control de plagas de la</i>	

agricultura: caso del glifosato el herbicida más utilizado para barbechos.

Ing. Agr. Víctor Juan (M. Sci.)..... 287

Bibliografía 293

Anexo 295

1- Respuesta a los problemas 295

2- Seguridad en el laboratorio 296

CAPÍTULO VII. VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

APLICACIONES EN AGRONOMÍA 297

VII.1- Reacciones de oxidación-reducción 298

El potencial eléctrico 301

Aplicaciones del potencial de óxido-reducción en agronomía 303

VII.2- Volumetrías de oxidación-reducción. Curvas de valoración 303

Curva de valoración 305

VII.3- Indicadores útiles para volumetrías de oxidación-reducción..... 309

Autoindicadores 310

Indicadores redox propiamente dichos 310

Indicadores específicos 311

VII.4- Selección y estandarización de soluciones valorantes 313

A-Valorantes de carácter oxidante 313

B-Valorantes de carácter reductor 316

VII.5-Aplicaciones de volumetrías de oxidación-reducción al análisis

de muestras de interés agronómico 319

Problemas 319

VII.6- El método Walkley-Black 322

Relevancia 322

Fundamento y descripción 323

Estandarización de la solución ferrosa 325

Consideraciones metodológicas 325

Problemas. 327

VII.7- Determinación experimental de carbono orgánico en suelo 328

Un caso de experiencia de cuantificación de carbono orgánico en suelo	328
Problemas	329
VII.8- Comparación de métodos para determinación de MO en suelo	330
Voces desde la historia. Aportes históricos en la medición de Carbono	
Orgánico en suelo por valoración redox	332
Voces desde la Agronomía. Relación C:N en suelos, compost y	
sedimentos: significado e interpretación Silvia Mestelan, Andrea Alonso,	
Noelia Ramos, Verónica Bocchio y Alberto Lencina	333
Bibliografía	339
Anexo	342
1- Respuestas a los problemas	342
2- Seguridad en el laboratorio	342
<u>CAPÍTULO VIII. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS: CONDUCTIVIDAD Y pH ..</u>	344
VIII.1- Métodos conductimétricos	345
VIII.2- Determinación de conductividad	347
Calibración del conductímetro	348
VIII.3- Aplicaciones agronómicas de medida de conductividad	349
¿Cuál es la importancia de medir conductividad en agronomía?	349
VIII.4- Determinación experimental de salinidad en agua	352
Procedimiento para medir CE en compost	352
VIII.5- Métodos potenciométricos	352
Electrodo de referencia de calomel saturado	354
Electrodo de referencia de plata-cloruro de plata	355
Electrodo indicador	356
VIII.6- Electrodo de vidrio para medir pH	356
¿Qué particularidades tienen las membranas?	358
¿Cuál es la relación entre la medida y el pH de la solución problema?	359
Calibración del peachímetro	360
Cuidados de mantenimiento para el electrodo de vidrio	361
Medida de pH: indicadores ácido-base versus peachímetro	361
VIII.7- Aplicaciones agronómicas de medidas de pH	362
El pH en el suelo	363

¿Cómo se evalúa la reacción del suelo?	365
VIII.8- Determinación experimental de pH en suelos y en aguas de interés agropecuario	366
Problemas	368
Voces desde la Agronomía. Una nueva forma de producir, "la hidroponía" Ing. Agr. Facundo Oliva	370
Bibliografía	375
<u>CAPÍTULO IX. ESPECTROSCOPIA Y SUS APLICACIONES EN AGRONOMÍA</u>	<u>377</u>
IX.1- Fundamentos básicos de la espectroscopía	378
IX.2- Propiedades de la radiación electromagnética	378
El modelo ondulatorio de la radiación electromagnética	379
El modelo de partículas de la radiación electromagnética	380
El espectro electromagnético	381
IX.3- Interacciones entre la radiación electromagnética y la materia	383
IX.4- Proceso de absorción de la luz	384
IX.5- Transmitancia y absorbancia	387
IX.6- Ley de Beer	390
Ley de Beer en soluciones con más de una especie absorbente	391
Limitaciones de la Ley de Beer	392
Problemas	394
IX.7- Instrumentos para medir absorbancia molecular en visible-uv	396
Fuentes de radiación	397
Selectores de longitud de onda	397
Celdas o cubetas de muestra	398
Procedimientos para manipular espectrofotómetros	399
IX.8- Análisis cuantitativo a través de mediciones de absorción molecular	401
Etapas del análisis cuantitativo	402
Curva de calibración	405
Método de cuadrados mínimos para el ajuste de la curva de calibración	405
Uso de Excel para el ajuste de la curva de calibración	407

Problemas	410
IX.9- Aplicaciones de espectroscopía de absorción molecular al análisis de muestras de interés agronómico	412
Problemas	412
IX.10- Determinación de fósforo en suelo agrícola. El método Bray Kurtz	417
El fósforo en el suelo	417
Fundamentos del método Bray Kurtz	418
Alcances y limitaciones del método Bray Kurtz	419
Problemas	420
IX.11- Determinación experimental de fósforo	422
A-Determinación de fósforo en agua- El método del ácido vanadofosfomolibdico	422
B-Determinación de fósforo extractable en suelo	423
Problemas	425
Bibliografía	426
Anexo	428
1-Respuesta a los problemas	428
<u>Acerca de la autora y los colaboradores</u>	429

Prólogo

La Química como disciplina científica ha generado y genera ideas y herramientas que resultan fundamentales para sostener comprensiones profundas del campo de las ciencias agrarias. Este argumento, muy consolidado entre profesionales y académicos del mundo agronómico, resulta distante para los jóvenes estudiantes de los primeros años universitarios, quienes ante la abrumadora cantidad de contenidos químicos se sienten, generalmente, desorientados respecto de cómo lograr aprendizajes y desmotivados frente a la pregunta recurrente sobre *“¿Para qué me sirve todo esto?”*

La Bioq. Esp. Alejandra Goyeneche, desde el compromiso personal de ayudar a sus estudiantes noveles de agronomía como docente de materias de química, ha invertido su tiempo libre en profundizar en el campo de la didáctica de las ciencias naturales. Su sólida formación bioquímica de origen, sumada a diez años de formación e investigación en este campo específico que articula lo científico y lo humanístico, han permitido a Alejandra desplegar su imaginación y entusiasmo para generar escenarios lúdicos donde jóvenes estudiantes pudieran aprender química sin miedos y con eficiencia.

Los cuatrimestres de pandemia resultaron un desafío adicional para Alejandra y una oportunidad para combinar las posibilidades de acceso inmediato a abundante información en la web con plataformas educativas de la UNICEN. La aridez de la falta de contacto personal con los estudiantes y la detección de errores y estereotipos en la información virtual circulante fueron obstáculos que impulsaron a Alejandra a concebir, aplicar y evaluar estrategias de enseñanza superadoras. Con gran pericia didáctica, con mucho esfuerzo y con un equipo docente solidario, esas estrategias resultaron muy exitosas.

Pasada la pandemia, todo el trabajo didáctico realizado y las satisfacciones de haber visto cristalizadas expectativas de aprendizaje en los estudiantes, se sumaron a la invitación a colegas especialistas en diferentes campos de las ciencias agronómicas para colaborar en la constitución del presente libro.

FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO CON APLICACIONES PRÁCTICAS EN AGRONOMÍA es, por lo tanto, el fruto de un arduo y concienzudo trabajo. En metáfora agronómica, podría decirse que esta obra didáctica es como un magnífico árbol: con una copa frondosa y atrayente desde la agronomía que invita a los estudiantes a descubrir los "*para qué*", con ramas que articulan las competencias de los estudiantes para resolver problemas respondiendo los "*cómo hacer*", y con raíces que penetran en la profundidad conceptual de la disciplina química para responder los "*por qué hacer*".

Los contenidos del presente texto son un regalo para el lector interesado y su estructura un modelo de articulación científico-didáctica. ¡A disfrutarlo!

Dra. Lydia Galagovsky

Cuando Lydia me pidió que leyera los capítulos que Ma. Alejandra Goyeneche estaba escribiendo sobre ***Fundamentos del Análisis Químico con Aplicaciones Prácticas en Agronomía***, debo decir que me sentí honrada. Mi formación química me ayudaba a darle una mirada desde la perspectiva profesional. Por otro lado, mi dedicación a enseñar, me permitió mirarlo desde la perspectiva de *ayudar a enseñar y ayudar a aprender*.

Disfruté cada capítulo. Algunos me recordaron temas vistos en la carrera y que después no he vuelto a revisar y fue valioso reverlos desde la mirada que les da Alejandra. Otros eran absolutamente familiares, son los que continúo enseñando aún hoy. Pero la mirada agronómica fue lo que marcó la diferencia, lo novedoso para mí.

Su trabajo presenta problemas aplicados, prácticos, hay problemas de calcular y también muchos de los otros, problemas de *pensar*, esos que no se responden con un cálculo, esos que nos van mostrando cuánto comprendimos del tema y cómo vamos progresando en nuestro conocimiento.

El material es a la vez riguroso y accesible. Muestra que quien nos ofrece este libro conoce bien el tema. Además, muestra la experiencia que le ha dado enseñarlo. Todo eso seguramente le ha hecho ver la necesidad de contar con este material. Ahora lo ha desarrollado y es muy valioso.

El texto vincula al lector permanentemente con links interesantísimos que permiten ver casos, situaciones reales en el campo o en el laboratorio que expande el libro más allá de un texto tradicional, muy acorde con los tiempos actuales.

Alejandra escribe con espontaneidad, al leerla parece que se la oyera transmitir y contar lo que escribe, tiene un lenguaje ágil, sencillo que hace que uno disfrute lo que lee como si estuviera presente, contándolo. Espero que quienes recurran a este material como una ayuda para aprender, lo aprecien tanto como yo lo hice.

Dra. Rosario Soriano

Prefacio

El deseo de escribir el presente libro provino de los muchos años de enseñar a los estudiantes de los primeros años de Ingeniería Agronomía. La experiencia docente me indujo a proponer un texto que contuviera los fundamentos teóricos básicos del análisis químico cuantitativo y sus aplicaciones en la resolución de muestras de interés agronómico.

El reto fue crear un texto acorde a los nuevos estándares de planificaciones de carreras, que abordara no sólo los contenidos químicos en contextos tales como componentes del suelo, sustancias presentes en agua de riego o bebida animal, fertilizantes, sino que estimulara en los estudiantes competencias de resolución de problemas con potencialidad para intervenir interdisciplinariamente, desafíos que el mundo actual les presentará en sus futuras actividades profesionales.

En la formulación de problemas consideré las dificultades y los errores tradicionales que se han repetido permanentemente en las distintas cohortes de estudiantes, así como consultas de exalumnos o graduados sobre cómo resolver algunos problemas del ámbito profesional que requieren del conocimiento químico. Así mismo, incorporé en este libro actividades en soportes digitales que resultaron útiles para el aprendizaje de estudiantes que no tuvieron acceso a las prácticas de laboratorio, en tiempos de pandemia, con clases obligatoriamente virtuales.

Docentes investigadores de la facultad de Agronomía de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN) realizaron aportes desde su experticia en cuestiones agronómicas.

Generalidades de la estructura del libro.

El libro está organizado en 9 capítulos. Cada uno de ellos comienza con una clara situación o problemática agronómica que requiere para su comprensión o resolución el conocimiento químico que se abordará en dicho capítulo. La explicación del contenido teórico está intercalada con sucesivos problemas contextualizados en situaciones agronómicas, algunos de ellos están resueltos en videos explicativos. Posteriormente, se presenta el método específico utilizado en laboratorios agropecuarios para cuantificar un parámetro particular para un suelo o agua de

interés agronómico. Finalmente, para guiar el aprendizaje, se propone resolver un cuestionario plasmado en formulario Google, que permite autoevaluación y se plantea como problema más integral elaborar un informe de laboratorio, a partir de la descripción de procedimientos particulares y los respectivos datos experimentales obtenidos.

De esta forma, para resolver esta situación de laboratorio, el lector debe recurrir a conceptos y problemas planteados en el capítulo –y/o en el capítulo inicial de generalidades- de una forma articulada desde la comprensión, como alternativa superadora a la simple aplicación de algoritmos.

El marco agronómico de la importancia del análisis químico, en diversos capítulos, está complementado con la voz de especialistas. Al respecto, en el libro se proponen enlaces a videos públicos de Youtube por parte de Ingenieros Agrónomos del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Además, al final de algunos capítulos se incluye la sección *Voces desde la Agronomía*, a cargo de colegas de Edafología Agrícola, Nutricional Animal y Terapéutica Vegetal que quisieron contribuir - escribiendo sobre problemáticas agronómicas actuales- a la apreciación de los conocimientos de química en la profesión de Ingeniero Agrónomo.

Particularidades de los capítulos

En el capítulo I se abordan los fundamentos del análisis químico, incluyendo las etapas principales y la presentación de la diversidad de métodos, para continuar con las herramientas básicas para proceder en este tema, tales como unidades de concentraciones de soluciones, cálculos estequiométricos, materiales y reactivos utilizados en el laboratorio y errores experimentales. El capítulo finaliza con una breve reseña de las contribuciones históricas del análisis químico en las ciencias agropecuarias.

El capítulo II desarrolla los fundamentos de los métodos gravimétricos de precipitación, volatilización y calcinación, haciendo énfasis en estos dos últimos, aplicados a la determinación de humedad en muestras de interés agronómico y a materia orgánica en suelo agrícola, respectivamente.

El capítulo III contiene el tema equilibrio ácido-base y sus aplicaciones a problemas de acidez que pueden aportar las soluciones nutritivas utilizadas en agronomía o al requerimiento de reguladores de pH en la preparación de soluciones herbicidas.

Desde el capítulo IV al VII, se abordan los métodos volumétricos: volumetría ácido-base y su aplicación a la determinación de Nitrógeno Total en suelo agrícola, volumetría por formación de precipitado y su aplicación a la determinación de cloruro en agua de riego, volumetría por formación de complejos y su aplicación a dureza en agua de riego y volumetría de óxido-reducción y su aplicación a la determinación de Carbono Orgánico Total en suelo agrícola, método de Walkley Black.

Los capítulos VIII y IX contienen los fundamentos básicos de métodos instrumentales, los métodos electroquímicos y sus aplicaciones a medición de pH y conductividad de aguas de riego y suelo, y espectroscopía de absorción molecular y su aplicación a determinación de fósforo extraíble en suelos agrícolas bajo el método de Bray Kurtz, respectivamente.

¡Con el deseo de que este libro resulte motivador, útil para el desarrollo de pensamiento crítico y generador de nuevas preguntas!

Bioq. Esp. María Alejandra Goyeneche

I- EL ANÁLISIS QUÍMICO EN AGRONOMÍA

Algunos problemas potenciales a los que se enfrentan los especialistas en ciencias agronómicas pueden ser:

- ¿Cuál es el estado de fertilidad de un suelo y qué requerimientos de nutrientes necesita según el cultivo?
- ¿Es una buena alternativa la utilización de un glucómetro portátil para medir en ensayos a campo la concentración de glucosa en sangre de vacas respecto a métodos utilizados en laboratorio?
- ¿Cuál es el efecto de la suplementación proteica discontinua con verdeo en dietas de sorgo diferido sobre la condición corporal de vacas de cría en último tercio de gestación?
- ¿En qué medida la integración de la ganadería a modelos agrícolas incorpora diversidad y sustentabilidad sin disminuir la productividad del sistema?
- ¿El agua utilizada para un sistema de riego tiene la calidad adecuada?
- ¿Cuál es el efecto de la biofumigación como alternativa al uso de bromuro de metilo sobre el tipo y número de malezas en un cultivo de clavel?
- ¿Qué influencia tiene el estrés térmico en la calidad panadera de trigo?
- ¿Cuál es la composición de un forraje a fin de evaluar nutrición animal?
- ¿Es apto un compost derivado de residuos de un establecimiento de producción porcina para ser utilizado como enmienda o abono según la normativa de SENASA?
- ¿Qué técnicas de manejo y monitoreo de fertilización nitrogenada se requieren para la obtención de trigos con calidad de exportación?
- ¿Cuál es el impacto de la descompactación de suelos en siembra directa sobre las propiedades físicas del suelo a siembra y cosecha del cultivo de maíz?

La resolución de este tipo de problemáticas ya sea en el área de investigación agropecuaria como en el del ejercicio profesional del ingeniero agrónomo, requiere de una selección de criterios de diseño experimental¹ acorde a los objetivos que se

¹ El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental. Se manipulan una o más variables posiblemente vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen sobre otra variable de interés. El diseño experimental requiere definir el número y tamaño de muestras y seleccionar las variables. Un buen diseño experimental es de suma importancia para dar validez a los resultados de la investigación.

proponen alcanzar para resolver la cuestión agronómica general, y luego convertir estas cuestiones en otras más específicas que se resuelven mediante procedimientos analíticos básicos que permiten hacer medidas químicas, fisicoquímicas o biológicas. Por ejemplo, para la evaluación del impacto de la descompactación de suelos en siembra directa sobre propiedades físicas del suelo y el cultivo de maíz (problema agronómico), Alvarez y colaboradores (2006) realizaron 3 experimentos durante las campañas 2005 y 2006 en las localidades de Junín, San Gregorio y Chivilcoy (Provincia de Buenos Aires, Argentina), con un diseño experimental de bloques completos por triplicado. Los tratamientos evaluados fueron el testigo de siembra directa y el descompactado entre 36 y 42 cm de profundidad. A siembra y cosecha determinaron densidad aparente, humedad, resistencia a la penetración y la infiltración (medidas químicas y fisicoquímicas que se resuelven mediante selección adecuada de procedimientos básicos del análisis químico).

Otro problema, en este caso en el ámbito de la producción animal, es el de los efectos beneficiosos de la suplementación proteica de las vacas en el último tercio de gestación. Al respecto Arias y colaboradores (2018) estudiaron la retención de nitrógeno en vacas gestantes que consumen un cultivo de maíz diferido suplementado con dos fuentes proteicas (problema agronómico). Para el estudio se tomaron 6 vacas gestantes en el octavo mes de gestación, que consumían maíz diferido (MD), ubicadas en la Chacra experimental, a las cuales se dio suplementación proteica durante tres veces por semana. Los tratamientos fueron: MD, MD más sojilla y MD más verdeo de avena. Se seleccionó un diseño en rectángulo latino (6 vacas en 3 períodos de 16 días cada uno). Se determinó el consumo y las excretas recolectadas con bolsas y se analizó el contenido de Nitrógeno Kjeldahl en el alimento y en las excretas, respectivamente (análisis químico).

La resolución del problema agronómico puede comenzar con un trabajo en campo y allí también se pueden realizar ciertas mediciones (figura I.1), sin embargo, muchas veces el análisis químico se desarrolla en el ámbito de un laboratorio de análisis agrícola, de suelo, de cereales, de agua, etc.



Figura I.1: Medición a campo de la salinidad del suelo.

Fuente: captura de pantalla de

https://www.youtube.com/watch?v=vME_qo0YypY

En este libro nos enfocaremos en los procedimientos básicos de análisis químico que se requieren para resolver el problema, esto significaría para el caso del estudio de retención de nitrógeno en vacas gestantes, determinar "Nitrógeno Kjeldahl" en el alimento (proporciona idea del contenido proteico) y en las excretas de los animales, para evaluar el balance de nitrógeno entre lo consumido y lo excretado. Este análisis químico necesariamente se realiza en el ámbito del laboratorio porque requiere instrumental específico y una serie de pasos estrictamente controlados.

I.1-Etapas del análisis químico

Desde la perspectiva del análisis químico nos puede interesar averiguar si una sustancia está presente en una muestra determinada (¿Hay plomo en el suelo?), caracterizar la muestra (¿Qué propiedades fisicoquímicas tiene un suelo?), cómo funciona un método o cómo se puede mejorar (¿Cómo se puede aplicar la técnica Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser –sigla LIBS, en inglés- para medir fósforo total en muestras de compost de feedlot?), o bien en qué cantidad está presente la sustancia en la muestra (¿Qué cantidad de Nitrógeno orgánico hay en el suelo?). Esto permite distinguir 4 tipos de análisis químicos: cualitativo, funcional, fundamental y cuantitativo, respectivamente. En este texto abordaremos el análisis cuantitativo.

Para resolver un problema de interés agronómico, hemos dicho que muchas veces se requiere del análisis químico y esto consiste en una serie de pasos o etapas, que son:

- 1- Selección de métodos.** Habiendo definido cuáles son las variables o parámetros que se van a evaluar, es necesario seleccionar los métodos apropiados y, luego, poner a punto la técnica elegida para realizar las

mediciones. Para ejemplificar esto, si se quiere medir Carbono Orgánico del suelo, se podrá decidir si se hará por gravimetría (medición de masas), método de Walkley Black (medición de volúmenes) o bien Espectroscopía (medición de la absorción de la luz visible). La selección se realiza teniendo en cuenta las características del método (sensibilidad², especificidad³, exactitud, precisión requeridos en la medida), la concentración de la sustancia o especie química que se quiere estudiar en la muestra y otros criterios como la urgencia con la que se necesita el resultado, la cantidad y número de muestras a estudiar y la disponibilidad de equipos y reactivos en el laboratorio o la posibilidad de obtenerlos.

2- Muestreo. Las muestras que se toman para el análisis químico deben ser representativas de las muestras brutas de donde proceden. Esto significa que la muestra bruta debe ser homogénea en cuanto a composición química y distribución de tamaño de partícula. De esta manera, el resultado analítico que se obtiene de 1 kilo de suelo de un lote que se toma como muestra debe representar a la totalidad del lote, es decir, varios miles de toneladas de suelo. Por lo tanto, debemos poner mucho cuidado en esta etapa del muestreo a fin de obtener un resultado confiable, ya que el método químico de diagnóstico puede ser muy preciso, pero no será confiable si la muestra no es representativa del lote de suelo. Esta etapa tiene numerosas subetapas que no detallaremos porque excede los propósitos de este libro, pero mencionaremos que implica tomar en cuenta criterios como el número y la localización de muestras, la frecuencia y el momento de extracción de la muestra, la profundidad y humedad del terreno. Por ejemplo, para evaluar fertilidad de un suelo, la medición de nutrientes poco móviles, como el caso de Materia Orgánica (MO), fósforo (P) y Nitrógeno Total⁴ requiere que el muestreo

² La sensibilidad de un método es la medida de su capacidad de mostrar diferencia significativa en los resultados cuando se analizan dos muestras con cantidades diferentes, pero cercanas, de la sustancia a estudiar.

³ La especificidad de un método es su capacidad de detectar inequívocamente la sustancia que se estudia en presencia de otros componentes presentes en la muestra.

⁴ Los agrónomos denominan Nitrógeno Total al nitrógeno orgánico del suelo, ya que constituye un alto porcentaje del Nitrógeno respecto a las formas inorgánicas, amonio y nitrato, que también se encuentran en el suelo.

se realice en la capa arable y al no tener variabilidad significativa pueden tomarse de 20 a 25 submuestras; a diferencia de la cuantificación de nutrientes móviles, como amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-), que requieren muestreos en diferentes estratos del suelo. En la tabla I.2 se resumen criterios para diferentes variables del suelo.

Variable	Intensidad (submuestras por cada muestra)	Profundidad y época
MO, pH, CE	20-25	0-20 cm Momento variable según objetivo
Nitratos, sulfatos o boro	20-25	0-20; 20-40 y 40-60 cm Pre siembra y/o etapas específicas del ciclo del cultivo
Fósforo extractable o Zn	30-40	0-20 cm Pre siembra u otros momentos
Humedad gravimétrica	10	0-150 cm (cada 30 cm)

Tabla I.1: Criterios de muestreo de referencia para las variables edáficas: MO, pH, CE, nitratos, sulfatos, boro, fósforo extractable, Zn y humedad gravimétrica.

Modificado de Red de Buenas Prácticas Agropecuarias. (2020). Redbpa.org.ar

Durante el muestreo se deben evitar contaminaciones, por ejemplo, las producidas por la presencia de restos de fertilizantes provenientes de campos adyacentes que pueden ser transportados por el viento.

3- Identificación y preparación de la muestra. En planillas especialmente diseñadas, cada muestra se identifica con un número de registro y se asienta el tipo de muestra (agua, suelo, material vegetal, etc.); ubicación de la muestra (agua de salida del molino, agua de río, agua de napa de 30 m, horizonte de suelo, capa arable, etc.); procedencia (ciudad, provincia, código postal); antecedentes de uso de la muestra y destino que se le dará al resultado (agua para riego en monte frutal, hojas de maíz para evaluar el estado nutricional); datos del dueño o persona que recibe el resultado.

La preparación es el proceso por el cual la muestra representativa se adecúa para su estudio. En algunos casos no se requiere preparación previa, por

ejemplo, para medir pH en una muestra de agua de río, simplemente se obtiene una porción de agua que se coloca en un recipiente y se inserta el peachímetro, instrumento adecuado para ese fin. En caso de trabajar muestras sólidas, la mayoría de los análisis requieren el secado previo, preferentemente al aire o bien en estufa a temperatura inferior a 40°C, durante 24 hs. Para muestras muy húmedas se aumenta el tiempo de secado, con el riesgo de que ocurran transformaciones físicas o químicas. En caso de suelo se hace pasar por tamices de un tamaño de partícula predeterminado para que la muestra sea lo más homogénea posible y el particulado sea pequeño, obteniendo así una mayor superficie expuesta, que favorece la reacción a la que se someterá a continuación. Los piensos para animales se secan en estufa antes del análisis: se hacen pasar por molinos para disminuir y homogeneizar el particulado y, por último, se tamizan. Las muestras molidas se almacenan en recipientes herméticamente cerrados, en lugares frescos, aislados de la luz solar directa y rotulados con el número de registro para su análisis posterior.

Existen casos en que las condiciones de conservación de las muestras son específicas, dependiendo de la naturaleza de la muestra y del tipo de estudio en particular. Por ejemplo, para estudiar el contenido de nitrato en suelo, la muestra se conserva refrigerada entre 4 a 8 °C; así se impide que los microorganismos presentes en la muestra modifiquen el contenido de nitrato que tenía la muestra original.

Durante la preparación y conservación de la muestra se debe tener precaución de evitar contaminaciones, por ejemplo, la preparación de muestras de suelo en el mismo sector en el que se procesan fertilizantes para su estudio; o la utilización de agua potable en lugar de usar agua desionizada o destilada⁵ en el lavado de plantas o en la extracción de sus componentes solubles.

⁵ Agua desionizada es el agua a la que se le han quitado cationes como calcio, hierro, cobre, etc. y aniones como cloruro, carbonato y otros. El agua se desioniza por medio de su pasaje a través de una resina de intercambio iónico. El agua destilada, en cambio, no contiene iones porque fue sometida a proceso de destilación por ebullición y re-condensación (el destilado). El agua destilada no tiene iones, pues éstos quedaron en el recipiente original. Ambas pueden utilizarse para el análisis químico.

4- Determinación analítica. En el caso de análisis cuantitativo, consiste en medir la concentración de una sustancia o especie química presente que interesa estudiar –el **analito**– en varias alícuotas o porciones de muestra idénticas. La finalidad de las medidas replicadas o repetidas es establecer la variabilidad -incertidumbre- del análisis y disminuir el error que se pudiera cometer al medir una sola alícuota. Deben cumplirse los procedimientos idénticos sobre cada muestra pues el resultado será válido si se encuentra gran similitud para los datos registrados tras las mediciones en cada una de las muestras.

La mayoría de los métodos de análisis cuantitativos exigen que el analito esté previamente disuelto. La disolución puede ser una operación complicada, dependiendo de la solubilidad del analito en el solvente adecuado; en ocasiones requiere el calentamiento de la muestra con soluciones de ácidos, bases o agentes oxidantes o reductores, por lo que el analito puede adoptar otra forma química perfectamente conocida. En la etapa cuantitativa propiamente dicha, esa forma química del analito deberá tener alguna propiedad medible que dependa de la cantidad o su concentración en la alícuota de la muestra.

5- Cálculos, informe e interpretación. A partir de los datos experimentales (medida de volumen de un reactivo, de masa, etc.), se realizan los cálculos para hallar el resultado esperado. Posteriormente se escribe un informe completo del análisis con los resultados y sus limitaciones. Este informe puede estar dirigido a un especialista -puede ser al director del laboratorio- o bien al productor, por lo tanto, es importante que el informe sea adecuado para el destinatario. Las partes que componen el informe técnico son: datos del solicitante, identificación de la muestra, ensayo efectuado, fecha de ingreso de la muestra y del análisis, metodología utilizada, el valor del resultado del análisis con su correspondiente unidad de medida (figura I.2); puede contener alguna característica particular observada en el análisis y cualquier operación optativa que se haya realizado y finalmente la firma del responsable del laboratorio.

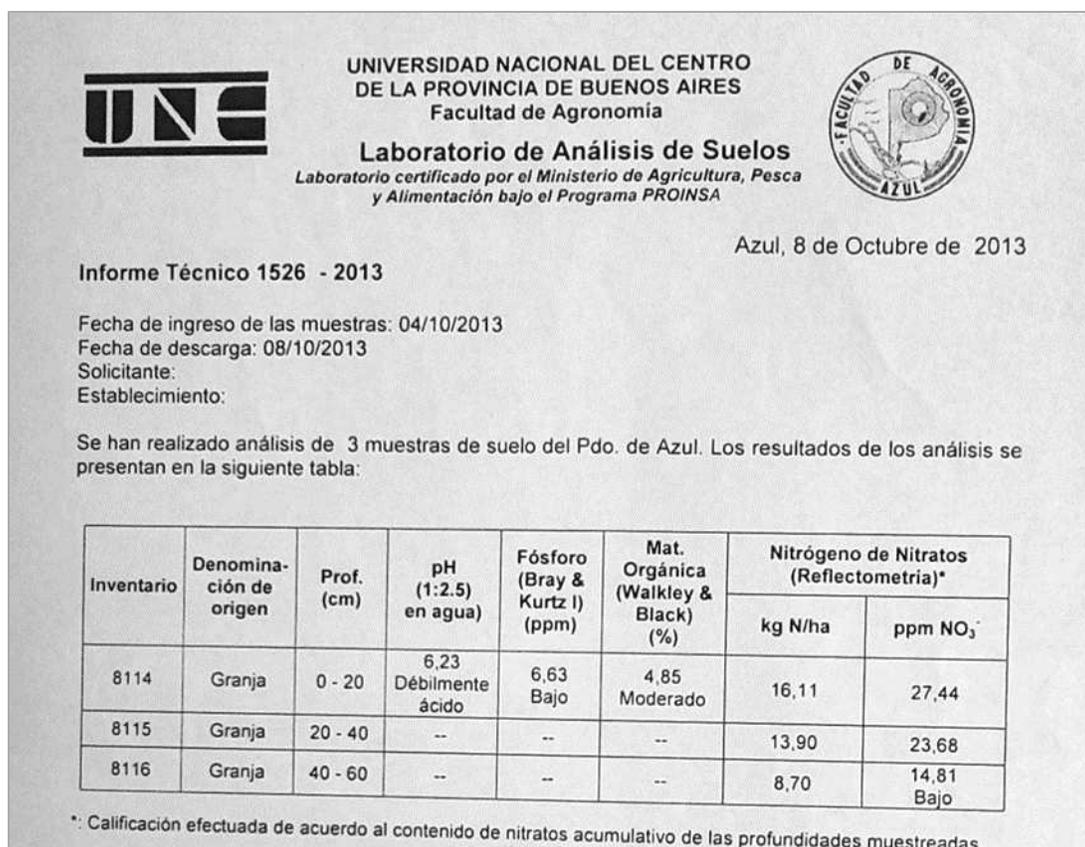


Figura I.2: Extracto de un informe técnico de Laboratorio de Análisis de Suelos destinado al productor. El mismo tiene la información de la muestra analizada, la profundidad del suelo a la que se realizaron las mediciones, la variable analizada y el método por el cual se realizó cada uno y los resultados para cada muestra ingresada. También el informe puede contener el diagnóstico y recomendación del profesional a partir de la interpretación de los resultados. Fuente: Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Agronomía (LASFA, UNICEN). (2013).

6- Conclusiones. Es la elaboración de un escrito con la interpretación de los resultados y puede incluir también recomendaciones sobre acciones futuras. Las conclusiones y recomendaciones no siempre le competen al analista, sin embargo, es el responsable de emitir los resultados con claridad y confiabilidad de manera que se puedan extraer conclusiones coherentes a partir de los datos emitidos.

I.2- Los métodos del análisis químico cuantitativo

Se considera **método analítico cuantitativo** al conjunto de procedimientos físicos o químicos que permiten determinar la cantidad o concentración de un componente químico o un grupo dado de éstos -**analito**- en el sistema material que lo contiene - **muestra**-, para lo cual es necesario realizar mediciones y se obtendrá una **señal analítica**. Entonces, la señal analítica es el parámetro macroscópico que está relacionado con la cantidad o la concentración del analito en la muestra. Así, por ejemplo, para analizar la dureza de un agua de riego se aplica un método volumétrico que permite determinar la cantidad de iones calcio y magnesio (analitos) en la muestra. Para esto se realizan determinados procedimientos hasta que se mide el volumen de un reactivo específico que se va añadiendo gota a gota sobre la muestra hasta que cambia el color del sistema; ese cambio de color indica el punto final y la señal analítica será el volumen del reactivo específico.

Los métodos de análisis cuantitativo pueden clasificarse según la señal analítica en clásicos e instrumentales.

Métodos clásicos

Se denominan así porque son los más antiguos; se caracterizan porque miden la cantidad del analito en la muestra. Pueden involucrar una reacción química en la que está directamente el componente químico a estudiar. Supongamos que, para determinar el cloruro contenido en una muestra, se hace reaccionar con solución de nitrato de plata - AgNO_3 (ac)- hasta que no quede ion cloruro libre. Como producto de esta reacción se forma un precipitado de cloruro de plata - AgCl (s)-; en este caso la señal analítica es la medida de la masa precipitada del cloruro de plata obtenido. Esta es una reacción química de precipitación (figura I.3).

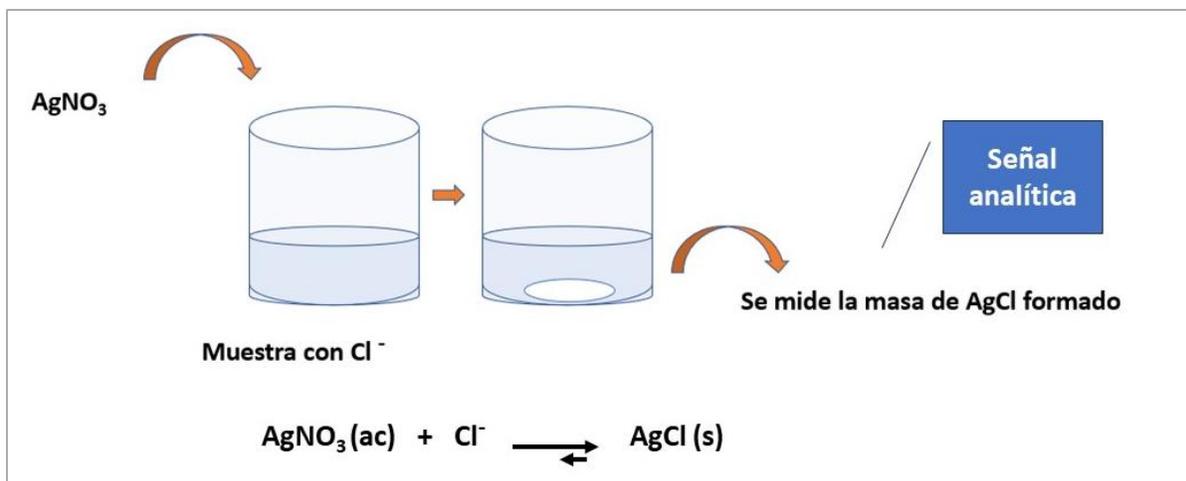


Figura I.3: Esquema global de la determinación de cloruro en una muestra y ecuación química de reacción. En la ecuación se consideró solamente el ion cloruro (Cl^-) porque el coeficiente estequiométrico puede ser variable según el tipo de muestra de análisis.

Otra determinación podría ser la del contenido de ácido acético (CH_3COOH , simplificado como HAc) en un vinagre; para esto se mide el volumen gastado de solución de hidróxido de sodio (NaOH) que reacciona completamente con el ácido. En este segundo caso, la señal analítica es una medida de volumen. Se trata de una reacción de neutralización (figura I.4).

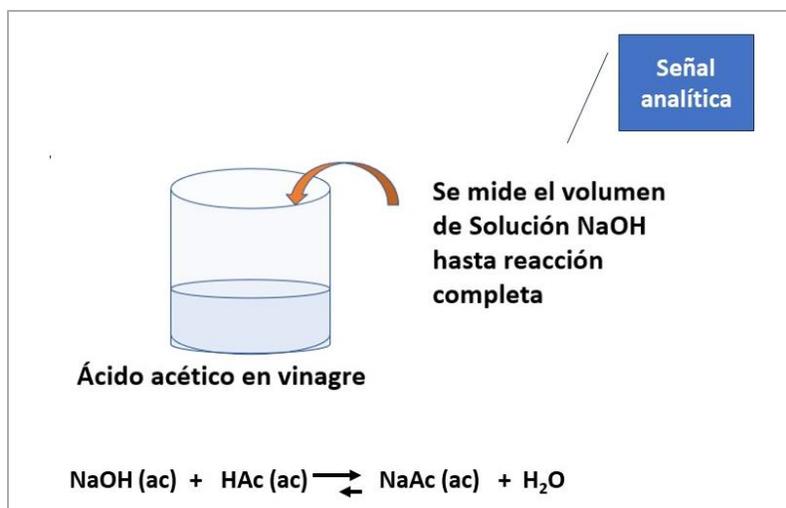


Figura I.4: Esquema global de la determinación de ácido acético en vinagre y ecuación química de reacción.

Cualquiera de los dos ejemplos son métodos clásicos. Los métodos en los cuales la señal analítica es la medida de masas son **métodos gravimétricos**, como el primer caso, mientras que aquellos en los que la señal analítica es la medida de volúmenes, como el segundo caso descrito, son **métodos volumétricos**. En el capítulo II profundizaremos sobre los métodos gravimétricos y en los capítulos IV a VII nos ocuparemos detalladamente de los métodos volumétricos.

Métodos instrumentales

Para medir la acidez de una solución nutritiva se utiliza un dispositivo que tiene una sonda que, sumergida en una solución de suelo, mide una diferencia de potencial eléctrico; esta señal se transforma en una medida de pH cuyo valor se puede leer en la pantalla del dispositivo. Otro dispositivo similar es el que se utiliza para determinar salinidad del suelo, a través de la medida de conductividad eléctrica, este dispositivo se mostró en la figura I.1. Las determinaciones de pH y salinidad son ejemplos de procedimientos en el que un instrumento proporciona la señal analítica. Se denominan **métodos instrumentales** a aquellos en los que la medición de concentración del analito se realiza a través de una señal óptica o eléctrica dada por un instrumento. Hay instrumentos muy sofisticados y caros pero que ofrecen resultados que son insuperables respecto a los métodos clásicos. En los capítulos VIII y IX estudiaremos algunos métodos instrumentales para resolver problemas de índole agronómica: determinación de pH, determinación de conductividad eléctrica y espectroscopía de absorción molecular.

Otro criterio de clasificación de los métodos analíticos está relacionado con la cantidad de muestra utilizada para la determinación, esto se detalla en la tabla I.2.

Tabla I.2- Clasificación de métodos de análisis cuantitativo de acuerdo con la cantidad de muestra

Clasificación de métodos	Macroanálisis	Semimicroanálisis	Microanálisis
Cantidad de muestra	> 0,1 g	0,01 a 0,1 g	1mg a 10 mg

En los comienzos del análisis químico, los métodos clásicos eran del tipo de los macroanálisis, esto implicaba en general utilizar grandes cantidades de reactivos. En las últimas décadas fueron tomando preponderancia perspectivas económicas, ecológicas y de sanidad, que impulsaron la optimización de los métodos a escalas semimicroanálisis y microanálisis sin afectar la detección del analito y la confiabilidad del resultado. Con esto se lograba disminuir la cantidad de muestra necesaria para el análisis y volúmenes de reactivos, con la consecuente generación de menores cantidades de residuos peligrosos y la manipulación más segura por parte de los analistas.

I.3- Expresiones de concentración. Dilución. Cálculos estequiométricos

En el análisis químico de muestras de interés agronómico se utilizan concentraciones de los componentes, es decir la cantidad del componente en el total de muestra, pudiendo ser ésta una solución, tal el caso del análisis de cloruro en agua de riego, o bien una muestra heterogénea, como el caso de determinar la cantidad de potasio en un suelo. Además, la determinación analítica recurre muchas veces a emplear soluciones de reactivos que reaccionan con el analito, cuyas concentraciones con valor preciso son imprescindibles para calcular cuánto de dicho analito hay en la cantidad de muestra. También es útil entender las diferentes unidades de medida de concentraciones de soluciones para preparar reactivos que se utilizan en el análisis químico o bien para preparar formulaciones de soluciones nutritivas, agroquímicos, etc. Por este motivo, te propongo repasar las expresiones de concentración más utilizadas.

Unidades químicas de concentración de soluciones

Estas expresiones incluyen unidades de medida químicas, como el mol o el equivalente químico, también en sus escalas más pequeñas: milimol o miliequivalente, que son la milésima parte del mol y del equivalente, respectivamente.

Molaridad

1 mol es una cantidad que contiene $6,022 \times 10^{23}$ partículas -átomos, iones o moléculas- (así como una docena de objetos, es una cantidad que contiene 12 de éstos). La masa de 1 mol de partículas (masa molar) se calcula a partir del dato de la composición química de la partícula (elementos químicos que la componen, en la proporción expresada en su fórmula). Suponiendo una sustancia pura, la masa de un mol de una dada partícula se calcula sumando el dato de la masa atómica de cada uno de los elementos constituyentes de la fórmula química de dicha partícula. Las masas atómicas se presentan en la Tabla Periódica de los elementos químicos.

Entonces, para calcular la masa molar de ácido clorhídrico, tenemos en cuenta su fórmula química: HCl y las masas atómicas de los elementos que la componen: 1,01 y 35,45 para H y Cl, respectivamente. Y se puede calcular que 1 mol de HCl tiene una masa de $1,01+35,45= 36,46$ g/mol.

Del mismo modo, para ácido sulfúrico (H_2SO_4), se considera la masa atómica del H, 1,01; del S, 32,07 y del O es 16,00, de aquí que, 1 mol de ácido sulfúrico tiene una masa de: $[(2 \times 1,01) + (1 \times 32,07) + (4 \times 16,00)] = 98,09$ g/mol.

La unidad de concentración de una solución que contiene a la unidad química mol es la **molaridad (M)** e indica la cantidad de moles del soluto en 1 L de solución. Así, una solución 2 M de HCl y otra solución 2 M de H_2SO_4 , contienen 2 moles de HCl por cada litro de solución y 2 moles de H_2SO_4 por cada litro de solución, respectivamente. De esta concentración también se puede interpretar que hay 2 milimoles de soluto - sea HCl o H_2SO_4 - en 1mL de solución, ya que la proporción entre cantidad de soluto y cantidad de solución se mantiene en ambas escalas.

$$2M \text{ HCl} = 2 \text{ mol HCl} / 1L \text{ sol} = 2 \text{ mmol HCl/mL sol}$$

Normalidad

La cantidad de un componente de una solución también puede expresarse mediante el **equivalente químico (eq)**, cantidad de una especie química que reacciona estequiométricamente con otra. La **Normalidad** se define como el número de equivalentes químicos de soluto contenidos en 1 L de solución.

Para ácidos o hidróxidos, el número de equivalentes es igual a la cantidad de hidrógenos (H) o hidroxilos (OH⁻) que transfiere el compuesto en una reacción química de tipo ácido-base. Para una sal que interviene en una reacción ácido-base, es igual al número de cargas del catión o del anión. Si la sal interviene en una reacción de transferencia de electrones -redox- el número de equivalentes es el número de electrones intercambiado.

Veamos la relación entre Molaridad y Normalidad:

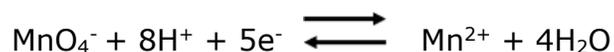
Para ácido clorhídrico (HCl), el número de mol es igual al número de equivalente, entonces: 1 M HCl = 1 mol/L HCl = 1 eq/L HCl = 1N HCl = 36,45 g/L HCl

Para ácido sulfúrico (H₂SO₄), el número de moles es la mitad del número de equivalentes (el peso equivalente es igual al peso molecular dividido 2), por lo tanto:

1 M H₂SO₄ = 1 mol/L = 2 eq/L = 2N = 98,09 g/L

Entonces, para una solución de determinada Molaridad de HCl, su expresión en Normalidad es el mismo valor; sin embargo, la Molaridad de una solución de H₂SO₄ es la mitad del valor respecto a su Normalidad.

Para un compuesto que participa de una reacción de transferencia de electrones, por ejemplo, permanganato de potasio (KMnO₄), según la siguiente reacción



Entonces, 1 mol de MnO₄⁻ intercambia 5 moles de electrones para formar 1 mol de Mn⁺², por lo tanto, la relación entre Molaridad y Normalidad será:

1M KMnO₄ = 1mol/L = 5 eq/L = 5 N KMnO₄

Observa que, como el equivalente químico se define de acuerdo con la reacción en la que participa el soluto, la Normalidad dependerá del uso que se le dará a la solución y esto encierra una ambigüedad, mientras que la Molaridad de una solución se expresa en función de mol, que siempre es igual para el mismo compuesto.

Si bien la Normalidad es una unidad de concentración que se está dejando de usar (Harvey, 2021) en química analítica, se sigue encontrando en muchos procedimientos

de laboratorio de alimentos y en manuales de técnicas analíticas publicados por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), dependiente del Ministerio de Ciencia y Tecnología de Argentina, que utilizan esta expresión de concentración.

Unidades físicas de concentración

Las unidades físicas de medida de concentración con las que trabajaremos en los capítulos siguientes son

-Porcentaje masa en volumen (%m/V). Se utiliza para los casos en que el componente está en solución acuosa. Es la masa en gramos de soluto (se refiere a los reactivos en solución o bien el analito) contenida en 100 mL de solución.

-Porcentaje masa en masa (%m/m). Se define como la masa en gramos de un componente que está contenida en 100 gramos de mezcla sólida o líquida. En términos de la Unión Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC) es concentración en masa. Suele utilizarse para expresar la concentración de ácidos muy concentrados o la concentración de componentes en muestras de fertilizantes o suelos, este último caso se puede ver en la figura I.2, que se informa el contenido de materia orgánica de un suelo en porcentaje masa en masa (observa que en este caso se trata de mezcla heterogénea). Desafortunadamente es común que sólo se escriba “%” sin explicitar la unidad, tanto en los informes técnicos como en publicaciones de trabajos de investigación, rótulos de fertilizantes comerciales, etc. dejando la interpretación al azar para el lector y una importante fuente de error si se considera la unidad que no corresponde.

- Partes por millón (ppm), es decir 1 parte de componente por cada 1.000.0000 de partes de la mezcla total, dicha parte se puede medir en unidades de masa o volumen. En general se utilizan para componentes minoritarios, es decir, que están presentes en muy baja proporción. Para mezclas de gases o sólidos, esta expresión indica la masa en miligramos de un dado componente por cada kilogramo de mezcla total, o bien microgramos del componente por cada gramo de mezcla. Así, podemos interpretar en la anterior figura I.2, que la muestra 8114 contiene 6,63 mg de P por cada kg. En mezclas líquidas, dado que la expresión ppm se utiliza para componentes de muy baja concentración -soluciones muy diluidas-, generalmente se toma la

densidad⁶ de dicha solución igual a la densidad del agua pura (1 g/cm^3), por lo que en estos casos se expresa miligramos del componente por cada litro de solución, que es lo mismo a decir microgramos por cada mL de solución.

-Dilución

Se denomina dilución al procedimiento por el cual se agrega más solvente a una solución dada, por lo que la nueva solución es de menor concentración que la de partida (figura I.5).

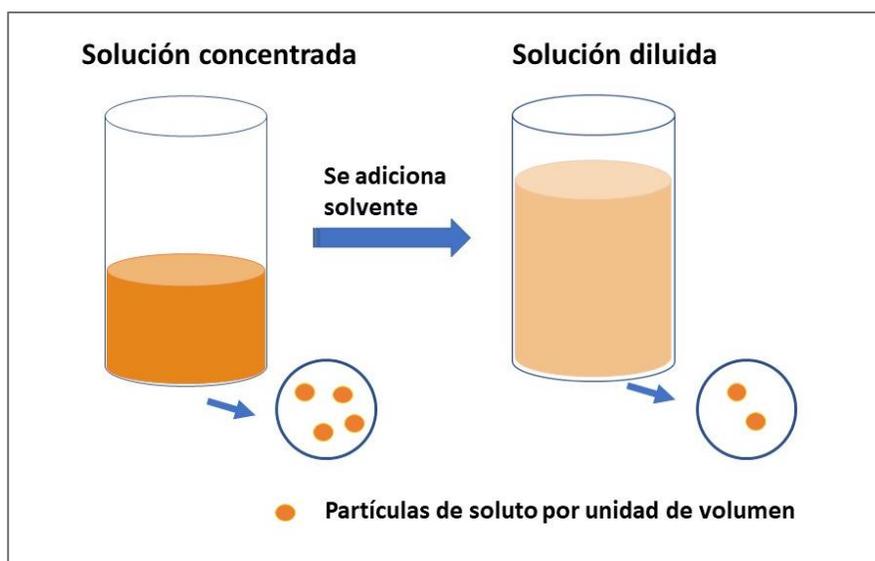


Figura I.5: La solución diluida se forma al adicionar solvente a la solución concentrada. La cantidad de partículas (población) es la misma en ambos recipientes, sin embargo, dicha cantidad está en un mayor volumen de solución en el recipiente de la derecha y por esto la concentración de la solución de la derecha es menor. Si el soluto es coloreado, imparte el color a la solución cuya intensidad de color disminuye al disminuir la concentración, como se observa en el recipiente de la derecha. Si se toma la misma unidad de volumen para cada recipiente -representada con los círculos de borde azul-, la cantidad de partículas de soluto -representadas con círculos naranjas- es menor en la solución diluida que en la concentrada.

⁶ Densidad es un concepto diferente de concentración. La densidad de la solución hace referencia a cuántos gramos de solución (soluto más solvente) hay en un volumen de 1 cm^3 de solución. La densidad de la solución acuosa suele ser diferente a la del agua pura; sin embargo, en los casos de soluciones de muy baja concentración de componentes, puede considerarse, sin mucho error, que la densidad de la solución es igual a la del agua.

En el contexto del análisis químico la dilución es un proceso que se realiza cuando en un método se requieren soluciones de tan baja concentración que no se podrían preparar pesando tan pequeña cantidad de sólido en la balanza, porque la balanza puede no ser el instrumento adecuado para obtener una medida correcta, se incurriría en un error metodológico. En este tipo de situaciones, se prepara una "solución madre" de más alta concentración, a partir del sólido y se agrega cantidad de agua suficiente para lograr una concentración determinada (con alto valor de concentración). Posteriormente se procede a su dilución para obtener la solución de concentración deseada.

Un caso es la determinación de ion nitrato en agua por espectroscopía de absorción molecular (capítulo IX), el método incluye la preparación de una solución de KNO_3 10 ppm en NO_3^- a partir de la solución madre 1000 ppm en NO_3^- . Hagamos el ejercicio de calcular cuánto nitrato de potasio habría que pesar en la balanza para que la solución contenga 10 o 1000 ppm de nitrato, respectivamente. Estas concentraciones, por lo que hemos visto recientemente, significan que las soluciones deben contener 10 y 1000 mg de nitrato por litro de solución, respectivamente. Calcularemos cuánto pesar de nitrato de potasio sólido para preparar 100 mL de solución 10 ppm de NO_3^-

$$\frac{10 \text{ mg } NO_3^-}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 1 \text{ mg } NO_3^-$$

Ahora bien, el reactivo no tiene solo nitrato, sino que este ion lo aportará el nitrato de potasio. Esto requiere averiguar cuánto nitrato de potasio aporta 1 mg de ion nitrato, para esto nos valemos de las masas moleculares de ambos.

Si resolvemos aplicando el método de factores unitarios (también se puede utilizar regla de tres simple, pero resulta más extenso), comenzaremos por pensar cómo relacionar el dato que queremos encontrar (masa de nitrato de potasio) y el que tenemos (masa de nitrato). El conocimiento químico nos dice que, por comparación entre las fórmulas químicas de nitrato de potasio y nitrato, podemos decir que cada milimol de nitrato de potasio que pesemos aportará un milimol de ion nitrato (factor de conversión entre el compuesto del cual disponemos y el componente que es dato).

$$\frac{1 \text{ mmol } KNO_3}{1 \text{ mmol } NO_3^-}$$

Luego, como nos interesa la masa, buscamos la relación entre masa y mol, esto es, consideramos que la masa molecular de nitrato de potasio (101,11), en miligramos es la correspondiente a 1 milimol de nitrato de potasio (factor de conversión entre unidades de medida). Entonces, multiplicamos este factor al anterior, es decir:

$$\frac{1 \text{ mmol } KNO_3}{1 \text{ mmol } NO_3^-} \times \frac{101,11 \text{ mg } KNO_3}{1 \text{ mmol } KNO_3}$$

A continuación, multiplicamos por el factor de conversión entre mmol y mg con el ion nitrato, de masa 62,01.

$$\frac{1 \text{ mmol } KNO_3}{1 \text{ mmol } NO_3^-} \times \frac{101,11 \text{ mg } KNO_3}{1 \text{ mmol } KNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } NO_3^-}{62,01 \text{ mg } NO_3^-}$$

Analicemos qué ocurre con las unidades de medida, considerando los tres primeros factores de la ecuación, se pueden simplificar mmol de nitrato de potasio (están en el numerador y denominador), también se simplifica mmol de nitrato, quedando hasta ese momento mg de nitrato de potasio contenidos en cada mg de nitrato. Finalmente, queda averiguar la cantidad de nitrato de potasio en la cantidad de nitrato que nos pide el problema, que justamente es 1 mg, entonces se multiplica por éste. Por lo tanto, las unidades quedan finalmente como mg de nitrato de potasio.

A continuación, el cálculo completo y el resultado:

$$\frac{1 \text{ mmol } KNO_3}{1 \text{ mmol } NO_3^-} \times \frac{101,11 \text{ mg } KNO_3}{1 \text{ mmol } KNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } NO_3^-}{62,01 \text{ mg } NO_3^-} \times 1 \text{ mg } NO_3^- = 1,600 \text{ mg } KNO_3$$

Quiere decir que para preparar 100 mL de solución 10 ppm en nitrato deberíamos pesar 1,600 mg de nitrato de potasio, cantidad muy pequeña para pesar con adecuada precisión en una balanza analítica (como veremos en la sección I.4 de este capítulo). Por esta razón se decide preparar una solución más concentrada -solución madre-.

Para realizar el cálculo de cuánto nitrato de potasio sólido se debe pesar para preparar 100 mL de solución madre 1000 ppm en nitrato, hacemos de igual manera al caso anterior.

$$\frac{1000 \text{ mg } NO_3^-}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 100 \text{ mg } NO_3^-$$

$$\frac{1 \text{ mmol } KNO_3}{1 \text{ mmol } NO_3^-} \times \frac{101,11 \text{ mg } KNO_3}{1 \text{ mmol } KNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } NO_3^-}{62,01 \text{ mg } NO_3^-} \times 100 \text{ mg } NO_3^- = 160,0 \text{ mg } KNO_3$$

De aquí que, para preparar 100 mL de solución madre 1000 ppm de nitrato necesitaremos pesar 160,0 mg de nitrato de potasio, cantidad que se puede medir con buena precisión en una balanza analítica.

Retomamos la exposición anterior, previa nuestro intermedio sobre dilución. Además de la preparación de reactivos de bajas concentraciones, otra utilidad de la dilución es el de preparación de la alícuota (porción) de la muestra a analizar. La dilución es conveniente cuando esa alícuota de muestra inicial tiene más alto contenido de analito respecto al que es posible cuantificar. Nos referimos a alto contenido de analito si éste excediera la cantidad de reactivo a gastar durante la valoración, o bien, dicha concentración estuviera fuera del rango de detección lineal del equipo de espectroscopía a utilizarse. Una forma alternativa de solucionar esto podría ser tomar menor porción de la muestra, pero, trabajar con medidas pequeñas de volumen frecuentemente induce a errores experimentales significativos; por lo tanto, se recurre a diluir la alícuota de la muestra. La alícuota diluida de muestra, al ser analizada, tendrá un contenido de analito medible experimentalmente y una secuencia matemática conocida para recuperar los datos incógnitos de la muestra original.

Las diluciones afectaran el procedimiento experimental y también el cálculo final del contenido de analito en la muestra. En este capítulo nos limitaremos a interpretar las expresiones de dilución más utilizadas.

Resolvamos los siguientes casos

- "Se realizó una dilución de la muestra 1:50."

Esto significa que 1 parte de muestra se mezcló con agua hasta 50 partes totales, es decir, la muestra se diluyó 50 veces. El procedimiento puede implicar trabajar con la unidad: medir 1,00 mL de la muestra líquida y agregar agua hasta 50,00 mL de volumen total; o bien, trabajar con cantidades proporcionales: medir 2,00 mL de muestra y llevar a 100,0 mL totales.

$$\frac{1,00 \text{ mL muestra}}{50,00 \text{ mL solución}} = \frac{2,00 \text{ mL muestra}}{100,0 \text{ mL solución}} = \frac{1 \text{ parte}}{50 \text{ totales}}$$

En el caso estudiado se diluyó la muestra 50 veces, se puede escribir como "1:50" y se denomina **factor de dilución**.

Veamos otro caso de dilución que se puede presentar, en el que necesitamos calcular el volumen necesario de solución concentrada para preparar una solución diluida de determinada concentración.

-¿Qué volumen medir de una solución madre 1000 ppm de NO_3^- para preparar 100 mL de solución 10 ppm de NO_3^- ?

Para contestar esta pregunta podríamos hacerlo de dos maneras:

Una manera es averiguar la cantidad de masa de soluto -nitrato- necesaria en la cantidad de solución a preparar -100 mL- y, a continuación, averiguar en qué volumen de la solución concentrada hay esa cantidad de soluto. Esto en factores unitarios sería:

$$\frac{10 \text{ mg } \text{NO}_3^-}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 1 \text{ mg } \text{NO}_3^-$$

1 mg de nitrato es la cantidad que se desea tener en la solución final a preparar.

$$\frac{1000 \text{ mL sol madre}}{1000 \text{ mgNO}_3^-} \times 1 \text{ mg NO}_3^- = 1 \text{ mL sol madre}$$

1 mL es el volumen de solución madre necesario para preparar la solución diluida final.

Otro modo de averiguar el volumen a tomar de la solución madre para preparar la solución diluida, es calcular el factor de dilución. Habíamos visto que el factor de dilución es el cociente entre el volumen del componente y el volumen total de solución o mezcla; numéricamente coincide con el cociente entre las concentraciones de la solución diluida y de la madre. Entonces, podemos encontrar el volumen de la solución madre necesaria, si hacemos el cociente:

$$\frac{10 \text{ ppm NO}_3^-}{1000 \text{ ppm NO}_3^-} = \frac{1}{100}$$

Este cociente indica que la relación entre las concentraciones de las soluciones diluida y concentrada es 1:100; también significa que 1:100 debe ser la relación entre volúmenes de la solución concentrada y diluida, por lo que, si se quiere preparar 100 mL de solución diluida, se necesitará medir 1 mL de solución concentrada y agregar agua hasta llevar a volumen final de 100 mL. Si se quisieran preparar 1000 ml de solución diluida, se necesitarán medir 10 mL de solución concentrada.

-Cálculos estequiométricos

Los métodos volumétricos de análisis químicos, que serán estudiados en los capítulos IV a VII, se basan en la reacción entre un reactivo y el analito contenido en la muestra. Esta reacción química debe ser total, entonces, si se conoce exactamente la cantidad de reactivo gastado en la reacción, se puede conocer la cantidad de analito que reaccionó en la cantidad de muestra analizada, utilizando cálculos estequiométricos. Esto implica conocer la ecuación química de la reacción involucrada.

Resolvamos los siguientes casos

-Se quiere estudiar la cantidad de ácido acético en un vinagre, expresada en % m/V.

La reacción utilizada será del tipo ácido-base y el proceso de manipulación para la medición se llama titulación (sección IV.1 en capítulo IV). Un ejemplo de resolución podría indicar que se gastó un volumen de 2,00 mL de una solución de NaOH 0,0150 M para reaccionar con una alícuota de 50,00 mL de ese vinagre.

Para resolver el caso, de la lectura exhaustiva del enunciado, sería posible esquematizar el procedimiento tal como se muestra en la figura I.6-

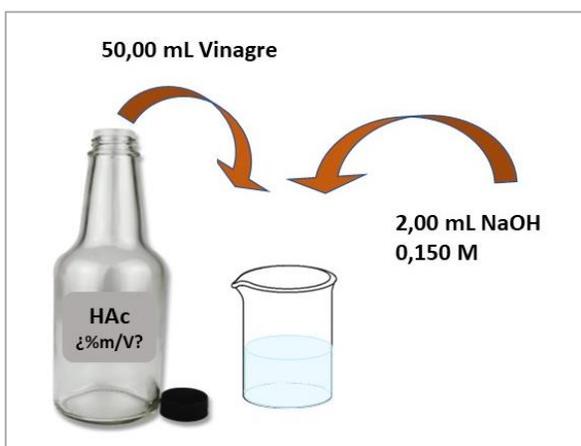
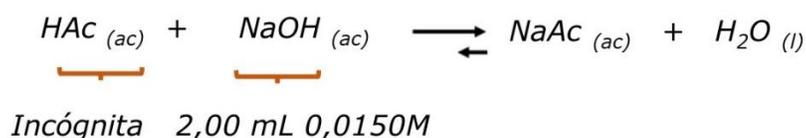


Figura I.6: Esquema posible del procedimiento del caso a resolver. Se analiza el contenido de ácido acético en un vinagre por reacción con un volumen determinado de solución de NaOH de concentración conocida. El esquema no incluye el material de laboratorio adecuado, es simplemente para colocar en imagen la situación problemática.

A continuación, podemos escribir la ecuación química entre el analito, ácido acético (CH_3COOH ó simplificado **HAc**) y el reactivo, solución de NaOH.



La doble flecha en la ecuación indica que hay un equilibrio entre reactivos y productos, -de hecho, el sistema acético-acetato puede utilizarse como sistema tampón de pH (o buffer); estos conceptos se profundizarán en capítulo III-; sin

embargo, en las condiciones básicas de la reacción se considera que el equilibrio está prácticamente desplazado hacia la derecha por lo que es posible utilizar las relaciones estequiométricas para realizar cálculos de cantidades -se profundizará sobre estos conceptos en capítulo IV-.

La ecuación nos brinda la información de que 1 mol de ácido acético reacciona con 1 mol de NaOH (o bien, 1 mmol del ácido reacciona con 1 mmol de hidróxido de sodio). Por lo tanto, podemos averiguar la cantidad de moles de NaOH que reaccionaron con la cantidad de analito que había en la alícuota de la muestra. Para ello usamos los datos de concentración y volumen de solución de NaOH.

$$\frac{0,15 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL}} \times 21,00 \text{ mL} = 3,150 \text{ mmol NaOH}$$

Luego, con la relación dada por la ecuación química, podemos calcular milimoles de HAc en la alícuota.

$$\frac{1 \text{ mmol HAc}}{1 \text{ mmol NaOH}} \times 3,150 \text{ mmol NaOH} = 3,150 \text{ mmol HAc}$$

Una vez que encontramos la cantidad de milimoles de ácido acético, debemos referirlos a la cantidad de muestra analizada, es decir, 10,00 mL y ésta será la concentración (relación entre cantidad de analito y cantidad de muestra); sólo faltará convertir las unidades de medida a la expresión deseada, que en este caso es gramos de HAc en 100 mL de vinagre. Para esto deberemos recurrir a calcular la masa molar del ácido acético (60,08 g/mol que es lo mismo que 60,08 mg/mmol)

$$\frac{3,150 \text{ mmol HAc}}{10,00 \text{ mL vinagre}} \times \frac{60,08 \text{ mg HAc}}{1 \text{ mmol HAc}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 100 \text{ mL} = 1,89 \% \text{ HAc}$$

El manejo de unidades de concentraciones y diluciones, así como los cálculos estequiométricos serán herramientas necesarias para el análisis químico, como veremos en los próximos capítulos.

I.4- Reactivos, equipos y procedimientos básicos del análisis químico

El análisis químico cuantitativo requiere procedimientos muy rigurosos para disminuir errores y que el resultado experimental sea lo más cercano posible al verdadero. Por este motivo y también por cuestiones de seguridad personal y ambiental, es necesario conocer las propiedades de los reactivos que se manipulan y las características de los equipos.

Con respecto a los peligros de los reactivos que se pueden manipular en un laboratorio te propongo mirar el siguiente video en el cual se informa cómo se clasifican los productos químicos y cómo se comunican los peligros mediante un etiquetado y fichas de datos de seguridad estandarizadas.



https://www.youtube.com/watch?v=Ev_cQfyYk_Y Sistema Globalmente Armonizado y Fichas de Datos de Seguridad. Zanabria, D. (2020)

De acuerdo con su calidad, y según las sugerencias de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los reactivos que se emplean en el análisis químico se clasifican, según el grado de pureza, en puros o analíticos.

-Reactivos puros: Son reactivos que en su composición tienen impurezas que generalmente no se conocen ni cualitativa ni cuantitativamente. Pueden utilizarse para procesos de obtención de otras sustancias que posteriormente serán purificadas, pero no se utilizan para fines analíticos.

-Reactivos analíticos: Tienen un alto grado de pureza. En su etiquetado constan los resultados de análisis cuali y cuantitativo de las impurezas. Dentro de este grupo se distinguen tres calidades diferentes: *Reactivos para análisis (PA)*: Su contenido en impurezas no supera el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice. Son los más usados en el análisis químico. *Reactivos purísimos*: Tienen un mayor grado de pureza que los reactivos “para análisis” y su proceso de obtención es más riguroso, por esto, suelen tener un costo más elevado. *Reactivos especiales*: Más puros que los anteriores y se destinan para métodos instrumentales especiales

que demandan altos requerimientos de pureza, por ejemplo, métodos cromatográficos.

Materiales de laboratorio

Los materiales y equipos de laboratorio disponibles para el análisis químico son tan variados que sería imposible abarcar todos ellos, por lo tanto, presentaremos los más utilizados.

Materiales para medir volúmenes

En el análisis cuantitativo la medida de volúmenes exactos es una práctica muy común, es el caso de la preparación de soluciones cuya concentración se requiere con exactitud, porque esos valores son los que se van a usar para determinaciones posteriores. A pesar de esto, en algunas oportunidades es posible seleccionar materiales que miden volúmenes con menor exactitud, como puede ser la preparación de una solución que se utiliza para dar un medio ácido o básico, un indicador de valoración, etc.

Matraces aforados

Son recipientes de vidrio Pyrex con fondo plano y forma de pera con cuello delgado y largo con una marca de aforo que indica el contenido de un volumen específico. El aforo brinda una buena precisión del volumen del recipiente, y por esto se considera un material volumétrico (figuras I.7 y I.8).



Figura I.7: Matraz aforado o volumétrico de 100 mL



Figura I.8: Enrase del nivel de líquido en el matraz aforado. El líquido forma un menisco cóncavo hacia arriba. El fondo del menisco debe coincidir con la marca del aforo, leída desde la altura de éste, para no cometer error de paralaje.

Los matraces aforados están calibrados a 20°C, esta temperatura es importante ya que tanto el vidrio como el líquido se dilatan a mayor temperatura. Hay matraces de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mL. Se utilizan en la preparación de soluciones cuya concentración debe ser precisa. Para un buen mezclado del contenido es necesario tapar el recipiente, sujetar la tapa con el dedo pulgar y sostener del cuello con el resto de los dedos, de esta manera se invierte varias veces para homogeneizar el contenido del matraz.

Pipetas

Recipientes de forma cilíndrica, graduados o aforados. Las medidas de las pipetas graduadas pueden ser: 0,1; 0,2 (graduadas al centésimo de mL, 1:100) y 1; 2; 5; 10; 20; 25 mL (graduadas al décimo de mL, 1:10). La graduación permite medir volúmenes variables aún en una pipeta, por ejemplo, puede medirse 0,7 mL en una pipeta de 1 mL. Las pipetas aforadas poseen un ensanchamiento o bulbo en la parte media del cilindro y suelen tener dos aforos, uno en la parte inferior y otro en la parte superior. A diferencia de las graduadas, sólo pueden medir el volumen de líquido fijo comprendido entre los dos aforos. Las pipetas en cualquiera de sus tipos se utilizan para transvasar un volumen determinado de líquido con elevado grado de precisión, aunque las aforadas son más exactas que las graduadas. En la parte superior de la pipeta se coloca una pera de goma o propipeta que es un complemento que permite asegurar la operación de tomar el líquido por succión y luego descargarlo por restaurar la presión atmosférica. Durante la manipulación de la pipeta debe evitarse todo al contacto con la piel, para evitar la contaminación de la solución y por razones de seguridad personales, ya que la solución podría ser peligrosa.

Otro tipo de pipetas son las automáticas, muy útiles cuando se necesita medir un mismo volumen repetidas veces. Las micropipetas manuales pueden medir desde 1 a 1000 μL y existen otras con capacidades mayores: 5 mL, 10 mL, 25 mL. El líquido se carga en un tubo o punta de plástico desechable. Hay pipetas automáticas que miden volúmenes fijos y otras que miden rangos de volúmenes. La precisión de estas pipetas es muy buena y suele variar según la capacidad de éstas, siendo $\pm 0,02 \mu\text{L}$ para pipetas de 1 μL y $\pm 0,3 \mu\text{L}$ para 1000 μL . Es fundamental la correcta manipulación por parte del operador. Para tomar un volumen determinado con la

pipeta automática el botón de descarga tiene dos tope. Se pulsa hasta el primer tope, se introduce la punta de la pipeta dentro del líquido y se sube lenta y totalmente el botón. Se limpia la parte externa de la punta con papel absorbente y se introduce en el recipiente deseado, apoyando la punta en la parte interna de la pared. Se suelta el botón de descarga hasta el segundo tope. La figura I.9 muestra ejemplos de pipetas graduada, aforada y automática y la figura I.10 muestra la propipeta.

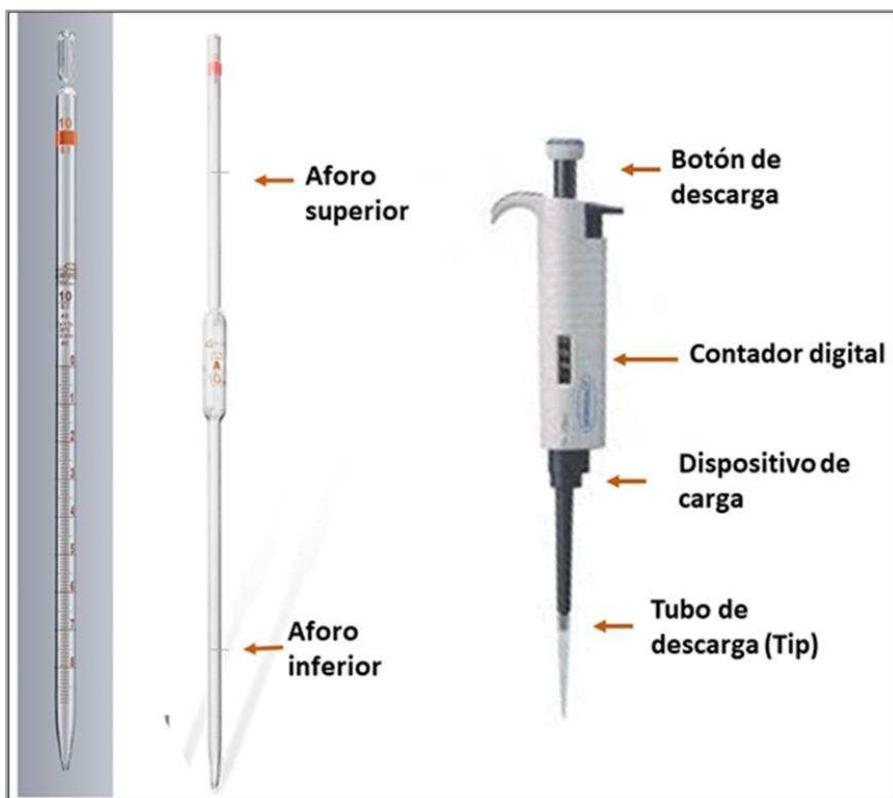


Figura I.9: Tres tipos de pipetas. A la izquierda, una pipeta graduada de 10 mL. Dicho volumen está identificado con el color naranja. La graduación es 1:10, esto es, una unidad de volumen está dividida en 10 partes iguales. En el medio, una pipeta doble aforo de 10 mL, -sólo permite medir ese volumen-. A la derecha, una pipeta automática de volumen variable.

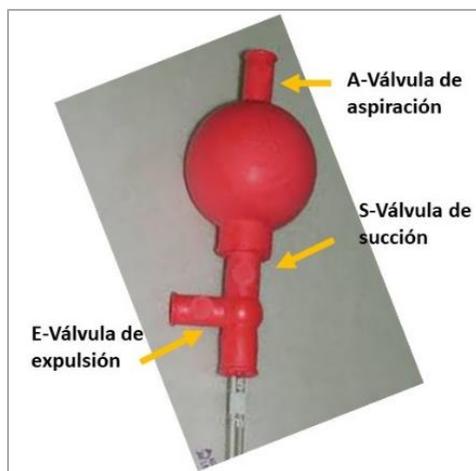


Figura I.10: Propipeta para la manipulación segura de una pipeta graduada o aforada. Se presiona la válvula de aspiración hasta extraer el aire dentro de la propipeta. Luego se calza la propipeta en la parte superior de la pipeta. Se introduce la punta de la pipeta en el líquido del recipiente madre y se presiona la válvula de succión hasta enrasar en cero el nivel de líquido. Para expulsar el volumen deseado sobre el recipiente destino, se presiona la válvula correspondiente.

Buretas

Tienen forma cilíndrica y en su parte inferior, una llave o robinete cuyo orificio, al ser colocado paralelo al cilindro deja pasar el líquido, si se coloca perpendicular cierra el paso. Por debajo del robinete el cilindro termina en punta -vástago-. Las buretas de 1 y 2 ml vienen graduadas al céntimo, y las de 5, 10 y 25 ml al décimo. En la figura I.11 se muestra un ejemplo.

Las buretas se utilizan para transvasar volúmenes con alto grado de precisión mediante un goteo, por ello son muy útiles para la operación de titulación o valoración (permite calcular la concentración exacta de una solución).

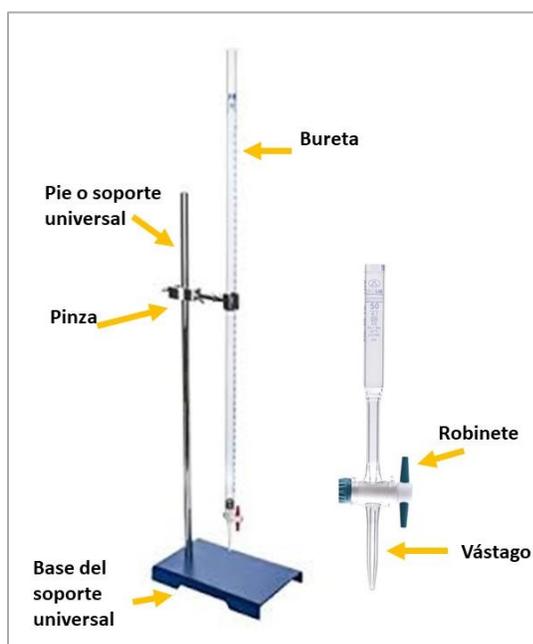


Figura I.11: Bureta sostenida al soporte universal mediante una pinza. A la derecha, se muestra la imagen ampliada de la porción inferior de la bureta, en la que se distingue el robinete (en este caso está paralelo al cuerpo de la bureta, es decir, está abierto) y el vástago.

Las buretas se acondicionan antes de su uso, esto consiste en enjuagar las paredes internas de la bureta con pequeños volúmenes de la solución que va a contener, esto puede realizarse por rotación de la bureta, sostenida en nuestras manos en posición horizontal, para que el líquido pase por toda la extensión de la pared interna del cilindro. Se descarta dicho volumen, se coloca la bureta en el soporte y, con el robinete cerrado, se coloca la solución por medio de un embudo hasta superar la marca del 0. Luego, se abre el robinete para que la columna de líquido baje hasta llenar el vástago (parte final de la bureta, por debajo del robinete). Por último, se enrasa a cero agregando solución con una pipeta o gotero. Es importante notar que el cero está en la parte superior de la bureta, por lo tanto, se mide el volumen de líquido drenado.

La manipulación correcta de la bureta para el agregado de reactivo contenido en ella se muestra en la figura I.12. Observa que, para un operador diestro, el robinete se gira con la mano izquierda.



Figura I.12: Manipulación de la bureta. El robinete de la bureta se toma con la mano izquierda para una persona diestra. Se sujeta con los dedos pulgar, hacia el operador, y el índice, más alejado del operador. Esta técnica permite que el robinete se mantenga dentro del cilindro del cuerpo de la bureta durante la operación, evitando pérdidas de líquido que ocasionarían error.

Probetas

Son recipientes cilíndricos que pueden estar graduados o no; su volumen es mayor a 10 mL (Figura I.13). Las probetas graduadas tienen una precisión del 1% del volumen máximo, es decir, si la probeta mide un máximo de 100 mL, su precisión es ± 1 mL. Se utilizan para medir en forma aproximada volúmenes mayores a los que se puede medir con una pipeta o bien para preparar soluciones cuya concentración

no se necesita con exactitud. Las probetas no graduadas pueden utilizarse para medir densidad, para esto se introduce la solución en la probeta y luego el densímetro; o bien se usan para recolectar un filtrado.



Figura I.13: Probeta graduada de vidrio de 250 mL. Esta probeta puede utilizarse para medir diferentes volúmenes hasta un máximo de 250 mL. El diámetro del recipiente es mucho mayor si se compara al de una pipeta o bureta, por lo que la medida de volumen es menos exacta.

Cualquiera de los materiales de vidrio descritos debe estar perfectamente limpios, sin restos de grasa en sus paredes internas. Si esto ocurriera, el volumen escurrido no drena uniformemente y quedan gotas de líquido; por lo tanto, el volumen transvasado será menor al volumen medido y esto produce un error experimental.

Otra cuestión importante es que el material volumétrico no debe utilizarse para medir soluciones a temperaturas muy diferentes de la ambiental, ya que genera cambios en el volumen calibrado, el cual se realiza a 20°C, como se ha mencionado. Tampoco hay que calentar el material volumétrico.

Una tercera advertencia es que el enrase se realice en forma adecuada (ver figura I.8) y para el caso de un material graduado, se muestra la figura I.14.



Figura I.14: Enrase en una pipeta de 5 mL graduada. El nivel de líquido quedó en 2,00 mL (cantidad de líquido que fue expulsado), ya que la parte inferior del menisco coincide con la graduación. Dicha nivelación debe ser leída a la altura de los ojos del manipulador. Otra observación de interés en este ejemplo de pipeta es que la división es cada 0,05 mL, mientras que otras pipetas tienen divisiones cada 0,1 mL.



Desafío

En la sección I.3 nos centramos en resolver casos de cálculos de dilución y estequiométricos relacionados con procedimientos experimentales. En esa oportunidad no abordamos los materiales de laboratorio adecuados para hacer las mediciones. Ahora, habiendo leído las características de los materiales volumétricos, selecciona cuáles utilizarías. A continuación, te resumo los casos que habíamos planteado:

- a) "Se realizó una dilución 1:50", para esto concluimos que una forma es medir 2 mL de solución de concentrada y agregar agua hasta alcanzar 100 mL de volumen total. ¿Qué material seleccionarías para medir la solución? ¿Dónde transvasarías esa alícuota para luego agregar agua hasta el volumen total?
- b) "Se quiere estudiar la cantidad de AcH en un vinagre..." En el procedimiento de titulación, qué material seleccionarías para medir 50 mL de vinagre, dónde la trasvasarías y cómo medirías el volumen de solución de NaOH hasta que la reacción se complete.

Equipos para medir masas

Balanzas

El análisis químico cuantitativo involucra procedimientos que requieren medir masas tales como la masa de una sustancia para preparar una solución de concentración conocida, la masa de muestra de suelo que se toma para el análisis o el precipitado formado durante el análisis. Para medir masas se utilizan balanzas con diferentes capacidades de carga máxima y grado de precisión, de acuerdo con la exactitud de la medición que se requiere hacer. Una medida es exacta cuando su valor es lo más próximo al valor verdadero. Así, se pueden distinguir las *balanzas técnicas* y las *balanzas analíticas* (figura I.15). Las primeras tienen mayor capacidad y su sensibilidad es de $\pm 0,1$ g a $\pm 0,01$ g, esto es, permiten medir masas aproximadas hasta la décima o centésima de gramo y son las más utilizadas en ensayos a campo.

Por ejemplo, cuando se quiere saber el peso de espigas y de granos, respectivamente, obtenidos por metro cuadrado en un ensayo de cultivo de trigo; o para conocer el grado de compactación del suelo, y obtener la densidad y peso específico del suelo, se realiza medición de masa del suelo a estudiar; otro caso es el de medición del peso de forraje que se le da al ganado en un potrero para medir oferta de forraje. Para medidas que requieren exactitud, como la mayoría de las operaciones del análisis químico cuantitativo realizadas en el laboratorio, se seleccionan las balanzas analíticas.

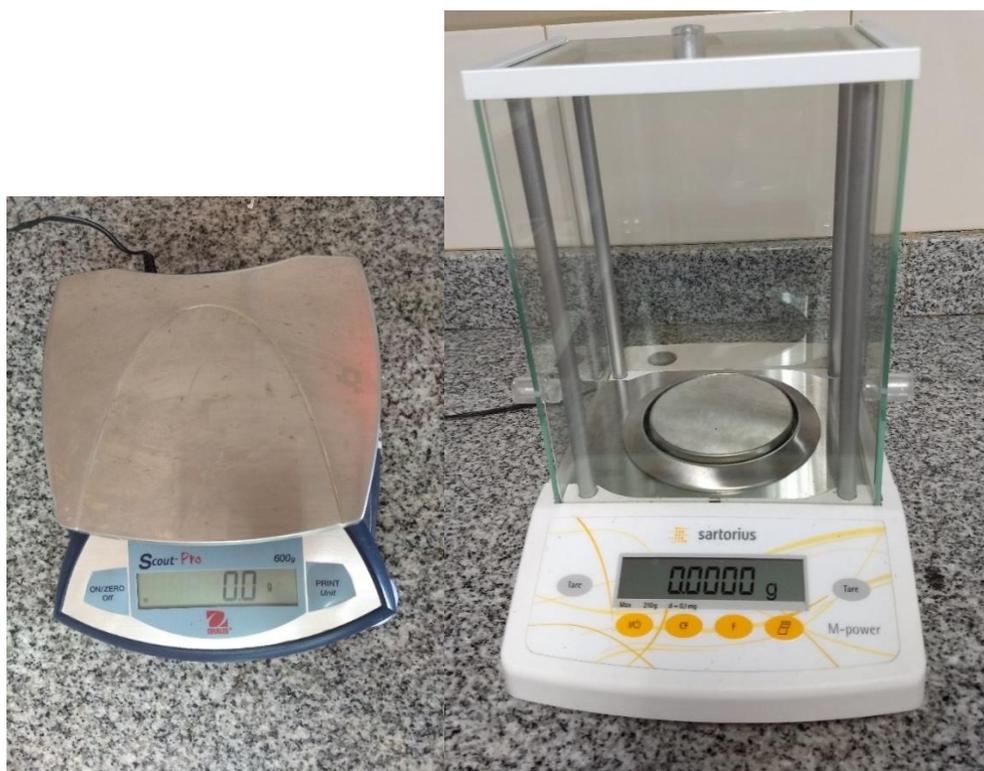


Figura I.15: Balanzas de laboratorio. A la izquierda, una balanza técnica digital cuya capacidad máxima es 600 g y sensibilidad $\pm 0,1$ g. A la derecha, una balanza analítica digital cuyo platillo está cerrado mediante un cubículo vidriado que tiene dos puertas laterales y una superior. La capacidad máxima de la balanza analítica de la figura es 210 g y su sensibilidad $\pm 0,1$ mg.

Las balanzas analíticas pueden tener una carga máxima de 160 a 200 g, y un grado de precisión de $\pm 0,01$ mg; otras tienen cargas máximas entre 10 y 30 g con igual precisión de las anteriores y también hay microbalanzas que presentan capacidad máxima entre 1 y 3 g y precisión de $\pm 0,001$ mg. Las balanzas actuales son

electrónicas digitales y tanto su capacidad máxima como su sensibilidad están indicadas en la base de éstas.

Es necesario una correcta manipulación y mantenimiento de la balanza analítica ya que es un instrumento delicado y sumamente importante a la hora de arrojar un resultado en el análisis químico cuantitativo. Las balanzas analíticas se sitúan en lugares alejados de vibraciones y corrientes de aire para evitar fluctuaciones en las mediciones; pequeñas corrientes de aire pueden ocurrir si la muestra que se pesa tiene diferente temperatura que la ambiente. Las balanzas tienen un cubículo de vidrio con puertas laterales que deben permanecer cerradas al momento de la lectura de masa. El material a pesar nunca debe apoyarse en el platillo de la balanza porque éste puede ser corrosivo; por esto se necesita de un recipiente donde colocar la muestra a pesar, el cual puede ser un vidrio de reloj, un vaso de precipitado, Erlenmeyer, etc dependiendo de lo que mejor se ajuste a la operación que se realizará posteriormente. Es sustancial mantener limpio el platillo de la balanza, pudiendo quitar con un pincel restos de partículas que pudieran haber quedado en él.

Equipos para calentamiento

Mecheros:

Se utilizan para calentar, fundir o evaporar sustancias. Tienen un anillo o collar que, coincidiendo con el tubo del mechero regula la entrada de aire (figura I.16). Los mecheros más comunes y las temperaturas que alcanzan Teclú, 900- 1100 ° C; Mecker, 1100-1400 ° C y Bunsen, 800– 900°C. En cualquiera de los casos se regula el flujo de aire que aporta el oxígeno necesario para llevar a cabo una combustión eficiente con la formación de una llama de color azul de mayor temperatura que la llama amarilla⁷.

⁷ La llama amarilla generada durante la combustión incompleta del gas produce monóxido de carbono, que es un gas incoloro e inodoro, tóxico para los seres humanos y animales; por lo tanto, se debe evitar en todos los casos.

Mantas calefactoras

Son equipos eléctricos que aplican calor de manera uniforme. Su diseño circular permite que sea funcional para muchos usos en laboratorios (figura I.17). Algunos pueden realizar agitación, controlar la temperatura y regular el tiempo de calentamiento. Este equipo permite un calentamiento de muestras más eficiente, amigable con el medio ambiente, limpio y seguro para los trabajadores del laboratorio.



Figura I.16: Mechero Mecker. Se muestra el collar con perforaciones que se puede girar para regular la entrada de aire.



Figura I.17: Manta calefactora.

Estufas

Las estufas utilizadas en el análisis químico son eléctricas y permiten calentar a temperaturas entre 30 y 300 °C durante el tiempo que se necesite (figura I.18). La mayor utilidad es el secado de muestras, sólidos y precipitados obtenidos en el análisis. Algunas estufas tienen corriente de aire forzada y se utilizan para secar plantas frescas que se pueden colocar en bolsas de papel marrón. Los protocolos determinan los tiempos y temperaturas de secado que dependen de la naturaleza de la muestra y del tipo de análisis que se hará.

Muflas

Las muflas de laboratorio son equipos de calentamiento eléctrico que permiten alcanzar temperaturas hasta 1200 °C (figura I-19). Se utilizan en métodos que implican calcinación o incineración del material. Los recipientes adecuados para contener la muestra son los crisoles, pequeños recipientes de fondo plano se

construyen con platino o porcelana, materiales que resisten las altas temperaturas a las que deben someterse. La manipulación de estos crisoles debe realizarse con pinzas metálicas. Particularmente, para la calcinación de precipitados se utilizan crisoles *gooch* cuya base está perforada para la operación de filtración previa a su calcinación.



Figura I.18: Estufa de secado de laboratorio.



Figura I.19: Mufla eléctrica. Se observan dos crisoles de porcelana conteniendo la muestra.

Materiales auxiliares

Tamices

Recipiente de acero que contiene una rejilla o malla inserta en un aro, que se utiliza en general en el acondicionamiento de las muestras sólidas, para homogenizar el particulado; también se utilizan para granulometría. La malla puede tener diferentes tamaños o aberturas, desde 0,075 mm a 125 mm. (figura I.20).



Figura I.20: Tamices de diferente tamaño de malla.

Las muestras de suelo se pasan por tamiz de 2 mm para macrodeterminaciones, por ejemplo, pH, y a continuación una porción pequeña se pasa por tamiz de 0,5 mm para microdeterminaciones, por ejemplo, materia orgánica. Los sustratos y vegetales se pasan por tamiz de 1 mm.

Cápsulas de porcelana

Se utilizan para contener sustancias o muestras que se calientan a altas temperaturas o a llama directa. En el primer caso, se colocan en la mufla y en el segundo caso se sostienen mediante el triángulo de pipas en un trípode. En la figura I.22 se muestra un ejemplar de cápsula de porcelana.



Figura I.22: Cápsula de porcelana.

Desecadores

Recipientes de vidrio –o plástico– con tapa que mantienen una atmósfera libre de vapor de agua mediante un agente deshidratante de cloruro de calcio (CaCl_2), sulfato de calcio (CaSO_4) o gel de sílice también llamado silicagel (figura I.21). Este material se coloca en el fondo del desecador y por encima se coloca una placa de porcelana con perforaciones sobre la que se apoyan los recipientes con la muestra o reactivo. Este equipo es un accesorio posterior a la operación de secado y previo a la operación de pesado en la balanza. Permite que el material se enfríe hasta temperatura ambiente en una atmósfera libre de humedad y dióxido de carbono del aire, que pueden alterar la composición del material de trabajo

Algunos desecadores tienen robinetes en su parte superior, para conectar a una bomba y hacer vacío en su interior.



Figura I.21: Desecador. En el fondo del recipiente se encuentra el material desecante, en este caso silicagel que incluye una sustancia que toma el color azul cuando el medio ambiente está seco y color rosa cuando hay humedad dentro del desecador. Sobre la placa de cerámica se encuentra un cristalizador conteniendo compost, material que fue secado en estufa y permanece allí hasta que disminuya su temperatura para luego pesarse en la balanza. La tapa del desecador, de vidrio, tiene silicona en el punto de apoyo con la base del recipiente para asegurar el cierre hermético.

Vasos de precipitado

Es un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex (figura I.23) o de plástico. Su graduación es grosera, ya que las marcas se encuentran en el diámetro del recipiente el cual es grande si se compara con el de una probeta.



Figura I.23: Vasos de precipitado. La fotografía muestra dos vasos de precipitado, de 150 mL, a la izquierda y 400 mL, a la derecha.

Se utiliza para comenzar la preparación de una solución (para pesar el sólido y disolverlo); recolectar filtrados; contener o calentar líquidos cuyo volumen final no interese, ya que tiene una alta superficie de evaporación. No es un material apto para medir volumen con buen grado de precisión.

Erlenmeyer o Matracas Erlenmeyer

Son recipientes cónicos de vidrio con cuello corto que se presentan en diferentes tamaños y tiene graduación imprecisa (figura I.24). Se utilizan para contener líquidos que no deben evaporarse, ya que su base o superficie de calentamiento es mucho mayor que la boca o superficie de evaporación. En análisis químico cuantitativo se utilizan en métodos de valoración.



Figura I.24: Erlenmeyer. La fotografía muestra dos Erlenmeyer, de 250 mL y 100 mL, respectivamente.

Embudos

Tienen un vástago (cilindro que calza dentro del cuello del recipiente) que puede ser largo o corto; pueden ser de vidrio Pyrex o plástico (figura I.25). En general, los embudos de cuello corto y delgado se utilizan para verter un líquido desde un recipiente grande a otro cuya boca tiene diámetro pequeño, ejemplos de esto son el llenado de una bureta o el transvase de una disolución (sólido que se ha disuelto en agua, por lo general en un vaso de precipitados) al matraz aforado. Otro uso de los embudos es la de separar un sólido de un líquido -filtración-. En técnicas cuantitativas se seleccionan embudos de vástago largo y en caso de filtraciones cualitativas, los de vástago corto. El vástago alargado produce una columna de líquido en la parte inferior del embudo que, al provocar una pequeña succión, acelera el proceso de filtración. Para proceder a la filtración se requiere del papel de filtro que, doblado adecuadamente y apoyado sobre el cono del embudo, permite una rápida y eficaz filtración.

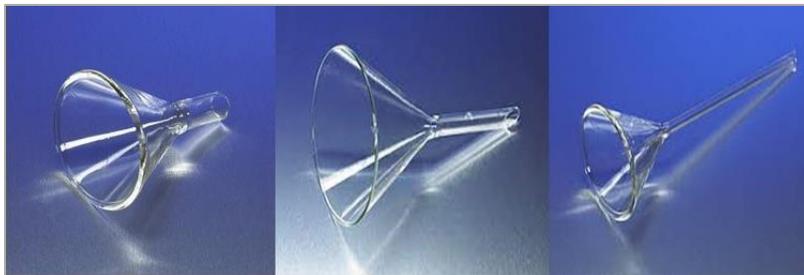


Figura I.25: Embudos de vidrio de vástago corto y largo

Morteros

Son recipientes con fondo plano que se emplean para machacar o triturar sustancias sólidas, para lo que viene acompañado de un complemento, denominado "mano o pilón", fabricado con el mismo material que el mortero. Generalmente son de porcelana, vidrio grueso o mármol (figura I.26)



Figura I.26: Morteros de porcelana, vidrio y mármol.

Telas o mallas metálicas

Es un cuadrado de alambre tejido que presenta en su parte central de material refractario⁸. Se usan en laboratorios para apoyar recipientes de vidrio que se quiere calentar con mecheros, también pueden utilizarse mantas calefactoras.

Trípodes

⁸ Antiguamente el material refractario era asbesto, pero su uso fue prohibido por los efectos cancerígenos.

Son soportes metálicos constituidos por un aro y tres patas de apoyo que se usa para sostener el material que se quiere calentar. Por encima, se coloca una malla metálica que sirve de base para apoyar un Erlenmeyer o vaso de precipitado con el sistema a calentar o bien se apoya un triángulo de pipas que permite sostener una cápsula, dependiendo de la temperatura que se quiera alcanzar (figuras I.27 y I.28). Por debajo del trípode se ubica el mechero. Para ayudar a disolver un sólido en su solvente se requiere menor temperatura que para fundir un metal, por lo tanto, se utiliza el equipo de la figura I.27 para el primer caso y el de la figura I.28 para el segundo caso.



Figura I.27: Trípode y malla metálica utilizadas para operaciones de calentamiento con mechero.



Figura I.28: Trípode y triángulo de pipas, sobre el cual se apoya una cápsula para calentamiento directo.

Triángulos de pipas

Permite sostener recipientes de metal o de porcelana durante su calentamiento a llama directa. Se coloca sobre un trípode o un aro metálico sostenido de un soporte.

Pisetas

Son recipientes de plástico con un tapón atravesado por un tubo acodado. Uno de los extremos del tubo está sumergido en el agua destilada y el otro extremo afinado permite descargar pequeñas cantidades de agua (figura I.29) mediante presión manual del dispositivo. Se utilizan para arrastrar sólidos, lavar precipitados, completar volúmenes, etc.



Figura I.29: Piseta

Pinzas de madera y metálicas

Son accesorios para sostener principalmente recipientes calientes. Las pinzas de madera son parecidas a los broches que se utilizan para sujetar la ropa, pero difieren de éstos porque tienen un mango largo, útil para sostener tubos de ensayo expuestos sobre un mechero para su calentamiento, manteniendo la distancia con la mano del operador (figura I.30). Las pinzas metálicas tienen forma de tijera con mango largo y se utilizan para manipular cápsulas o crisoles (figura I.31).

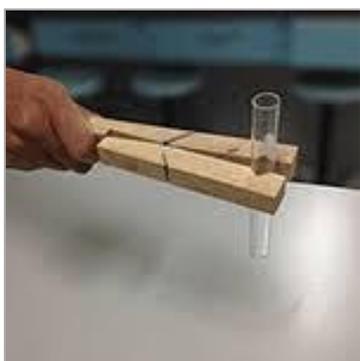


Figura I.30: Pinza de madera que sujeta un tubo de ensayo

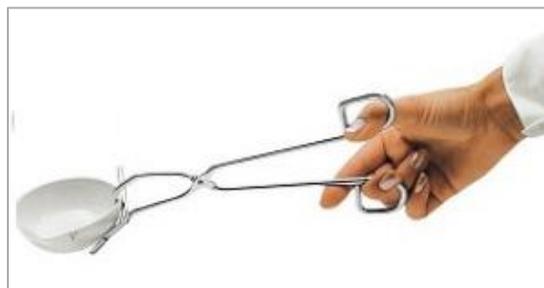


Figura I.31: Pinza metálica sujetando una cápsula de porcelana

Escobillas

Son elementos de limpieza del material de vidrio, tanto para el exterior como para el interior. Vienen en diversos tamaños, de manera de facilitar la limpieza del interior del material.

En capítulos más avanzados, iremos viendo/explicando cómo se utilizan los materiales descritos en operaciones básicas del análisis químico; por ejemplo, en el capítulo IV, sección IV.4, se abordará cómo se preparan soluciones; procedimiento

que puede diferir según si se parte de un sólido (preparación por disolución) o de una solución más concentrada (preparación por dilución); también se deberá tener en cuenta cuál va a ser el uso de dicha solución, esto es, si la solución afecta directamente a la cuantificación del analito en la muestra o si cumple una función auxiliar dentro del análisis químico. En el primero de los casos la preparación debe ser muy cuidadosa respecto a su exactitud y, en el segundo caso, puede ser menos exacta y por ejemplo podría prepararse en una probeta en lugar de un matraz aforado; o podría seleccionarse una balanza técnica si se requiere pesar el sólido en lugar de una balanza analítica.



El trabajo experimental exige responsabilidad por parte de quien lo realiza. Antes de emprender un trabajo se debe seleccionar el material adecuado para el procedimiento que se realizará. Conocer la diversidad de los materiales de laboratorio, su utilidad y la correcta manipulación es esencial tanto para la seguridad personal y del ambiente como para que el trabajo experimental tenga resultado exitoso.

I.5- Evaluación de resultados. El error experimental

Los análisis, ya sean físicos o químicos, son relevantes para la toma de decisiones de los profesionales que van a ser uso de ellos. Por ejemplo, a un Ingeniero Agrónomo le puede interesar estudiar la fertilidad de un suelo. Esto significa evaluar las características del suelo asociadas a los requerimientos de las plantas. Una forma de estimarla es a través de la interpretación del “análisis de suelo”, que le permite al productor elaborar programas de control y fertilización del campo, mejorando la producción y economizando tiempo, insumos y dinero. De aquí se desprende la importancia de tener resultados confiables (figura 1.32).



Figura 1.32: Los análisis y la evaluación de resultados deben ser confiables. Los errores en los análisis pueden causar desastres económicos y ambientales. Los elevados niveles de materia orgánica y nitrógeno total que informa el laboratorio de suelos para la muestra extraída del lote que se muestra en la fotografía, no son compatibles con las observaciones macroscópicas que se pudieron hacer del lote del cual provienen, más allá de que un análisis de fertilidad requiere de otros análisis complementarios.

Evaluar la fertilidad de un suelo requiere de un conjunto de análisis químicos y físicos que requieren mediciones. Las mediciones siempre van acompañadas de errores e incertidumbre. Sólo algunas de estas son debidas a equivocaciones del experimentador y otras derivan de calibraciones o estandarizaciones deficientes que afectan los resultados. Las calibraciones, estandarizaciones y repeticiones de análisis de muestras a veces se pueden utilizar para disminuir los errores. Sin embargo, los errores de medición son parte inherente del mundo cuantificado y, por esto, es imposible efectuar análisis químicos totalmente libre de errores o incertidumbres. Sin embargo, es posible minimizarlos y estimar su tamaño.

Cifras significativas

Toda medición experimental es inexacta y se debe expresar con el número de dígitos apropiados, de acuerdo con la sensibilidad del instrumento de medida. Las cifras significativas informan sobre la magnitud y la incertidumbre de la medida, así, el número de cifras significativas en una medida es la cantidad de dígitos conocidos con

exactitud más un dígito cuyo valor es incierto. Así cuando pesamos en una balanza, el último dígito suele fluctuar en el último decimal: en intervalos de segundos, la medida 0,4510 g en una balanza, fluctúa entre 0,4509 g y 0,4511 g y puede registrarse la masa como $0,4510 \pm 0,0001$ g.

¿Cuántas cifras significativas tiene el dato de una medida de masa en una balanza donde se puede leer 0,4510 g? ¿Da lo mismo escribir 0,451 g? Veremos que estos valores difieren en la cantidad de sus cifras significativas: el primero tiene cuatro, y el segundo tres y esta diferencia requiere conocer el límite de sensibilidad del instrumento para expresar científicamente su valor sin que pierda exactitud. Usar el número correcto de cifras significativas da información acerca de la incertidumbre de la medida.

A diferencia de las mediciones, los valores que surgen del conteo, por ejemplo, el número de palabras que tiene esta página que estás leyendo, se consideran números exactos, esto quiere decir que no hay incertidumbre en ningún dígito.

Para establecer las cifras significativas de un número dado se debe tener en cuenta:

-En números que no tienen ceros, todos los dígitos son significativos, de acuerdo con esto, el valor **3,45** tiene tres cifras significativas que están señaladas con negrita.

-Todos los ceros entre dígitos diferentes de cero, son significativos: así, **6072** tiene cuatro cifras significativas -en negrita-.

-Los ceros a la izquierda del primer dígito que no es cero sirven solamente para fijar la posición del punto decimal y no son significativos; por ejemplo, 0,00**98** tiene dos cifras significativas. Este número puede expresarse en forma de notación científica como **9,8** $\times 10^{-3}$, que también está expresado con dos cifras significativas.

-Los ceros al final de un número decimal son significativos; entonces 0,0**570** tiene tres cifras significativas y también puede expresarse en notación científica como $5,70 \times 10^{-2}$.

-Con respecto a los números enteros, los ceros al final pueden o no ser significativos. Así, si se mide una masa de 12,0 g, la presencia del cero indica que la medida se conoce hasta la décima del gramo. Si esta masa se expresa como 12000 mg se genera una confusión; de acuerdo con la incertidumbre de la medida serían

significativas las tres primeras cifras, esto es un único cero. Estas confusiones se salvan con el uso de notación científica, así

$1,2 \times 10^3$ indica dos cifras significativas

$1,20 \times 10^3$ indica tres cifras significativas

$1,200 \times 10^3$ indica cuatro cifras significativas

Más allá de estas reglas matemáticas, es importante otorgar el sentido de la precisión de la medida y que esto depende del instrumental utilizado. Retomando el caso que presentamos, si el valor dado por la balanza fue **0,4510** g, con cuatro cifras significativas, informa que se utilizó una balanza con una precisión de $\pm 0,0001$ g, por lo tanto, no se debe registrar **0,451** g, con tres cifras significativas, porque esto informaría erróneamente que la medida se realizó en una balanza de menor precisión.

Existen reglas acerca de cómo expresar el número de cifras significativas en el resultado al haber efectuado operaciones matemáticas.

Para el caso de sumas y restas, el resultado debe conservar la mínima cantidad de decimales que tengan los valores involucrados. Por ejemplo, si tuviéramos que sumar los siguientes números: **1,2567**; **20,45**; **8,6800**, donde se sabe que las cifras en negrita son las significativas, entonces, el resultado de la suma debe expresarse solo hasta el segundo decimal (**en negrita**) y se redondea ese último dígito

$$\begin{array}{r}
 \text{Así:} \quad 1,2\mathbf{567} \\
 \quad \quad 20,4\mathbf{5} \quad + \\
 \quad \quad \underline{8,6\mathbf{800}} \\
 \quad \quad 30,3\mathbf{867}
 \end{array}$$

Para el redondeo, se conserva numéricamente el último dígito si el que le continúa es menor a 5 o bien se le suma 1 si el dígito que continúa es mayor a 5. Por lo tanto, en el ejemplo, por regla de las cifras significativas quedaría **30,38**. Para redondear este número, se suma 1 al último dígito que se retiene, ya que el que le sigue es 6 (mayor a 5); el resultado de la suma es 30,39. Para redondear, si el dígito que continúa al último que se retiene es 5, se deja tal cual si es par o se aumenta en 1 si

es impar. Así para redondear en tres cifras significativas el número 4,345, se deja en 4,34.

Para operaciones matemáticas de división o multiplicación, la regla indica que el resultado se redondea al número con menor cantidad de cifras significativas. Así, para el caso

$$\frac{2,91 \times 0,567}{10,34} = 0,14957$$

el resultado se debe expresar con tres cifras significativas, es decir, el último dígito a considerar es 9. Como el dígito que le sigue es 5, se suma 1 y el resultado queda **0,150**.

Para la aplicación de logaritmos se debe mantener tantos dígitos a la derecha del punto decimal como la cantidad de cifras significativas en el número original. Ejemplo:

$\text{Log } 4,000 \cdot 10^{-5} = -4,3979$ El número original tiene 4 cifras significativas, por lo tanto, el resultado debe conservar cuatro dígitos luego del punto decimal.

Para la aplicación de antilogaritmos se mantienen tantos dígitos luego del punto decimal como los haya en el número original.

$\text{Antilog } 12,5 = 3 \cdot 10^{12}$ El número original tiene un decimal por lo tanto el resultado del antilogaritmo tendrá 1 cifra significativa.

Estas reglas son generalizaciones, ya que en el análisis químico es importante conservar la incertidumbre de acuerdo con el instrumento de medida

Evaluación de resultados

El resultado de una medida tiene que ser de algún valor para la persona que haga uso de él. Si bien toda medición está sujeta a un grado de incertidumbre y no se conoce el valor verdadero, es posible evaluar la magnitud del error cometido y establecer los límites dentro de los cuales está comprendido el valor verdadero de la cantidad medida a un nivel dado de probabilidad. Para evaluar los resultados debemos establecer la **precisión** y la **exactitud** de los datos.

- **Precisión:** Describe la reproducibilidad de los resultados, es decir la concordancia entre dos o más medidas hechas exactamente de la misma manera. Por lo general se toma como valor de la medida, el **valor medio o promedio** \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

X_1, X_2, X_n son los valores de las medidas experimentales repetidas n veces.

En la práctica se hacen mediciones repetidas (replicados) de una misma determinación; de esta manera si aumenta la reproducibilidad, aumenta la confianza del resultado.

Ejemplo: determinación de % Ntotal en un suelo. En la siguiente tabla se muestran los tres replicados para porcentaje de Nitrógeno total (%Ntot), el promedio y el desvío respecto al valor medio.

Tabla I.2- Registro de datos experimentales de replicados de porcentaje de Nitrógeno Total para una misma muestra de suelo.

replicados	#1	#2	#3	Promedio
%Ntot	0,159	0,155	0,145	0,153
Desvío respecto al valor medio	0,006	0,002	0,008	0,005

Luego de haber averiguado el promedio para % Ntot , se calcula el desvío de cada medida respecto al valor medio, es decir para la medida #1 se hace $0,159 - 0,153 = 0,006$ y con los valores de todos los desvíos se calcula el promedio, $0,005$. Así, el resultado se expresa: % Ntot $0,153 \pm 0,005$.

La incertidumbre de la medida es $0,005$ y esto significa que el valor verdadero podría ser cualquiera de los valores comprendidos entre $0,148$ y $0,158$.

- **Exactitud:** mide la cercanía entre el resultado y el valor verdadero. Se expresa en función del error.

- El error absoluto **E** de una medida se expresa como **E =Xi -Xv**, donde Xi es el valor observado y Xv es el valor verdadero.

Otra forma muy empleada para evaluar el error es el error relativo porcentual **Er%**

$$Er\% = \frac{Xi - Xv}{Xi} \times 100$$

Los errores que acompañan a la realización de un análisis pueden clasificarse según su origen en dos categorías: **Determinados e indeterminados.**

Errores determinados o sistemáticos: son los que pueden atribuirse a una causa y se pueden identificar y corregir. Estos errores hacen que las medidas repetidas sean todas altas o todas bajas, es decir en un mismo sentido; afectan la exactitud de los resultados. Las causas de estos errores pueden ser:

a) Instrumentales: la causa es la imperfección de los aparatos de medición, utilizar una bureta o pipetas que entreguen volúmenes diferentes. Otro error proviene de las deformaciones del vidrio por calentamiento, errores en la calibración, etc. Muchos errores sistemáticos se pueden corregir calibrando el material. Otro caso de error instrumental son los provocados por inestabilidades de las fuentes de alimentación en los instrumentos electrónicos. Otro ejemplo puede ser la falta de una buena calibración en instrumentos como el peachímetro.

b) De método: se deben al comportamiento no ideal de los reactivos y de las reacciones involucradas en el análisis. Por ejemplo: lentitud de algunas reacciones; inestabilidad de algunas especies; el pequeño exceso de reactivo valorante necesario para hacer visible el cambio de color del indicador en el punto final de una valoración.

c) Personales: Se deben al descuido, falta de atención o limitaciones del experimentador. Por ejemplo, la detección del cambio de color del indicador, lectura de un volumen (ver figura I.33), trasvase de la muestra, errores de copiado, etc.

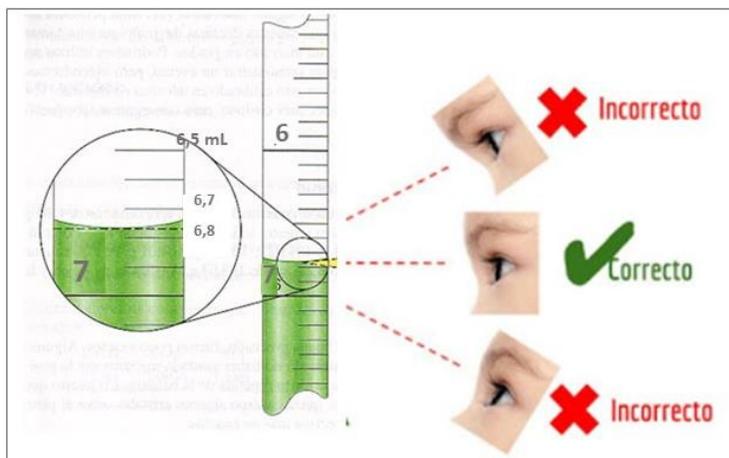


Figura I.33: Forma correcta de leer un volumen, mirando en posición lineal al ensase. Si el operador lee en forma incorrecta habrá un error de paralaje, que afectará el resultado.

Errores indeterminados o aleatorios: son errores accidentales, debidos al azar, los cuales se pueden reducir, pero nunca eliminar. Estos errores dan medidas por encima o por debajo del esperado, en cualquier sentido, y el resultado obtenido será diferente al verdadero. Son errores que afectan la precisión. Por ejemplo: la pérdida de un analito volátil durante el calentamiento de la muestra.

Existe un tercer tipo de error llamado **error bruto**. Por lo general ocurre de manera ocasional, suele ser grande y puede hacer que un resultado sea mucho mayor o menor al verdadero. Pueden ser personales, por ejemplo: perder parte de la muestra por salpicaduras, en estos casos se debe desechar ese análisis y repetirlo. Otro ejemplo de error bruto es el debido a imprevistos como cortes de luz o agua durante el análisis.



La **exactitud** mide la concordancia entre el resultado y el valor verdadero, mientras que la **precisión** indica la concordancia entre varios resultados medidos de la misma manera. La **precisión** se determina simplemente repitiendo la medida. La exactitud no puede determinarse con rigor pues el valor verdadero de una cantidad no se conoce nunca, se usa un valor aceptado.

La **exactitud** de una medida sólo puede evaluarse si se dispone del **valor verdadero** o aceptado. En cambio, dado un grupo de medidas siempre puede expresarse su **precisión**.

Detección de errores sistemáticos

Los errores sistemáticos instrumentales se pueden identificar y corregir mediante **calibración**. La calibración de un instrumento implica la comparación de la lectura del instrumento que se está calibrando con la lectura generada por un instrumento de referencia o por un patrón. Por ejemplo, calibramos un reloj cuando le ponemos la hora que se lee en un reloj de referencia ó la hora dada por un organismo oficial.

En el análisis químico, por ejemplo, se calibra un peachímetro ajustando los valores de pH aceptados para soluciones buffer. De esta manera se disminuye el error instrumental en la medición de pH para una muestra determinada.

Muchos errores personales pueden minimizarse con el cuidado y la autodisciplina en el trabajo experimental. Son buenos hábitos verificar sistemáticamente las lecturas de instrumentos, valores del cuaderno de notas y cálculos.

Los errores de método están relacionados principalmente con la elección de un buen método para aquello que se quiere medir. La mejor forma de estimar esto es mediante el análisis de **materiales de referencia (o patrones) certificados** por un organismo regional o internacional. **Estos materiales de referencia** tienen uno o más analitos de interés, con concentraciones específicas cuyos valores son los aceptados. En ese caso, se analiza el material de referencia con el método que queremos evaluar, y comparamos el valor obtenido con el valor aceptado.

Determinación o ensayo blanco

Se llama blanco a una determinación que se realiza con los reactivos y disolventes utilizados, pero que no contiene el analito. En la determinación blanco, todos los pasos del análisis se realizan en el material sin analito. Los resultados se aplican después para corregir las medidas en la muestra. Las determinaciones blanco revelan errores debidos a contaminantes e interferentes de reactivos y recipientes utilizados en el análisis. Los blancos también se usan para corregir el volumen gastado para la muestra en el punto final de una valoración.



Si bien el error es parte inherente del análisis, se pueden tomar medidas para disminuirlo y obtener un resultado cuyo valor sea aceptable.

Normativas y certificaciones para laboratorios agropecuarios en Argentina

En el año 1992 se creó en Argentina el Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos Agropecuarios, Aguas, Vegetales y Enmiendas Orgánicas (SAMLA) que, entre otras funciones, compara resultados interlaboratorios de los análisis aplicados. El Instituto Argentino de Normalización (IRAM) y la Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca (SAGPyA) han publicado normativas respecto a determinados análisis agropecuarios y de calidad ambiental a fin de unificar los métodos utilizados por los diferentes laboratorios. Estas normativas se van actualizando y extendiendo a nuevos análisis químicos en forma periódica.

En el marco de un Programa de Interlaboratorios para Suelos Agropecuarios (PROINSA), se realiza la certificación de calidad. Se distribuye una muestra suelo denominada "ítem de ensayo" (figura I.34) a todos los laboratorios participantes y se realiza una evaluación estadística de los resultados que emiten. El organismo responsable de preparar y acondicionar los suelos del ítem de ensayo que recibe cada laboratorio agropecuario es el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Los ensayos de laboratorios deben utilizar como protocolo técnico las Normas IRAM-SAGPyA.



Figura I.34- ítem de ensayo A y B para laboratorios agropecuarios. Los ensayos cuyos resultados se evalúan son Carbono Orgánico, Nitrógeno Total, pH, Fósforo disponible y Cationes intercambiables.

En el año 2017 se creó La Red Mundial de Laboratorios de Suelo (GLOSOLAN) para construir y fortalecer la capacidad de los laboratorios en análisis de suelo y acordar datos analíticos de suelo. La armonización de métodos, unidades, datos e información

es crítica para (1) brindar información confiable y comparable entre países y proyectos, (2) permitir la generación de nuevos sets de datos de suelo armonizados, y (3) apoyar las decisiones basadas en evidencia definidas para el manejo sostenible del suelo (FAO, 2022).

Problemas

1-Para los casos a) hasta f), distingue entre diferentes tipos de análisis cualitativo, funcional, fundamental o cuantitativo. Argumenta tu elección.

- a)** Evaluación del método de cuantificación de nitrato en vegetales mediante electrodos de membrana selectivos.
- b)** Análisis de la presencia de contaminación con gluten de harinas que fueron procesadas en molinillos comunes a los que se utilizan para trigo (contiene gluten)
- c)** Determinación del contenido de potasio en un fertilizante comercial.
- d)** Caracterización de compost porcinos según su madurez y estabilidad de acuerdo con la normativa del SENASA.⁹
- e)** Estudio de las potencialidades de la determinación de carbonato de calcio por método volumétrico.
- f)** Medición de la concentración de carbonatos y bicarbonatos en agua de riego.

2- A continuación, se presentan extractos de textos sobre procedimientos de análisis químicos cuantitativos. Para cada caso, clasifica si corresponden a métodos gravimétricos, volumétricos o instrumentales. Argumenta tu respuesta.

- a)** *“Se midió el contenido de Cr VI en suelo mediante espectroscopía de absorción atómica. Se pesó 2,5 g de muestra de suelo seco y se trató con 20 mL de una mezcla de solución HNO₃ 65% m/V y HCl 37 %m/V para lograr la extracción del ion, se calentó y se dejó a ebullición por 10 minutos. Se filtró y se agregó*

⁹ SENASA, Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria, es un organismo dependiente del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, encargado de ejecutar las políticas nacionales en materia de sanidad y calidad animal y vegetal e inocuidad de los alimentos de su competencia, así como de verificar el cumplimiento de la normativa vigente en la materia.

agua hasta completar 25 mL, la cual fue analizada mediante absorción atómica utilizando un espectrofotómetro de fotometría de llama Varian AA 140."

- b)** *"Para determinar la acidez de la leche para su recepción se realizó una dilución 1:10 de una muestra y se tomó una porción de 10 mL a la que se agregó un indicador de color. Se agregó solución de NaOH 0,1M y se midió el volumen gastado de esta solución que reaccionó por completo con el ácido de la leche, momento en la cual se produjo un cambio de color del sistema; dicho volumen fue 3,4 mL."*
- c)** *"Se evaluó el contenido de humedad de un silaje de sorgo por diferencia de pesada antes y después de su secado en estufa a 60 °C 24 hs. Para 200,0 g inicial se obtuvo 80,4 g de muestra seca."*

3- ¿Qué tipo de balanza hubieras seleccionado para cada una de las siguientes operaciones? Argumenta tu elección.

- a)** Se realiza la determinación de materia seca -lo que queda luego de extraída la humedad- de alfalfa para un rodeo lechero, que permite ajustar la dieta. Para esto se pesaron 300,0 g de alfalfa en planchas metálicas, se secaron a tiempo y temperatura indicadas para su secado y se pesó nuevamente luego del tratamiento térmico. La masa determinada fue 60,2 g.
- b)** Se pesó 150,0 mg de suelo en un tubo de 200 mm de diámetro de vidrio pirex a fin de determinar su contenido de materia orgánica.
- c)** Se determinaron las fracciones componentes de un sorgo híbrido granífero. Para esto se separaron grano, hoja, tallo y panoja de una planta obtenida de un bloque de parcela y se pesó cada fracción. Para una planta se encontró 140,4 g de grano, 97,1 g de hoja, 71,0 g de tallo, 52,3 g de panoja.

4- Para la cuantificación de fósforo disponible en suelo se preparó una solución madre de P a partir de 43,87 mg de KH_2PO_4 en 100 mL de solución. A partir de esta solución se realizó una dilución 1:50.

- a)** Averigua la concentración molar de KH_2PO_4 en la solución madre
- b)** Expresa la concentración de la solución madre en ppm de P.
- c)** Cuál será el volumen necesario de solución madre para preparar 25 mL de solución diluida. Justifica tus cálculos.

d) Averigua la concentración de la solución diluida en ppm de P. Explica cómo resolviste.

5- Se cuantificó el cloruro contenido en agua de riego. Para su análisis la muestra se diluyó 1:10 y se tomó una alícuota de 20 mL de esta dilución que se hizo reaccionar totalmente con 12,50 mL de solución 0,01500 M de AgNO_3 hasta formar la máxima cantidad de AgCl .

a) Calcula la masa de cloruro contenida en la alícuota diluida de la muestra, según el gasto de reactivo. Justifica tus cálculos y escribe la ecuación química de la reacción.

b) Averigua la concentración de cloruro en la muestra diluida, expresada en ppm Cl^- .

c) Averigua la concentración de cloruro en el agua de riego, expresada en ppm Cl^- .

d) Predice cuál hubiera sido el gasto de reactivo en iguales condiciones, pero sin haber diluido la muestra.

6- El análisis cuantitativo requiere medir y las mediciones siempre van acompañadas de errores e incertidumbre. Analiza la veracidad de las siguientes afirmaciones. Reelabora las afirmaciones falsas para que sean verdaderas.

___a- La precisión en una medición describe la reproducibilidad de un resultado, es decir, la concordancia entre dos o más medidas hechas de la misma forma y se expresa en función del error.

___b- La exactitud de un resultado es su cercanía entre el resultado y el valor verdadero y se expresa como el valor medio.

___c- Los errores sistemáticos o determinados pueden atribuirse a una causa, pero no se pueden corregir.

___ d- Ejemplos de errores sistemáticos son el error instrumental, error de método y el personal.

___e- Los errores aleatorios o indeterminados son errores accidentales, se pueden reducir, pero nunca eliminar y afectan la precisión.

___f- En el laboratorio suelen realizarse análisis por duplicados o triplicados, es decir, repeticiones de la misma medida, para determinar la precisión.

__g- Para estimar errores de método se suelen utilizar materiales de referencia certificados por un organismo regional o internacional. Se compara el valor obtenido en el laboratorio con los valores del material de referencia.

__h- El ensayo blanco consiste en hacer un análisis con todos los reactivos que indica el método, pero sin agregar la muestra. Estas determinaciones son importantes para disminuir el error por contaminación. o interferencias.

7- Al momento de seleccionar un laboratorio agropecuario para enviar a analizar tus muestras, ¿qué tendrías en cuenta, si necesitas obtener resultados confiables?

I.6-Algunas contribuciones históricas del análisis químico en Agronomía

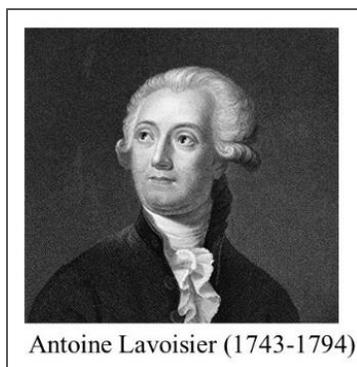
La Agronomía deriva del latín *agros*: campo y *nomos*: reglas; es el conjunto de conocimientos de las ciencias exactas, naturales y económicas aplicables al cultivo de la tierra. Sus bases fundamentales provienen de las Ciencias Biológicas (Botánica, Genética y Microbiología); Geología y Mineralogía, que aportan información sobre la composición y origen del suelo, y la Física y Química que brindan conocimiento sobre el conjunto de procesos que otorgan propiedades al suelo. La Química ha aportado y continúa aportando importantes contribuciones en el desarrollo de la Agronomía, tal es así que se desprendió una nueva rama de estudio, la Química Agrícola, que se forjó por el trabajo de numerosos pensadores y científicos a lo largo de la historia que se dedicaron a resolver los problemas agrícolas, problemas que convergen en resolver cuestiones relacionadas con la alimentación de la humanidad.

En la literatura antigua se han encontrado textos que datan de 2500 años antes de Cristo que muestran la preocupación del hombre por temas de fertilidad de suelo en la región Mesopotamia, actual Irak. Más adelante, se aprecia la observación de la disminución en la producción del suelo ante cultivos continuos y la práctica de la aplicación de restos de vegetales y animales para mejorar dicha producción. Teofrasto de Ereso (371-287 a.C.) escribió las obras *De historia plantarum* (Sobre la historia de las plantas) y *De causis plantarum* (Sobre las causas de las plantas); en ellas se refiere a las enfermedades de las plantas, a la necesidad de abono del suelo

y afirma que las plantas con mayor necesidad de nutrientes requieren de más cantidad de agua.

Ya en el primer siglo de nuestra era, Lucio Junio Moderato Columela (40-70) escribió *Liber Arboribus* (El libro de los árboles) y *De Re Rústica* (El trabajo del campo), contribuyó en la categorización de los suelos de acuerdo con sus propiedades para el desarrollo de las plantas y describe métodos para el estudio de las propiedades físicas del suelo para su aprovechamiento agrícola y prácticas para conocer la productividad. Hace referencia a las medidas de acidez de los suelos, al cuidado de los árboles frutales y a la necesidad de un calendario agrícola. Muchos autores de ese tiempo creían que el color del suelo indicaba fertilidad, así un suelo negro era más fértil que otro gris; sin embargo, Columela estaba en desacuerdo con estas ideas y una prueba de ello eran los suelos pantanosos, negros pero infértiles; él afirmaba que la estructura, la textura y la acidez eran mejores estimadores de la fertilidad de un suelo.

Durante los siglos XVII y XVIII se producen grandes adelantos en la química que revolucionan la investigación científica. J. B. Van Helmont (1580-1644) físico y químico flamenco, realizó experiencias sobre el crecimiento de las plantas; diferenció gas de aire e identificó los compuestos que hoy llamamos dióxido de carbono y óxido de nitrógeno. Estas experiencias fueron repetidas por Robert Boyle (1627-1691). De sus análisis químicos concluyó que las plantas contenían sales, energía, tierra y aceite, los cuales podían provenir del agua. A mediados del siglo XVIII primó la teoría del flogisto, principio inflamable que se desprendía durante la combustión; pero fue Antoine Laurent Lavoisier, químico francés (1743-1794) en sus *Réflexions sur le phlogistique, pour servir de suite á la théorie de la combustion et de la calcination*

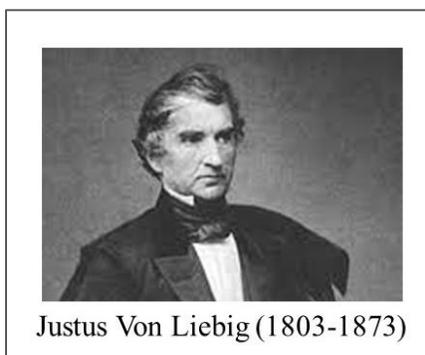


Antoine Lavoisier (1743-1794)

desterró esta teoría explicando que en la combustión consistía en la combinación de una sustancia con oxígeno. En estos años, con el descubrimiento de los elementos químicos y la evidencia de un sistema interpretativo de la química, los análisis químicos realizados en vegetales permitieron conocer que los nutrientes más importantes para su crecimiento contenían C, O, H, N, P, K, S, Ca y Mg.

Se estableció sin discusión que el origen del H y O en las plantas era el agua y el aire; sin embargo, había controversia acerca de si el C provenía del aire o del humus del suelo. Algunos estudios fueron, en Francia, el de la composición mineral de las cenizas de los vegetales, por Nicolas Theodore de Saussure (1767-1845) y en Gran Bretaña, la estimación del valor alimenticio de hierbas, trabajo realizado por Sir Humphrey Davy (1778-1829) y publicado en 1813, en su obra *Los elementos de Química Agrícola*. Saussure demostró experimentalmente que las plantas absorben dióxido de carbono del aire y desprenden oxígeno gaseoso; también dedujo, que el suelo otorga algunos de los elementos necesarios para la nutrición de las plantas, aunque sus resultados y sus métodos no fueron aceptados por otros colegas. A Davy se le reconoce como el primero de los que utilizan métodos químicos modernos en el estudio de la agricultura, y entre otras afirmaciones, considera al suelo como producto de dos procesos, la degradación de la materia orgánica y la alteración de las rocas.

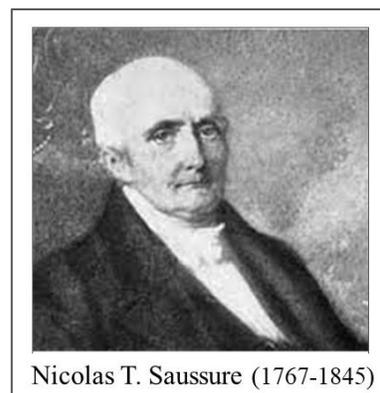
La revolución de la Química que tuvo lugar en el siglo XIX permitió el avance sobre el conocimiento de la agricultura. La contribución más relevante en el área del análisis químico-agrícola fue el de Justus von Liebig (1803-1873), químico alemán, considerado como el Padre de la Química Agrícola, quien desterró la idea errónea de que el Carbono de las plantas deriva del suelo y no del dióxido de carbono del aire.



Justus Von Liebig (1803-1873)

En 1840 presentó su teoría mineral de la nutrición vegetal y el crecimiento de las plantas, que desarrolló en su obra *Die Organische Chemie in ihrer anwendung auf Agricultur and Physiologie* (La Química Orgánica y sus aplicaciones a la Agricultura y la Fisiología).

Sostiene que las plantas transforman compuestos inorgánicos provenientes del suelo y del aire, en materia orgánica. Hacia 1879 el químico y agrónomo Georges Ville (1824-1897) en su obra *On Artificial manures, their chemical selection and scientific application to Agriculture* (Fertilizantes artificiales, su química,



Nicolas T. Saussure (1767-1845)

selección y aplicación científica a la Agricultura) sostiene que los abonos artificiales eran ventajosos respecto al estiércol y establece el carácter selectivo de algunas especies vegetales por los nutrientes.

Otro tema de discusión fue la fuente de nitrógeno para las plantas, se creía que el nitrógeno provenía del aire. Diversos investigadores observaron que las leguminosas a veces crecían en suelos en los que no se había añadido nitrógeno, pero otras plantas no crecían en estas condiciones. Esta problemática dio inicio al desarrollo de la Microbiología del suelo en la segunda mitad del siglo XIX.

En Europa Central surgió la fertilización mineral ante la necesidad de resolver el problema alimentario ocasionado por el aumento de la población sumado al avance sobre el conocimiento y la iniciativa de químicos agrícolas y agricultores dedicados resolver el problema, se ve reflejado en *La era de la química y sus logros*, de Fritz Haber (1868-1934), químico alemán. Se realizan estudios químicos de los suelos, las cosechas, los alimentos y los fertilizantes. En Rusia, A. N. Engelhardt (1832-1893) en *Bases químicas de la Agricultura*, realizó trabajos con abonos orgánicos y fertilizantes minerales y prácticas de encalado de suelo y Dimitri Mendeleiev (1834-1907) fundó estaciones experimentales para el estudio de la acción de los fertilizantes. P. A. Kostichev se refiere a la estructura edáfica y otras propiedades físicas implicadas en la fertilización. En América, Harvey Willey (1844-1930) hace referencia en un discurso de la American Chemical Society, al papel preponderante de la Ciencia Química en el avance científico de la agricultura.

Innumerables progresos relativos al suelo ocurrieron durante el siglo XX. William Albrecht (1888-1974), Ingeniero Agrónomo estadounidense, publicó numerosos artículos de investigación, se dedicó al estudio de la fracción coloidal de la arcilla en el suelo, sus propiedades de intercambio de cationes y los porcentajes óptimos de los cationes para una nutrición vegetal equilibrada.

En la primera mitad del siglo XX los instrumentos de laboratorio que contribuyeron a las investigaciones relativas al suelo fueron el fotocolorímetro (1925), el



W. Albrecht (1888-1974)

fotómetro de llama (1930), el peachímetro (1935). Posteriormente surgen técnicas cromatográficas (1940-1950), espectrofotométricas (1950), la absorción atómica (1955), la resonancia magnética (1960) y otras como la espectrometría de masas, difracción de rayos x, microondas, etc.

En siglo XXI se pone foco en diferentes maneras de producir, así, los métodos tradicionales dan paso a la agricultura de conservación, agricultura ecológica y la agricultura de precisión.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez, C. R., Taboada, M. A., Bustingorri, C. y Gutiérrez Boem, F. H. (2006) *Descompactación de suelos en siembra directa: efectos sobre las propiedades físicas y el cultivo de maíz*. Ciencia del suelo. Asociación Argentina de la Ciencia del suelo. Vol. 24 (1). Julio 2006.
- Arias, N. (2004) *Monitoreo de la fertilidad del suelo*. Hoja Informativa Electrónica EEA Concepción del Uruguay, 4(113) Recuperado de https://www.produccion-animal.com.ar/suelos_ganaderos/13-monitoreo_fertilidad_suelo.pdf
- Arias, S., Freddi, A.J., Giles, P.Y., Piazza, A.M., Goyeneche, M.A., Scialfa, E., Irigoyen, L., Colombatto, D. y Bongiorno, F. (2018) Retención de nitrógeno en vacas gestantes consumiendo un cultivo de maíz diferido suplementado con dos fuentes proteicas. Informe. VI Congreso AUPA. Recuperado de <https://aupa.org.uy/wp-content/uploads/2020/12/Informe-VI-Congreso-AUPA-Tacuarembó-2018.pdf>
- Azcarate, P., Baglioni, M., Brambilla, C., Brambilla, E., Fernandez, R., Kloster, N., Noellemeyer, E., Ostinelli, M., Perez, M., Quiroga, A. y Savio, M. (2017) *Métodos de análisis e implementación de Calidad en el Laboratorio de Suelos*. Ed. INTA. Centro Regional La Pampa-San Luis, La Pampa, Argentina. https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/68416/CONICET_Digital_Nro.dce6dd46-c299-430c-b97b-7b2efba859d4_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- Faitfhfull, N.T. (2005) *Métodos de análisis químico agrícola. Manual práctico*. Acribia, S.A. ISBN 84-200-1044-8.

Harvey, D. (2021) Analytic Chemistry 2.1 Libre text.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey))

Laboratorio de Análisis de Suelos. (2013) Facultad de Agronomía. UNCPBA. Informe técnico

Navarro García, G. Química Agrícola, Evolución y concepto. Recuperado de
<https://www.um.es/documents/811811/13016255/Quimica+Agricola+Evolucion+y+concepto.pdf/1c673c81-a704-4789-acee-96548d8dda33>

Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura FAO. *Alianza mundial por el suelo*. Consultado 26 de noviembre de 2022.
<https://www.fao.org/global-soil-partnership/pillars-action/5-harmonization/glosolan/es/>

Red de Buenas Prácticas Agropecuarias. (2020) *Recomendaciones para muestreo de suelos*.
<https://redbpa.org.ar/wp-content/uploads/2021/04/EP-RedBPA-MuestreoDe-Suelos.pdf>

Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. (Actualizado 7 de abril de 2021) *Listado de normas IRAM-SAGPyA publicadas y en estudio*.
<https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/samla/normas/>

Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA). (2013) Naciones Unidas. Recuperado de
https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/1_sga_5ta_ed._-2013.pdf

Zanabria, D. y Grella, R. (2020) Sistema Globalmente Armonizado y Fichas de Datos de Seguridad. UART-CIAFA. Recuperado de
https://www.youtube.com/watch?v=Ev_cQfyYk_Y

ANEXO

I-RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

4-a) $3,23 \cdot 10^{-3}$ M KH_2PO_4 ; b) 100 ppm P; c) 0,5 mL de solución madre; d) 2 ppm P

5-a) 6,66 mg Cl^- ; b) 332,81 ppm Cl^- ; c) 3328,1 ppm Cl^-

6-a) Falso, b) y c) Falsos, d), e), f) y h) Verdaderos

II- GRAVIMETRÍA. APLICACIONES EN AGRONOMÍA

La planificación de la alimentación del rodeo requiere conocer la composición del forraje, silaje o concentrados en base seca de éste, es decir, sin tener en cuenta el contenido de agua, como puedes ver en el siguiente video.



<https://www.youtube.com/watch?v=QXDeVGfghm8> La materia seca de los alimentos. (INTA Lechero, 2008).

Determinar la materia seca de los alimentos del ganado implica técnicas gravimétricas de análisis. ¿En qué consisten, cuáles son los procedimientos experimentales y cómo se obtiene el resultado a partir de los datos obtenidos?

La gravimetría involucra los métodos analíticos basados en las determinaciones de masa o cambios de masa que permiten la cuantificación del analito en una muestra. Los métodos gravimétricos son los más antiguos en el análisis de especies químicas y la exactitud de las medidas de las masas hace que estos métodos sean uno de los más exactos. En 1540 se publicó *De la Pirotechnia*, en la cual el metalúrgico Vannocio Biringuccio (1480-1539) describió un método para aislar antimonio. A principios del siglo XX T. W. Richards y colaboradores pudieron determinar las masas atómicas de Ag, Cl y N con exactitud de 6 cifras, trabajos por los que recibieron el Premio Nobel y dieron paso a la determinación de las masas atómicas de otros elementos químicos.

Actualmente los métodos gravimétricos más antiguos han sido reemplazados por otros, sin embargo, en el análisis químico-agrícola continúa aplicándose. Por ejemplo, para determinar la humedad de las muestras de suelo o compost; para cuantificar la materia orgánica en el suelo y para determinar la cantidad de sólidos totales disueltos

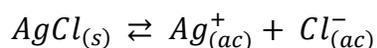
en aguas para uso agrícola. Por el grado de exactitud de los resultados, se utilizan como referencia para calibrar otros métodos.

Los métodos gravimétricos se clasifican de acuerdo con el procedimiento por el cual se separa el componente de interés: **gravimetría de precipitación**, cuando la señal analítica es la masa de un precipitado; **gravimetría de volatilización**, en este caso se vaporiza una sustancia volátil por aplicación de calor, y se mide la diferencia de masa antes y después de la vaporización y **gravimetría de calcinación**, que consiste en calcinar la muestra y por diferencia de masas antes y después del tratamiento se puede conocer el contenido de compuestos orgánicos destruidos durante la calcinación.

II.1-Métodos gravimétricos de precipitación

En los métodos gravimétricos de precipitación el analito se hace reaccionar con un reactivo precipitante de manera tal que forma cuantitativamente un compuesto poco soluble (precipitado) que se filtra, se purifica, se seca y se pesa. La aplicación de estos métodos requiere que el reactivo precipitante sea específico (que reaccione únicamente con un analito determinado) o al menos, selectivo (que reaccione con un número limitado de especies químicas), siendo estos últimos los más comunes. Con respecto a la formación de precipitado, éste debe ser lo más insoluble posible, fácilmente filtrable, muy puro y con composición conocida, para que su masa refleje con precisión la masa del analito.

Que el compuesto formado sea de baja solubilidad, implica que el equilibrio químico entre el compuesto poco soluble (precipitado) y los iones en solución, representado como ecuación más abajo, esté muy desplazado hacia el compuesto poco soluble; esto está determinado por el valor de su constante de producto de solubilidad (K_{ps}), cuanto menor sea dicho valor menos soluble es el precipitado (desarrollado en sección V.1, capítulo V).



$$K_{ps} = [Ag^+]x [Cl^-] = 1,82x10^{-10}, a 25\text{ }^\circ C$$

Experimentalmente se ha demostrado que, para compuestos sencillos, por ejemplo, BaSO_4 o AgCl , la precipitación completa se puede conseguir para compuestos de Kps que no superen 1×10^{-8} (Kps es un número que no tiene unidades de medida).

Las partículas del precipitado no deben ser tan pequeñas que obstruyan el medio filtrante o pasen a través de él, ni tan grandes que, al tener menor área superficial, adsorban otras especies químicas e impidan obtener cristales puros. Las condiciones de precipitación tienen influencia en el tamaño de partícula del precipitado formado.

Etapas de los métodos gravimétricos de precipitación

1- Medida de la muestra. Se debe determinar con precisión la cantidad de muestra que se va a considerar para el análisis, ya que el objetivo es cuantificar la concentración de analito en la muestra, por lo tanto, una vez determinada la cantidad de analito deberá referirse a la cantidad de muestra analizada. Si la muestra es líquida se mide un volumen determinado con un material volumétrico y si es sólida, se realiza la determinación de la masa con una balanza analítica.

2-Disolución de la muestra y eliminación de interferencias. La disolución de la muestra exactamente pesada es necesaria cuando la muestra es sólida, para ello se selecciona un solvente adecuado. En caso de que la matriz no sea soluble, se extrae al analito por disolución en un solvente apropiado. Los excesos de ácidos utilizados para disolver la muestra o el analito se remueven generalmente por evaporación para que no interfieran en los procedimientos posteriores. Si los residuos son insolubles, se pueden separar por filtración.

3-Precipitación. Se utiliza un reactivo precipitante que se agrega en exceso. De esta forma la totalidad del analito presente en la muestra reacciona y forma un sólido poco soluble de composición conocida y tamaño de partícula apropiado.

La precipitación se realiza en dos etapas, **nucleación** y **crecimiento de cristales**. En la nucleación, las moléculas en disolución van formando agregados y posteriormente se adicionan más moléculas al cristal, produciéndose el crecimiento de las partículas.

El tamaño de las partículas insolubles tendrá influencia en su capacidad de precipitar. Cuando una solución tiene más partículas en solución que las que debería tener por su equilibrio de precipitación, se dice que está **sobresaturada**. La sobresaturación supone un pequeño tamaño de partícula del precipitado porque la nucleación se produce más rápidamente que el crecimiento del cristal.

Los factores experimentales que tienen influencia en el crecimiento de cristales son:

- El aumento de la temperatura de la solución: al aumentar la solubilidad del compuesto precipitante enlentece el proceso de la nucleación y el enfriamiento lento favorece la formación de partículas más grandes, más fáciles de tratar.
- El agregado lento del reactivo precipitante al mismo tiempo que se agita vigorosamente la solución y el manejo de un volumen grande de solución para que las concentraciones de analito y agente precipitante sean bajas, lo cual enlentece el proceso de la nucleación.

4-Filtración y lavado. El precipitado se deja reposar hasta que la solución sobrenadante quede límpida (decantación), preferentemente en frío, esto significa dar tiempo para que las partículas precipiten con un tamaño tal que se evita la posterior obstrucción de los poros del filtro con las partículas del precipitado. Una vez realizado este paso se hacen lavados en el recipiente original con pequeños volúmenes de líquido, así, se arrastran partículas remanentes y se llegan a eliminar las impurezas solubles, con cuidado de no redissolver el precipitado porque se perdería masa de la muestra. Luego se procede a la filtración por un medio filtrante en forma lenta, ayudando el deslizamiento del medio líquido a través de una varilla (figura II.1). Por último, con la ayuda de chorros de agua de lavado vertidos con una piseta, se procede a lavar el precipitado en el medio filtrante.

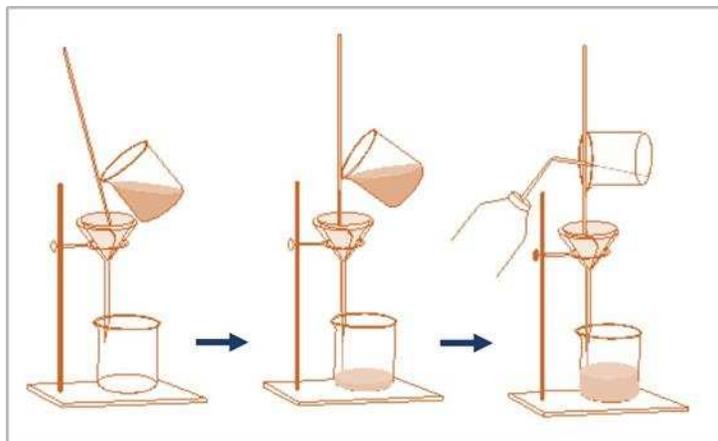


Figura II.1: Materiales y técnica para realizar la filtración.

Existen papeles de filtro con diferente tamaño de poro; su selección dependerá de las características del precipitado a obtener. También hay disponibles en el mercado papeles de filtro sin cenizas, muy útiles porque son de celulosa pura y por calcinación dejan muy poco residuo, menor a 0,1 mg. El tamaño del papel y del embudo debe ser adecuado a la cantidad de precipitado; los pasos para el plegado se muestran en la figura II.2.

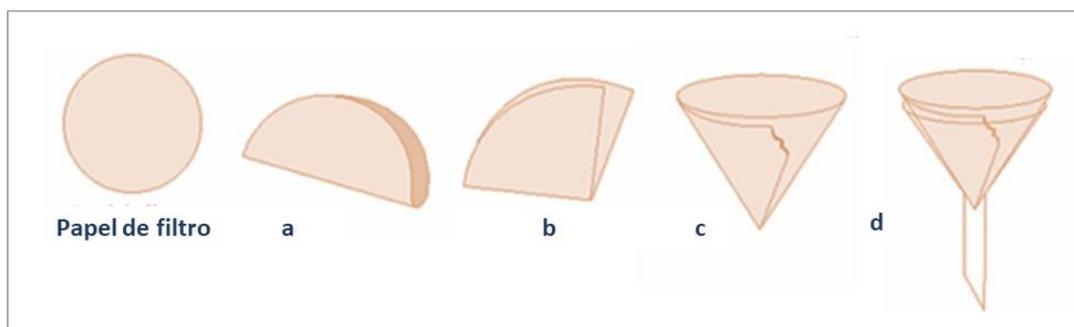


Figura II.2: Secuencia para el plegado del papel de filtro. a- doblar por la mitad, b- doblar casi por la mitad, c- abrir el papel hasta formar un cono, con la parte más pequeña hacia afuera, cortar la punta del papel de manera de eliminar un triángulo del externo como se observa en la figura d- colocar en el embudo ajustando a las paredes y humedecer levemente para favorecer la adherencia del papel al embudo. En el dibujo se trazó el borde del papel de filtro.

5- Secado y/o calcinación. En esta etapa el precipitado se somete a un tratamiento térmico -específico para cada caso- hasta convertirlo en una forma apropiada para

pesarlo. En algunos casos este procedimiento consiste simplemente en quitarle el agua o líquido de lavado, se seca en estufa y posteriormente se deja en desecador hasta que el sólido tome temperatura ambiente y pueda pesarse. Se repiten las operaciones de llevar a estufa, luego a desecador y pesada en balanza hasta que el sólido esté seco. El secado quedará evidenciado por medidas muy constantes cuando se pesa el precipitado –ya sin el papel de filtro-, en un vidrio de reloj.

En otros casos es necesario incinerar a altas temperaturas para descomponer el precipitado a una forma de composición conocida. El papel de filtro y su contenido se colocan en un crisol previamente pesado; se apoya el crisol en forma inclinada en un triángulo de pipas y se incinera el papel mediante un mechero Mecker o Bunsen, de forma tal de permitir el libre acceso de aire y eliminar residuos carbonosos que pudieran resultar de una combustión incompleta del papel. Se continúa la calcinación en una mufla a temperatura establecida durante el tiempo necesario y por último se lleva a un desecador hasta que tome temperatura ambiente y se pesa.

6- Datos experimentales y cálculos. En los métodos gravimétricos de precipitación los datos se basan en la masa de muestra tomada para el análisis y la masa del precipitado formado. Los datos experimentales para registrar serán: la masa de muestra inicial, la masa del crisol –o vidrio de reloj- vacío, la masa de crisol –o vidrio de reloj- +el precipitado al finalizar el procedimiento. A partir de estos datos y de la relación de masas molares entre el precipitado pesado y el analito se podrá obtener el porcentaje de analito en la muestra.

Estas operaciones descriptas pueden variar según casos particulares: por ejemplo, para cuantificar cloruro en una muestra, se obtiene como precipitado AgCl , que es un sólido de tipo coloidal (se asemeja a una mermelada o gelatina), difícil de filtrar porque forma una masa densa y que retiene impurezas. Para que las partículas formadas no sean tan pequeñas que dificulte el filtrado posterior, el proceso de precipitación requiere calor, agitación y presencia de electrolitos. A continuación, se deja reposar durante 1 o más horas en contacto con la solución caliente en la que se formó -agua madre-. Al final de este proceso el sólido elimina agua contenida débilmente, resultando en un precipitado que forma una masa densa más fácilmente

filtrable-. El lavado de cloruro de plata se realiza con ácido nítrico diluido, que posteriormente se evapora durante el secado y calcinación.

Otra particularidad de los precipitados coloidales es que se prioriza la filtración a través de papel, aunque es lento y tedioso, porque no deja pasar partículas de precipitado a través de sus poros, sin embargo, para luego obtener seco y puro el precipitado, se necesita calcinar el papel con el precipitado formado y la exposición a tan altas temperaturas puede descomponer parcialmente dicho precipitado. Una forma de acelerar el filtrado es utilizar un embudo con placa fritada –base plana agujereada-(como los llamados embudos Büchner) y recoger el líquido en un kitasato, conectando a bomba donde se hace vacío (Laboratorio de Química Online, 2020; Galagovsky, 2009), esto acelera el proceso, pero puede perderse una parte del precipitado por pasaje de partículas a través de los poros del medio filtrante.

Resolvamos el siguiente caso

- Se estudia la concentración de cloruro presente en una muestra de sal de cocina. Para 1,000 g de muestra seca se disuelve en agua destilada y se agregan gotas de HNO_3 diluido para acidificar. A continuación, se agrega solución de AgNO_3 0,01 M hasta completar la reacción de precipitación, obteniéndose un precipitado coloidal blanco (AgCl) que se deja madurar -compactar- el tiempo suficiente. Se filtra en un embudo con papel de filtro sin ceniza. Se realizan lavados con HNO_3 0,01 M. Por último, se coloca el papel con el precipitado dentro de un crisol previamente tarado, en mufla a 550 °C durante 2 hs para su calcinación. Cuál es la concentración de cloruro en la muestra, expresada en % en masa para los siguientes datos experimentales registrados. Datos experimentales

Masa vidrio de reloj: 17,5608 g

Masa vidrio de reloj + muestra: 18,5811 g

Masa crisol vacío: 19,0733

Masa crisol + precipitado: 19,5233 g

En principio leemos con atención el enunciado del problema las veces que sea necesario. A continuación, identificamos que se trata de un método gravimétrico de precipitación: el agregado de reactivo $-AgNO_3-$ a una masa determinada de muestra con la consecuente formación de precipitado cuya masa se determina, por lo que se infiere de los datos experimentales, nos confirman esto.

La ecuación química entre el reactivo y el analito es:



En las condiciones de reacción, el exceso de reactivo nitrato de plata asegura que el equilibrio esté casi totalmente desplazado hacia la formación de precipitado $-AgCl (s)-$. Otra cuestión es que al agregar reactivo en exceso suficiente para que reaccione todo el cloruro de la muestra, entonces aquí no es válido calcular cuántos moles de nitrato de plata se pusieron a reaccionar, porque es el reactivo en exceso, es decir, incurriríamos en un error bruto si pretendemos calcular por relaciones estequiométricas la cantidad de cloruro de plata formado. Para resolver el problema, averiguamos la masa de la muestra y la del precipitado final obtenido.

$$\begin{aligned} \text{Masa}_{\text{vidrio de reloj+muestra}} - \text{masa}_{\text{vidrio de reloj}} &= 18,5811 \text{ g} - 17,5608 \text{ g} \\ &= 1,0203 \text{ g muestra} \end{aligned}$$

$$\text{Masa}_{\text{crisol + precipitado}} - \text{masa}_{\text{crisol vacío}} = 19,5233 \text{ g} - 19,0733 \text{ g}$$

$$\text{Masa}_{\text{crisol + precipitado}} - \text{masa}_{\text{crisol vacío}} = 0,4500 \text{ g precipitado } AgCl$$

En segundo lugar, tendremos en cuenta la masa de cloruro de plata obtenida y relacionamos la cantidad de analito que aporta, para esto nos valemos de las masas molares respectivas, como se observa en el siguiente cálculo, realizado con factores unitarios.

$$0,4500 \text{ g } AgCl \times \frac{35,5 \text{ g } Cl^-}{143,32 \text{ g } AgCl} = 0,1115 \text{ g } Cl^-$$

Por último, la cantidad de cloruro que se encontró en el precipitado, debemos referirla a la masa de muestra analizada para poder expresar la concentración del analito en la muestra.

$$\frac{0,1115 \text{ g Cl}^-}{1,0203 \text{ g muestra}} \times 100 \text{ g muestra} = 10,9282 \% \text{ Cl}^-$$

Esta cantidad en gramos de cloruro hallada está en 100 g de muestra por lo que el resultado hallado es % m/m.

Aplicaciones de los métodos gravimétricos de precipitación

En la tabla II.1 se muestran los agentes precipitantes para la determinación gravimétrica del analito correspondiente y la forma química en la que se pesa luego de aplicados los procedimientos.

Tabla II.1: Ejemplos de aplicación de métodos gravimétricos de precipitación

Ejemplo de aplicación	Analito	Agente precipitante	Fórmula química del precipitado en su forma de pesada
#1	Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl
#2	SO ₄ ⁻²	BaCl ₂	BaSO ₄
#3	PO ₄ ⁻³	NH ₄ Cl y MgCl ₂	Mg ₂ P ₂ O ₇
#4	Ca ⁺²	NH ₃ y H ₂ C ₂ O ₄ (ácido oxálico)	CaO

Para el caso del análisis de cloruro (ejemplo #1 de la tabla II.1), el precipitado formado es cloruro de plata, que se seca y pesa de esta forma. Sin embargo, para el caso de fosfatos (ejemplo #3 de la tabla II.1), el precipitado formado es fosfato de amonio y magnesio (MgNH₄PO₄) que debe ser calcinado y, finalmente, lo que se pesa es pirofosfato de magnesio (Mg₂P₂O₇), compuesto más estable que el anterior. Algo similar ocurre con la determinación de ion calcio (ejemplo #4 de la tabla II.1), que precipita como oxalato de calcio hidratado, y, por calcinación se descompone formando óxido de calcio (CaO), forma en la que se pesa. La calcinación asegura que no haya compuestos que sean hidratos en la muestra final (un hidrato puede ser cristalino, pues las moléculas de agua forman parte del cristal, pero su punto de fusión es mucho menor que el del óxido del metal).

Ventajas de la gravimetría de precipitación

Las principales ventajas de la gravimetría de precipitación son la simplicidad y exactitud. Se considera un método simple porque no requiere la preparación de soluciones estandarizadas cuya concentración debe conocerse con exactitud, tampoco requiere de la calibración de equipos (sólo es necesario que esté calibrada la balanza analítica), y se utilizan materiales de laboratorio sencillos y económicos si se compara con otras técnicas analíticas. Con respecto a la exactitud, depende en gran parte de la medida de masa, una balanza analítica tiene una incertidumbre de $\pm 0,0001$ g, es decir, para 1 g de muestra, una incertidumbre de una parte en 10000. En cambio, en un análisis volumétrico, con una bureta o una pipeta pueden hacerse lecturas con una incertidumbre de $\pm 0,01-0,02$ mL, es decir, una o dos partes en 100 para una muestra de 1 mL.

Desventajas de la gravimetría de precipitación

La gravimetría de precipitación presenta varias desventajas que hacen que se prefieran otros métodos analíticos. A pesar de que la teoría es sencilla, todo el procedimiento es lento y tedioso, por esto no es recomendable para el procesamiento de numerosas muestras. No se utiliza en muestras complejas, que puedan tener otros componentes que coprecipiten con el compuesto de interés, dando resultados erróneamente más altos a los verdaderos; rara vez se utilizan en el análisis de sustancias biológicas, porque éstas se descomponen al someterlas al secado. Otra desventaja es que la concentración del analito en la muestra debe ser mayor a 0,1 % porque debe generarse una cantidad de precipitado medible con exactitud.

Son escasos los análisis de muestras de interés agronómico basados en métodos gravimétricos de precipitación. Se ha utilizado para cuantificar ion sulfato y calcio (II) en agua, que actualmente han sido reemplazados por otros métodos. Es posible analizar el contenido de fósforo en abonos o fertilizantes. Si bien hemos explicado la gravimetría para la cuantificación de ion cloruro, no es adecuado aplicar este análisis a muestras de agua de uso agronómico debido a las bajas concentraciones de este ion respecto a los límites de detección del método.

II.2- Métodos gravimétricos de volatilización

Los métodos gravimétricos de volatilización se basan en la separación del analito del resto de los componentes de la muestra por medio de un procedimiento de volatilización, evaporación o destilación de sustancias, que requiere calor. Por último, se determina la masa del residuo no volatilizado o bien el analito volatilizado adsorbido a determinado material previamente pesado.

Existen dos tipos de métodos gravimétricos de volatilización: **directos**, cuando el analito se pesa una vez separado del resto e **indirectos**, cuando la masa de analito se calcula a través de la diferencia entre la muestra inicialmente pesada y el residuo que queda al final de la volatilización.

La gravimetría de volatilización se suele aplicar en agronomía, para determinar la materia seca de pasturas y forrajes para alimentar el ganado, tal como se hizo referencia en el video al inicio de este capítulo. También es importante conocer el porcentaje de humedad cuando se quiere informar el contenido de diferentes componentes de interés en suelo o vegetales, cuyos resultados se suelen expresar en masa seca de muestra.

II.3- Métodos gravimétricos de calcinación

Los métodos gravimétricos de calcinación o ignición se fundamentan en la conversión de la totalidad de los componentes orgánicos de una muestra en componentes minerales por exposición a temperaturas elevadas (400 a 1000 °C) en una mufla. El agua y otros componentes volátiles se expulsan como vapores y los componentes orgánicos son transformados en presencia de oxígeno gaseoso del aire en dióxido de carbono (CO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), etc., mientras que el hidrógeno de los componentes orgánicos se elimina como vapor de agua. Los elementos inorgánicos, las cenizas, quedan en el residuo como óxidos, sulfatos, fosfatos, silicatos y cloruros, dependiendo de las condiciones de calcinación y la composición de la muestra analizada.

II.4- Determinación experimental. Análisis de humedad en suelo

El contenido de agua de una muestra se realiza por la denominada determinación de humedad. Este análisis es frecuente en el laboratorio ya que la mayoría de los componentes químicos de interés en muestras agronómicas (suelo, silajes, plantas, etc) se expresan con respecto a la masa seca, que es el remanente que queda luego de secado. La determinación de humedad para suelo agropecuario por método gravimétrico es el más exacto, tal es así que resulta necesario para calibrar otros equipos¹ que se utilizan para medir humedad; además, está incluido en la lista de métodos de normas con estudio avanzado de IRAM-SAGPYA, en Argentina. Sin embargo, como el método debe realizarse en el laboratorio, no resulta práctico cuando se debe medir en forma continua la humedad de un suelo en un lugar determinado.

Los pasos para determinar humedad son:

- Pesar la cápsula de porcelana o crisol.
- Pesar en balanza analítica la cápsula de porcelana y 10 g de suelo - acondicionado y tamizado a 2 mm-.
- Colocar en estufa a 105°C y volver a pesar hasta peso constante (aproximadamente 24 hs).

¹ La humedad de un suelo en ensayos a campo puede ser útil por ejemplo para realizar programación de riego. Para casos como este puede aplicarse el método que usa una sonda de neutrones (es costoso y contiene material radiactivo), o sensores que miden resistencia eléctrica (económicos pero su precisión disminuye para suelos de baja humedad), o tensiómetros (dispositivo que responde a cambios de tensión de humedad en el suelo). Instrumentos de tecnologías más avanzada son las sondas TDR y FDR, (Reflectometría de Dominio de Tiempo y Reflectometría de Dominio de Frecuencia, siglas en inglés) las cuales miden reflectancia en dominio del tiempo y en el dominio de frecuencia, respectivamente. (Caicedo-Rosedo y cols, 2021) La reflectancia es una medida de la cantidad de luz reflejada por una superficie.



Desafío

Aplica los conocimientos sobre materiales de laboratorio y manipulación- capítulo I de este texto- para pensar lo siguiente:

-¿Qué materiales auxiliares utilizarías para la manipulación de las cápsulas de porcelana?

-¿Qué medidas de seguridad tomarías?

-¿Qué material accesorio y procedimiento falta aclarar en la instrucción "colocar en estufa (refiriéndose a la cápsula conteniendo la muestra) a 105 °C y volver a pesar"? Explica.

¿Qué datos habrá que registrar para obtener como resultado el % de humedad de la muestra? ¿Cómo calcular el % de humedad a partir de dichos datos?

En primer lugar, debemos entender que, "% de humedad", hace referencia a los gramos de agua que había en 100 g de muestra. Los datos experimentales para registrar se corresponden con las mediciones realizadas en la balanza analítica.

Masa de cápsula vacía (m_0)

Masa de cápsula + muestra húmeda (m_1)

Masa de cápsula + muestra seca (m_2)

La estrategia para el cálculo de % humedad en la muestra será: 1º, averiguar la cantidad de masa de la muestra húmeda. 2º, averiguar con los datos la cantidad de masa seca. 3º, averiguar la masa de agua contenida en la muestra y 4º, relacionar la masa de agua en la masa de muestra analizada y averiguar el porcentaje, es decir, cuánto de esa cantidad de agua estaría en 100 g de muestra. Así, para cada replicado de tres totales y luego se informa el promedio y se puede calcular la desviación.

Resolvamos el siguiente caso

-Ana extrajo una muestra de suelo del parque del campus universitario, lo secó al aire y tamizó por 2 mm. Lo reservó en un frasco rotulado para su análisis. Con respecto a la determinación de humedad del suelo, los datos que registró Ana en su cuaderno de laboratorio fueron:

Masa de cápsula= 19,5444 g

Masa de (cápsula + suelo húmedo)= 29,5760 g

Masa de (cápsula + suelo seco)= 28,6732 g

De acuerdo con la estrategia presentada

1°- masa (cápsula + suelo húmedo)- masa de cápsula= masa de suelo húmedo

$$29,5760 - 19,5444 = 10,0316 \text{ g de suelo húmedo}$$

2°- masa (cápsula +suelo seco) - masa de cápsula= masa de suelo seco

$$28,6732 - 19,5444 = 9,1288 \text{ g suelo seco}$$

3°- 10,0316 g suelo húmedo - 9,1288 g de suelo seco=0,9028 g de agua

$$4^{\circ} \frac{0,9028 \text{ g suelo seco}}{10,0316 \text{ g suelo húmedo}} \times 100 = 9,00 \% \text{ humedad}$$



Desafío

Facundo, compañero de Ana, realizó la determinación de humedad de otra muestra de suelo y en su cuaderno de laboratorio se lee:

muestra	Masa de cápsula vacía (g)	Masa de suelo inicial (g)	Masa final (cápsula + residuo) (g)	% humedad
Suelo F	20,3433	10,0120	30,0349	3,20

Interpreta los datos que registró Facundo y compara con el procedimiento que realizó Ana. Luego comprueba el resultado de humedad arrojado por Facundo.

La determinación de humedad de una muestra puede realizarse también en horno de microondas, ajustando tiempo y potencia de calentamiento adecuados.

II.5- Determinación experimental. Análisis de Materia orgánica (MO) en suelo

La materia orgánica en suelo puede determinarse por gravimetría de calcinación, siendo una de las metodologías en Argentina incluidas dentro de las normas IRAM_SAGyP de calidad ambiental, junto con otra metodología basada en medida de volúmenes, que abordaremos en el capítulo VII. Un tercer método para determinar MO es la oxidación a CO_2 , que se mide por espectroscopía infrarroja -es un método instrumental-, sin embargo, este método requiere de instrumentos caros y personal muy especializado.

El método de calcinación se basa en medir MO a partir de la pérdida de peso de una muestra de suelo expuesta a temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se trata de un método rápido, poco costoso, no requiere de personal especializado y no genera residuos tóxicos.

Al someter la muestra de suelo seco a temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, los componentes orgánicos se descomponen y transforman en moléculas pequeñas gaseosas (CO_2 , NO_2 , óxidos de azufre) y vapor de agua, dando un residuo blanquecino (figura II.3).



Figura II.3: Calcinación. a- fotografía de una muestra seca de suelo contenida en una cápsula de porcelana antes de la calcinación b- fotografía de la muestra luego de calcinada.

Fuente: Martínez y cols., 2021.

El equipo de calentamiento adecuado para tal fin es la mufla. Determinando experimentalmente la masa del residuo calcinado y la masa inicial de suelo seco, por diferencia se puede obtener el contenido de MO en base seca. A partir del dato de MO se puede estimar el contenido en Carbono orgánico total (COT) mediante un factor numérico. Un aspecto clave son las condiciones de temperatura y tiempo necesarios para descomponer la MO sin que se pierdan constituyentes inorgánicos. Así, por encima de 500°C se produce la calcinación de carbonatos produciendo CO₂ y pérdida de agua estructural de las arcillas, que producen sobreestimaciones y errores. En el caso de suelos con alto contenido en carbonatos (CO₃⁼), el error se minimiza por previa descomposición de los carbonatos con HCl 0,05 M hasta que cese el burbujeo o bien se seleccionan temperaturas de calcinación de 430°C.

Un procedimiento para determinar Materia Orgánica es el siguiente:

- Colocar en la mufla un crisol vacío hasta alcanzar 375 °C.
- Apagar la mufla y dejar enfriar hasta 150 °C.
- Retirar el crisol y dejarlo en un desecador hasta que alcance temperatura ambiente.
- Pesar el crisol en balanza analítica.
- Pesar aproximadamente 5 g de suelo seco en el crisol.
- Introducir en la mufla el crisol con la muestra a 430 °C durante 5 hs.
- Retirar el crisol con el residuo y dejar en desecador hasta alcanzar temperatura ambiente
- Pesar en balanza el crisol con el residuo obtenido.

¿Qué datos son importantes registrar en esta experiencia? Ellos son:

Masa de crisol (m₀)

Masa de crisol + muestra (m₁)

Masa de crisol +residuo (m₂)

La diferencia entre la masa de muestra y la masa de residuo será la cantidad de masa de MO que había en la muestra. Para calcular la cantidad de Carbono Orgánico Total (CO) contenido en MO del suelo se aplica la siguiente relación:

$$\%CO = \frac{\%MO}{1,8}$$

1,8 es el factor de conversión ya que se asume que un 56% de la MO en un suelo es CO.

El mismo procedimiento puede realizarse para determinar el contenido de MO en un compost.



Los **métodos gravimétricos** son los métodos del análisis cuantitativo más antiguos. Se caracterizan porque la señal de medida es una **masa** y requieren de un instrumento básico de laboratorio: la **balanza analítica**. Hay tres tipos de métodos gravimétricos según el procedimiento por el que se separa el analito: de **precipitación**, **volatilización** y **calcinación**.

Problemas

- 1- Se analizó el contenido de ortofosfato monoácido de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) en un fertilizante sólido por gravimetría de precipitación. A partir de una muestra que pesó 0,7500 g y al finalizar todo el proceso se obtuvo 0,6004 g pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).
 - a) Teniendo en cuenta que el análisis se basó en una gravimetría de precipitación, ¿Cuáles son los procedimientos o etapas que no están relatadas en el enunciado del problema y en qué consisten?
 - b) De acuerdo con el peso registrado de la muestra inicialmente, ¿cuál habrá sido la sensibilidad de la balanza utilizada? Argumenta tu respuesta utilizando el concepto anteriormente estudiado de cifras significativas.
 - c) ¿Cuál es el contenido de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ del fertilizante expresado en % m/m?
 - d) Suponiendo que el fertilizante no tenía otra fuente de P ni de N, averigua el % m/m de P y de N, respectivamente.
- 2- Para un proyecto tienes que cuantificar el cloruro contenido en muestras de agua de riego. En un libro de química analítica encuentras una técnica para determinar cloruro en una muestra líquida. Las instrucciones dicen que se toman 25 mL de alícuota de solución en un vaso de precipitados de 100 mL, se agregan

gotas de HNO_3 , se precipita con solución de AgNO_3 0,05 M, y se filtra y lava el precipitado de cloruro de plata obtenido. Se seca en estufa y pesa el precipitado. Esta información podría resultarle importante para tu propósito. Antes de poner manos a la obra, consultas con el tutor y él te deja los siguientes planteos para resolver:

- Si aplicarás las instrucciones que encontraste en el libro a una muestra de riego, que aproximadamente puede tener 60 ppm Cl^- ¿Cuánto precipitado cloruro de plata esperas obtener? Analiza el resultado respecto a las posibilidades de su realización en el laboratorio.
- Tu tutor te acerca otra información de un segundo autor: para tener resultados confiables, la cantidad de precipitado a obtener tendría que ser entre 200 y 500 mg. ¿Qué volumen de muestra de agua de riego deberías tomar para obtener esa cantidad de precipitado? Analiza el resultado respecto a las posibilidades de su realización en el laboratorio
- Realiza alguna consideración final acerca del uso de este método para la determinación de cloruro en agua de riego.

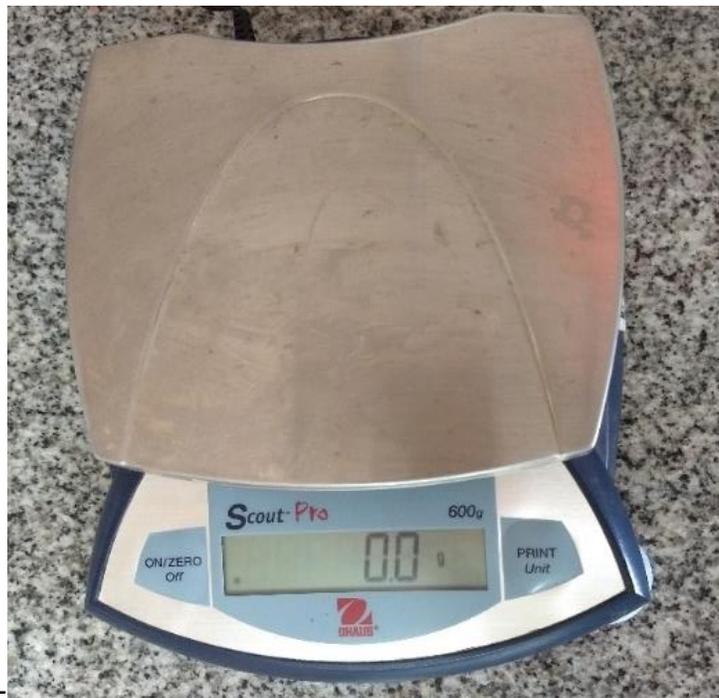
3- Se analiza el contenido de masa seca para una misma muestra de silaje de sorgo híbrido, a diferentes tiempos, ya que no se tiene información de cuánto tiempo estimativamente se debe dejar en la estufa. Se registraron los datos en la siguiente tabla.

m_r = masa del recipiente; m_0 = masa del recipiente + muestra a tiempo 0 y m_1 a m_6 son las masas de recipiente+ muestra, que permanecieron en estufa a tiempos desde t_1 a t_6 .

m_r (g)	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	m_4 (g)	m_5 (g)	m_6 (g)
50,0	250,0	200,4	160,8	130,4	130,5	130,4	130,4

- ¿Qué criterio crees que se habrá tomado para dar por finalizado el pesaje?
Explica

- b) De acuerdo con los datos experimentales registrados, ¿cuál o cuáles de las balanzas -i, ii o iii-, se habrán utilizado para el pesaje? Argumenta tu elección.



ii-



iii-

- c) ¿Cuál es el porcentaje de materia seca del sorgo?
- d) La determinación de masa seca del sorgo ¿es una gravimetría de volatilización directa o indirecta? Argumenta tu respuesta.

4- Se determina el % de humedad de festuca² previamente acondicionada (se había secado en estufa con aire forzado a 60 °C y posteriormente se había molido) para su análisis de composición. El análisis se realizó por triplicado. Los datos para humedad se registraron en la siguiente tabla

Muestra y replicados	Masa de vidrio de reloj (g)	Masa de vidrio reloj+ muestra (g)	Masa de vidrio de reloj + muestra seca(g)	% humedad
F143 #1	16,7888	16,9900	16,9842	
F143 #2	18,4555	18,6559	18,6497	
F143 #3	18,6577	18,4567	18,4508	

- a) ¿Qué materiales de laboratorio se requieren para la determinación de humedad y para qué?
- b) Completa la tabla con el porcentaje de humedad de la muestra

² Festuca es un género de gramíneas perennes distribuidas en regiones templadas y montañas de zonas tropicales. Muchas especies son utilizadas como pastura de herbívoros por su alta calidad nutritiva, especialmente en último tercio de gestación del ganado y alimentación para sus crías. También son utilizadas en programas de control para evitar la erosión de los suelos.

c) Da tus argumentos para explicar por qué la determinación de humedad es un método gravimétrico de volatilización.

5- Como parte de un proyecto de análisis de compost, Ariel y sus compañeros cuantificaron por método gravimétrico el carbono orgánico (CO) contenido en un compost de residuos orgánicos a partir de la muestra extraída de la compostera ubicada en el campus universitario. Para ello comenzaron por realizar una lista de materiales de laboratorio para solicitar a los docentes. Una vez chequeada la lista, realizaron el procedimiento para determinar humedad (aproximadamente 1 g de muestra a 105°C durante 15 hs) y determinar Materia Orgánica -MO- (a partir de la muestra seca a 550 °C durante 2 hs). Registraron datos.

a) La lista de materiales de laboratorio y la respectiva devolución del docente fue:

Proyecto: análisis de Carbono Orgánico en compost	
Estudiantes: A. Perez, J. Baez y C. Juri	
-cristalizador	X
-espátula	
-estufa de secado	
-pinza de madera	X
-mufla	
-piseta	X
-tamiz o colador	
-balanza analítica	
Revisar y completar	

De acuerdo con esto,

i-¿Cuál fue el error en la elección del cristalizador, la pinza de madera y la piseta, respectivamente y cómo lo subsanarías?

ii- ¿Qué materiales de laboratorio no están incluidos en la lista y para qué se utilizan?

b) Los datos registrados en el cuaderno de notas fueron:

Datos registrados para humedad y Materia orgánica	
Mrecip:	22,2963
Mrecip+muestra:	23,3065
Mrecip+muestra seca:	23,1955
Mrecip+residuo a 550°C:	22,9440

- i- ¿Qué detalle importante les faltó indicar en sus registros?
- ii- Averigua con los datos experimentales, el % de Carbono orgánico (CO), sabiendo que

$$\% CO = \frac{\% MO}{1,8}$$

- c) Los laboratorios de servicios procesan numerosas muestras, por lo tanto, elaboran una fórmula matemática general que involucra los datos registrados y que pueden aplicar en un programa de hoja de cálculo a cada muestra para agilizar el informe de resultados. Así, por ejemplo, examinando los cálculos para la determinación de humedad, la fórmula matemática que podrías encontrar sería:

$$\%H = \frac{m_{recip+muestra\ seca} - m_{recip}}{m_{recip+muestra} - m_{recip}} \times 100$$

Examina tus cálculos para %Carbono orgánico y encuentra la fórmula matemática general que colocarías en el programa de hoja de cálculo.

- 6- Si estás desarrollando una investigación sobre compost y como parte del trabajo tienes que realizar la determinación de MO de tus muestras por gravimetría, ¿qué medidas tomarías para aumentar el nivel de confiabilidad de los resultados? Explica.

BIBLIOGRAFÍA

Harris, D.C. (2007) *Análisis químico cuantitativo*. Reverté.

Harvey D. (2021) *Analytical Chemistry*. Chemistry. Libre Texts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey))

Caicedo-Rosedo, L. C., Méndez-Avila, F.J., Gutierrez-Ceferino, E. y Flores-Cuautle, J.J.A. (2021) Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **ISSN-e:** 2007-6363- 9 (17), 1-8. <http://portal.amelica.org/ameli/jatsRepo/595/5952727005/index.html>

- Carreira, D. (2005) Carbono oxidable. Una forma de medir la materia orgánica del suelo. En *Tecnologías en análisis de suelos. "Alcance a Laboratorios Agropecuarios"*. Marbán, L, Ratto, S. Asociación Argentina de la Ciencia del suelo.
- Enciso, J.M., Porter, D. y Péries, X. (2007) *Uso de sensores de humedad del suelo para efficientar el riego*. Cooperativa de Texas Extensión. Universidad de Texas. 14p.
- Galagovsky, L (2009). *Química Orgánica. Fundamentos teórico-prácticos del Laboratorio*. EUDEBA. Recuperado en julio de 2023 de [file:///C:/Users/USUARIO/Downloads/Quimica Organica Fundamentos Practicos p%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/USUARIO/Downloads/Quimica%20Organica%20Fundamentos%20Practicos%20p%20(1).pdf)
- Laboratorio de Química Analítica Online (2020) *Comparación de dos métodos analíticos: volumétrico y precipitación para la determinación del analito ión Cloruro*. <https://www.youtube.com/watch?v=9BhNU6SXmWk>
- Martinez, E.L., Rizzo, P.F., Bress, P.A., Riera, N.I., Beily, M.E., Dellatorre, V., Yang, B.J., Torti, M.J., Dunel Guerra, L.G., Storniolo, R. y Pegoraro, V.R. (2021) *Compendio de métodos analíticos para la caracterización de residuos, compost y efluentes de origen agropecuario y agroindustrial*. Ediciones INTA. ISBN 978-987-679-309-4 (digital)
- Martinez, J.M., Duval, M.E., Lopez, F.M., Iglesias, J.O. y Galantini, J.A. (2017) *Ajustes en la estimación de Carbono orgánico por el método de calcinación en molisoles del sudoeste bonaerense*. 35(1):181-187, 2021. [https://www.researchgate.net/publication/315834601 Ajustes en la estimacion de carbono organico por el metodo de calcinacion en Molisoles del sudoeste bonaerense](https://www.researchgate.net/publication/315834601_Ajustes_en_la_estimacion_de_carbono_organico_por_el_metodo_de_calcinacion_en_Molisoles_del_sudoeste_bonaerense)
- Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. (Actualizado 7 de abril de 2021) *Listado de normas IRAM-SAGPyA publicadas y en estudio*. <https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/samla/normas/>
- Skoog, D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) *Fundamentos de Química Analítica*. Editorial Thomson.

ANEXO**1-RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS**

1-b) La balanza utilizada debió tener sensibilidad de 0,1 mg, ya que el peso registrado tiene cuatro cifras significativas c) 95,00% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ d) 20,15 %N y 22,13 % P

2-a) 6 mg AgCl; b) un volumen de agua de riego entre 825 mL y 2002,5 mL

3-b) 34,80 % materia seca

4-c) 2,97 % humedad

5-a) falta indicar la unidad de los datos registrados. Por el dato del enunciado "...aproximadamente 1 g de muestra" y mirando los datos registrados se puede inferir que están en gramos.

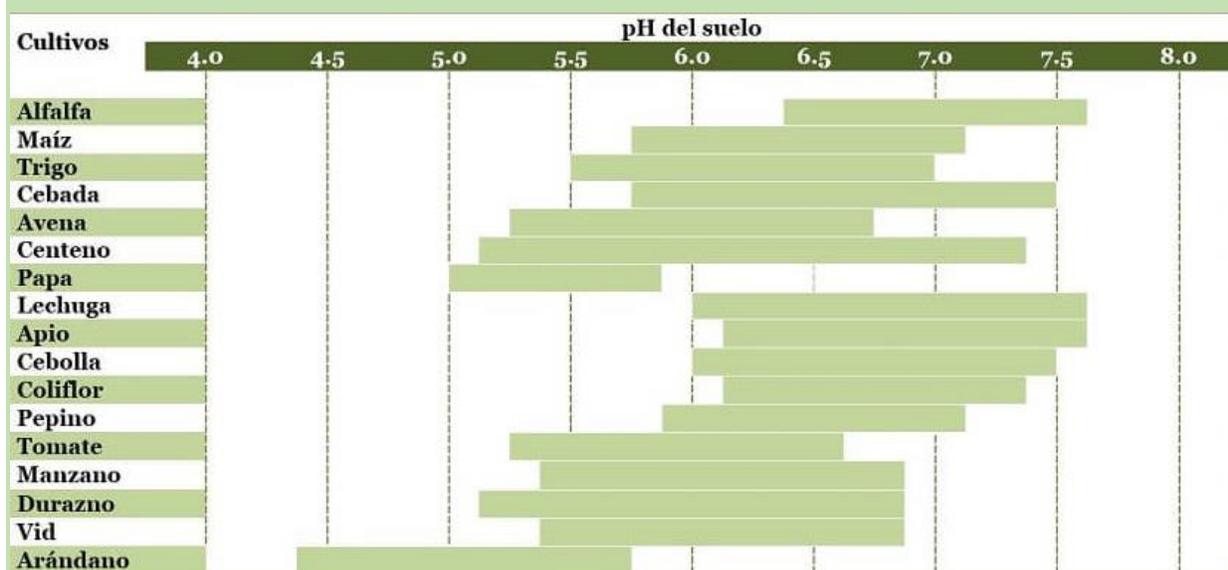
b) 28,00 % MO

c) $\% \text{CO} = [(m_{\text{recip+muestraseca}} - m_{\text{recip+residuo a 550}}) / (m_{\text{recip+muestra seca}} - m_{\text{recip}})] \times 55,56$

6- Para aumentar la confiabilidad de los resultados se pueden agregar replicados de la muestra y también procesar paralelamente una muestra de ensayo (suelo o compost del que se conoce su contenido de CO). Otras medidas son seleccionar una balanza analítica y verificar su correcta calibración, verificar el correcto funcionamiento de la mufla (Temperatura de trabajo) y trabajar con buenas prácticas de procedimientos de laboratorio.

III-EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

Los cultivos necesitan determinadas condiciones de acidez o alcalinidad (medida de pH) para un óptimo crecimiento. (figura III.1)



Fuente: Adaptado de Venegas (1993).

Figura III.1- Rangos de pH del suelo deseables para diferentes cultivos

Si bien el suelo contiene sistemas reguladores dinámicos del equilibrio ácido-base, diferentes factores pueden afectar estos equilibrios, produciéndose cambios en el pH con la consecuente pérdida de las propiedades físicas y químicas del suelo que lo hacen apto para la agricultura. En este sentido, extensos períodos de precipitaciones, deposiciones ácidas, aplicación excesiva de fertilizantes a base de amonio, deforestación y prácticas de uso del suelo que extraen los restos de cosecha, pueden provocar la acidificación del suelo, constituyendo uno de los problemas relativos a fertilidad y productividad a los que pueden enfrentarse los agrónomos.

El desarrollo de prácticas de gestión sostenible de suelos, como la incorporación de limo (sedimento depositado en lechos y orillas de cursos de agua o sobre terrenos que han sido inundados) mejoran el pH del suelo y preservan sus propiedades. Pero ¿qué es pH?, ¿qué es el equilibrio ácido-base y qué lo afecta? A propósito, la química

nos brinda herramientas para comprender e intervenir en los equilibrios ácido-base de los sistemas.

III.1- Ácidos y bases en soluciones acuosas. pH

Carácter ácido-base del agua

Referirnos a equilibrios ácido-base implica hablar del agua, ya que es el solvente en el que se manifiestan las propiedades ácido-base de las sustancias disueltas. El agua es un electrolito débil que está parcialmente ionizado en cationes denominados oxonio o tradicionalmente hidronio (H_3O^+) (o su forma simplificada hidrogenión o protón¹, H^+) y aniones hidroxilo (OH^-), en relación de concentración molar²1:1 manteniendo un equilibrio dinámico³ entre la forma molecular y las formas iónicas. Este proceso de **autoionización** puede representarse simbólicamente mediante la siguiente ecuación química:



ó, en forma simplificada:



La doble flecha representa el equilibrio y la flecha hacia la derecha más pequeña se debe a que cuando se alcanza el equilibrio es mucho mayor la cantidad de moléculas que quedan como tal que las que se ionizaron.

¹ Al catión hidrógeno tradicionalmente se lo denomina protón. Estrictamente esta denominación sólo representa al 99,98 % de los cationes hidrógeno, ya que el resto proviene de sus isótopos: deuterio o deuterones ($^2\text{H}^+$) (0,016 %; constituidos por un protón y un neutrón) y tritio o tritones ($^3\text{H}^+$) ($5 \cdot 10^{-6}$ %; radioactivo, constituidos por un protón y dos neutrones).

² Molaridad de una molécula o un ion en solución es la cantidad de esa especie química por litro de solución. La forma de expresión de esta unidad de concentración es $M = \text{moles/l}$; y se representa gráficamente colocando a dicha especie química entre corchetes. Para el cálculo del número de moles de una especie química: se divide el peso de una cantidad dada (pesada) de masa de esa especie por su peso molecular. (Sección I.3, capítulo I)

³ Toda reacción química que no está totalmente desplazada a productos (reacción total) es porque ha llegado a un Equilibrio Químico. Este equilibrio es dinámico; esto significa que los reactivos están convirtiéndose en productos, y viceversa, permanente, simultáneamente y a la misma velocidad. La condición de equilibrio se representa con la doble flecha en la ecuación química. Dado que en el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos no cambian (aunque siguen ocurriendo las reacciones directa e inversa), se llega a una situación de concentraciones constantes en el tiempo.

De acuerdo con esto, podríamos representar la composición de nuestro sistema en estudio “agua pura” como se muestra en la figura III.2.

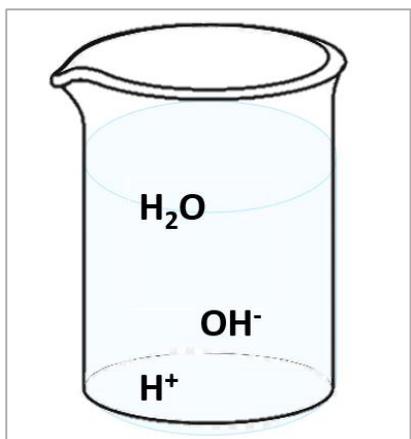


Figura III.2: Partículas contenidas en agua pura. Un vaso de precipitado con agua pura contiene partículas invisibles a simple vista: moléculas de agua e iones hidrógeno e hidroxilo, de acuerdo con el proceso de autoionización. La imagen sólo muestra la clase de especies químicas presentes en el agua pura, pero no respeta su cantidad; simplemente nos alerta que cuando hay agua hay iones debidos al equilibrio de autoionización.

Esta ecuación nos dice que por cada molécula de agua que se ioniza se produce un H^+ y un OH^- , por lo tanto, las concentraciones de estos iones serán iguales entre sí.

Los cationes H_3O^+ o H^+ son especies químicas ácidas, mientras que los aniones OH^- son especies básicas o alcalinas⁴, de aquí que el agua pura tenga un carácter ácido-base neutro.

Como el proceso de autoionización del agua es un ejemplo de equilibrio iónico, te propongo que, antes de continuar profundizando sobre este caso, tomemos algunos conceptos clave generales sobre equilibrio químico.

Equilibrio químico-Constante de equilibrio

Dada una reacción química cualquiera que llega al equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos no cambian en el transcurso del tiempo (aunque siguen ocurriendo las reacciones directa e inversa a la misma velocidad), se llega a una situación de concentraciones constantes. El cálculo de la **constante de equilibrio (K)**⁵ para la ecuación química genérica $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, se logra como el cociente

⁴ Esta denominación proviene de hace al menos dos siglos, y responde a la tendencia de virar al rojo (ácidos) o al azul (álcalis) un indicador, tal como el extracto acuoso de repollo colorado, el cual tiene un conjunto de compuestos denominados antocianinas que se comportan como indicadores ácido-base. Actualmente se dispone de indicadores sintéticos que tienen diversos virajes de color y son utilizados en titulaciones ácido-base (sección IV.3, capítulo IV)

⁵ La relación matemática del equilibrio en reacciones químicas a partir de las concentraciones de reactivos y productos data de 1864, a cargo de los científicos noruegos Cato Guldberg (matemático) y Peter Waage (químico).

entre el producto de las **concentraciones de equilibrio** de los productos de la reacción sobre el producto de las **concentraciones de equilibrio** de los reactivos, elevadas cada una a los coeficientes estequiométricos respectivos, esto es

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad \text{Constante de equilibrio}$$

en donde los corchetes estrictamente indican concentraciones relativas a su estado estándar. El estado estándar es 1 M para solutos -entonces, estrictamente el término [C] es [C]/1M. A efectos de su uso en la resolución de problemas utilizamos simplemente la concentración molar de cada soluto. Para el caso de líquidos y sólidos puros las concentraciones se omiten porque son la unidad (el estado estándar es el líquido o sólido puro, por lo tanto, el cociente de concentraciones es 1).

Dado que la constante de equilibrio está en función de concentraciones relativas al estado estándar, entonces dicha constante es adimensional. (Harvey, 2021; Harris, 2007). Por otra parte, resaltamos que las concentraciones en el equilibrio de reactivos y productos son las que satisfacen la K, y su magnitud depende de la temperatura.

Otra consideración es que la expresión de K es válida para soluciones infinitamente diluidas, esto es cuando la presencia de las demás especies químicas no afecta a la concentración de la especie química de interés; de no cumplirse esta condición, se debería tomar en cuenta la "actividad" de cada especie química, que es su concentración efectiva. En este libro consideraremos siempre condiciones de idealidad y trabajaremos con concentraciones.

¿Qué indica la magnitud de la constante de equilibrio para una reacción?

-Si $K < 0,001$, el equilibrio está desplazado hacia los reactivos, es decir, hacia la izquierda de la ecuación química; tendremos mucha mayor concentración de reactivos que de productos

-Si $0,001 \leq K \leq 1000$, en el equilibrio habrá una cantidad apreciable de reactivos y productos

-Si $K > 1000$, en el equilibrio habrá mayormente especies químicas de productos.

Equilibrio iónico. Producto iónico del agua

Habíamos visto que el agua sufre un proceso de autoionización que representamos en forma simplificada de la siguiente manera:



Para este proceso químico se puede calcular su constante de equilibrio que se denomina **producto iónico del agua** (K_w)⁶; para el caso particular de agua pura⁷ en el que la concentración de $[\text{H}^+]$ es igual a la de $[\text{OH}^-]$, se puede escribir que:

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$$

El denominador es la unidad, pues es agua pura⁸.

Sólo $1 \cdot 10^{-7}$ moles de moléculas de agua se ionizaron en 1 L; por lo tanto, el valor de K_w mucho menor a 1 (exactamente 0,00000000000001), da idea de que el equilibrio de autoionización del agua está mucho más desplazado hacia los reactivos, es decir, hacia la formación de agua molecular.

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

A partir de esta expresión se puede despejar la concentración de cationes hidrógeno y aniones hidroxilo.

$$K_w = [\text{H}^+]^2 \quad \text{de aquí que:} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ concentración de cationes hidrógeno para agua pura a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

⁶ El valor de K_w resulta independiente del volumen de agua que se considere pues un mayor volumen tendrá mayor número de moléculas que aportarán mayor cantidad de iones de manera que la concentración de éstos no cambiará. El valor de K_w es dependiente de la temperatura y en menor medida, de la presión; por ejemplo, a 100°C K_w es $44,9 \times 10^{-14}$.

⁷ En química se hace referencia al agua pura cuando solamente contiene moléculas de agua y sus iones provenientes de la autoionización. En la vida cotidiana difícilmente encontremos agua pura. El agua potable contiene minerales en solución acuosa (iones), dióxido de carbono del aire, etc. Para prácticas de laboratorio se utiliza agua con menor cantidad de iones producto de haber sido tratada con sistemas de membranas que intercambian iones (diferentes de protones e hidroxilos), ósmosis inversa o proceso de destilación.

⁸ En algunos libros aparece el valor de 55,5 moles/L como la concentración de moléculas de H_2O , en agua pura. Pero este dato es la densidad de moléculas de agua por litro, porque concentración refiere a una solución, y no a un solvente puro.

Resulta interesante encontrar relatos históricos que den cuenta de cómo se pudo calcular esta constante. Aunque este propósito escapa al desarrollo de este libro, cabe mencionar que al menos dos científicos estuvieron involucrados: el sueco Svante Arrhenius (Premio Nobel de Química 1903), y el danés Søren Sørensen.⁹

¿y qué ocurre con el equilibrio del agua cuando se agrega un soluto?

El agregado de especies químicas al agua genera una solución, siempre y cuando dichas especies se disuelvan en ella. Durante una disolución pueden producirse reacciones de transferencia de protones que provocan un desbalance en las concentraciones de $[H^+]^{10}$ y $[OH^-]$ que estaban en equilibrio en el agua neutra; por lo tanto, se desarrollará un carácter ácido o alcalino para la solución. Sin embargo, el valor del producto iónico K_w se mantendrá constante a una temperatura determinada. Por ejemplo, un aumento en $[H^+]$ provocado por el agregado de un ácido se acompaña de un cambio inversamente proporcional sobre la $[OH^-]$, de manera que su producto matemático sea K_w .

pH, una forma de medir el carácter ácido-base

En una solución acuosa la $[H^+]$ y $[OH^-]$ varía en un amplio rango de orden de magnitud -aproximadamente entre 10 a 10^{-14} -, por esto, para referirse a la acidez o basicidad de un medio conviene utilizar el concepto de pH^{11} , que evita el manejo de

⁹ Arrhenius propuso, en 1887, el concepto del equilibrio del agua que sugería que el agua podía disociarse en iones de hidrógeno (H^+) e iones de hidróxilo (OH^-) y que la concentración de estos iones podía usarse para medir la acidez o basicidad de una solución. Sin embargo, en ese momento, el concepto de pH no existía y no había un método estandarizado para medir la acidez o la basicidad de una solución

En 1909 Sørensen desarrolló un método por el cual utilizando un electrodo de vidrio se podía detectar cambios en el potencial eléctrico de una solución provocado, por ejemplo, por la presencia de iones de hidrógeno. Sørensen propuso el símbolo p_{H^+} , definió su concepto (pH actual) y pudo medir que para agua pura es 7, indicando que la concentración de protones y de hidroxilos en una solución neutra es, respectivamente $1 \cdot 10^{-7} M$. La escala de pH fue estandarizada por la Oficina Nacional de Estándares (ahora el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) en los Estados Unidos en 1924, que definió el pH 7, neutro, como el valor de acidez (neutralidad) de una solución de agua pura, a $25^\circ C$.

¹⁰ Hay que recordar que la presencia de corchetes encerrando una especie química se lee como "concentración molar de".

¹¹ El concepto de pH se utiliza para soluciones acuosas diluidas, de concentración menor o igual a 1 M. Notar que para soluciones con concentración de cationes hidrógeno mayor a 1M, el pH daría valores negativos.

números exponenciales y reduce la escala de valores desde 0 a 14. El pH de una solución es el logaritmo decimal negativo de la concentración molar de H^{+12} .

$$pH = -\log [H^+]$$

Por lo tanto, el valor de pH del agua pura a 25 °C es: $pH = -\log 1 \times 10^{-7}$

Y aplicando el logaritmo se obtiene $pH = 7$ valor de pH que caracteriza la neutralidad

La función "p" puede aplicarse de la misma forma a la concentración de iones hidroxilo y al K_w , quedando definidos pOH y pKw respectivamente.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

De manera que se puede llegar a una relación entre los valores de pH, pOH y pKw, a partir de la expresión matemática de K_w que definimos anteriormente

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

Aplicando logaritmos se puede escribir que: $-\log K_w = -\log [H^+] + (-\log [OH^-])$

Y reemplazando por la función "p" queda finalmente: $pK_w = pH + pOH$, relación válida para soluciones acuosas.



En cualquier solución acuosa, ya sea de carácter ácido, neutro o básico coexisten cationes hidrógeno y aniones hidroxilo, cuyas concentraciones molares mantienen una relación determinada por la constante de producto iónico del agua.

¹² La definición más precisa de pH es en términos de *actividad*, que es una medida de la concentración efectiva de los iones, sin embargo, para los fines de este libro la ecuación dada es una definición funcional apropiada.

En la figura III.3. se presentan valores de concentraciones molares de los iones propias de las soluciones de carácter ácido, neutro o básico y sus respectivos parámetros bajo la función "p".

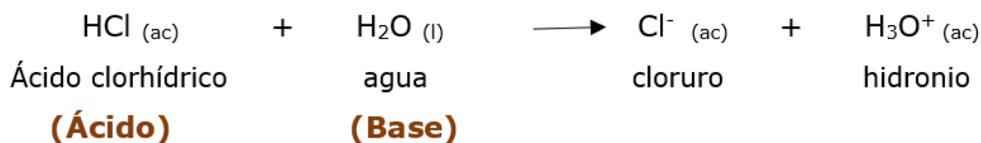
	SOLUCIÓN ÁCIDA	SOLUCIÓN NEUTRA	SOLUCIÓN BÁSICA
	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] < [OH^-]$
$[H^+]$	$> 1.10^{-7}$	1.10^{-7}	$< 1.10^{-7}$
$[OH^-]$	$< 1.10^{-7}$	1.10^{-7}	$> 1.10^{-7}$
$K_w = [H^+].[OH^-]$	1.10^{-14}	1.10^{-14}	1.10^{-14}
$pK = pH + pOH$	14	14	14
pH	< 7	7	> 7
pOH	> 7	7	< 7

Figura III.3: Relaciones entre $[H^+]$ y $[OH^-]$ y entre acidez/basicidad del medio que caracterizan las soluciones ácidas, neutras y básicas.

III.2- Procesos químicos que ocurren cuando se disuelve un ácido o una base en agua y que determinan el cambio de pH

De acuerdo con la teoría ácido-base propuesta en 1923 por los químicos Johannes Nicolaus Brønsted y Thomas Martin Lowry, un ácido es una sustancia -molécula o ion- capaz de transferir un protón y base es una sustancia -molécula o ion- capaz de aceptar un protón.

Así, HCl en solución acuosa se comporta como ácido porque cede un protón al agua, proceso que se representa simbólicamente con la siguiente ecuación química de ionización:



ó bien, en forma simplificada: $\text{HCl}_{(ac)} \longrightarrow \text{Cl}^{-}_{(ac)} + \text{H}^{+}_{(ac)}$

La flecha única o simple de la ecuación significa que la ionización para este ácido es prácticamente total, ya que se comporta como un electrolito¹³ fuerte. En general los ácidos fuertes, como el HCl, están totalmente ionizados. Más allá de las descripciones y simbologías utilizadas, al observar una solución de HCl incolora, transparente - químicamente homogénea-, debemos comprender que esa solución está constituida por partículas invisibles a nuestra vista que se generan por la reacción de ionización: habrá iones H^{+} y Cl^{-} ; además, la autoionización del agua aportará moléculas de H_2O (por la reversibilidad de este proceso) y los iones H^{+} e OH^{-} (figura III.4). La relación entre $[\text{H}^{+}]$ e $[\text{OH}^{-}]$ siempre estará dada a través de K_w .

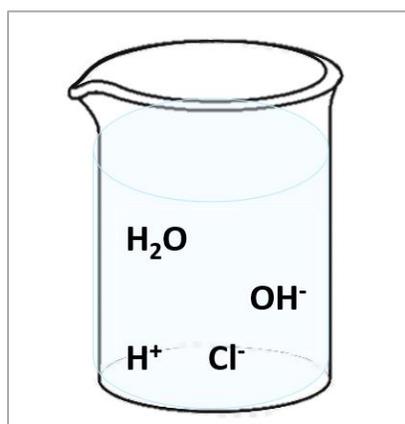


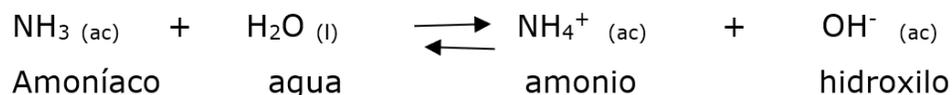
Figura III.4: Esquema de partículas en solución acuosa de HCl. Se muestran sólo las clases de partículas que contiene una solución de HCl en agua pura. Observa que, si bien nos referimos a "solución de HCl", en realidad no hay "moléculas de HCl" presentes como tal en el líquido; por tratarse de un ácido fuerte.

La contribución de cationes hidrógeno en la solución de HCl se debe principalmente a la disociación completa de éste y en menor medida a la autoionización del agua. A efectos de calcular el pH de una solución de HCl, siempre que su concentración sea igual o superior a $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, puede despreciarse la cantidad de H^{+} que aporta el agua.

¹³ Electrolito es una sustancia que en agua se descompone en sus iones; por la presencia de iones la solución conduce la electricidad. Un electrolito es fuerte cuando la sustancia se descompone totalmente en sus iones, proceso que se simboliza en la ecuación química con una única flecha entre la especie molecular y los iones; mientras que un electrolito débil es aquel que se descompone parcialmente en sus iones, y en este caso la ecuación química incluye una doble flecha hacia ambos lados, lo que significa que hay un equilibrio dinámico entre la forma asociada y sus iones.

Esto significa que para una solución HCl 0,1 M, la $[H^+]$ será con muy buena aproximación¹⁴ la concentración analítica del ácido, es decir, 0,1 M.

A diferencia de HCl, NH_3 es un electrolito débil -se ioniza parcialmente- y respecto a su carácter ácido-base, en solución acuosa se comporta como base porque acepta un protón cedido por una molécula de agua. En este caso particular se generan los iones amonio e hidroxilo y la ecuación química que representa este proceso es:



También en este caso podemos analizar qué clase de partículas tendrá esta solución: principalmente las que se generen en la ionización del amoníaco pues ya se dijo que la contribución por la autoionización del agua es despreciable (figura III.5.). Es importante considerar la doble flecha en la ecuación de ionización del NH_3 que establece que la reacción es reversible, por lo tanto, en dicha solución quedarán moléculas de NH_3 además de los iones NH_4^+ e OH^- . La contribución de iones hidroxilo de esta solución, provocará su aumento respecto a la que tenía el agua y esto explica el pH mayor a 7 -carácter básico-. De todos modos, la concentración de OH^- aportada por la ionización de NH_3 será mucho menor a la concentración NH_3 inicialmente disuelta por tratarse de un electrolito débil (equilibrio desplazado hacia reactivos).

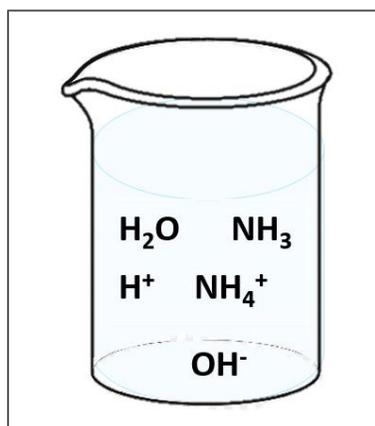


Figura III.5: Esquema de partículas en una solución acuosa de amoníaco. Una solución de amoníaco contiene la siguiente clase de partículas -especies químicas- invisibles al ojo humano: moléculas de H_2O y de NH_3 y los iones H^+ , NH_4^+ e OH^- .

¹⁴ A los efectos de realizar cálculos de pH de soluciones suele discriminarse la cantidad de H^+ generados por la autoionización del agua para el caso de una solución ácida por ser insignificantes respecto a la producida por el ácido disuelto. Lo mismo ocurre con la cantidad de OH^- generados en la autoionización del agua en soluciones de una base.

Entonces, hay solutos que al disolverse en agua se comportan como ácido (ceden protones, según Bronsted-Lowry) y otros como base (aceptan protones; pero además, ese proceso de transferencia de protones se realiza con diferente fuerza para cada soluto, es decir, la ionización puede ocurrir en forma parcial o total.



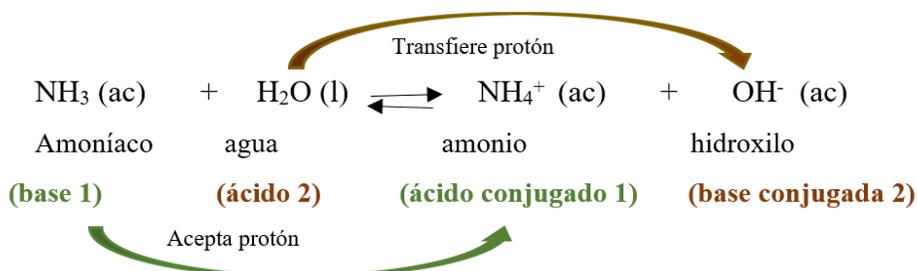
Desafío

Completa el siguiente cuadro comparativo para una solución de HCl y otra solución de HF de igual concentración, que expliquen en términos de fórmulas, ecuaciones y esquemas su composición y reescribe con tus palabras una predicción generalizable respecto de acidez y pH. (Pista: el ácido fluorhídrico¹ se comporta como un ácido débil, a diferencia de los hidrácidos de otros halógenos)

	Ecuación de ionización	Esquema de clase de partículas en solución
HCl 0,1 M		
HF 0,1 M		
Predicción		

Pares ácido-base conjugados y sus propiedades

Un concepto que se desprende de la definición de Bronsted y Lowry es el de par ácido-base conjugado: todo ácido en una reacción de transferencia de protones genera su base conjugada y toda base genera su respectivo ácido conjugado. Así, en el ejemplo de la solución de NH₃, pueden distinguirse dos pares ácido-base conjugados, representados con color:



El par 1 está formado por NH_3 y NH_4^+ ; en este par NH_3 es una base -porque es capaz de aceptar H^+ - y NH_4^+ es su ácido conjugado -podrá ser capaz de ceder H^+ en la reacción inversa-. El par ácido-base conjugado 2 está formado por H_2O e OH^- ; el H_2O , al reaccionar con amoníaco, se comporta como ácido porque cede H^+ y el ion OH^- es una base porque acepta un H^+ en la reacción inversa.

Una propiedad de los pares ácido-base conjugados es que cuanto más fuerte sea uno de ellos, más débil será su conjugado. Así, en el ejemplo de NH_3 que es una base débil, su conjugado ácido NH_4^+ es más fuerte y esto significa que su reacción de disociación será efectiva. En cambio, en el ejemplo de HCl : HCl es un ácido fuerte, su par base conjugada Cl^- es débil, esto significa que la asociación de cloruro con protón para regenerar el ácido es poco probable. Esta propiedad es muy útil para entender algunas características de las soluciones salinas (ya se puede adelantar que una sal que contenga amonio aportará acidez a la solución).

Ejemplos de ácidos y bases fuertes

Además del HCl , hay otros ejemplos de ácidos fuertes: HClO_4 (ácido perclórico), HNO_3 (ácido nítrico) y H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Otros ácidos inorgánicos y los ácidos orgánicos (como el ácido acético, el ácido oxálico, etc.) son electrolitos débiles, se disocian parcialmente.

Con respecto a las bases, son bases fuertes todos los hidróxidos de los elementos que pertenecen a los grupos IA y IIA de la tabla periódica. Se debe considerar que algunos son poco solubles, pero dentro del límite de su solubilidad, se disocian¹⁵ por completo en solución acuosa. Dentro de las bases débiles están el amoníaco y también hay bases orgánicas (como acetato de sodio, o aminas, etc.).

El pH de una solución mezcla de un ácido y una base fuertes.

Además de los casos de soluciones de ácidos ó de bases de un único soluto, en muchos casos es interesante analizar el pH de una solución mezcla de un ácido y una

¹⁵ El término disociación se utiliza para referirse a la separación de iones en solución que preexisten en la sustancia pura, ya que los hidróxidos son compuestos iónicos. A diferencia del término "ionización" que se utiliza en caso de compuestos moleculares, que no están constituidos por iones en la sustancia pura. Sin embargo, suele utilizarse "disociación" para los casos moleculares también.

base. En este caso, habrá que considerar la proporción en la que se mezclan – estequiometría de soluciones- y ver cómo está constituido el sistema final y su comportamiento ácido base respectivo.

El caso más sencillo es la mezcla de un ácido y una base fuertes, en sus proporciones estequiométricas.

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de pH para la mezcla de un ácido y una base fuertes en proporciones estequiométricas

-¿Qué pH tendrá la solución que obtenemos al mezclar 50 mL de H_2SO_4 0,05 M con 50 mL de NaOH 0,1 M?

En primer lugar, debemos conocer que cuando un ácido y una base se mezclan, reaccionan para dar una sal -que estará en solución- y agua, y también reconocer que ambos reactivos son electrolitos fuertes. Escribimos la ecuación correspondiente.



En segundo lugar, podemos preguntarnos qué cantidad de moles de ácido sulfúrico y de hidróxido de sodio hemos mezclado inicialmente. Esto se averigua teniendo en cuenta el volumen y concentración de cada solución inicial:

Así, para moles de ácido sulfúrico: $50 \text{ mL} \times \frac{0,05 \text{ mmol } H_2SO_4}{1 \text{ mL}} = 2,5 \text{ mmol } H_2SO_4$

Y para moles de hidróxido de sodio $50 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol } NaOH}{1 \text{ mL}} = 5,0 \text{ mmol } NaOH$

A continuación, evaluamos si ambos reactivos están en proporción estequiométrica o no. Para ello interpretamos la ecuación química: ésta nos indica que por cada mmol de ácido sulfúrico reaccionan 2 mmoles de hidróxido de sodio y si observamos, las cantidades de milimoles que mezclamos son 2,5 ácido: 5,0 base, que coincide con la proporción 1ácido:2base de la ecuación; por lo tanto, la mezcla está en relación estequiométrica.

Al finalizar la reacción se formarán 2,5 mmol de sulfato de sodio disuelto en 100 mL de solución (suponemos sumatoria de volúmenes) -lo que es lo mismo que decir que quedarán 2,5 mmol de iones cloruro y 5,0 mmol de iones sodio en el sistema acuoso- y se formarán nuevas moléculas de agua. Los iones sulfato y sodio no afectan el carácter ácido del sistema porque son conjugados débiles, por lo tanto, el pH estará dado por la autoionización del agua y, tal como vimos anteriormente, será 7, ya que la concentración molar de protones se considera igual a la de hidroxilos, y dado el valor de K_w , dicha concentración es 1×10^{-7} .



En síntesis, cuando se mezcla un ácido y una base fuertes en proporciones estequiométricas, se consumen la totalidad de los reactivos protones y oxhidrilos para generar moléculas de agua y quedará la sal disuelta. Por lo tanto, el carácter ácido base será el correspondiente a la autoionización del agua y la solución contendrá, además, una sal disuelta que, al estar formada por sus conjugados débiles no modifica el pH del agua.



Cualquier solución acuosa, obtenida por mezcla en proporciones estequiométricas de un ácido y una base fuertes, el equilibrio ácido-base resultante será la autoionización del agua y el carácter ácido-base será neutro.

¿Qué ocurre si se mezclan un ácido y una base fuertes en proporciones diferentes a la relación estequiométrica?

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de pH para la mezcla de un ácido y una base fuertes en proporciones no estequiométricas

-¿Qué pH tendrá la solución que obtenemos al mezclar 50 mL de H_2SO_4 0,05 M con 150 mL de NaOH 0,1 M?



Una forma de abordar el problema es calcular cuántos milimoles de ácido y cuántos de base se mezclan.

$$50 \text{ mL} \times \frac{0,05 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{\text{mL}} = 2,5 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ y}$$

$$150 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL}} = 15,0 \text{ mmol NaOH}$$

Averiguamos cuál de los reactivos es reactivo límite y cuál está en exceso. Si bien en este caso puede ser fácil por haber resuelto el problema anterior, te mostraré cómo podemos hacerlo. Tomamos el dato de milimoles de uno de los reactivos y calculamos por estequiometría, cuánto del otro reactivo se necesitaría para completar la reacción. Veamos cómo se hace si elegimos tomar el dato del ácido sulfúrico

$$2,5 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ mmol NaOH}$$

Este resultado parcial hallado es la cantidad de milimoles de hidróxido de sodio necesarios para que reaccione la totalidad de ácido sulfúrico de la mezcla. Es momento de comparar con la cantidad de milimoles de NaOH que realmente se mezclaron, 15,0 mmol, es mucho mayor, por lo tanto, podemos afirmar que reaccionará la cantidad total de ácido que se pusieron en la mezcla -el ácido sulfúrico es el reactivo limitante- pero de hidróxido de sodio solamente reaccionarán 5,0 mmoles -el reactivo en exceso resulta ser en este caso el hidróxido de sodio.

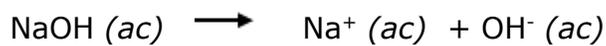
Cantidad de mmol de NaOH en exceso: $15,0 \text{ mmol} - 5,0 \text{ mmol} = 10,0 \text{ mmol NaOH}$

Esto significa que al final de la reacción quedarán formados 2,5 mmoles de la sal -es decir, 2,5 mmoles de SO_4^- y 5,0 mmol de Na^+ - nuevas moléculas de agua y quedará el exceso de NaOH que no haya reaccionado, en este caso 10,0 mmol.

Podemos resumir la composición del sistema inicial (antes de la reacción) y final en la siguiente tabla:

$\text{H}_2\text{SO}_4 (ac) + 2 \text{NaOH} (ac) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(ac) + 2\text{H}_2\text{O} (l)$				
Estado inicial	2,5 mmol	5,00 mmol
Estado final	10,0 mmol	2,5 mmol	2,5 mmol

El exceso de NaOH que queda es el que modificará fuertemente el pH del sistema, ya que los iones sulfato y sodio no reaccionan con agua. El hidróxido de sodio es un electrolito fuerte, que, en solución acuosa estará totalmente disociado.



Por esto, la concentración de hidroxilos será igual a la cantidad de milimoles de NaOH en exceso

Concentración de OH^- en el sistema final: $\frac{10,0 \text{ mmol NaOH}}{150 \text{ mL}} = 0,67 \text{ M NaOH} = 0,67 \text{ M OH}^-$

A partir de esta concentración podemos calcular el pOH:

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,67 = 0,17$$

Para calcular pH a partir de pOH, nos valemos de la ecuación que habíamos visto en sección III.1

$$pK_w = pH + pOH;$$

$$14 = pH + 0,17$$

Despejando pH, queda $14 - 0,17 = pH = 13,8$

Entonces, la mezcla de estas soluciones en cantidades diferentes de moles de soluto requirió analizar cuál es el reactivo en exceso y cuál es dicho exceso, resultando en este caso ser el NaOH; al ser un electrolito fuerte, su disociación total provocará el fuerte aumento en el pH respecto a la autoionización del agua, que será despreciable.



Cualquier solución acuosa, obtenida por mezcla en proporciones no estequiométricas de un ácido y una base fuertes, el equilibrio ácido-base resultante se deberá a iones protones o hidroxilo que aporta la disociación total del reactivo en exceso y resultará en pH apreciablemente diferente a 7.

A continuación, hallarás una lista de problemas sobre el tema equilibrio ácido-base y la resolución de algunos de ellos. Las formas resolutivas son ejemplos epítomicos; muestran estrategias prácticas, aunque habría diferentes formas de abordar cada problema.

Problemas

1-a) Ordena las soluciones X, Y, Z según acidez creciente:

$$X: [H^+] = 1,00 \times 10^{-10} \quad Y: pH=2 \quad Z: pOH=1$$

b) El proceso de compostaje a partir de residuos orgánicos está constituido por 4 fases: 1- fase mesófila, 2- Fase termófila, 3- Fase de enfriamiento y 4- Fase de maduración. Este proceso es controlado mediante la medición de parámetros como Temperatura, humedad, pH, relación Carbono-Nitrógeno (C:N). En la siguiente tabla se muestran los valores de pH aproximados que alcanzan los residuos orgánicos en las dos primeras fases del proceso de compostaje.

Etapas del compostaje	Fase mesófila	Fase termófila
pH	5,5	8

i- ¿En cuál de las fases es más ácido el compost? ¿Cuántas veces más ácido es respecto a la otra fase?

ii- ¿A qué fases corresponden los procesos biológicos que se mencionan a continuación? Explica tu respuesta

- Destrucción de microorganismos patógenos e inhibición de la germinación de semillas de plantas adventicias, el cual se acompaña con la liberación de amoníaco.
- Descomposición aeróbica de residuos orgánicos por microorganismos con la producción de ácidos orgánicos.



COMPLEMENTARIO: Si te interesa saber sobre el proceso de compostaje, en el siguiente enlace podrás ver cómo producen compost en el campo de prácticas de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid. <https://www.youtube.com/watch?v=d7oD6tHNTUs> (ETSI Agronómica, alimentaria y de biosistemas, 2012)

2- Dispones de las siguientes soluciones acuosas.

i-4,3 g/L de HCl, **ii-**9,8 g/L de H₂SO₄, **iii-**0,37 g/L de Ba(OH)₂, **iv-**0,0005 mol/L de Na(OH) y **v-**1x10⁻⁸ mol/L de HCl

a) En función de la fórmula química del soluto y su comportamiento en solución acuosa, clasifícalas de acuerdo a su carácter ácido o básico. Justifica con las ecuaciones químicas correspondientes.

b) Realiza un esquema que represente para cada solución la clase de partículas en fase líquida

c) Calcula los valores de pH correspondientes.

d) ¿Coincide en cada caso la clasificación del punto **a)** con los pH calculados? Encuentra una explicación en caso de que haya discordancia.

3- En la formulación de herbicidas como el glifosato suelen incluirse modificadores de acidez, ya que este fitosanitario es más eficiente a pH ácidos. Teniendo en cuenta solamente el carácter ácido-base, cuál de las siguientes opciones son verdaderas y cuáles falsas, para disminuir el pH del herbicida en solución. Justifica.

A- Agregar un volumen de HCl 0,1M disminuye más el pH que el mismo volumen de H₂SO₄ 0,1M.

B- Agregar un volumen de HCl 0,1 M produce mayor acidez que el mismo volumen de HCl 0,01 M

C- Agregar un volumen de HCl 0,1 M produce menor acidez que un volumen 10 veces mayor de HCl 0,01 M

D- Se necesitaría agregar un volumen menor de HNO₂ 0,2 M (ácido débil, no totalmente disociado) que de HCl de igual concentración para disminuir más el pH.

4- En la preparación de fertilizantes en tanques para fertirrigación, el proveedor recomienda que el pH sea mayor que 4 para que no afecte la estabilidad de los micronutrientes quelatados. Si el pH del tanque era 8, qué volumen de HNO₃ 2 M por cada 10 L de mezcla fertilizante habrá que agregar para que el pH resultante sea 5.

5-a) Averigua la masa de K(OH)¹⁶ que necesitarías para preparar 2,00 L de solución que tenga el mismo pH que una solución 0,0250 M de Ca(OH)₂¹⁷.

b) Si mides 10,00 mL de esa solución de K(OH) y diluyes con agua hasta un volumen final de 250,0 mL, calcula el cambio de pH producido y analiza el resultado.



La resolución de este problema de preparación de soluciones la encuentras en el siguiente enlace <https://www.youtube.com/watch?v=ztzH3ZQa66w>

6- Si mezclas 0,50 L de una solución 0,10 M de HCl con 0,15 L de una solución de K(OH) 0,40 M:

a) Predice el carácter ácido-base de cada sistema antes de la mezcla. Justifica tu predicción representando las ecuaciones químicas correspondientes para cada caso.

b) Calcula el pH inicial de cada sistema y relaciona el resultado con tu predicción.

¹⁶ La alta solubilidad en agua de KOH hace que pueda ser utilizado en agronomía para la elaboración de fertilizantes como una gran fuente de potasio en aquellos cultivos sensibles al ion cloruro. En otro sentido, su fuerte carácter básico se aprovecha como corrector de pH en mezclas de fertilizantes o fitosanitarios. Por lo tanto, para seleccionar entre dos fertilizantes será necesario conocer al menos cuánto potasio aporta, cuál es su solubilidad y cuál es su carácter ácido-base.

¹⁷ Para cálculos de pH es importante considerar sólidos que se disuelvan totalmente en agua. En general trabajaremos siempre con problemas en los cuales esta condición se cumple. Si bien el Ca(OH)₂ no es completamente soluble en agua, la concentración de solución del problema -0,025 M- se encuentra dentro de los valores de solubilidad.

- c) Predice el carácter ácido-base del sistema después de la mezcla de soluciones. Calcula el pH.
- d) Explica la siguiente afirmación: Cuando un ácido y una base fuertes se mezclan, el carácter ácido-base de la solución final dependerá de la proporción en moles de cada una de las especies químicas involucradas.

III.3-Ácidos y bases débiles. Constantes de disociación

En la sección III.2 nos hemos referido a que los ácidos y bases disueltos en agua pueden tener diferente fuerza, es decir, un ácido o base fuerte es aquel que está ionizado totalmente y un ácido o base débil está ionizado parcialmente. En este punto nos preguntamos cuánto resultará la concentración de cationes hidrógeno en una solución que contiene un ácido o base débil -ya que queda reactivo inicial en su forma molecular-, y cómo predecir el valor de pH mediante cálculos. Para responder esta pregunta, veamos en principio las expresiones de constante de disociación.

Expresiones de la constante de disociación

Para el caso de los ácidos y bases débiles se puede definir una constante de equilibrio de la reacción, denominada constante de disociación (K_a y K_b , para ácidos y bases, respectivamente). Veamos la expresión matemática de K_a para el ejemplo de una solución de HF (ácido fluorhídrico):



Donde $K_{a(HF)} = 6,8 \times 10^{-4}$, a 25 °C; dato extraído de la tabla de constantes de disociación ácida, en anexo 1 a final de capítulo.

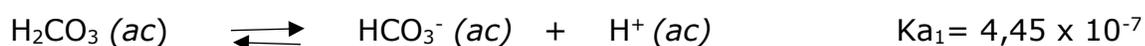
Recuerda que comentamos que la constante de equilibrio se considera adimensional y que su valor, para cada sistema en particular, es dependiente de la temperatura (sección III.1 de este capítulo).

La magnitud de esta constante da idea de la fuerza relativa de la disociación del ácido: cuanto mayor sea el valor de K_a de un ácido, mayor será su ionización y más

fuerte será su carácter ácido. Así podemos afirmar que el HF ($6,8 \times 10^{-4}$) es más fuerte que ácido hipocloroso (HClO) ($K_a=3,0 \times 10^{-8}$) por tener mayor valor de K_a (la comparación es válida porque ambos son ácidos monopróticos).

Para el caso de un ácido poliprótico hay una constante de disociación ácida para cada reacción. Veamos como ejemplo H_2CO_3 . (Antes de continuar leyendo, te sugiero que recurras a la tabla de constantes de disociación que se encuentra al final del capítulo para que te familiarices con su uso y observes los datos tabulados).

Entonces, debemos interpretar lo siguiente: cada H del ácido se disociará por vez, K_{a1} será el valor de la constante para el primer H ionizado y K_{a2} para el segundo.



Te propongo a continuación observar los valores de K_a de otros ácidos polipróticos, como los casos ácido arsénico, ácido cítrico y ácido fosfórico (figura III.6.). ¿Cómo son entre sí las K_a de los hidrógenos sucesivos, para cada caso? ¿Encontraste algún patrón?

Ácido	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ácido acético	CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$		
Ácido arsénico	H_3AsO_4	$5,8 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-12}$
Ácido bórico	H_3BO_3	$5,81 \times 10^{-10}$		
Ácido carbónico	H_2CO_3	$4,45 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-11}$	
Ácido cítrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$7,11 \times 10^{-3}$	$6,32 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-13}$
Ácido hipocloroso	HClO	$3,0 \times 10^{-8}$		
Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH$	$1,38 \times 10^{-4}$		
Ácido nitroso	HNO_2	$7,1 \times 10^{-4}$		

Figura III.6: Extracto de la tabla de constantes de disociación ácida. Se muestran en color verde, amarillo y celeste los datos de K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} para los ácidos arsénico, cítrico y fosfórico, respectivamente.

En cada ácido, las magnitudes de K_a van disminuyendo desde K_{a1} a K_{a2} y K_{a3} . Esto significa que es más difícil arrancar cada protón sucesivo.

¿Cómo predecir mediante cálculos el pH de soluciones de ácido débil?

Retomando la pregunta que formulamos al inicio de esta sección sobre cómo calcular el pH en una solución de ácido débil, se puede averiguar la $[H^+]$ con el dato de K_a . Para comprender los procesos, escribamos los dos equilibrios que se dan en este caso:



La contribución de iones H^+ proveniente del agua se puede despreciar respecto a la proveniente del ácido y entonces suponer que

$$[H^+] \approx [F^-]$$

Para el ácido fluorhídrico, otra aproximación que puede realizarse, dada su constante $6,8 \cdot 10^{-4}$, es que la concentración $[HF]$ en el sistema final es prácticamente la concentración inicial de ácido¹⁸, que designaremos como c_{a° . Es decir, para una solución 0,1M HF, será tan pequeña la cantidad de moléculas disociadas que puede decirse que, una vez alcanzado el equilibrio, quedará en forma molecular 0,1 M de HF.

Por lo tanto,

$$K_{a(HF)} = \frac{[H^+]^2}{c_{a^\circ}}$$

en donde c_{a° es la concentración inicial del ácido

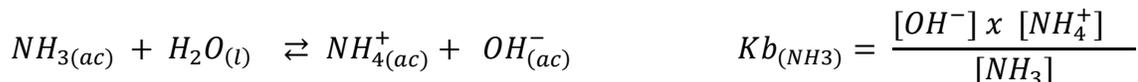
Despejando

$$[H^+] = \sqrt{K_{a(HF)} \times c_{a^\circ}}$$

¹⁸ Trabajar con esta consideración conlleva a un error grosero cuando se trabaja con ácidos cuyo K_a es del orden de 10^{-2} y la concentración del ácido es muy baja, del orden de 10^{-6} .

¿Cómo calcular la acidez de una base débil?

Veamos el ejemplo de NH_3



Por su equilibrio de disociación podemos suponer que $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ y además consideramos insignificante la disociación del amoníaco molecular, cuya concentración inicial designamos c_{b° , es decir $[\text{NH}_3] \approx c_{b^\circ}$. De aquí que:

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{b^\circ}}$$

Al despejar:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b(\text{NH}_3)} \times c_{b^\circ}}$$

y luego con la expresión de K_w se puede calcular $[\text{H}^+]$

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \text{ y despejando } [\text{H}^+] \text{ queda } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Ahora bien, la reacción de disociación de amoníaco, al ser básica, tiene una constante de equilibrio K_b que no se encuentra tabulada. Sin embargo, podemos calcularla haciendo uso de la siguiente relación matemática, válida para cualquier par ácido-base conjugado.

$$K_a \times K_b = K_w$$

es decir que para el ejemplo sería:

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{K_w}{K_a \times [\text{NH}_4^+]}$$

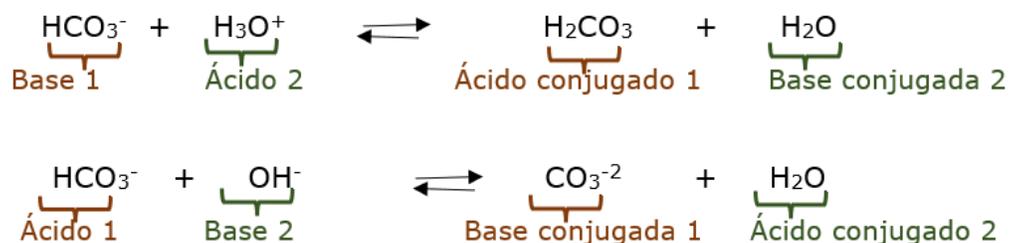
Las constantes de disociación, como toda constante de equilibrio, dependen de la temperatura. Dicha dependencia estará relacionada con cuestiones termodinámicas, no pudiéndose realizar predicciones desde la cinética. La constante de una reacción

endotérmica aumenta con la T mientras que la de una reacción exotérmica disminuye con la T.

Otros casos de ácidos y bases débiles son los indicadores ácido-base utilizados en las valoraciones para indicar el final de la reacción. Se trata de sustancias orgánicas con características ácido-base, por lo tanto, de acuerdo con el pH de la solución tienen una forma ácida y otra básica. Estos casos los trabajaremos en el capítulo IV.

Sustancias que tienen comportamiento anfótero

Hasta aquí hemos visto especies químicas que se comportan como ácido o como base, sin embargo, hay otras que pueden exhibir ambos comportamientos: son **especies químicas anfóteras**. Un ejemplo es el agua, que se comporta como base frente a un ácido (volver a la ecuación de ionización de HCl) y como ácido frente a una base (volver a ver la ecuación de ionización de NH₃). Otro ejemplo es el bicarbonato: HCO₃⁻, el cual en agua podrá comportarse como base frente a un dador de protones o bien como ácido frente a un aceptor de protones:



Otras especies anfóteras de importancia en la naturaleza son H₂PO₄⁻ y HPO₄⁻²; estos iones suelen formar parte de fertilizantes fosfatados y participan de un conjunto de equilibrios iónicos en sistemas acuosos, que se dan con fuerzas relativas diferentes y esto determinará el carácter ácido final de la solución.

Te propongo resolver los siguientes problemas referidos a soluciones de ácidos y bases débiles, algunos de ellos requieren que extraigas los datos tabulados de constantes de disociación ácida (anexo 1 de este capítulo). Encontrarás algunas aplicaciones a productos que son utilizados en el quehacer agronómico. Puedes realizar una búsqueda online de productos fitosanitarios comerciales y leer las etiquetas y recomendaciones de uso; en ellas subyacen los fundamentos químicos.

Problemas

7- Para cada una de las siguientes soluciones

i- H_3BO_3 0,55M **ii-** NH_3 0,15 M **iii-** HNO_2 0,35 M

- Escribe la ecuación química del equilibrio ácido-base e identifica los pares ácido-base conjugados.
- Escribe la expresión de la constante de acidez o basicidad según corresponda.
- A partir de la expresión de K_a o K_b , según corresponda, calcula la concentración de H^+ y el pH, a 25°C .
- ¿Qué crees que ocurriría si la temperatura del sistema es 100°C ?
- Averigua los usos del ácido bórico en agronomía y utiliza tus conocimientos de química para explicarlos.

8- El boro es un micronutriente necesario para el crecimiento de las plantas. En la solución de suelo este elemento suele encontrarse como compuesto oxigenado. El rango de pH en el que crecen la mayoría de las plantas es 5,6 a 6,0.

- En un suelo apto para cultivo, cuál será la forma química predominante en la que se encontrará el boro, como ácido bórico molecular o como ion borato.
- En qué conocimiento químico te basaste para resolver la consigna a)

9- Numerosos productos fitosanitarios -herbicidas, insecticidas, fungicidas- utilizados en agricultura son ácidos débiles. Considera los fitosanitarios A, B y C y sus respectivos pK_a :

A) Atrazina $\text{pK}_a = 1,70$ **B)** Sulfentrazone $\text{pK}_a = 6,56$ **C)** 2,4 D $\text{pK}_a = 3,40$

- Busca información sobre sus funciones como fitosanitarios.
- Ordénalos según el carácter ácido creciente.
- Calcula los respectivos K_a y extrae conclusiones respecto de acidez, pK_a y K_a para un mismo sistema.

10- Las soluciones de ácido acético suelen utilizarse para corregir el pH del agua utilizada en tratamientos foliares agrícolas. Se encontró una botella con el rótulo:

“Solución de ácido acético (CH_3COOH)”. Para estimar su concentración, se midió el pH que resultó ser 2,90 a 25°C .

- a) Realiza un esquema con la clase de partículas que habrá en la fase líquida de la botella.
- b) A partir del dato proporcionado, averigua la concentración molar de la solución.
- c) ¿Qué concentración de HCl se necesita para obtener una solución del mismo pH a 25°C ?
- d) Observa las concentraciones que has calculado para las soluciones de ácido acético y ácido clorhídrico de pH 2,90 y elabora alguna conclusión generalizable.

 Encontrarás la resolución a este problema en el enlace <https://youtu.be/Z9rTp3XWCzc>

III.4- Soluciones salinas y sus propiedades ácido-base

Si tuviéramos la posibilidad de medir pH de diferentes soluciones salinas, podremos observar que algunas de ellas tienen carácter neutro, otras de ellas son ácidas y otras básicas. Esta propiedad tiene que ver con los equilibrios iónicos que puedan producirse en cada caso en particular, y no siempre esto se correlaciona con la presencia o ausencia de H o OH en la fórmula química del compuesto. Así, el fluoruro de sodio (NaF) se disuelve en agua dando un carácter básico, mientras que cloruro de sodio (NaCl) no modifica el pH del agua. Otro ejemplo son los fosfatos hidrogenados: NaH_2PO_4 (*ac*) suelen dar pH ácidos mientras que Na_2HPO_4 (*ac*) tienen carácter básico. ¿Qué procesos ocurren en las soluciones salinas que explican estas propiedades?

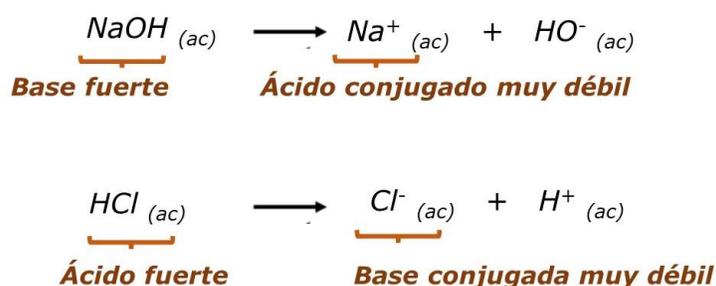
El primer proceso químico que ocurre para cualquier sal que se disuelva en agua es su disociación completa ya que se trata de electrolitos fuertes. Tal como vimos anteriormente para otros electrolitos fuertes, dicho proceso se representa con una flecha hacia la derecha. Para NaCl se puede escribir:



En algunos casos los iones derivados de esta disociación podrán participar de otro proceso denominado hidrólisis, que consiste en la disociación del agua en sus iones H^+ e OH^- y la incorporación de uno de ellos a la especie química que provocó la hidrólisis. El ion que queda libre dará el carácter ácido o básico a la solución modificando el carácter neutro que tenía el agua pura. Para que la hidrólisis sea posible, el ion tendrá que ser un ácido o base conjugados relativamente fuerte.

Es momento de retomar los conceptos vistos en la sección III.2 de este capítulo: pares ácido-base conjugados y sus propiedades. Habíamos visto que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y cuanto más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado. Entonces, sólo tendrán la capacidad de producir hidrólisis los iones que procedan de un ácido débil o de una base débil.

Aplicar estos conceptos a nuestro ejemplo de Na^+ y Cl^- requiere pensar de qué base o ácido provienen estos iones: el catión sodio proviene de $NaOH$, que es una base fuerte, por lo tanto, el catión es débil, incapaz de reaccionar con el agua. De igual manera, el anión cloruro es débil y no tiene la fuerza suficiente para reaccionar con el agua porque proviene de HCl , ácido fuerte. Las ecuaciones siguientes te muestran lo que hemos razonado.



Entonces, si ninguno de los iones de esta solución produce hidrólisis se conserva el carácter neutro de esta solución ($pH=7$). Aún se mantiene la autoionización del agua, que produce concentraciones iguales de cationes H^+ e OH^- .

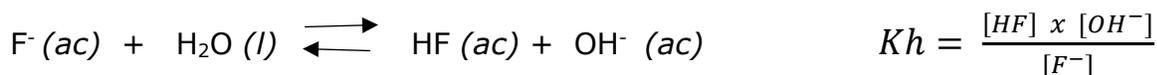
Equilibrios iónicos de hidrólisis y constante de hidrólisis

Veamos el ejemplo NaF (ac):

La reacción de disociación de esta sal en solución acuosa se puede representar como:



Respecto de los procesos de hidrólisis: habíamos analizado que el catión sodio no produce hidrólisis. Sin embargo, el anión fluoruro es una base relativamente fuerte porque su ácido es débil (tiene $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$). Entonces se podrá escribir una ecuación que represente la hidrólisis: el fluoruro actuará como base captando un catión H y el agua actuará como un ácido, cediendo el catión hidrógeno. En general las reacciones de hidrólisis son equilibrios iónicos, por lo tanto, el grado de hidrólisis estará determinado por la constante de equilibrio denominada constante de hidrólisis (K_h).



Observa que, en este caso, la hidrólisis produce anión hidroxilo, responsable del carácter básico de la solución. La concentración de hidroxilos podrá averiguarse teniendo en cuenta la expresión de K_h . ¿Cuál es el valor numérico de esta constante? La reacción de hidrólisis es una reacción básica del ion fluoruro, es decir, es su K_b y no está tabulada.

$$K_h = K_b \text{ (F}^-) \quad \text{y sabemos que} \quad K_b \text{ (F}^-) \times K_a \text{ (HF)} = K_w$$

$$\text{Reemplazando queda} \quad K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

La constante de hidrólisis en este caso se obtiene a partir de la constante de producto iónico del agua - K_w - y la constante de disociación ácida - K_a -. Para obtener la acidez de la solución primero se hallará la concentración de hidroxilo, a partir de la expresión de K_h y realizando las siguientes suposiciones, con muy buena aproximación para los casos que trataremos en este libro:

$[\text{HF}] \approx [\text{OH}^-]$ y $[\text{F}^-] \approx C_{b^\circ}$ donde C_{b° es la concentración inicial de base que, de acuerdo con la estequiometría de disociación de la sal, es igual a la concentración de la sal, C_{sa}° (⚠️ La concentración inicial de base en este caso es igual a la

concentración de sal debido a que la estequiometría de la disociación es 1:1. Si la relación estequiométrica es diferente, habrá que considerar $C_{b^{\circ}}$)

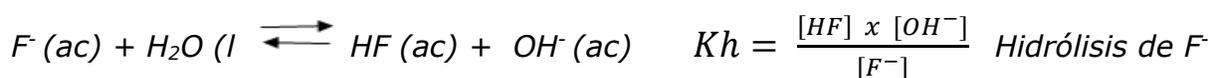
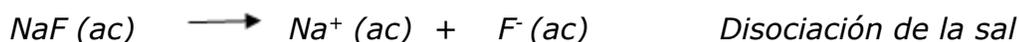
$$\text{Por lo tanto, } Kh = \frac{[OH^-]^2}{c_{b^{\circ}}}$$

A partir de esta expresión es posible despejar la concentración de hidroxilo y con este dato, averiguar concentración de catión hidrógeno con K_w .

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de pH para una solución salina con hidrólisis de carácter básico

- Calcula el pH de una solución de NaF 0,1 M

Consideramos la ecuación química de disociación, que será prácticamente irreversible por ser un compuesto iónico. A continuación, nos preguntamos qué carácter tienen los iones: hemos visto que el ion Na^+ es un conjugado muy débil mientras que F^- es un conjugado más bien fuerte, capaz de reaccionar con agua, entonces planteamos la ecuación de hidrólisis que siempre es reversible



El valor de Kh no es un dato, pero conocemos que existe la siguiente relación:

$$Kh_{(F^-)} = \frac{K_w}{Ka_{(HF)}}$$

podemos consultar la tabla de constantes de disociación ácida para el FH, en anexo 1 de este capítulo. $Ka_{(HF)} = 6,8 \cdot 10^{-4}$ por lo tanto

$$Kh_{(F^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,47 \times 10^{-11}$$

Si tomamos la expresión $Kh = \frac{[HF] \times [OH^-]}{[F^-]}$

Y consideramos $[HF] \approx [OH^-]$ y $[F^-] \approx c_{b^{\circ}}$

Despejamos $[OH^-]$ de la expresión $K_{h(F^-)}$ y queda

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{h(F^-)}}{c_{b^{\circ}}}} = \sqrt{\frac{1,47 \times 10^{-11}}{0,1}} = 1,21 \times 10^{-5}$$

¿Cómo calculamos $[H^+]$ a partir del dato de $[OH^-]$? En toda solución acuosa estas concentraciones satisfacen el producto iónico del agua.

$[H^+] \times [OH^-] = K_w$; despejamos y calculamos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,21 \times 10^{-5}}$$

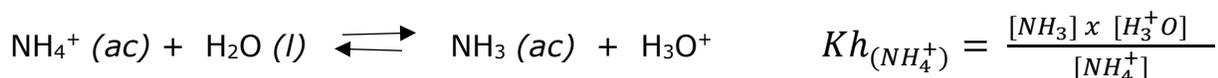
y

$[H^+] = 8,25 \times 10^{-10}$ entonces $pH = -\log [H^+] = -\log 8,25 \times 10^{-10}$; $pH = 9,08$

Estudieemos un ejemplo de solución salina con carácter ácido: NH_4Cl (ac). En primer lugar planteamos la ecuación de disociación en agua



Luego, analizamos la fuerza relativa de los iones: habíamos visto anteriormente que el ion cloruro, al provenir de un ácido fuerte -HCl-, no participa de un equilibrio de hidrólisis. El ion amonio es un ácido conjugado relativamente fuerte ya que su base (amoníaco) es débil y sí participa del equilibrio correspondiente de hidrólisis.



Tal como se representó en el equilibrio, la hidrólisis del amonio da cationes hidronio (o en forma simplificada cationes hidrógeno) que explica el carácter ácido de la solución. La constante de hidrólisis del amonio coincide con la constante de disociación ácida del ion amonio cuyo valor se encuentra en la tabla de constantes de disociación. Para calcular la acidez y podemos suponer que

$[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ (según lo indican los coeficientes estequiométricos en la ecuación de hidrólisis de amonio)

y $[\text{NH}_4^+] \approx c_{a^\circ}$ donde c_{a° es la concentración inicial del ácido, en este caso amonio, que proviene de la disociación total de la sal.

Entonces:
$$K_{h(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{a^\circ}}$$

A partir de esta expresión despejamos la concentración de catión hidrógeno para calcular la acidez.

La siguiente tabla resume algunas características de los ejemplos NaCl (*ac*), NaF (*ac*) y NH₄Cl (*ac*).

Tabla III.1-Esquema de partículas de sistema, equilibrios iónicos y carácter ácido-base para soluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl), fluoruro de sodio (NaF) y cloruro de amonio (NH₄Cl), respectivamente.

	NaCl (<i>ac</i>)	NaF (<i>ac</i>)	NH ₄ Cl (<i>ac</i>)
Esquema de clase de partículas del sistema			
Equilibrios que definen el carácter ácido-base	Autoionización del agua	Hidrólisis por F ⁻	Hidrólisis por NH ₄ ⁺
Carácter ácido-base del sistema	neutro	básico	ácido

En algunas soluciones salinas, ambos iones participan en un equilibrio de hidrólisis. Su carácter ácido-base resultante dependerá de la fuerza relativa de los equilibrios iónicos de sus iones.

Hasta aquí tratamos casos en el que ya obtenemos la solución salina por disolución de la sal sólida; otra manera de obtener una solución salina es la mezcla en proporción estequiométrica de una solución de ácido con otra solución de una base fuerte. El sistema final tendrá iones pares conjugados que proceden del ácido y la base, respectivamente y el agua. Para averiguar la acidez en estos casos se analizará tal como se explicó en esta sección, y de tener alguno de los iones capacidad de hidrólisis, su concentración se calculará por estequiometría.

Al principio del capítulo hacíamos referencia a la neutralidad del agua químicamente pura y que el agua potable tiene, entre otros, iones y dióxido de carbono del aire, que se solubiliza en parte dando ácido carbónico (H_2CO_3) y carbonatos ácidos (HCO_3^-). Estos iones darán lugar a diferentes equilibrios iónicos que explican que el agua potable tenga valores de pH en el rango de 6 a 9.

Problemas

11- Si disuelves cada una de las siguientes sustancias en agua pura ¿en qué casos habrá hidrólisis? Escribe las ecuaciones químicas para cada caso y según esto analiza cualitativamente si la solución resultante tendrá carácter ácido, básico o neutro.



En el siguiente video podrás ver la resolución de tres de los casos que plantea el problema. <https://www.youtube.com/watch?v=eXOzqIU5ixI>

12- Para un cultivo de girasol necesitas seleccionar un fertilizante nitrogenado de disolución ácida. Entre los siguientes fertilizantes: **i**-sulfato de amonio, **ii**-amoníaco o **iii**-nitrato de potasio. ¿Cuál será conveniente para tus propósitos? Justifica la respuesta.

13- Averigua el pH de las siguientes soluciones. Justifica mediante la escritura de los equilibrios iónicos puestos en juego.

i- NH_4Cl 0,1M ii- Na_3PO_4 0,2 M

14- El fósforo es un nutriente que las plantas pueden absorber en forma de "fosfatos primarios" $-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ - o "fosfatos secundarios" $-\text{HPO}_4^{2-}$ -. En fertirrigación suelen utilizarse sales sódicas de estos fosfatos. Explica mediante equilibrios iónicos y sus K correspondientes, por qué las soluciones de NaH_2PO_4 tienen carácter ácido y las soluciones de NaHPO_4 , carácter básico. Puedes extraer los valores de constantes de disociación en el anexo de este capítulo.

15- Para disminuir en 1,5 puntos el pH de un caldo de aspersión de un plaguicida se aconseja agregar sulfato de amonio. ¿qué masa agregarías a 1000 L de caldo si el pH inicial es 7?

16- Predice mediante cálculos el pH de la solución que resulta al mezclar 50,00 mL de ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) 0,183M con 30,00 mL de hidróxido de sodio 0,305 M.

 Te propongo seguir el vínculo para ver la resolución de este problema, en el que se mezclan soluciones de un ácido y una base que son capaces de reaccionar químicamente. <https://youtu.be/hWoVWw8ilAA> (Guisolis, A. 2020) *Resolución de problemas de equilibrio ácido-base. Soluciones salinas. Hidrolisis*

III.5- Soluciones buffer y sus propiedades ácido-base

Las **soluciones buffer** -también denominadas amortiguador o tampón- son aliadas fundamentales en el ámbito de la agronomía cuando es indispensable mantener el pH de una disolución a un nivel constante y predeterminado. Estas soluciones amortiguadoras también se encuentran formando parte de todos los sistemas vivos, permiten la viabilidad celular, al mantener en rangos estrechos el pH fundamental para su funcionamiento. El suelo también tiene capacidad reguladora porque contiene muchas especies químicas que actúan como tal y así es como el suelo puede contrarrestar, por ejemplo, los ácidos que liberan las raíces de los cultivos durante su nutrición.

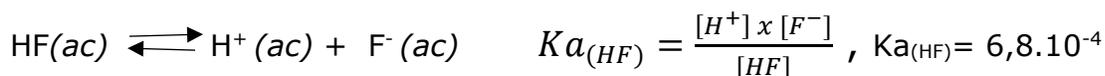
Habíamos visto al inicio de este capítulo que el agua pierde su neutralidad ante pequeños agregados de un ácido o base, esto no ocurre si hay -o si se forma- un buffer en solución.

¿Cómo está constituido un sistema buffer y qué procesos químicos lo caracterizan? ¿Cómo se calcula pH?

Un sistema buffer se forma cuando coexisten en solución un ácido débil y su par base conjugado, por ejemplo, HF-NaF, o bien una base débil y su par ácido conjugado, por ejemplo, NH₃-NH₄Cl.

Tomaremos el primero de los ejemplos -solución mezcla de HF y NaF- para analizar cómo calcular la acidez del sistema. Que el sistema resulte ácido, neutro o básico dependerá de la fuerza de los equilibrios de disociación del ácido y el de hidrólisis de la base conjugada.

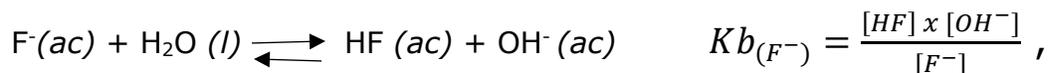
Disociación parcial del ácido:



Disociación total de la sal:



Hidrólisis:



$$K_{b(\text{F}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HF})}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,8 \cdot 10^{-4}} \quad \text{entonces,} \quad K_{b(\text{F}^-)} = 1,47 \cdot 10^{-11}$$

En este caso, por comparación de sus respectivos valores de constante, el equilibrio de disociación del ácido HF (K_a en el orden de 10^{-4}) está más desplazado hacia los productos que el correspondiente a la hidrólisis de la base conjugada F⁻ (K_b en el orden de 10^{-11}); por lo tanto, el equilibrio preponderante es la disociación del ácido y se puede predecir que el pH de este buffer será menor a 7.

$$K_{a(HF)} = \frac{[H^+] \times [F^-]}{[HF]}$$

Como en el sistema se produce una concentración significativa de F^- derivada de la ionización total de la sal, $[H^+]$ no es igual a $[F^-]$, como para el caso de la disolución de un ácido. En el buffer, la presencia significativa de F^- derivada de la sal produce una disminución en la disociación del ácido, fenómeno que se denomina **efecto de ion común**. Además de la K_a (K_b si fuera el caso de un buffer de base y ácido conjugado), las expresiones de arriba muestran que otro factor relacionado con el carácter ácido-base será la proporción entre las concentraciones del ácido y de la base conjugada en la solución.

En definitiva, para calcular la acidez en el buffer en forma aproximada considerando que:

$[HF] \approx c_{a^\circ}$, es decir, despreciamos la concentración de ácido que se disoció
y $[F^-] \approx c_{b^\circ}$, es decir, despreciamos la concentración de F^- que sufrió hidrólisis

Así, reemplazando en K_a queda:

$$\frac{[H^+] \times c_{b^\circ}}{c_{a^\circ}} = K_a$$

y al despejar

$$[H^+] = \frac{K_a \times c_{a^\circ}}{c_{b^\circ}}$$

Esta expresión es válida para casos de soluciones buffer formadas por un ácido débil y su base conjugada. De manera similar se puede analizar el cálculo de pH para un sistema buffer formado por una base débil y su par ácido conjugado.



El pH de una solución buffer está determinado por el valor de la constante de equilibrio y por el cociente entre las concentraciones de las especies que forman el par ácido-base conjugado, c_{a°/c_{b° .

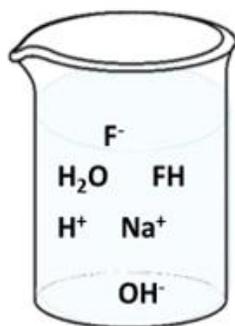
Resolvamos el siguiente caso de cálculo de pH de un buffer

- Mediante cálculos averigua el pH de la solución que se obtiene mezclando 250 mL de HF 0,1 M y 250 mL NaF 0,1 M

En primer lugar, identificamos qué sistema estamos estudiando. Al mezclar HF, ácido débil, con NaF, sal que contiene la base conjugada del ácido, por lo tanto, resulta un buffer. Las principales ecuaciones químicas son



Podríamos esquematizar las especies químicas presentes en el sistema de la siguiente manera:



clase de partículas en solución
buffer HF/NaF

Si bien el esquema nos puede ayudar a la interpretación, es importante tener en cuenta cuáles son los equilibrios, de dónde provienen y cuáles son más significativos. Así, el pH de este sistema estará definido por el equilibrio de disociación del ácido HF, a través de su K_a

$$\frac{[H^+] \times [F^-]}{[HF]} = K_{a(HF)}$$

Sin embargo, en un buffer, $[H^+] \neq [F^-]$; porque la $[H^+]$ estará determinada principalmente por la disociación del ácido y la $[F^-]$ principalmente por la disociación total de la sal en la solución. Al despejar $[H^+]$, tal como hicimos anteriormente queda:

$$[H^+] = \frac{K_a \times c_a^\circ}{c_b^\circ}$$

Por lo tanto, para averiguar la $[H^+]$ necesitamos el valor de K_a que extraemos de la tabla de constantes de disociación ácida y las concentraciones del ácido y la base conjugada en la solución resultante. Estas concentraciones no están dadas como dato en el enunciado del ejercicio, sin embargo, podemos calcularlas a partir de los datos de las cantidades de soluciones que se mezclaron y sus concentraciones iniciales (a la izquierda del esquema)

Averiguamos C_a y para ello supondremos que, al mezclar soluciones, el volumen final es aproximadamente la sumatoria de los volúmenes mezclados.

$$\frac{0,1 \text{ mmol HF}}{1 \text{ mL sol inicial}} \times 250 \text{ mL sol inicial} = 25 \text{ mmol HF}$$

luego, al llevar a 500 mL, se produce una dilución

$$\frac{25 \text{ mmol HF}}{500 \text{ mL mezcla}} = 0,05 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \text{ HF} = 0,05 \text{ M HF}$$

De forma similar calculamos la concentración de la base C_b en la mezcla

$$\frac{0,2 \text{ mmol } F^-}{1 \text{ mL sol inicial}} \times \frac{250 \text{ mL sol inicial}}{500 \text{ mL mezcla}} = 0,05 \text{ M } F^-$$

Reemplazando en la expresión

$$[H^+] = \frac{K_a \times C_a}{C_b} = \frac{6,8 \times 10^{-4} \times 0,05}{0,05} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = -\log [H^+] \quad y \quad pH = -\log 6,8 \times 10^{-4} = 3,17$$

¿Cómo es que el buffer regula el pH de un sistema?

La regulación del pH está relacionada con que en el buffer hay tanto un ácido como una base para contrarrestar el agregado de una fuente externa. Si se agregara una base al buffer HF/NaF, el ácido HF reaccionaría hasta neutralizar el efecto. En este caso disminuiría $[HF]$ y en igual medida aumentaría $[F^-]$, como consecuencia de esa reacción; por lo tanto, si observas la expresión última de $[H^+]$ en el buffer, se ve que ésta depende del cociente entre c_a° y c_b° entonces no se modifica en forma significativa dicha concentración, por lo que el pH se mantiene aproximadamente

constante. En caso del agregado de un ácido, reaccionaría la base conjugada del buffer, $[F^-]$, que disminuiría su concentración y en la misma medida aumentaría la $[HF]$, por lo que no se modifica significativamente la $[H^+]$.

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de cambio de pH de buffer

-Averigua el cambio de pH cuando a 500 mL de buffer formado por la mezcla de 250 mL de HF 0,2 M y 250 mL de NaF 0,2 M se añade a) 5 mL de HCl 0,1 M y b) 5 mL de NaOH. El pH inicial de la solución es 3,17.

Las ecuaciones que representan al sistema buffer son:



a) El HCl que se añade es un ácido fuerte, por lo tanto, estará totalmente disociado



La cantidad de H^+ agregada se puede calcular teniendo en cuenta volumen y concentración de la solución de HCl.

$$\frac{0,1 \text{ mmol } H^+}{1 \text{ mL}} \times 5 \text{ mL} = 0,5 \text{ mmol } H^+$$

Esta cantidad de cationes hidrógeno serán consumidos por el componente básico del buffer, F^- , y se puede escribir la siguiente ecuación química:



Tal como se desprende de la ecuación, por cada mmol de catión hidrógeno agregado se consume 1 mmol de anión F^- y al mismo tiempo, se forma un mmol de HF. Por esto, la cantidad de F^- que inicialmente era 25 mmol (lo habíamos calculado en el caso anterior), disminuirá en 0,5 mmol; al mismo tiempo, aumentará la cantidad de HF, que inicialmente era 25 mmol, aumentará en 0,5 mmol.

Según esto podemos calcular las nuevas concentraciones de F^- y HF luego del agregado de HCl ,

$$\frac{(25 \text{ mmol} - 0,5 \text{ mmol})}{(500 \text{ mL} + 5 \text{ mL})} = 0,0485 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} F^- \quad \frac{(25 \text{ mmol} + 0,5 \text{ mmol})}{(500 \text{ mL} + 5 \text{ mL})} = 0,0505 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} HF$$

Reemplazando las nuevas concentraciones de ácido y base en el buffer, en la K_a , se puede averiguar la nueva concentración de cationes hidrógeno y luego el pH

$$[H^+] = \frac{K_a \times C_a}{C_b} = \frac{6,8 \times 10^{-4} \times 0,0505}{0,0485} = 7,08 \times 10^{-4} M$$

$$pH = -\log 7,08 \times 10^{-4} = 3,15$$

Por lo tanto, el cambio de pH será:

$pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}} = 3,15 - 3,17 = -0,02$ Entonces, al añadir HCl el pH disminuye muy poco si se compara con el agregado de esa misma cantidad de HCl a 500 mL de agua (te desafío a calcularlo, es un caso de dilución)

b) Al agregar 5 mL de $NaOH$ 0,1 M al buffer, consideramos que estamos añadiendo una base fuerte:



La cantidad de mmoles agregadas de hidroxilo se puede calcular como:

$$\frac{0,1 \text{ mmol } OH^-}{1 \text{ mL}} \times 5 \text{ mmol } OH^- = 0,5 \text{ mmol } OH^-$$

Ante el agregado de hidroxilo, reaccionará el componente ácido del buffer, HF , quien disminuirá su concentración y al mismo tiempo aumentará la concentración de F^- , por lo tanto, se pueden calcular las nuevas concentraciones en el equilibrio.

$$\begin{array}{ccc} OH^-_{(ac)} + HF_{(ac)} & & F^-_{(ac)} \\ \frac{(25 \text{ mmol} + 0,5 \text{ mmol})}{(500 \text{ mL} + 5 \text{ mL})} = 0,0505 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} F^- & & \frac{(25 \text{ mmol} - 0,5 \text{ mmol})}{(500 \text{ mL} + 5 \text{ mL})} = 0,0485 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} HF \end{array}$$

$$[H^+] = \frac{K_a \times c_{a^\circ}}{c_{b^\circ}} = \frac{6,8 \times 10^{-4} \times 0,0485}{0,0505} = 6,53 \times 10^{-4} M$$

$pH = -\log 6,53 \times 10^{-4} = 3,19$ y el cambio de pH resulta

$pH_{final} - pH_{inicial} = 3,19 - 3,17 = 0,02$ Entonces, al agregar NaOH se produce un aumento muy pequeño de pH del buffer, respecto al que se produciría al añadir en igual cantidad, al agua.

¿Qué capacidad amortiguadora tiene un buffer? ¿En qué rango de pH?

La amortiguación del pH no es ilimitada, se define "capacidad amortiguadora" al número de moles de ácido o base fuerte que pueden "resistir" por 1 L de solución buffer¹⁹. Esta capacidad depende de las concentraciones de los componentes del buffer (ácido/ base conjugado o a la inversa) y de la relación entre sus concentraciones. La capacidad amortiguadora disminuye cuando la relación entre las concentraciones del ácido y base conjugadas se aleja de 1 -ya sea menor o mayor-, por esta razón, para seleccionar un buffer, su pKa no debe diferir en +/-1 al valor del pH que se desea mantener.

 **COMPLEMENTARIO.** Las soluciones para generar buffers son objeto de comercialización. Te invito a visitar al siguiente enlace, verás un ejemplo de aplicación de reguladores de pH a la formulación de fitosanitarios, como estrategia de venta de una firma comercial. <https://www.youtube.com/watch?v=01vF55UXTnA> Herocheck (2019) pH. Regulador del pH del agua.

Problemas

17- Para las mezclas a) y b)

a) 100 mL de solución de ácido fluorhídrico 1M y 200 mL de fluoruro de sodio 2 M.

¹⁹ Más allá de este límite o capacidad buffer, pierde su función amortiguadora de pH, es decir al agregar una excesiva concentración de OH⁻ o H⁺, respecto a la cantidad de base o ácido del buffer, en estos casos se agotará la reserva del buffer y como consecuencia se producirá un cambio significativo en el pH.

- b)** 30 mL de cloruro de amonio 1M y 200 mL de una solución de amoníaco 2 M.
- ¿De qué tipo de sistemas ácido-base se trata? Argumenta tu respuesta.
 - ¿Cuál es el pH en cada sistema? Justifica tus cálculos con ecuaciones químicas.
 - Si diluyes el sistema a) en una relación 1:10, ¿cuál es el nuevo pH del sistema? Elabora una conclusión generalizable.



Si te interesa ver la resolución del inciso b de este problema entra al siguiente enlace <https://www.youtube.com/watch?v=GR6ScSNVKVg> (Pascuali, C.) *Equilibrio ácido-base. Sistema buffer.*

18- Para la formulación de un fitosanitario se requiere regular a pH 5,00 el caldo de aspersión para que el producto activo se mantenga estable. Si dispones de tres soluciones: ácido láctico, ácido fosfórico y ácido propanoico, respectivamente,

- ¿Cuál sería más conveniente para tu objetivo? Justifica.
- ¿Cuál será la relación $[A^-] / [HA]$ que tendrás en cuenta para que el pH sea 5,00?
- ¿Podrías agregar un ácido fuerte como regulador de pH?²⁰ Explica.



¿Cómo se elige un buffer adecuado para regular el sistema a un determinado pH? ¿Por qué ciertos ácidos se comportan como reguladores de pH? En el siguiente enlace encontrarás las respuestas <https://youtu.be/Js660f7Kvzw>.

19- Al disolver ácido salicílico C_6H_5OCOOH ($pK_a=2,97$) en agua hasta obtener 2500 cm^3 de solución, el pH de la solución resultó ser 1,95. Averigua:

- La masa de ácido salicílico que tiene la solución.
- La masa de salicilato de sodio que se debe agregar para obtener una solución reguladora de $pH=3,36$. Supone que el volumen de solución no se modifica.
- Explica utilizando fórmulas químicas por qué se produce un aumento en el pH de la solución inicial de ácido salicílico cuando se agrega salicilato de sodio.

²⁰ En muchas oportunidades se lee y escucha en el ámbito de agronomía, que se agrega un ácido o base fuerte para "regular" la acidez. Pero... ¡Atención! Desde la química, se entiende por "regular" el pH, agregar o formar un buffer en el sistema en estudio, el cual actúa como amortiguador del pH. Entonces, la expresión más precisa sería "modificar" el pH del sistema por agregado de un ácido o base fuerte. Más allá de la terminología, hemos estudiado que el efecto de agregar un buffer no es el mismo que el de agregar un ácido o base.

20- Un litro de solución contiene 0,20 mol de ácido acético y 0,15 mol de acetato de sodio.

- a) Calcula el pH de la solución buffer
- b) Calcula el pH de la solución luego del agregado de 50,00 mL de Na(OH) 0,10 M
- c) Calcula el pH de la solución luego del agregado de 50,00 mL de HCl 0,10 M

21- Para 0,75 L de una solución que contiene 0,250 M NH_3 y 0,300 M NH_4Cl , calcula el cambio de pH luego de:

- a) Agregado de 1,00 cm^3 de solución de HCl 1,50 M.
- b) Agregado de 1,00 cm^3 de solución de Na(OH) 1,50 M.
- c) Agregado de 1,00 cm^3 de Na(OH) 1,50 M a 0,75 L de agua. Compara con el resultado de b) y escribe una conclusión.

Es importante tener en cuenta que los equilibrios iónicos presentados para todos los casos que hemos tratado son modelos teóricos; a partir de ellos se realizan cálculos de concentraciones en los cuales se realizaron aproximaciones. En muchas oportunidades los sistemas reales tienen más complejidades, y esto hace que las medidas que realicemos no coincidan exactamente con lo modelizado. Un ejemplo sencillo de esto es la imposibilidad de trabajar con agua pura para la preparación de soluciones; el agua pura utilizada en un laboratorio analítico puede obtenerse por doble destilación o equipos de obtención de agua ultra pura, con un correcto almacenamiento y manipulación podrá permanecer sin impurezas. No obstante, el gran poder de disolución del agua hace que pueda fácilmente disolver gases del aire como por ejemplo dióxido de carbono y otras impurezas que puedan estar en contacto con ella.

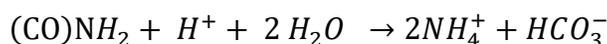
Otra discusión interesante es que al referimos al pH de un fertilizante en disolución acuosa, nos hemos acotado al proceso de disolución, pero no hicimos referencia a qué ocurre cuando el producto se aplica al suelo. Por ejemplo, los fertilizantes que contienen NH_4^+ aportan acidez al agua debido al proceso de hidrólisis. Cuando el producto se aplica al suelo da una reacción ácida debida a un proceso de óxido-reducción que se produce por acción biológica: el amonio se oxida mediante el oxígeno gaseoso del aire y genera nitrato (NO_3^-), que es la forma nitrogenada de

disponibilidad mediata para las plantas, pero también produce H^+ en proporción 1:2, como se muestra en la siguiente ecuación:



De acuerdo con la ecuación química, por cada ion amonio que se oxida biológicamente se produce un ion nitrato y dos protones. Afortunadamente el efecto acidificante de fertilizantes amoniacales no es significativo en aplicaciones de una temporada, pero puede llegar a ser importante agrónomicamente después de varios años de aplicación, afectando al desarrollo de los cultivos (volver a ver la figura III.1 que nos muestra los rangos de pH óptimos para diversos cultivos) debido a que modifica la solubilidad de muchos nutrientes y su disponibilidad, por ejemplo en suelos ácidos aumenta la solubilidad de Al, Fe y Mn a niveles de concentración que pueden ser tóxicos; además el Al impide la absorción de otros nutrientes como Ca y Mg. La acidificación del suelo puede también modificar la microbiota del suelo, que interviene en los ciclos de nitrógeno.

Otro fertilizante cuya aplicación en el suelo provoca acidez es la urea ($CO(NH_2)_2$), ya que la enzima ureasa es responsable de hidrolizar a la urea produciendo iones amonio y carbonato ácido o dióxido de carbono (según el pH del suelo).



Así, al aplicar un fertilizante químico es necesario considerar la reacción que dará al suelo; genera mayor acidez el fertilizante nitrogenado sulfato de amonio que urea y ésta mayor que fosfato monoamónico, por citar ejemplos.



En el siguiente enlace encontrarás una infografía que contiene un resumen sobre los principales sistemas ácido-base en solución acuosa.

<https://view.genial.ly/616895584c31a50daf76df36/horizontal-infographic-review-equilibrio-acido-base-en-soluciones-acuosas->



Aclaración sobre el contenido de la infografía.

En la solapa "equilibrio ácido-base" se designaron las concentraciones molares de cationes hidrógeno y aniones hidroxilo con la letra "C" en lugar de los corchetes.

Equilibrio ácido-base sin cálculos...



Toda vez que realizamos un cálculo estamos haciendo suposiciones y utilizamos modelos matemáticos teóricos y muchas veces no somos conscientes de esto. ¿Qué entendemos de lo que estamos calculando? ¿Qué partículas invisibles a nuestros ojos conforman los sistemas ácido-base?

Te propongo prescindir de cálculos y evaluar cuánto entiendes del tema equilibrio ácido-base.

A- Selecciona los enunciados verdaderos o falsos y da tu justificación

- a-** Un ácido fuerte en solución acuosa tiene, entre otras especies químicas, iones hidroxilo (OH^-) provenientes de la autoionización del agua.
- b-** En una solución de ácido fuerte las moléculas de agua no están ionizadas y sí lo están en la solución de ácido débil.
- c-** La principal diferencia entre una solución de un ácido fuerte y otra de un ácido débil es que en el primer caso no hay moléculas de ácido en solución y en el segundo caso, sí.
- d-** Un ácido es fuerte si su concentración es elevada.
- e-** Un ácido fuerte se ioniza por completo.
- f-** Siempre que se disuelve una sal en agua, la concentración de cationes hidrógeno y aniones hidroxilo se modifican, repercutiendo esto en el valor de pH
- g-** Al agregar una base conjugada (A^-) a una solución de su correspondiente ácido débil (AH), se formarán mayor cantidad de moléculas de este ácido.

B- ¿Cuál de las soluciones -a, b, c, d, e- será más apropiada para regular el pH a 6,00? Argumenta tu elección y explica por qué descartaste cada una de las otras opciones.

a- mezcla de HNO_2 y KNO_2

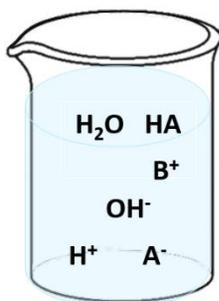
b- mezcla de H_2CO_3 y NaHCO_3

c- HCl

d- mezcla de NaHCO_3 y Na_2CO_3

e- mezcla de H_3PO_4 y KH_2PO_4

C- En la imagen se observan especies químicas presentes en una solución acuosa,



en donde A es un elemento no metálico y B es un elemento metálico. No se representa la proporción de las especies químicas. ¿A cuáles de las siguientes soluciones podría estar representando? Argumenta tu elección

a- HA, (K_a definida)

b- BOH

c- BA

d- mezcla de BOH y HA (fuerte)

e- mezcla de BA y HA (K_a definida) **f-** mezcla de BOH y HA (K_a definida)

BIBLIOGRAFÍA

ETSI Agronómica, alimentaria y de biosistemas (2012). *Producción de compost en la ETSI de Madrid. (video)*

<https://www.youtube.com/watch?v=d7oD6tHNTUs>

Guisolis, A. (2020) *Resolución de problemas de equilibrio ácido-base (video)*

<https://youtu.be/hWoVWw8ilAA>

Harris, D.C. (2007) *Análisis químico cuantitativo*. Reverté

Harvey, D (2021) Chemistry. Libre text.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey))

Herocheck (2019) *pH. Regulador del pH. (video)*

<https://www.youtube.com/watch?v=01vF55UXTnA>

IPNI (2013). Fuentes de nutrientes específicos. Amoníaco. N°10. USA: International. Plant Nutrition Institute.

Pascuali, C. (2020) *Equilibrio ácido-base. Sistema buffer (video)*

<https://www.youtube.com/watch?v=GR6ScSNVKVg>

Puppo, M.C., Cerruti, C.F. y Quiroga, A.V. (2017) *Química General para Agronomía*. Editorial de la Universidad de La Plata.

Skoog, D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) *Fundamentos de Química Analítica*. Cengage Learning.

Vene, C. (1993). Tolerancia de los cultivos a la acidez del suelo. *Frontera Agrícola* 1 (1): 23-33.

ANEXO

1-TABLA DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN ÁCIDA A 25°C

Ácido	Fórmula	Ka1	Ka2	Ka3
Ácido acético	CH ₃ COOH	1,75 x 10 ⁻⁵		
Ácido arsénico	H ₃ AsO ₄	5,8 x 10 ⁻³	1,1 x 10 ⁻⁷	3,2 x 10 ⁻¹²
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	5,81 x 10 ⁻¹⁰		
Ácido carbónico	H ₂ CO ₃	4,45 x 10 ⁻⁷	4,69 x 10 ⁻¹¹	
Ácido cítrico	HOOC(OH)C(CH ₂ COOH) ₂	7,45 x 10 ⁻⁴	1,73 x 10 ⁻⁵	4,02 x 10 ⁻⁷
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	7,11 x 10 ⁻³	6,32 x 10 ⁻⁸	4,5 x 10 ⁻¹³
Ácido hipocloroso	HClO	3,0 x 10 ⁻⁸		
Ácido láctico	CH ₃ CHOHCOOH	1,38 x 10 ⁻⁴		
Ácido nitroso	HNO ₂	7,1 x 10 ⁻⁴		
Ácido propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	1,34 x 10 ⁻⁵		
Ácido salicílico	C ₆ H ₄ (OH)COOH	1,06 x 10 ⁻³		
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	fuerte	1,02 x 10 ⁻²	
Cianuro de hidrógeno	HCN	6,2 x 10 ⁻¹⁰		
Fluoruro de hidrógeno	HF	6,8 x 10 ⁻⁴		
Ion amonio	NH ₄ ⁺	5,70 x 10 ⁻¹⁰		

Fuente: Datos tomados de Fundamentos de Química Analítica. Skoog, West, Holler, Crouch (2015)

2-RESPUESTAS A PROBLEMAS

1- a) Z, X e Y; b) El compost en fase mesófila es 316 veces más ácido.

2- c) pH = 0,93; 0,70; 11,64; 10,70. En el caso V no coincide la acidez predicha con el cálculo, esto se debe a que, a pesar de ser un ácido fuerte, su concentración es 10 veces menor a la de H^+ que genera la autoionización del agua. El cálculo de pH exige un tratamiento matemático de balance de cargas y masa que excede los propósitos de este libro. Otra forma que puede aplicarse a este caso es simplemente sumar la contribución de ambos procesos de ionización -HCl y H_2O -para obtener el pH.

4- 5 mL de HNO_3

5- a) 5,6 g; b) $\Delta pH = -1,40$

6- b) 1 y 13,60; c) 12,19

7- c) i- $[H^+] = 1,79 \times 10^{-5}$, pH= 4,75; ii- $[H^+] = 6,17 \times 10^{-12}$, pH=11,21 ; iii- $[H^+] = 1,58 \times 10^{-2}$, pH=1,80

9-orden creciente de acidez B-C-A

10- b) 0,0906 M HAc, c) 0,00126 M HCl

11- a) y f) neutro; b),e),g),h) básicas; c)y d) ácida

12-a) sulfato de amonio

13- i- 5,12 ii-12,8

15-1156 g

16- 8,46

17- a) 3,77, b) 10,37

18- a) ácido propanoico, b) 1,34

19- a) 40,4; b) 114,8

20- a) 4,63; b) 4,66; c) 4,61

21- a) 0,00; b) 0,01; c) 4,30

IV- VOLUMETRÍA ÁCIDO BASE. APLICACIONES EN AGRONOMÍA

Para determinar la aptitud agrícola de un suelo se toman muestras a profundidades de 0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm... En la muestra superior (0 a 20 cm) se realizarán determinaciones de pH, salinidad (contenido de sales solubles), contenido de Materia Orgánica, Nitrógeno Total, Fósforo disponible, etc.; y en las muestras más profundas, se analizará pH y salinidad, obteniendo de esta forma los elementos necesarios para un diagnóstico correcto de la aptitud del suelo estudiado.

Discute la veracidad de los enunciados:

a- Salinidad, Fósforo disponible y pH del suelo se determinan por métodos volumétricos, pues se miden las características ácido-base de las sales y de los fosfatos en la "solución de suelo", y el pH está relacionado con la acidez.

b- El pH es una medida de la acidez libre, es decir la concentración de cationes hidrógeno disponibles, mientras que en una volumetría ácido-base se mide la acidez total o potencial.

c- El Nitrógeno Total de un suelo involucra diferentes especies químicas del elemento Nitrógeno; pero la reacción ácido-base de cada especie será diferente en el suelo por lo que no puede medirse este parámetro por volumetría ácido-base.

d- El Nitrógeno total del suelo puede medirse digiriendo la materia orgánica hasta mineralizarla y determinando las propiedades ácido-base de ésta.

e- El contenido de amonio en un suelo, fracción del Nitrógeno Total, puede medirse por volumetría ácido-base y resulta en una fracción disponible para los vegetales.

Escribe tus respuestas iniciales y las preguntas que te generen. En este capítulo podrás encontrar los contenidos para retomar estos planteamientos desde información científica específica. Comenzaremos a desarrollar en qué consisten los métodos volumétricos y sus características generales, para luego abordar específicamente las volumetrías ácido-base y algunas de sus aplicaciones en el ámbito de las ciencias agropecuarias.

IV.1- Métodos de análisis volumétricos. Generalidades

Las volumetrías son un conjunto de métodos de análisis cuantitativo que aparecen por primera vez a principios del siglo XVIII, pero no fueron bien recibidos por los químicos analíticos por no superar la precisión y exactitud de los métodos gravimétricos (capítulo II). Estos métodos requerían más conocimiento sobre estequiometría y equilibrio químico de las reacciones, que se alcanzó en la década del 1900.

Los métodos volumétricos consisten en medir el volumen exacto necesario de un reactivo de concentración perfectamente conocida –solución patrón valorante o solución valorante- que reacciona estequiométricamente con otra sustancia cuya concentración se quiere conocer –solución valorable-. El punto teórico en el cual se cumplimenta la reacción se denomina **punto de equivalencia**.

El procedimiento general de la volumetría consiste en agregar paulatinamente la solución valorante desde una bureta para que reaccione con el analito contenido en un Erlenmeyer (figura IV.1).



Figura IV.1-Equipo utilizado en las volumetrías. Consiste en una bureta, que contiene la solución valorante, sostenida por una pinza que se coloca en un soporte universal; y el Erlenmeyer, que contiene inicialmente al analito. Durante el procedimiento de valoración, el Erlenmeyer se agita permanentemente para facilitar la reacción. El agregado de valorante desde la bureta, gota a gota, finaliza en general cuando ocurre un cambio de color dentro del Erlenmeyer. Este cambio de color ocurre, generalmente, por el agregado de un indicador.

Para que la reacción sea útil para el análisis volumétrico, se deben cumplimentar las siguientes características:

- 1- **Reacción única.** Esto significa que el valorante o el analito -sustancia o especie química a estudiar- no reaccionen con otro componente que pueda estar presente en el sistema.
- 2- **Reacción completa.** Es decir, la sustancia que se valora debe reaccionar cuantitativamente -totalmente- con la solución valorante. Esto implica que la reacción esté muy desplazada hacia los productos, es decir, que tenga una constante de equilibrio elevada.
- 3- **Reacción rápida.** El tiempo de reacción entre valorante y valorable debe ser lo más inmediato posible. Si esto no fuera así, se produciría error, por agregar más volumen de valorante que el que corresponde al punto de equivalencia.
- 4- **Reacción detectable.** Es necesario contar con un sistema que detecte el punto final de la reacción.

Uno de los desafíos a los que se enfrentaron quienes desarrollaron las volumetrías como métodos analíticos fue seleccionar un sistema que manifieste macroscópicamente el **punto final** -punto experimental en el cual se aprecia que el analito reacciona completamente con el valorante- y que dicho punto esté lo más cercano al punto de equivalencia -punto teórico de la valoración-, de manera que el error de valoración¹ sea aceptable. La determinación del punto final de valoración puede ser instrumental o química. La detección mediada por instrumentos puede consistir en medir un cambio brusco de potencial o de intensidad de corriente en las inmediaciones del punto de equivalencia; esto puede lograrse mediante un peachímetro y conductímetro, respectivamente. La detección mediada por sustancias químicas consiste en la aparición o desaparición de color, cambio de color, aparición o desaparición de turbidez, en las proximidades del punto de equivalencia.

Según el tipo de reacción química involucrada las volumetrías pueden clasificarse en cuatro grupos: Volumetrías ácido-base, Volumetrías de óxido-reducción, Volumetrías de precipitación o Volumetrías de formación de complejos. En la tabla IV.1 se

¹ El error de valoración es la diferencia entre el volumen real de valorante necesario para alcanzar el punto final en forma experimental y el volumen teórico de valorante para alcanzar el punto de equivalencia. Este error puede deberse, entre otros factores, a la elección del indicador, siendo un error determinado o sistemático (ver sección I.5, capítulo I).

resumen el fundamento, ecuación química y un ejemplo de aplicación para cada tipo de volumetría.

Tabla IV.1-Características generales de los distintos tipos de volumetría según la reacción química.

Volumetría	Fundamento	Ecuación general	Ejemplo agronómico
Ácido-base	Reacción de transferencia de cationes hidrógeno	$HA_{(ac)} + BOH_{(ac)} \longrightarrow AB_{(ac)} + H_2O_{(l)}$	Medida de la acidez en la leche
De óxido-reducción	Reacción de transferencia de electrones entre especies oxidadas (Oxi) y reducidas (Red)	$Red_1 + Oxi_2 \longrightarrow Oxi_1 + Red_2$	Determinación de cobre en fungicidas
De precipitación	Reacción con formación de un compuesto poco soluble (ac)= acuoso; (s)= sólido	$A_{(ac)} + B_{(ac)} \longrightarrow AB_{(s)}$	Medida de cloruro en agua de riego
De formación de complejos	Reacción entre un metal (M) y un ligando (L) para formar un complejo o quelato (ML)	$M_{(ac)} + L_{(ac)} \longrightarrow ML_{(ac)}$	Determinación de Dureza en agua de riego

Otra clasificación de las volumetrías toma en consideración el método o forma de valoración, según esto podemos diferenciar: Volumetrías directas (figura IV.2) y Volumetrías indirectas, dependiendo si el valorante reacciona con el analito en forma directa o se requiere alguna reacción adicional que los vincule.

Las valoraciones indirectas se priorizan a las valoraciones directas para los siguientes casos:

-cuando no se dispone de un buen indicador para la valoración directa, pero hay un indicador adecuado para la valoración por retroceso,

-cuando el analito no reacciona por completo con el valorante en una valoración directa,

-cuando la reacción de valoración directa tiene una cinética lenta.

Los métodos volumétricos poseen una enorme ventaja con respecto a los gravimétricos: la rapidez. Ésta se logra gracias a que, en los métodos volumétricos, en lugar de pesar el producto de la reacción analítica (lo que conlleva a la realización de una serie de pasos que consumen un tiempo considerable), se mide el volumen exacto de una disolución de concentración exactamente conocida que interviene, directa o indirectamente, en la reacción con la sustancia que se quiere determinar. La exactitud de los métodos volumétricos depende de las operaciones de pesada y medidas de volumen, la precisión depende del operador pudiendo alcanzar valores de 2% y la sensibilidad está restringida a componentes mayoritarios (mayor a 1 %) o minoritarios (1 a 0,01 %) de las muestras.

Métodos de valoración o volumetrías directos

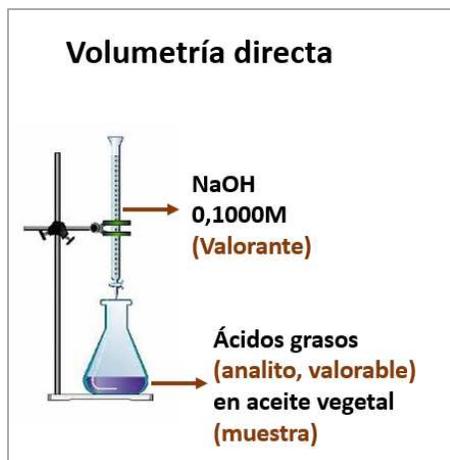


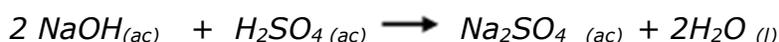
Figura IV.2: Ejemplo de procedimiento de una valoración directa en el cual se distinguen valorante y valorable del análisis, analito y muestra. En la valoración directa el valorable es el analito. Se podrá representar una ecuación química de valoración. Cuanto mayor sea el contenido de ácidos grasos en el aceite vegetal, mayor será el volumen gastado de NaOH.

Para que el método de valoración volumétrica sea directo, debe producirse rápidamente una reacción estequiométrica y completa entre la sustancia a valorar y la solución valorante. De esta manera, al estudiar una alícuota perfectamente medida de la muestra y registrando el volumen gastado de valorante en el punto final de la valoración y la concentración de éste, es posible mediante cálculos estequiométricos averiguar la cantidad de analito en la alícuota estudiada y de allí obtener la concentración en la muestra.

Resolvamos el siguiente caso de volumetría directa

-En la valoración de 10,00 mL de solución de NaOH con H_2SO_4 0,1200 M se gastó un volumen de 4,00 mL. ¿Cuál es la concentración molar de la solución de NaOH?

Una estrategia es esquematizar el procedimiento y escribir la ecuación química de valoración que nos dará la relación estequiométrica entre analito contenido en el Erlenmeyer (NaOH) y el valorante vertido desde la bureta (H_2SO_4)



Luego calculamos la cantidad de milimoles del ácido vertidos que reaccionaron completamente con el analito. Nos conviene trabajar en milimoles (mmol) en lugar de moles para no tener que realizar tantas

conversiones de unidades, por esto interpretaremos que 0,1200 M del ácido equivalen a 0,1200 milimoles de soluto -el ácido- por cada mL de solución.

$$4,00 \text{ mL} \times \frac{0,1200 \text{ mmol } H_2SO_4}{1 \text{ mL solución}} = 0,48 \text{ mmol } H_2SO_4$$

A continuación, nos valemos de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química para calcular cuánto analito reaccionó con esa cantidad de ácido: la ecuación expresa que la relación entre hidróxido de sodio y ácido sulfúrico es 2:1, por lo tanto:

$$0,48 \text{ mmol } H_2SO_4 \times \frac{2 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol } H_2SO_4} = 0,96 \text{ mmol NaOH}$$

Podríamos preguntarnos en un método de valoración directa cómo sería el volumen gastado de valorante en caso de colocar un volumen mayor de alícuota de solución incógnita. Razonemos lo siguiente: al colocar mayor volumen de alícuota de muestra, se tendrá mayor cantidad de analito, por relación estequiométrica podemos predecir

que necesitará mayor cantidad -milimoles- de ácido sulfúrico. Entonces, para una misma concentración de valorante, esa mayor cantidad de sulfúrico estará en un volumen mayor de solución de valorante para llegar al punto final, respecto del volumen gastado en el caso original. En toda valoración directa, el volumen gastado de valorante será mayor a mayor cantidad de analito presente en la alícuota que se tome para el análisis.



Desafío

Otras preguntas para pensar sobre el caso de valoración de solución de NaOH recientemente que resolvimos:

#1- *¿Cómo crees que será el volumen gastado de valorante si la concentración de analito en la solución incógnita es el doble, manteniendo las demás variables iguales?*

#2- *¿Cómo será el volumen gastado de valorante si la solución es igual, pero se utiliza un valorante de menor concentración?*

#3- *Te propongo pensar respecto de la validez del método en caso de que la solución incógnita tenga, sin que sepamos de antemano, un soluto de carácter básico mezclado con el soluto de interés, NaOH.*

Métodos de valoración o volumetrías indirectos

Los métodos indirectos de valoración pueden ser de tres tipos: 1- Valoraciones por retroceso, 2- Valoraciones por sustitución y 3- Valoraciones por desplazamiento.

1-**Valoraciones por retroceso**: consisten en dos pasos, el primero de ellos es agregar un volumen de una solución de concentración perfectamente conocida en exceso que reacciona con el analito y en un segundo paso se determina el exceso por valoración con una segunda solución de concentración perfectamente conocida - solución valorante- (figura IV.3)

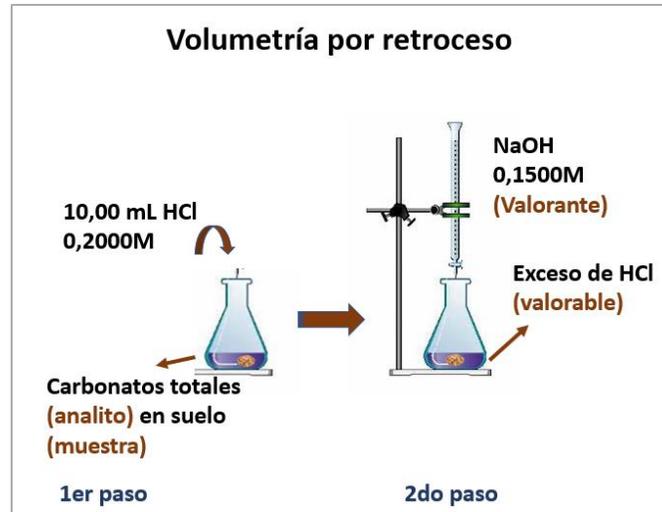


Figura IV.3: Esquema de una volumetría por retroceso. El suelo tiene carbonatos poco solubles (analitos cuya concentración se quiere medir) que reaccionan en forma lenta con la solución de HCl, razón por la que es inviable la valoración directa. Entonces, en un primer paso se agrega una cantidad total conocida -se predice en exceso- de ácido clorhídrico, que destruirá los carbonatos y bicarbonatos del suelo, asegurando que quedará ácido en la solución de la muestra. Tras un tiempo que asegura la descomposición química de los carbonatos, en un segundo paso se valora el HCl remanente. La solución valorante (NaOH) reacciona con el exceso de HCl, por lo que en este caso el valorable no es el analito. Cuanto menos carbonato tenga la muestra de suelo, el exceso de HCl será mayor y requerirá un gasto mayor de NaOH.

Resolvamos el siguiente caso de volumetría por retroceso

-Se averigua el porcentaje de carbonatos totales de un suelo tratando una cantidad perfectamente conocida de solución de HCl, que se predice como reactivo en exceso. Posteriormente, se valora dicho exceso con solución de NaOH. La técnica fue la siguiente: se pesaron 310,0 mg de muestra y se añadió un volumen de 10,00 mL de HCl 0,2000M, se dejó reaccionar durante 1 hora y se filtró. La totalidad del filtrado se valoró con NaOH 0,1500 M, del cual se gastó 9,50 mL. Cuál es el contenido de carbonato en el suelo expresado como porcentaje de carbonato de calcio.

A partir de una lectura analítica del enunciado y su interpretación, podemos reconocer que el procedimiento es el que se muestra en la figura IV.3.

Las ecuaciones químicas involucradas son:

1er paso (tratamiento previo que descompone los carbonatos poco solubles)



En la ecuación se escribió carbonato de calcio, pero en realidad es una generalización, pues hay otros carbonatos en el suelo. En este primer paso, la cantidad de milimoles de HCl se encuentra en exceso respecto a la cantidad de carbonatos.

2do paso (valoración propiamente dicha en la que se cuantifica la cantidad de milimoles de HCl que sobraron, es decir que no reaccionaron con carbonatos)



La cantidad de HCl que reaccionó con los carbonatos se podrá calcular por la diferencia entre la cantidad de HCl total agregada y la cantidad de HCl remanente.

A partir de los datos de volumen y concentración de HCl agregados previamente, podemos calcular la cantidad de milimoles de HCl totales:

$$\frac{0,2000 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL}} \times 10,00 \text{ mL} = 2 \text{ mmol HCl totales}$$

La cantidad de HCl remanente es la que reaccionó estequiométricamente con el valorante, NaOH. Para esto tendremos en cuenta el volumen y molaridad de NaOH y los coeficientes estequiométricos de la ecuación química de valoración.

$$\frac{0,1500 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL}} \times 9,50 \text{ mL} = 1,425 \text{ mmol NaOH}$$

$$1,425 \text{ mmol NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol NaOH}} = 1,425 \text{ mmol HCl en exceso}$$

La resta entre HCl totales y HCl en exceso:

$$\text{HCl total} - \text{HCl en exceso} = 2 \text{ mmol} - 1,425 \text{ mmol} = 0,575 \text{ mmol HCl}$$

A continuación, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción del primer paso, se puede calcular la cantidad de mmoles de carbonato de calcio, que se deben referir a la cantidad de muestra analizada.

$$0,575 \text{ mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol CaCO}_3}{2 \text{ mmol HCl}} = 0,2875 \text{ mmol CaCO}_3$$

Por último, se realizan las transformaciones de unidades hasta obtener %, es decir, g de carbonato de calcio en 100 g de suelo o bien mg de carbonato de calcio en 100 mg de suelo.

$$\frac{0,2875 \text{ mmol CaCO}_3}{310,0 \text{ mg suelo}} \times \frac{100 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ mmol CaCO}_3} \times 100 = 9,27 \% \text{ CaCO}_3$$

2-Valoraciones por sustitución: Este método consiste en añadir un reactivo en exceso que, al reaccionar cuantitativamente con toda la masa de analito presente en la disolución, dé lugar a la formación de un producto que puede ser cuantificado con un valorante. (figura IV.4)

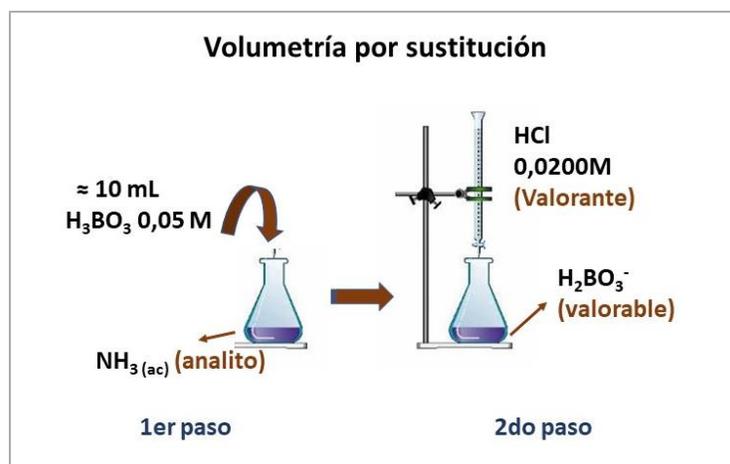


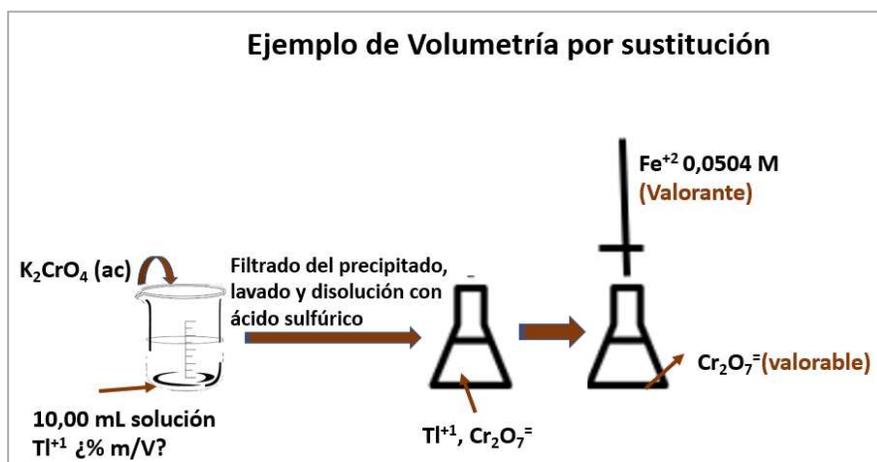
Figura IV.4: Ejemplo de valoración indirecta por sustitución. Se cuantifica todo el amoníaco (NH_3) en solución acuosa, por reacción con exceso de ácido bórico (H_3BO_3). Producto de esta reacción se genera en proporciones estequiométricas iones borato (H_2BO_3^-) y amonio (NH_4^+). Los iones borato se cuantifican mediante valoración con solución de ácido clorhídrico (HCl). El volumen de valorante gastado será mayor a mayor cantidad de boratos generados, y esto está estrictamente correlacionado con mayor cantidad de amoníaco en la muestra.

Entonces, a diferencia del método de valoración por retroceso, la concentración y volumen del reactivo añadido no tienen que ser exactamente conocidos, no van a ser utilizados en los cálculos. En este caso no se valora lo remanente -que no reaccionó de ese reactivo añadido-, sino que se valora uno de los productos de la reacción que ocurrió entre éste y el analito.

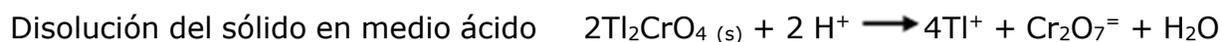
Resolvamos el siguiente caso de volumetría por sustitución

Se midió el contenido de Tl^{+1} en una solución raticada. 10,00 mL de solución se trató con exceso de cromato de potasio (K_2CrO_4) para formar el precipitado Tl_2CrO_4 . Este sólido se separó por filtración, se lavó y se disolvió en H_2SO_4 diluido hasta formar iones talio y iones dicromato ($Cr_2O_7^{=}$). El dicromato producido se valoró con 19,50 mL de solución de Fe^{+2} 0,0504 M. Calcula %m/V de Tl^{+1} en la solución.

De la lectura del enunciado podemos distinguir tres procesos: formación de precipitado en el que interviene el ion talio (analito); su disolución por reacción con ácido, que genera iones dicromato; y la valoración de iones dicromato con una solución estandarizada que contiene Fe^{+2} (valorante). Observa y analiza un esquema posible del procedimiento:



Las ecuaciones químicas son:





En la escritura de ecuaciones con los iones que intervienen es válida porque, tal como estudiamos en el capítulo III, en solución acuosa los compuestos iónicos solubles están ionizados.

La reacción de valoración es del tipo óxido-reducción y la valoración finaliza cuando el color naranja debido al dicromato de potasio cambia a verde con formación del ion cromo III, se profundizará sobre este tipo de reacciones de valoración en el capítulo VII. Desde el punto de vista del método, la valoración es por sustitución, porque si bien se agrega un exceso de cromato, su concentración no es necesariamente conocida, pues no se valora lo que sobra de su reacción con el analito, sino que se valora el producto formado por su reacción con él. La cantidad de dicromato que se valora está relacionada estequiométricamente con el analito, en consecuencia, el volumen gastado de valorante será mayor cuanto mayor sea el contenido de talio en la muestra.

Los cálculos comienzan por la última operación, porque proporcionó el dato de la señal de medida: a partir de los datos del gasto de valorante podremos saber la cantidad de Fe^{+2} que reaccionó con dicromato. Luego por estequiometría de la ecuación de valoración podremos averiguar la cantidad de dicromato que se valoró. A su vez, por estequiometría de la ecuación de formación de dicromato, podremos averiguar la cantidad de ion talio que había en la alícuota analizada y por último habrá que referir esa cantidad al volumen de la alícuota y expresar esa concentración en las unidades que nos pide el problema. ¿Pudiste seguir el relato? ¿Cómo lo podríamos concretar en cálculos?

Cálculo de cantidad de Fe gastado:

$$\frac{0,0504 \text{ mmol Fe}^{+2}}{1 \text{ mL}} \times 19,50 \text{ mL} = 0,9828 \text{ mmol Fe}^{+2}$$

cálculo de la cantidad de dicromato que se valoró

$$0,9828 \text{ mmol Fe}^{+2} \times \frac{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mmol Fe}^{+2}} = 0,1638 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Cálculo del Tl^{+1} que reaccionó con 0,1638 mmol de dicromato

$$0,1638 \text{ mmol } Cr_2O_7^{-2} \times \frac{2 \text{ mmol } Tl^{+1}}{1 \text{ mmol } Cr_2O_7^{-2}} = 0,6552 \text{ mmol } Tl^{+1}$$

Cálculo de la concentración de ion talio, de acuerdo con el volumen de muestra analizado

$$\frac{0,6552 \text{ mmol } Tl^{+1}}{10,00 \text{ mL muestra}} \times \frac{204 \text{ mg } Tl^{+1}}{1 \text{ mmol } Tl^{+1}} \times \frac{1 \text{ g } Tl^{+1}}{1000 \text{ mg } Tl^{+1}} \times 100 = 1,34 \% \frac{m}{V} Tl^{+1}$$

3-**Valoraciones por desplazamiento**: se aplican en volumetrías de formación de complejos, las estudiaremos en el capítulo VI.



En los métodos volumétricos la señal de medida es el **volumen de un valorante** que reacciona totalmente con el analito. La relación entre el volumen de valorante y la cantidad de analito depende del tipo de procedimiento de volumetría.

IV.2- Volumetrías ácido -base. Curvas de valoración

Si bien antes del 1800 se utilizaron soluciones de HCl, H₂SO₄ y HNO₃ como valorantes ácidos y K₂CO₃ y Na₂CO₃ como valorantes básicos, el desarrollo de las valoraciones ácido-base estuvo restringido por la falta de bases fuertes como valorantes, de indicadores visuales y de la ausencia de teorías de reactividad ácido-base. Algunos de los avances que contribuyeron a la implementación de estos métodos fueron la incorporación de NaOH como valorante (1846), la síntesis de fenolftaleína y su posterior uso como indicador (1871 y 1877 respectivamente), la teoría del equilibrio (principios siglo XIX) y la escala de pH (1909) que permitió comparar diferentes indicadores.

En este capítulo abordaremos las valoraciones del tipo ácido-base que, si bien tienen particularidades propias del tipo de reacción que involucran, comparten muchas características con los otros tipos de volumetrías.

Las valoraciones ácido-base se aplican en el ámbito de agronomía para determinar Nitrógeno total en suelo, acidez de alimentos, análisis de fertilizantes amoniacales, contenido de ácidos grasos en cereales, entre otros.

El procedimiento de valoración se realiza en general agregando sobre el analito - que se encuentra generalmente dentro de un Erlenmeyer- gota a gota la solución valorante, desde una bureta.

En la volumetría ácido base, la reacción química entre un ácido y una base dará agua como nuevo producto y quedará en una sal en solución, es decir, estarán los iones disueltos en agua.



Para que la reacción sea completa, mencionamos anteriormente que debe tener una constante de equilibrio elevada; esta situación se da cuando ambos reactivos tienen carácter ácido-base fuerte, o bien uno de ellos sea fuerte. En algunos casos particulares pueden llevarse a cabo valoraciones entre dos débiles, pero no las estudiaremos en este libro.

Para comprender las bases teóricas del punto de equivalencia y el punto final es útil construir la curva de valoración teórica -se realiza mediante cálculos estequiométricos- de cada sistema en particular. La curva de valoración es un gráfico que muestra la dependencia de la concentración del valorable -por conveniencia se grafica su función "p"- en el eje "y", para sucesivos volúmenes agregados de solución valorante, en el eje "x". Estudiaremos dos casos de curvas de valoración:

- A- Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, y
- B- Valoración de un ácido débil con una base fuerte.

Para construir el gráfico de la curva de valoración deberemos averiguar las concentraciones del ácido en el inicio y a medida que se va agregando la base, en el que la concentración de ácido irá disminuyendo. Las curvas de valoración tienen cuatro zonas o momentos distinguibles

-inicial, cuando no se agregó valorante

-zona de preequivalencia, es la zona antes del punto de equivalencia, implica todos los agregados de base antes de llegar al volumen de valorante en el que se completa la reacción

-punto de equivalencia, en el que valorante y valorable reaccionan equivalente a equivalente

-zona de postequivalencia, posterior al punto de equivalencia, en el que se agrega un volumen de valorante que excede al del valorable.

Deberemos averiguar cuál es el volumen de equivalencia, analizar qué tipo de sistema o de equilibrios ácido-base se producen en cada una de las zonas y calcular el pH correspondiente. Si logramos construir este gráfico, entonces podremos entender qué ocurre durante la valoración e interpretar una curva experimental de valoración.

A-Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Para el caso de la valoración de 20,00 mL de HCl 0,1000 M con solución valorante NaOH 0,2000 M (figura IV.5), escribimos la ecuación química de reacción:



La ecuación finalmente se puede escribir como $\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

La constante de equilibrio de esta reacción es muy elevada $K = \frac{1}{K_w} = 1 \cdot 10^{14}$, por tanto, se puede decir que la reacción es completa, toda cantidad añadida de OH^- consumirá una cantidad estequiométrica de H^+ .

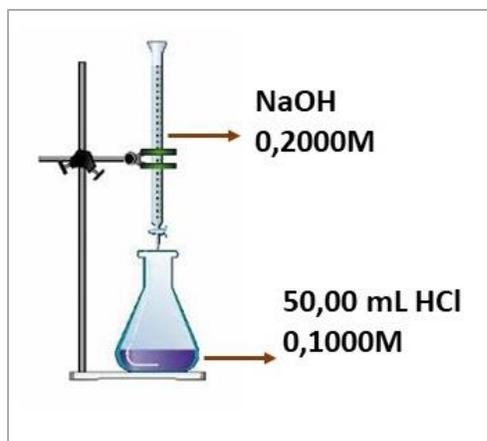


Figura IV.5: Esquema del procedimiento experimental de ácido fuerte con base fuerte. En el ejemplo, la solución de NaOH contenida en la bureta se va vertiendo gota a gota en el Erlenmeyer que contiene la solución de HCl. Este procedimiento no es necesario seguir para realizar los cálculos, pero nos ayuda a pensar en la situación sobre la que haremos cálculos. Por ahora, no tendremos en cuenta el indicador que nos permite evidenciar cuándo se completa la reacción.

A continuación, averigüemos el volumen del punto de equivalencia. Este punto se caracteriza porque la cantidad de miliequivalentes químicos de NaOH es igual a la cantidad de miliequivalentes químicos contenidos en 50,00 mL de solución de HCl ó, lo que es lo mismo, la cantidad de milimoles² de NaOH corresponden a la cantidad de milimoles de HCl según lo establecido por la estequiometría de la reacción, 1:1 en este caso en particular.

$$\text{Número de mmol NaOH} = \text{Número de mmol HCl}$$

$$50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mmol/mL HCl} = 5,000 \text{ mmol HCl,}$$

por lo tanto, en el equilibrio habrá 5,00 mmol NaOH en el volumen goteado desde la bureta.

El volumen de NaOH en el punto de equivalencia es:

$$\frac{1 \text{ mL}}{0,2000 \text{ mmol NaOH}} \times 5,00 \text{ mmol NaOH} = 25,00 \text{ mL Sol NaOH}$$

Habiendo calculado el volumen del punto de equivalencia, nos centraremos en calcular pH en las zonas más características de la curva:

² Para los cálculos conviene trabajar con milimoles, la milésima parte del mol, así evitamos trabajar con valores muy pequeños y el uso de notación científica.

i-pH inicial: Antes del agregado de base el sistema está formado por un ácido fuerte cuya disociación completa será responsable del pH. Se desprecian los cationes hidrógeno procedentes de la autoionización del agua.



$$[\text{H}^+] = \text{Ca (concentración analítica del ácido)} = 0,1000 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,1000 \quad \text{y} \quad \text{pH} = 1,00$$

ii- pH en un punto de preequivalencia: Por ejemplo, cuando hemos agregado 20,00 mL de NaOH, la totalidad de milimoles reaccionará con HCl. El sistema final estará formado por iones cloruro y sodio, ninguno de ellos modifica el pH porque no producen hidrólisis (ver propiedades ácido-base de soluciones salinas, sección III.4, capítulo III); el agua, cuyo aporte de cationes hidrógeno puede despreciarse ante el aporte mucho mayor debido a la disociación total del exceso de HCl. Para calcular pH consideramos:

$$\text{Volumen total de reacción} = 20,00 \text{ mL} + 50,00 \text{ mL} = 70,00 \text{ mL}$$

Averiguamos la cantidad de milimoles de NaOH y HCl que se mezclan, es decir, milimoles iniciales

$$\begin{aligned} \text{mmol NaOH inicial} &= 20,00 \text{ mL} \times 0,2000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 4,00 \text{ mmol NaOH} \\ \text{mmol HCl inicial} &= 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 5,00 \text{ mmol HCl} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{mmol NaOH inicial} \\ \text{mmol HCl inicial} \end{aligned}} \right\} \text{Estado inicial}$$

Una vez completada la reacción -estado final-, mediante relaciones estequiométricas calculamos la cantidad de milimoles de productos que se forman y de exceso de reactivo sin reaccionar, teniendo en cuenta el reactivo limitante. Como la reacción entre NaOH y HCl se da en proporción 1:1, al mezclar 4,00 mmol de NaOH con 5,00 mmol de HCl, la reacción transcurrirá hasta gastar el reactivo que esté en menor cantidad, esto es NaOH.

$$mmol NaCl(ac) = 4,00 mmol NaOH \times \frac{1mmol NaCl}{1mmol NaOH} = 4,00 mmol NaCl(ac)$$

$$mmol HCl exceso = 5,00 mmol - 4,00 mmol = 1,00 mmol HCl exceso$$

} Estado final

Podemos organizar este análisis de la siguiente manera:

	NaOH (ac)	+ HCl (ac)	→ NaCl (ac)	+ H ₂ O (l)
Estado inicial	4,00 mmol	5,00 mmol
Estado final	1,00 mmol	4 mmol	4 mmol

y calculamos la concentración de HCl en exceso en el volumen total de reacción

$$[H^+] = \frac{1,00 mmol}{70,00 mL} = 1,43 \cdot 10^{-2} mmol/mL = 1,43 \cdot 10^{-2} M \quad \text{y pH} = 1,84$$

iii- pH en el punto de equivalencia: Corresponde al punto en el cual reacciona la cantidad total de milimoles de valorable; en el ejemplo estudiado, esto es al haber agregado 25 mL de NaOH. El sistema final estará formado por los iones cloruro y sodio y por el agua, esta última es responsable del aporte de cationes hidrógeno debido a su autoionización.

Averiguamos la cantidad de milimoles iniciales de reactivos en solución que se mezclan

$$mmol NaOH inicial = 25,00 mL \times 0,2000 \frac{mmol}{mL} = 5,00 mmol NaOH inicial$$

$$mmol HCl inicial = 50,00 mL \times 0,1000 \frac{mmol}{mL} = 5,00 mmol HCl inicial$$

Mediante relaciones estequiométricas, podemos afirmar que reaccionan la totalidad de milimoles de NaOH con la totalidad de milimoles de HCl para dar 5 mmoles de NaCl, debido a que la relación entre NaOH y NaCl es 1:1. Podemos representar este análisis de la siguiente manera:

	NaOH (ac)	+ HCl (ac)	→ NaCl (ac)	+ H ₂ O (l)
Estado inicial	5,00 mmol	5,00 mmol
Estado final	5,00 mmol	5,00 mmol

El producto formado es una sal, que en agua estará en forma de iones Na⁺ y Cl⁻ en solución; ninguno de ellos es capaz de producir hidrólisis (en sección III.4, capítulo III). El pH en esta instancia quedará determinado por el equilibrio iónico del agua.

Equilibrio iónico que determina el pH: $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$

$[\text{H}^+] = 1.10^{-7}$ (ver autoionización del agua, sección III.1, capítulo III) y $\text{pH}=7,00$



En todas las valoraciones de ácido y base fuertes, el pH del sistema al completarse la reacción es 7,00.

iii- pH en un punto de postequivalencia: En todos los agregados de volumen de NaOH más allá del punto de equivalencia, el pH del sistema estará determinado por el exceso de base. Por ejemplo, al agregar 30,00 mL de solución NaOH, podemos calcular la cantidad de NaOH y HCl que se mezclan inicialmente

$$\text{mmol NaOH inicial} = 30,00 \text{ mL} \times \frac{0,2000 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 6,00 \text{ mmol NaOH}$$

$$\text{mmol HCl inicial} = 5,00 \text{ mmol HCl}$$

Una vez que se produce la reacción entre NaOH y HCl (estado final), podemos calcular la cantidad de NaOH en exceso:

$$\text{mmol}_{\text{NaOHexceso}} = 6,00 \text{ mmol} - 5,00 \text{ mmol} = 1 \text{ mmol NaOHexceso}$$

1 mmol de exceso de NaOH producen 1 mmol de OH^- , ya que se trata de un compuesto que en solución está totalmente disociado.

En resumen, podemos escribir:

	NaOH (ac) + HCl (ac)		→ NaCl (ac) + H₂O (l)	
Estado inicial	6,00 mmol	5,00 mmol
Estado final	1,00 mmol	5,00 mmol	5,00 mmol

Para calcular concentración, tenemos en cuenta el volumen total de reacción.

$$\text{Vol total de reacción} = 30,00 \text{ mL} + 50,00 \text{ mL} = 80,00 \text{ mL}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \text{ mmol}}{80,00 \text{ mL}} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,25 \times 10^{-2}}$$

$$[H^+] = 8,00 \times 10^{-13} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 12,20$$

En la figura IV.6 se observa una tabla de datos teóricos de volumen de NaOH 0,2000 M y sus valores de pH y el gráfico de curva de valoración, de tipo sigmoidea³. Los valores de pH antes del punto de equivalencia son menores a 7, coincidente con el carácter ácido del HCl y a medida que se va agregando cantidades superiores de NaOH el sistema toma carácter básico. También es importante visualizar el cambio abrupto de pH en la zona del punto de equivalencia: de acuerdo con el gráfico, al agregar, en las proximidades de 25 mL de NaOH, pequeños volúmenes de éste, se produce un cambio de pH de aproximadamente 10 puntos.

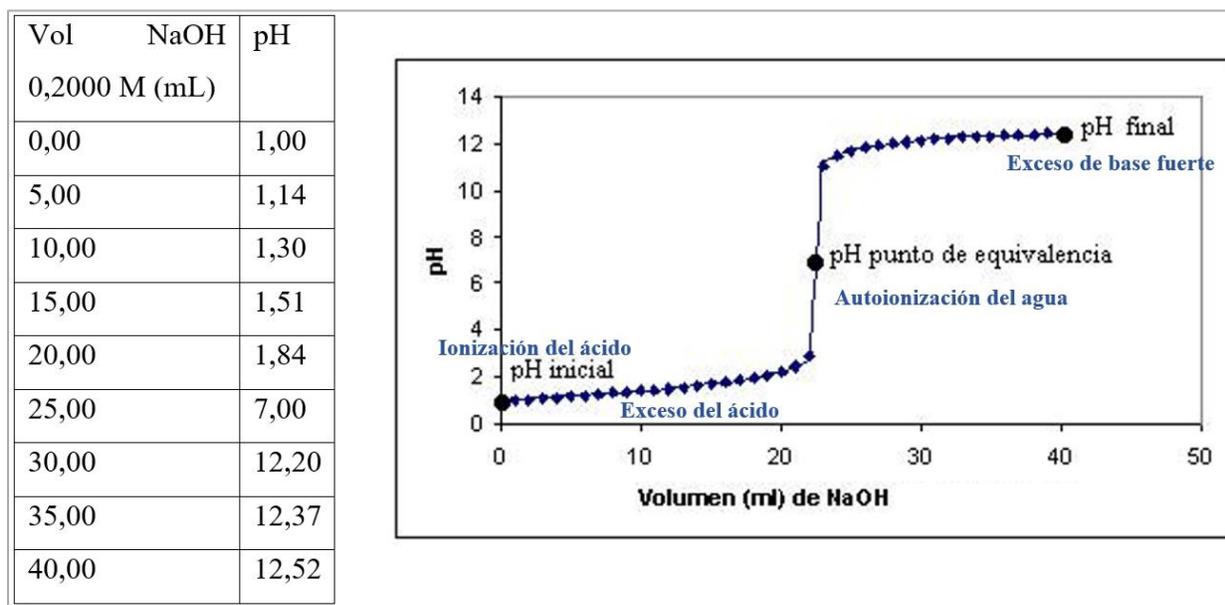


Figura IV.6: Datos tabulados y curva de valoración de ácido fuerte con base fuerte. A la izquierda se muestran los datos tabulados de acuerdo con los cálculos de pH teóricos en la valoración de 20,00 mL de HCl 0,1000 M para sucesivos agregados de solución de NaOH 0,2000 M. A la derecha, se muestra el gráfico correspondiente a la curva de valoración que se traza a partir de los datos obtenidos. En la imagen se distinguen "pH inicial" que corresponde al pH antes del agregado de NaOH y "pH final" que corresponde al agregado de

³ La curva sigmoidea tiene tres fases: en el inicio la variable se incrementa lentamente, luego se acelera exponencialmente y por último se desacelera.

40,00 mL de solución de NaOH y se señalan en color azul los procesos químicos que determinan el pH del sistema en diferentes momentos de la valoración, la ionización del ácido, en el inicio; el exceso de ácido, hasta el punto de equivalencia; la autoionización del agua, en el punto de equivalencia y el exceso de base más allá de este punto.

B- Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte

Para el caso de la valoración de 50,00 mL de HAc 0,1000 M con solución valorante NaOH 0,1000 M (figura IV.7), escribimos la ecuación química de reacción:

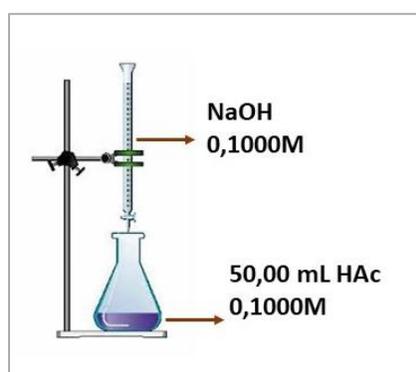
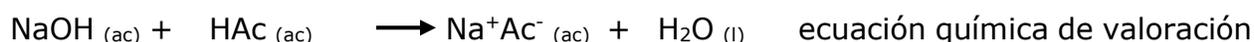


Figura IV.7: Esquema del procedimiento experimental de la valoración de ácido débil con base fuerte. En el ejemplo, la solución de NaOH contenida en la bureta se irá vertiendo gota a gota en el Erlenmeyer que contiene la solución de HAc. Por el momento no tendremos en cuenta el indicador que se utiliza.

Para averiguar el volumen del punto de equivalencia consideramos que la cantidad de milimoles de NaOH corresponden a la cantidad de milimoles de HAc según lo establecido por los coeficientes estequiométricos de la reacción, 1:1.

$$\text{mmol NaOH} = \text{mmol HAc}$$

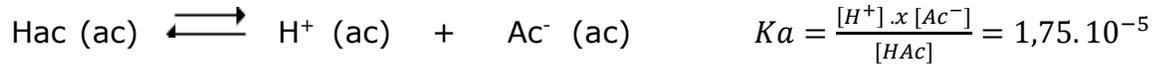
50,00 mL x 0,1000 mmol/mL HAc = 5,000 mmol HAc, por lo tanto 5,000 mmol NaOH en el punto de equivalencia

El volumen de NaOH en el punto de equivalencia es:

$$\frac{1 \text{ mL}}{0,1000 \text{ mmol NaOH}} \times 5,000 \text{ mmol NaOH} = 50,00 \text{ mL sol NaOH}$$

Luego calculamos el pH inicial y en los puntos de preequivalencia, equivalencia y postequivalencia, respectivamente.

i-pH inicial: Antes de agregar valorante el pH estará determinado por la ionización del ácido acético, el cual es un ácido débil. La ecuación química del proceso es



Para un ácido débil se puede considerar:

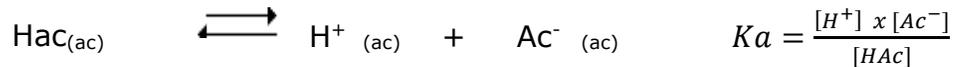
$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] \text{ y } [\text{HAc}] = C_a^{\circ 4}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a^{\circ}}$$

por lo tanto, despejando $[\text{H}^+]$ queda $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times C_a^{\circ}}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \times 10^{-5} \times 0,1000} = 1,32 \times 10^{-3} \quad \text{y } \text{pH} = 2,88$$

ii- pH en un punto de preequivalencia: Por ejemplo, cuando hemos agregado 45 mL de NaOH, la totalidad de milimoles reaccionará con HAc. El sistema final estará formado por iones sodio, que no modifican el pH, agua, iones acetato y ácido acético en exceso. El sistema Ac^- / HAc es un buffer y el pH quedará determinado por éste (ver sección III.5, en capítulo III). Para calcular pH consideramos el equilibrio:



En donde, para el caso del buffer: $[\text{Ac}^-] \neq [\text{H}^+]$, $[\text{Ac}^-] = C_b^{\circ 5}$ y $[\text{HAc}] = C_a^{\circ}$

Por esto, podemos escribir $K_a = \frac{[\text{H}^+] \times C_b^{\circ}}{C_a^{\circ}}$

Despejando $[\text{H}^+] = \frac{K_a \times C_a^{\circ}}{C_b^{\circ}}$

Para averiguar C_a° y C_b° iniciales

$$\text{mmol NaOH inicial} = 45,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 4,50 \text{ mmol NaOH inicial}$$

$$\text{mmol HAc inicial} = 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 5,00 \text{ mmol HAc inicial}$$

⁴ C_a° es la concentración inicial del ácido.

⁵ C_b° es la concentración inicial de la base del buffer, en este caso Ac^- , cuya concentración, a su vez, es igual a la de la sal.

Al reaccionar, se forman tantos milimoles de producto como de reactivo limitante debido a la relación estequiométrica 1:1 y una cantidad de reactivo en exceso que se puede averiguar:

$$mmol \text{ HAc exceso} = 5,00 \text{ mmol} - 4,50 \text{ mmol} = 0,50 \text{ mmol HAc exceso}$$

El análisis se puede resumir de esta manera:

	NaOH (ac)	+ HAc (ac)	→ NaAc (ac)	+ H ₂ O (l)
Estado inicial	4,50 mmol	5,00 mmol
Estado final	0,50 mmol	4,50 mmol	4,50 mmol

El volumen total de reacción al mezclar 45,00 mL de solución de NaOH y 50,00 mL de HAc es:

$$volumen \text{ total de reacción} = 45,00 \text{ mL} + 50,00 \text{ mL} = 95 \text{ mL}$$

y calculamos la concentración de ácido acético en exceso en el volumen total de reacción, 95,00 mL (efecto de la dilución que se produce por agregado del volumen de valorante)

$$Ca^{\circ} = \frac{0,50 \text{ mmol}}{95,00 \text{ mL}} = 5,26 \times 10^{-3} M \quad \text{y} \quad Cb^{\circ} = \frac{4,50 \text{ mmol}}{95,00 \text{ mL}} = 4,74 \times 10^{-2} M$$

$$\text{Reemplazando: } [H^+] = \frac{1,75 \times 10^{-5} \times 5,26 \times 10^{-3}}{4,74 \times 10^{-2}} = 1,94 \times 10^{-6} \quad \text{y pH} = 5,71$$

iii- pH en el punto de equivalencia: El sistema final estará formado por los iones sodio, por agua y iones acetato, estos últimos podrán producir hidrólisis, proceso que determinará el pH en este punto de la valoración.

Averiguamos la cantidad de milimoles de NaOH y HAc que inicialmente mezclamos

$$mmol \text{ NaOH inicial} = 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{mmol}{mL} = 5,00 \text{ mmol NaOH}$$

$$mmol \text{ HAc inicial} = 5,00 \text{ mmol HAc}$$

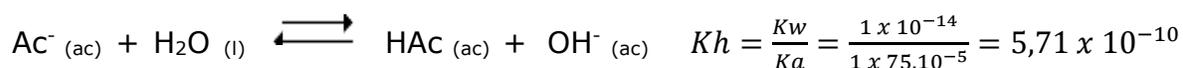
Al mezclar NaOH y HAc en cantidades iguales y debido a que reaccionan en relación estequiométrica 1:1, en el estado final no quedarán reactivos.

Se formará la misma cantidad de NaAc, que en solución estará como iones .

La composición del sistema es:

	NaOH (ac)	+ HAc (ac)	→ NaAc (ac)	+ H ₂ O (l)
Estado inicial	5,00 mmol	5,00 mmol
Estado final	5,00 mmol	5,00 mmol

El equilibrio iónico que determina el pH en el punto de equivalencia es la hidrólisis producida por ion Ac⁻



Consideramos que [HAc]= [OH⁻] y [Ac⁻] = C_b^o= 5mmol/100,00 mL= 5,00 x10⁻² M

Entonces, $K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{sal}}^{\text{o}}}$

y al despejar [OH⁻]= $\sqrt{K_h \cdot C_{\text{b}}^{\text{o}}} = \sqrt{5,71 \times 10^{-10} \times 5,00 \times 10^{-2}} = 5,34 \times 10^{-6}$

$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5,34 \times 10^{-6}} = 1,87 \times 10^{-9}$ y pH= 8,73



En las valoraciones de ácido débil con una base fuerte, el pH del sistema en el punto de equivalencia es mayor a 7.

iii- pH en un punto de postequivalencia: El pH del sistema estará determinado por el exceso de la base fuerte. Por ejemplo, al agregar 55,00 mL de solución NaOH: Vol total de reacción= 105,00 mL

Averiguamos la cantidad de milimoles de NaOH y HAc iniciales:

$$\text{mmol NaOH inicial} = 55,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 5,50 \text{ mmol NaOH iniciales}$$

$$\text{mmol HAc inicial} = 5,00 \text{ mmol HAc}$$

En este punto de la valoración el reactivo limitante es HAc, por lo tanto, una vez que se produzca la reacción quedará el exceso de NaOH y habrá NaAc formado.

El exceso de NaOH se calcula mediante la resta entre lo que reacciona de cada reactivo.

$$\text{mmol NaOH exceso} = 5,50 \text{ mmol} - 5,00 \text{ mmol} = 0,50 \text{ mmol NaOH exceso}$$

Siendo el NaOH un compuesto iónico que en agua está totalmente disociado, podemos decir que habrá en el sistema final 0,50 mmol OH⁻ y se desprecian los provenientes de la hidrólisis de iones acetato formados.

La composición del sistema queda:

	NaOH (ac)	+ HAc (ac)	→ NaAc (ac)	+ H ₂ O (l)
Estado inicial	5,50 mmol	5,00 mmol
Estado final	0,50 mmol	5,00 mmol	5,00 mmol

$$[OH^-] = \frac{0,50 \text{ mmol}}{105,00 \text{ mL}} = 4,76 \cdot 10^{-3} M, \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,76 \cdot 14} = 2,10 \cdot 10^{-11} \text{ y } \text{pH} = 10,68$$

En la figura IV.8 se muestran tabulados algunos datos teóricos de pH ante diferentes volúmenes agregados de NaOH 0,1000 M para la valoración de 50,00 mL de ácido acético 0,1000 M y la correspondiente curva de valoración.

Es interesante observar que el pH inicial es ácido porque el sistema está formado por un ácido débil, sin embargo, este valor es algo mayor que para el caso de un ácido fuerte de igual concentración (ver figura IV.6), esto es coherente con la diferente fuerza de los ácidos. También podemos observar en la curva de valoración del ácido débil que se produce un pequeño salto de pH ante el primer agregado de base fuerte y luego se mantiene con poca variabilidad debido a la formación del buffer; a medida que se va acercando al volumen del punto de equivalencia su capacidad amortiguadora va disminuyendo hasta que el equilibrio predominante es la hidrólisis de la base conjugada, que le da el carácter básico a la solución en este punto.

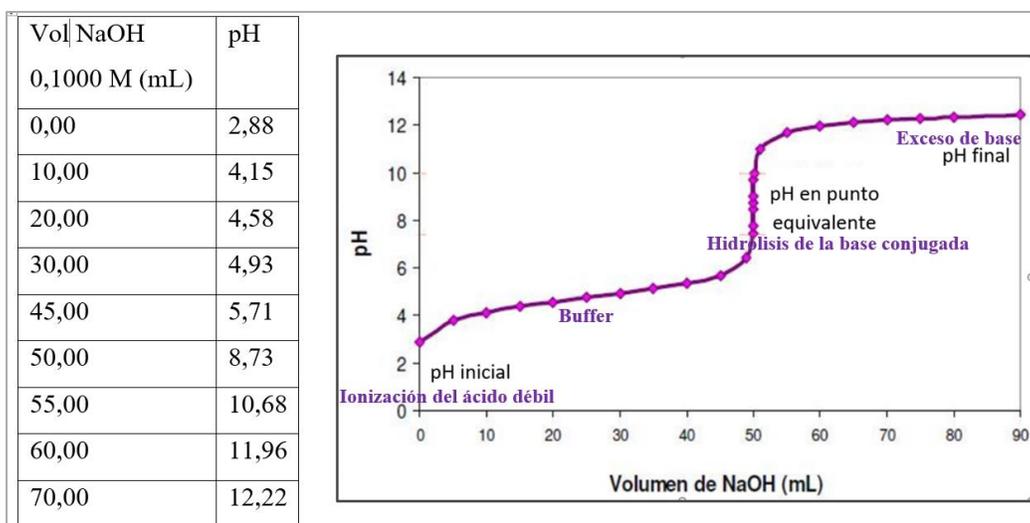


Figura IV.8: Datos tabulados y curva de valoración de ácido débil con base fuerte. A la izquierda, datos teóricos de la curva de valoración de 50,00 mL HAc 0,1000 M con NaOH 0,1000 M. A la derecha, el gráfico de la curva de valoración correspondiente. Se indican en color violeta los procesos químicos responsables del pH en el transcurso de la valoración, la ionización del ácido débil, en el inicio; el buffer desde el primer agregado de NaOH hasta un volumen menor al equivalente; hidrólisis de base conjugada en el punto de equivalencia y el exceso de base más allá de este punto.



Desafío

Habiendo analizado los casos A y B de curvas de valoración, cómo estimas que serán las formas de los gráficos correspondientes en los siguientes casos: I- valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, y II- Valoración de una base débil con un ácido fuerte. Cuáles serán los procesos químicos responsables del pH en cada zona para cada caso en particular y qué carácter ácido-base tendrá el sistema en el punto de equivalencia.

Las formas de las curvas de valoración dependen de factores tales como la concentración de las soluciones implicadas y la constante de disociación del valorable. A menor concentración del analito, menor es el salto del pH en el punto de equivalencia y a menor fuerza del ácido o base que se analiza, menor es dicho salto.

Cuanto menor sea el cambio de pH en el punto equivalente, menor será la precisión para detectar el final de la valoración y para seleccionar un indicador adecuado. Otros casos interesantes de mencionar son aquellos ácidos o bases débiles cuyas curvas de valoración exhiben más de un punto de equivalencia. Ejemplos son H_2CO_3 , H_3PO_4 , Na_2CO_3 . En la figura IV.9 se muestra la curva de valoración para el caso de un ácido débil genérico H_2A 0,1000 M con NaOH 0,1000 M

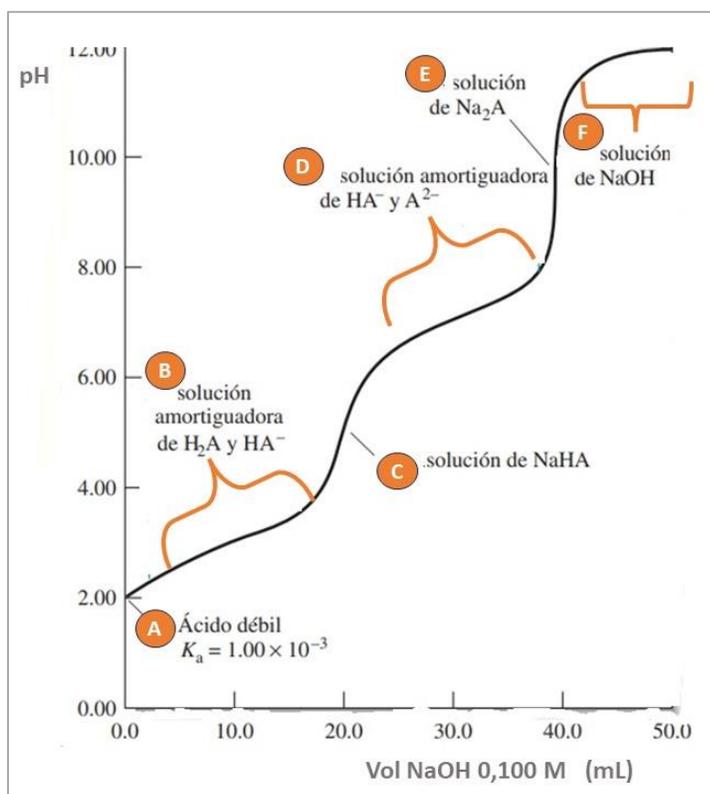


Figura IV.9: Curva de valoración de 20,00 mL de H_2A 0,1000 M con solución NaOH 0,1000 M. Se indican las 6 zonas de la curva (A) hasta (F) y los correspondientes sistemas que las caracterizan. La curva muestra dos puntos de equivalencia: el primero de ellos (C) corresponde a la disolución de NaHA y el segundo (E), a la disolución de Na_2A . Modificado de Skoog y West, 2015.

El tratamiento matemático para realizar cálculos de pH en estos casos en el que se involucran sistemas ácido-base complejos requiere de un análisis más riguroso que no desarrollaremos en este libro.

Hemos abordado hasta aquí cómo pueden calcularse los valores de pH mediante modelos teóricos durante el transcurso de una valoración y cómo dichos datos pueden plasmarse en una curva de valoración. Otra metodología es trazar las curvas de valoración a través de medidas experimentales de pH obtenidas con un electrodo (valoración potenciométrica), que resultan útiles para evaluar la factibilidad de la valoración, para determinar la constante de disociación del ácido o base que se estudia y para seleccionar el indicador útil para el sistema en estudio. Las mediciones

se realizan con peachímetro, que tiene un electrodo de vidrio sensible a cambios de pH (figura IV.10).

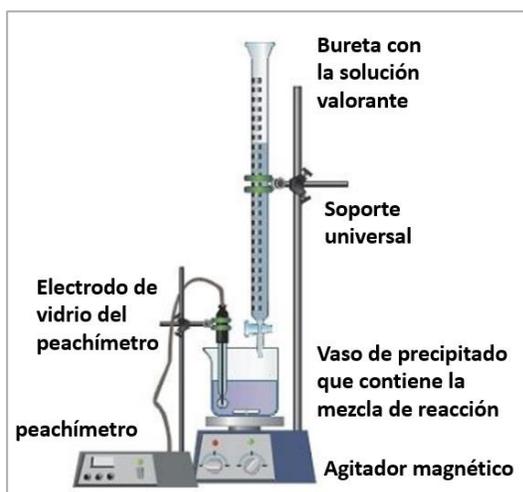


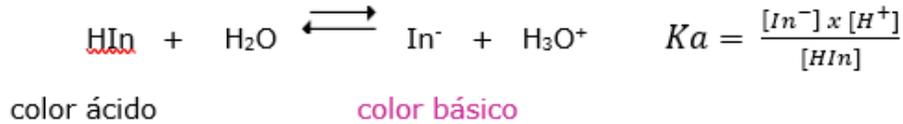
Figura IV.10: Equipo utilizado para realizar una valoración potenciométrica. Durante la valoración se introduce el electrodo de vidrio del peachímetro el cual permite hacer mediciones de pH a medida que se agrega la solución valorante.

IV.3- Indicadores ácido-base

Si realizamos experimentalmente la valoración de solución de HCl con solución de NaOH o bien la valoración de HAc con NaOH, no podría visualizarse el punto de equivalencia respectivo ya que estas reacciones se producen sin cambios macroscópicos; por lo tanto, debe agregarse un indicador visual, que permita detectar el punto de equivalencia.

Nos centraremos en los indicadores químicos que se utilizan para las valoraciones ácido base, cómo se comportan y qué criterios se adoptan para su selección de acuerdo con el punto de equivalencia a detectar, punto que es característico de cada sistema ácido-base en particular, tal como se desprende de las curvas de valoración desarrolladas en la sección IV.2.

Los indicadores ácido-base pueden ser sustancias orgánicas, naturales -como las antocianinas del repollo colorado-, o sintéticas. La característica de un indicador es que en agua se comportan como ácidos o bases débiles y, que la forma ácida tiene diferente color que su forma básica. Para un indicador genérico con características ácidas se puede representar el equilibrio con la siguiente ecuación:



Un ejemplo de indicador ácido-base es la fenolftaleína, cuyas formas ácidas y básicas se muestran en la figura IV.11.

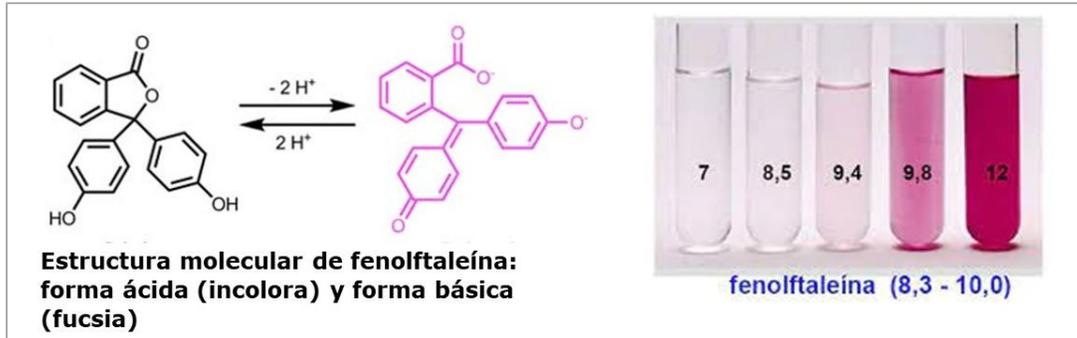


Figura IV.11: A la izquierda se ven las estructuras químicas de la fenolftaleína en sus formas ácida y básica. A la derecha, la observación macroscópica de la fenolftaleína en soluciones de diferentes valores de pH en el rango de 7 a 12. El ojo humano no puede percibir el cambio de color en un dado valor de pH, sino en un intervalo de pH, esto es fuente de error cuando se determina el punto final de una valoración. Fuente: <https://quimicafacil.net/manual-de-laboratorio/demostraciones-con-fenolftaleina-y-analogos/>

Por lo que sabemos de equilibrio iónico, las formas ácida y básica coexisten en solución; entonces el color por percibir dependerá de la proporción en sus concentraciones y de la capacidad de percepción del ojo humano; el cambio de color se puede distinguir a simple vista cuando la concentración de una de las formas es 10 veces mayor a la otra.⁶

A partir de K_a se puede escribir:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

⁶ Durante la titulación, la gota que cae desde la bureta conteniendo solución básica, genera color fucsia localmente, cuando se está acercando la valoración al punto de equivalencia. El operador agita el Erlenmeyer y observa que cada vez, el color desaparece más lentamente, hasta percibir que toda la solución mantiene el cambio de color. A partir de ese punto, mayor agregado profundizará el color fucsia y se introducirá error en la valoración.

El **color ácido** del indicador se percibe cuando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$; $[H^+] \geq 10 \times Ka$

y el **color básico**, cuando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 10$; $[H^+] \leq 0,1 \times Ka$

El rango de pH al cual se produce el cambio de color de un indicador ácido-base es:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pH (color ácido)} = -\log(10 \cdot Ka) = pKa + 1 \\ \text{pH (color básico)} = -\log(0,1 \cdot Ka) = pKa - 1 \end{array} \right\} \text{pH} = pKa \pm 1$$

La expresión anterior nos indica que el intervalo de pH dependerá de la constante de disociación ácida para un indicador ácido. Así, para un indicador cuyo pKa es 5, el rango de pH en el cual se produce el cambio de color será entre 4 y 6. Algunos ejemplos de indicadores ácido-base y su intervalo de pH correspondiente se muestran en la figura IV.12. El intervalo de pH de cada indicador puede variar con la Temperatura, la fuerza iónica y la presencia de disolventes orgánicos y partículas coloidales.

Indicador	Nombre químico	Color ácido	Color básico	Intervalo de pH de viraje	pK _{In}
Amarillo de metilo	p-dimetilaminoazobenceno	rojo	amarillo	2,9-4,0	3,3
Anaranjado de metilo	Ácido p-dimetilaminoazobencenosulfónico	rojo	Amarillo-anaranjado	3,1-4,4	4,2
Verde de bromocresol	Tetrabromo-m-cresol-sulfonftaleína	amarillo	azul	3,8-5,4	4,7
Rojo de metilo	Ácido dimetilaminoazobenceno-o-carboxílico	rojo	amarillo	4,2-6,2	5,0
Azul de bromotimol	dibromotimolsulfonftaleína	amarillo	azul	6,0-7,6	7,1
Púrpura de cresol	m-cresolsulfonftaleína	amarillo	púrpura	7,4-9,0	8,3
Fenolftaleína	Fenolftaleína	incoloro	Violeta rojizo	8,0-9,8	9,7

Figura IV.12: Ejemplos de indicadores ácido-base: se indican sus nombres común y químico, el color de su forma ácida y básica, el intervalo de pH y el pKa del indicador (pK_{In}).

La selección adecuada de un indicador requiere que el pKa del indicador esté próximo al pH del punto de equivalencia, que se produzca un cambio nítido de color y que el intervalo de color se produzca dentro del salto de pH en la curva de valoración.

Como se muestra en la figura IV.13, el salto de pH en el punto de equivalencia es amplio en el caso de la curva A del ácido fuerte y pueden ser útiles los indicadores fenolftaleína (pKa 9,7), azul de bromotimol (pKa 7,2) y verde de bromocresol (pKa 4,7). Para el caso del mismo ácido de concentración B (más diluida que A), el salto de pH es menor y, entonces, es adecuado seleccionar el azul de bromotimol, mientras que para cada uno de los otros indicadores, una parte del rango de viraje cae fuera del salto de pH, de forma tal que se cometería error positivo si se usara fenolftaleína (el punto final se observaría más allá del punto de equivalencia) y error negativo si se utilizara verde de bromocresol (punto final antes del punto de equivalencia).

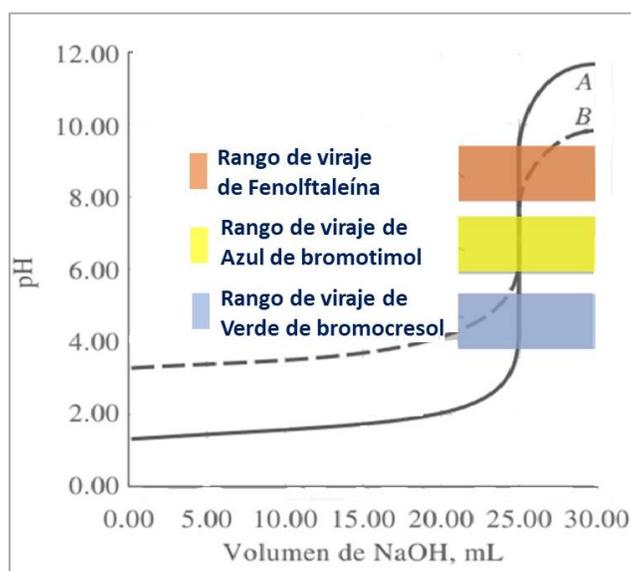


Figura IV.13: Curvas de valoración del HCl con NaOH. A: HCl 0,05000 M con NaOH 0,01000 M. B: HCl 0,005000 M con NaOH 0,001000 M. Las áreas sombreadas muestran los respectivos rangos de pH que involucran el cambio de color para los indicadores fenolftaleína, azul de bromotimol y verde de bromocresol. Modificado de Skoog West (2015).

Para el caso de ácidos débiles, la selección de indicadores adecuados es más crítica, ya que cuanto más débil es el ácido, el salto de pH en el punto de equivalencia es menor, siendo prácticamente inviable la valoración directa de un ácido cuyo Ka esté

en el orden de 10^{-10} (figura IV.14). En estos casos de ácidos extremadamente débiles, se recurre a una valoración directa en solvente no acuoso, como el formol, que provoca un aumento en el cambio de pH en el punto de equivalencia o bien se realiza una volumetría por retroceso, es decir, se agrega cantidad conocida de una base fuerte que reacciona con el analito y el exceso de base se valora con un ácido fuerte.

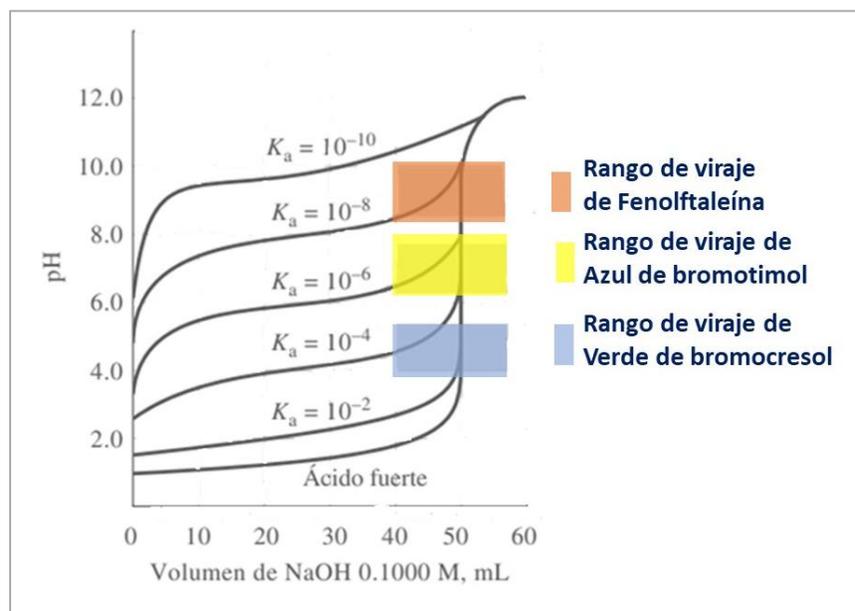


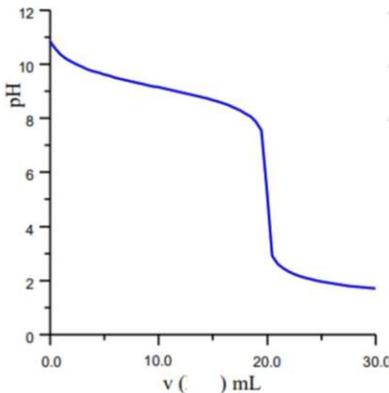
Figura IV.14: Curvas de valoración de ácidos monopróticos débiles 0,1000 M de diferente fuerza con NaOH 0,1000 M. Las áreas sombreadas muestran los rangos de viraje para tres indicadores: fenolftaleína, azul de bromotimol y verde de bromocresol. Modificado de Skoog, West (2015).

Hemos visto que la elección del indicador resulta clave en una volumetría para que el error de valoración sea el menor posible. Efectivamente la precisión relativa de una volumetría ácido-base -0,1 a 0,2 %- depende de la precisión en la detección del punto final y la precisión en la medida de volumen de valorante en el punto final. Teniendo en cuenta la precisión en la medida de volumen se prefiere trabajar con buretas más grandes, pero esto exige un gasto mayor de reactivos y mayor producción de desechos. Cuando se trabaja con volúmenes pequeños es conveniente utilizar tituladores automatizados -son significativamente más precisos-. En la práctica pueden cometerse otros errores, de tipo indeterminado (sección I.5, cap I), debido a la percepción del color por parte del operador en las valoraciones con indicadores colorimétricos.

Los valorantes ácido-base no son selectivos. Esto significa que cualquier sistema ácido base distinto del analito y que esté presente en la alícuota analizada reaccionará con el valorante. Si el analito es una base (o un ácido) mucho más fuerte que el interferente, es viable la valoración cuantitativa, pero si las constantes de disociación son similares, el punto final no será evidente y no será útil para el análisis cuantitativo.

Problemas

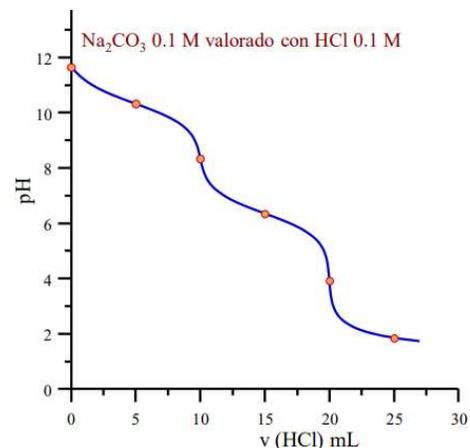
1- De acuerdo con el siguiente gráfico de valoración, cuáles de las premisas son verdaderas. Justifica.



- a)** Representa la valoración de ácido fuerte con base fuerte.
- b)** Representa la valoración de base débil con ácido fuerte.
- c)** Representa la valoración de base fuerte con ácido fuerte.
- d)** El indicador fenolftaleína es adecuado y su cambio de color durante la valoración será fucsia a incoloro
- e)** Rojo de fenol es un indicador adecuado para la valoración y el cambio de color durante la valoración será de amarillo a rojo
- f)** El azul de timol se mantendría de color amarillo

2- Analiza el gráfico de curva de valoración de Na_2CO_3 0,1 M con HCl 0,1 M y explica los siguientes aspectos:

- a)** La disminución de pH observada durante el transcurso de la valoración.
- b)** Los puntos de equivalencia y los equilibrios iónicos correspondientes.
- c)** Selección de indicadores útiles para detectar cada punto de equivalencia



IV.4- Preparación de soluciones

Las técnicas analíticas de los métodos volumétricos requieren preparar soluciones, ya sea de reactivos o de la propia muestra. Una solución de concentración exactamente conocida es aquella que se preparó con cantidades exactas de masa de soluto y volumen final de solución. Sin embargo, no siempre es necesario conocer con exactitud la concentración de una solución, depende de cuál será su uso en la técnica analítica. Por ejemplo, una solución de NaOH utilizada como auxiliar para dar el medio básico de otra reacción principal o bien la solución de un indicador pueden prepararse en forma aproximada; pero una solución que será utilizada como valorante en una volumetría ácido-base, deberá ser preparada con alto grado de exactitud.

La precisión en la medida también se aplica a la manipulación de las muestras, es decir, se debe conocer exactamente la masa -si es muestra sólida- ó el volumen -si la muestra es líquida- que se ha tomado para el análisis (alícuota).

La preparación de soluciones requiere procedimientos bastantes generales. Para una correcta preparación de soluciones deberá tenerse en cuenta: el cálculo de masa de sólido o volumen de reactivo o solución concentrada líquida a medir, dependiendo de las características del reactivo de partida y del uso que se le va a dar. A continuación, se presentan varios casos:

A- Preparación de soluciones cuya función es auxiliar. En primer lugar, se estima el volumen de solución aproximado que será necesario preparar. A continuación, se calcula la masa de reactivo sólido considerando la concentración final que debería tener la disolución resultante. La pesada puede realizarse en balanza técnica por lo que el cálculo de la masa sólo debe incluir hasta la centésima de gramo. Posteriormente, se trasvasa la masa pesada al recipiente en el que se va a preparar la disolución y se añade el disolvente apropiado hasta completar el volumen correspondiente, el cual tampoco es necesario medir exactamente, por lo tanto, podría ser una probeta o un matraz aforado (figura IV.15). Para enrasar a volumen final, se realiza con una piseta

o una pipeta para que el agregado sea gota a gota hasta que el menisco llegue al aforo.

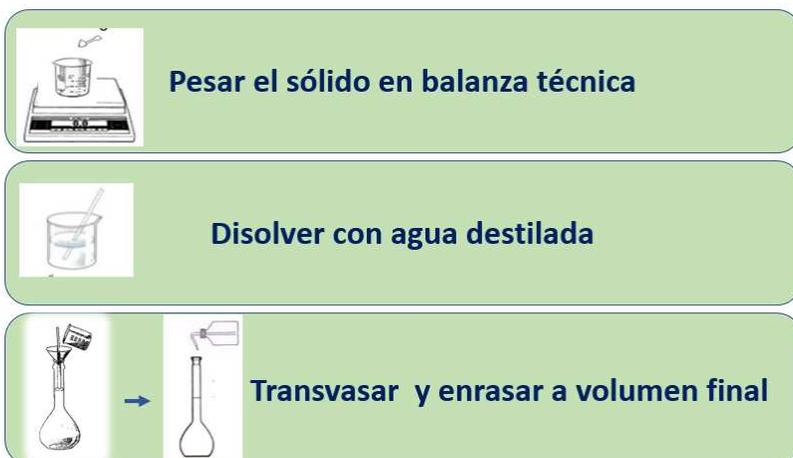


Figura IV.15-
Pasos generales de preparación de soluciones cuya función es auxiliar.

Resolvamos el siguiente caso de preparación de solución

-¿Cómo se prepara un volumen de 200 mL de solución NaOH 20 % m/V?

La expresión %m/V indica gramos de soluto por cada 100 mL de solución. Con el dato de concentración y volumen a preparar podemos calcular:

$$\frac{20 \text{ g NaOH}}{100 \text{ mL sol}} \times 200 \text{ mL} = 40 \text{ g NaOH}$$

La solución se prepara pesando en balanza técnica 40 g del sólido dentro de un vaso de precipitado, con los cuidados que requiere la manipulación de esta sustancia y agregando de a poco (debido al carácter exotérmico de la disolución) agua desionizada o destilada, disolviendo con ayuda de una varilla y transvasando a probeta o matraz aforado hasta completar 200 mL.

B- Preparación de soluciones patrón. Estas soluciones se deben preparar con exactitud pues el valor de su concentración tiene incidencia decisiva en el resultado final de un análisis. En el análisis volumétrico en particular, se emplean, fundamentalmente, como valorantes.

Esta preparación puede efectuarse mediante dos procedimientos diferentes dependiendo de si el reactivo sólido de partida es de calidad patrón primario o

no. En el primer caso, se prepara la solución cuya concentración exacta se calcula directamente a partir de la masa exacta pesada y del volumen exacto de solución preparado (preparación directa). En el segundo caso, la concentración exacta de la solución deberá ser determinada mediante un procedimiento denominado estandarización.

B1- Preparación de soluciones a partir de patrón o estándar primario. Los estándares o patrones primarios son sustancias estables, con alto grado de pureza, de masa molecular suficientemente elevada para minimizar posibles errores al pesar, solubles en agua, fáciles de secar y de conservar sin que pierdan sus propiedades. Ejemplos de estándares primarios utilizados en volumetrías ácido-base son Na_2CO_3 , para valorar soluciones de HCl; borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) para soluciones de H_2SO_4 y ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) para soluciones de NaOH. El procedimiento para trabajar con estándares primarios implica seleccionar drogas de calidad "pro análisis"⁷, por su alta pureza, y proceder al secado de la misma en una estufa a tiempo y temperatura según el protocolo para cada estándar. Una vez seco, se coloca en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente se pesa en balanza analítica la cantidad calculada de patrón primario según la concentración y el volumen de solución a preparar. El sólido puede pesarse en un vidrio de reloj o bien en un vaso de precipitado; en este último caso se agrega agua destilada para su disolución y se vierte cuantitativamente -esto es, enjuagando con agua destilada para arrastrar cualquier vestigio de sólido que haya quedado en el recipiente- volcando con ayuda de un embudo en un matraz aforado de volumen igual al de la solución que se quiere preparar. Por último, se agrega agua destilada, se enrasa hasta el aforo y se agita el matraz tapado para homogeneizar (figura IV.16). Esta solución se denomina *solución patrón o estándar primario*.

⁷ Reactivos que cumplen requisitos de normas internacionales y se pueden utilizar para rutinas de análisis químicos. Esta característica puede leerse en el rotulado del envase.



Figura IV.16: Pasos para la preparación de soluciones a partir de patrón primario sólido. La elección de drogas de calidad pro-análisis, el secado del sólido, la elección de instrumentos de mayor precisión y los cuidados en la manipulación, diferencian esta preparación de la que se requiere para soluciones de uso auxiliar.

¿Cómo se calcula la masa de patrón primario a pesar

Resolvamos el siguiente caso sobre preparación solución patrón primario

-¿Cuánto ftalato ácido de potasio se debe pesar para preparar 100 mL de solución 0,5 M?

A partir del dato de molaridad de solución a preparar y el volumen necesario, se puede calcular la cantidad de moles del sólido Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), cuya masa molar es 204,22 g/mol

$$\frac{0,5 \text{ moles ftalato ácido de potasio}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 0,05 \text{ moles ftalato ácido de potasio}$$

Con la masa molar del ftalato ácido de potasio, calculada a partir de la fórmula química y las masas atómicas de cada elemento químico, se averigua la cantidad en gramos que equivale a 0,05 moles.

$$0,05 \text{ mol}_{\text{ftalato ácido de potasio}} \times \frac{204,22 \text{ g}_{\text{ftalato ácido de potasio}}}{1 \text{ mol}_{\text{ftalato ácido de potasio}}} = 10,211 \text{ g}_{\text{ftalato ácido de potasio}}$$

Es la masa a pesar de sólido de calidad pro-análisis, previamente seco.

B2- Preparación de solución patrón o estándar secundario. El número de sustancias que cumplen con las características de patrón primario es escaso, por lo tanto, cuando se necesita una solución cuya concentración debe conocerse en forma exacta, es necesario preparar la solución y luego estandarizarla. La estandarización es un procedimiento en el que la solución se valora contra un patrón primario, obteniéndose la *solución patrón o estándar secundario*. Un ejemplo de este tipo de preparaciones es la solución de NaOH, que es el valorante de carácter básico más utilizado en las volumetrías ácido-base. El NaOH es un sólido higroscópico y casi siempre tiene impurezas de carbonato de sodio, formadas por contacto con el dióxido de carbono del aire, las cuales generan un error en la valoración ácido-base, denominado error por carbonato. Para evitar este error se suele preparar una disolución de NaOH 50 %, el carbonato de sodio se asienta en el fondo, se separa la solución por decantación y se diluye hasta obtener la concentración deseada, luego se almacena en un frasco que contenga un material, como la ascarita, capaz de absorber dióxido de carbono. El agua de preparación de la solución también debe estar libre de carbonatos, por esto se hierve previamente agua destilada hasta liberar el ion como dióxido de carbono, se enfría y está lista para la disolución de la base. Las soluciones básicas se guardan en frascos de polietileno, ya que reaccionan con el vidrio.

Las soluciones ácidas utilizadas en las volumetrías ácido-base son HCl, HClO₄ y H₂SO₄. El ácido nítrico (HNO₃) rara vez se utiliza porque es un poderoso oxidante capaz de alterar a los indicadores ácido-base durante la valoración. El ácido perclórico es fuerte, no volátil y estable con respecto a la reducción en soluciones diluidas; se prefiere su uso para valoraciones en solventes no acuosos.

Las soluciones de HCl y H₂SO₄ son las más empleadas como valorantes ácidos; se preparan por dilución de los ácidos más concentrados disponibles, pero tienen el inconveniente de que sus concentraciones son aproximadas, por esto es necesario preparar y luego estandarizar las soluciones diluidas.

La preparación de estas soluciones requiere medir -con material volumétrico adecuado- un volumen de la solución concentrada necesario para preparar el volumen de solución diluida que se necesite. En un matraz aforado se coloca agua

destilada, luego el volumen de solución concentrada -bajo campana y elementos de seguridad- y por último se enrasa hasta el aforo por goteo con agua destilada contenido en la piseta o bien con una pipeta (figura IV.17).

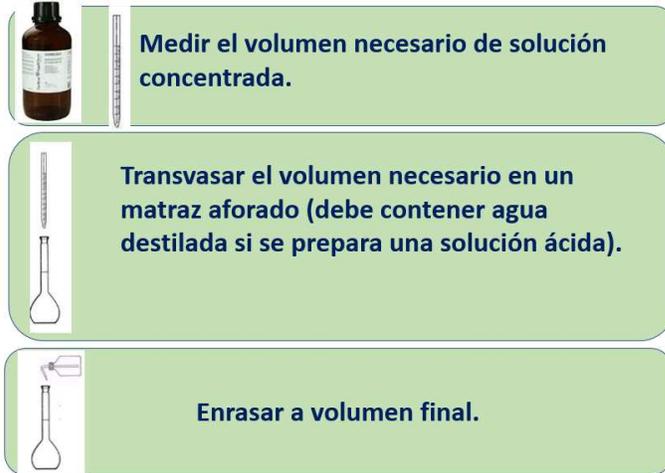


Figura IV.17:

Procedimiento de laboratorio general para preparación de soluciones a partir de soluciones concentradas. Respetar siempre las etiquetas del reactivo y trabajar con elementos de seguridad adecuados.

¿Cómo se calcula el volumen necesario de solución concentrada a medir?

Resolvamos el siguiente caso de preparación de solución por dilución

-¿Cómo se prepara 200 mL de HCl 0,1 M a partir de la solución concentrada 12 M?

El procedimiento para preparar una solución de menor concentración a partir de una solución más concentrada se denomina dilución -a diferencia de la preparación a partir de un sólido que se denomina disolución-. Primero, se averigua cuánto soluto se quiere tener en la solución diluida.

$$\frac{0,1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL sol diluida}} \times 200 \text{ mL sol diluida} = 20 \text{ mmol HCl}$$

Segundo, se averigua qué volumen de la solución de partida -solución concentrada- contiene esa cantidad de soluto.

$$\frac{1 \text{ mL sol concentrada}}{12 \text{ mmol HCl}} \times 20 \text{ mmol HCl} = 1,67 \text{ mL sol concentrada}$$

En la preparación de esta solución, para medir 1,67 mL de solución concentrada lo

más correcto será elegir una pipeta de 2 mL graduada 1:100. Ahora bien, como la solución no es patrón primario y necesita ser estandarizada, podemos ser menos estrictos al realizar la dilución.

IV.5- Estandarización de soluciones

Como se mencionó anteriormente, la estandarización de soluciones es un procedimiento que se realiza para determinar la concentración exacta de una solución que no es patrón primario; se efectúa por valoración contra una solución patrón primario, preferentemente, o bien contra una solución patrón secundario. Existen dos métodos para realizar la estandarización:

1-Estandarización con patrón primario sólido: en este caso se pesa la cantidad exacta de la sustancia sólida en el Erlenmeyer -cantidad necesaria para tener un gasto de volumen de solución a valorar entre el 20 al 80 % de la capacidad de la bureta- y se agrega agua hasta disolver, no siendo necesario medir el volumen. Se agregan gotas del indicador adecuado. En la bureta se coloca la solución a valorar.

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de masa de patrón primario para estandarización

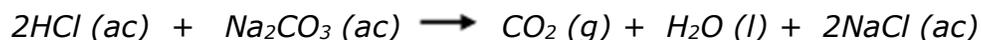
-¿Cuál es la masa de Na_2CO_3 necesaria para valorar una solución aproximadamente 0,1 M de HCl en una bureta de 25 mL?

En principio debemos estimar un gasto de volumen de solución a valorar dentro del 20 a 80 % de la capacidad de la bureta disponible -para disminuir el error- por ejemplo, 15 mL.

A continuación, averiguamos la cantidad de milimoles del ácido que habrá en el volumen estimado:

$$\frac{0,1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL}} \times 15 \text{ mL} = 1,5 \text{ mmol HCl}$$

Con la ecuación química de reacción y estequiometría calculamos la masa de sólido necesaria para tener el gasto estimado:



$$1,5 \text{ mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol HCl}} \times \frac{106 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3} = 79,5 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

Cabe aclarar que estos cálculos son estimativos, es decir, se pesará en balanza analítica una cantidad aproximada a 79,5 mg del patrón primario carbonato de sodio y se registrará el dato exacto de lo medido. Posteriormente, todo el procedimiento experimental de estandarización debe efectuarse con una correcta manipulación y los cálculos a partir de datos experimentales (masa de patrón primario y volumen gastado de solución a valorar) tendrán que ser exactos.

2- Estandarización con solución patrón primario: en este caso se toma una alícuota de solución -la necesaria para tener un gasto de volumen de solución a valorar adecuado según la capacidad de la bureta-. Se agregan gotas del indicador apropiado. En la bureta se coloca la solución a valorar.

Observa que la disposición de las soluciones en la estandarización -patrón primario conocido en el Erlenmeyer y solución a valorar en la bureta- es al revés que en los casos en los que se analiza una muestra, tal como se vio en la figura IV.1.

Para que cualquiera de los procedimientos de estandarización sea más exacto y preciso, se realiza por triplicado. Se calcula la Molaridad de la solución a valorar para cada réplica de valoración y la Molaridad resultante será el promedio de las obtenidas en cada valoración.

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de concentración de solución estandarizada

-¿Cuál es la concentración Molar de una solución de HCl aproximadamente 0,1 M a partir de los datos experimentales que fueron registrados en la tabla?*

valoración	Masa de Na₂(CO₃) (mg)	Vol HCl 0,1 M (mL)
#1°	80,5	14,10
#2°	81,0	14,40
#3°	79,3	13,90

Tendremos en cuenta la ecuación química de valoración para realizar cálculos estequiométricos.

1° valoración:

$$80,5 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3} = 1,519 \text{ mmol HCl}$$

Esta cantidad de milimoles de HCl están en el volumen gastado de solución, es decir, 14,10 mL

$$\frac{1,519 \text{ mmol HCl}}{14,10 \text{ mL}} = 0,1077 \text{ M HCl}$$

Repitiendo el procedimiento de cálculo para la réplica 2° y 3°, las molaridades obtenidas respectivamente son 0,1061M y 0,1076M.

La molaridad de HCl resultante de la experiencia que deberá ser informada es:

$$\frac{0,1077 + 0,1061 + 0,1076}{3} = 0,1071 \text{ M HCl}$$

* Los datos experimentales no son estimativos, sino que son valores que han sido medidos en el laboratorio. Estos datos deben ser manipulados cuidadosamente, respetando las cifras significativas según el instrumento de medición. Por supuesto, puede tener el error inherente a cualquier medición.

En la estandarización de soluciones contra una solución patrón primario, el error que se puede cometer, además de la percepción del color en el punto final, es el error de pesada del sólido y el de enrase en el matraz en la preparación de la solución;

mientras que, en la estandarización contra un patrón primario sólido, sólo se puede cometer error en la pesada. Cuando sea posible, resulta conveniente trabajar con el patrón primario sólido para estandarizar una solución.

A continuación, te propongo algunos problemas integrales sobre estandarización de soluciones de NaOH y HCl, muy utilizadas en volumetrías ácido-base, en los que podrás aplicar los contenidos abordados.

Problemas

3-Se estandarizó una solución de NaOH con patrón primario ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Se cargó una bureta con la solución a valorar y en el Erlenmeyer se agregó una cantidad pesada del patrón sólido, una cantidad de agua necesaria para disolver el sólido y fenolftaleína. Se agregó gota a gota la solución de NaOH hasta el cambio de color. La valoración se realizó por triplicado y los datos experimentales se muestran en la tabla.



Valoración	Masa $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (mg)	Vol. gastado NaOH (mL)
#1	489,6	8,00
#2	480,2	7,80
#3	373,3	6,00

- ¿Qué función cumple la fenolftaleína? Explica.
- ¿Cuál será el cambio de color observado durante la valoración? Argumenta tu respuesta con base en el rango de pH del indicador y las características ácido-base del sistema inicial y final.
- Calcula la Molaridad de la solución de NaOH a partir de los datos experimentales.

4-Ana debía estandarizar una solución de HCl aproximadamente 0,5 M. En primer lugar, preparó 100 mL de la solución a partir de HCl 37% m/m y densidad 1,19 g/mL. A continuación, valoró la solución preparada con patrón primario carbonato de sodio

sólido, previamente secado en estufa. El indicador utilizado fue verde de bromocresol. Los datos experimentales registrados por Ana se muestran en la tabla.

valoración	Masa de $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ (mg)	Vol HCl 0,5 M (mL)
1º	212,5	8,00
2º	200,0	7,50
3º	210,0	6,60

a- Respecto a la preparación de la solución: ¿Cómo hubieras preparado la dilución de HCl a partir del reactivo concentrado? Incluye cálculos, manualidad y materiales de laboratorio utilizados.

b- Respecto a la valoración de HCl

i- Realiza un esquema que represente los materiales principales de laboratorio que utilizarías y los reactivos que contienen.

ii- ¿Cuál será el cambio de color que habrá observado Ana durante la valoración? Argumenta tu respuesta.

iii- Calcula la molaridad de HCl y realiza una discusión de resultados de acuerdo con los datos experimentales y al resultado esperado.



Puedes ingresar al enlace para ver la resolución del problema <https://youtu.be/9sZqgnXiU08>

5- Tienes que preparar y valorar NaOH 0,25 M y no dispones de una técnica.

a) ¿Cómo realizarías la preparación de 500 mL de esta solución a partir del sólido? Explica cómo resolviste la situación problemática (qué datos utilizaste, qué criterios consideraste para la elección de material de laboratorio y los cuidados procedimentales de acuerdo con las características del sólido)

b) Para la valoración dispones de una bureta de 25 mL. Estima mediante cálculos la masa de patrón primario ftalato ácido de potasio que debes pesar, sabiendo que, para disminuir el error en la valoración se supone un gasto de valorable entre el 20 y el 80 % de la capacidad de la bureta que se dispone. Incluye la forma de cálculo y la ecuación química de valoración.



La situación planteada en este problema es de diseño de una experiencia de valoración que debe adecuarse a materiales existentes en un laboratorio; una vez

resuelto este diseño, podrás escribir las instrucciones a seguir (técnica). En el siguiente video encontrarás una forma posible de resolución <https://youtu.be/2T7n65Xs3N0> (Pascuali, 2020)

6- Juan, estudiante de química agrícola, valoró una solución de NaOH con solución patrón 0,100 M de ftalato ácido de potasio. Para 10,00 mL de solución patrón, gastó 12,00 mL de NaOH

a) ¿Cuál es la molaridad de solución de NaOH experimental? Incluye cálculos y ecuación química de valoración.

b) ¿Qué sugerencia le harías a Juan para disminuir la incertidumbre del resultado experimental?

7- Formas parte de un trabajo de investigación en calidad proteica de una nueva variedad de sorgo. En esta instancia inicial tu equipo se encuentra en la etapa de valoración de una solución de HCl necesaria para posteriormente cuantificar proteína del sorgo. Para la valoración cuentan con carbonato de sodio y diversos indicadores ácido base. Otro estudiante recordó que en clase de química general había valorado HCl con una solución estandarizada de NaOH y que en esa ocasión utilizó fenolftaleína como indicador.

a) ¿Qué puedes decir acerca de la utilidad de fenolftaleína para la valoración de HCl frente a carbonato de sodio? Explica sobre la base del conocimiento químico.

b) Elabora un cuadro de doble entrada para comparar la valoración de HCl con solución de NaOH y con Na_2CO_3 , respectivamente. Las categorías de comparación podrían ser: sistemas ácido-base iniciales, sistema ácido-base formado en el punto de equivalencia, carácter ácido-base en el punto de equivalencia (ácido, neutro o básico), indicador útil, cambio de color esperado durante la valoración

c) ¿Qué crees que observarías en el laboratorio si realizaras la valoración con fenolftaleína? Elabora una discusión acerca del indicador adecuado para este caso.

8- Para valorar HCl aproximadamente 0,5M en el laboratorio dispones de los siguientes reactivos: HCl 0,5M; $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (s); NaOH aprox. 0,5M; Na_2CO_3 (s); fenolftaleína; Verde de bromocresol; Azul de metileno. Los materiales disponibles

son: Bureta 10 mL; Erlenmeyer 100 mL; Mechero Bunsen; Probeta 200 mL; Matraz aforado 1L; Piseta; balanza

- a) Qué reactivos y materiales seleccionarías para realizar la valoración. Justifica brevemente. (¡Atención! Hay dos respuestas posibles)
- b) ¿Qué cantidad (masa/volumen) de reactivo (especificar cuál) necesitaría para tener un gasto apropiado de HCl, según el material disponible? Justifica con cálculos y ecuación química
- c) De acuerdo con la reacción de valoración y con el indicador que seleccionaste, sin hacer cálculos, predice qué carácter ácido-base habrá en el punto de equivalencia y qué cambio de color ocurrirá durante la valoración. Explicar brevemente.

Tabla de rangos de viraje de los indicadores

indicador	Rango de viraje	Forma ácida	Forma básica
fenolftaleína	8,2-9,8	inoloro	fucsia
Verde de bromocresol	3,8-5,4	amarillo	azul
Azul de metileno	-----	azul	azul

IV.6- Determinación experimental. Estandarización de HCl con carbonato de sodio

Los procedimientos de estandarización de soluciones son realizados en todos los tipos de volumetrías según su reacción química. Algunos ejemplos de soluciones valorantes utilizadas en aplicaciones agronómicas son: H_2SO_4 o HCl para determinar Nitrógeno Orgánico en suelos, agua o forrajes⁸ y HCl para determinar carbonatos totales en suelo (en volumetría ácido-base); $AgNO_3$ para determinar cloruros en agua de bebida animal (en Volumetría por formación de precipitados), ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA) para determinar Ca y Mg en aguas de riego (en volumetría por formación de complejos).

En este capítulo enfocado en volumetrías ácido-base, te presento un caso de estandarización de solución de HCl con patrón primario carbonato de sodio. En la

⁸ Se denomina así a las hierbas, pastos verdes o secos, y por extensión, diversas plantas u órganos vegetales que se emplean en la alimentación de animales, especialmente el ganado (SENASA).

sección IV.5 nos hemos referido a este procedimiento y resolviste problemas, extraídos de situaciones experimentales reales, cuya resolución implicaban cálculos previos al trabajo experimental y cálculos posteriores de resultados finales a partir de los datos experimentales; también tuviste que tomar decisiones respecto a qué indicador ácido-base utilizar, predecir cuál será el cambio de color durante la valoración y cuestiones de manualidad. En esta sección te propongo ver dos videos experimentales de preparación de solución patrón carbonato de sodio y estandarización de HCl, respectivamente. A partir de ellos y los contenidos que hemos abordado, te presento dos actividades: A-Resolver un cuestionario Google y 2-Elaborar un informe de laboratorio a partir de datos experimentales simulados.

En general en la práctica de laboratorio se cuenta con una técnica, que contiene las instrucciones -a modo de receta de cocina- para llevar a cabo el procedimiento. A veces dicha técnica no se puede usar en el laboratorio porque no se dispone del material ni de los reactivos que propone la técnica, en estos casos se deben diseñar o modificar las instrucciones.

Supongamos que disponemos de las siguientes instrucciones escritas - procedimientos- para realizar las siguientes experiencias:

Procedimiento I-Preparación de solución patrón primario Na_2CO_3 0,100 M

- Calcular la masa necesaria de carbonato de sodio anhidro para preparar 100 mL de solución 0,100 M
- Secar en estufa u horno una cantidad muy superior a la necesaria de carbonato de sodio (a 110 °C durante 1 hora o bien 270°C durante 30 min)
- Dejar reposar dentro de un desecador hasta que alcance temperatura ambiente.
- Pesar en un vidrio de reloj la cantidad exactamente calculada de carbonato de sodio seco.
- Transvasar todo el sólido a un vaso de precipitado y agregar agua destilada para disolver, agitando con una varilla.
- Transvasar la solución a un matraz aforado de 100 cc con ayuda de un embudo.
- Enrasar hasta el aforo y agitar por inversión del matraz aforado.



En el siguiente enlace podrás ver el video de la experiencia I- Preparación de una solución patrón primario de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0,100 M <https://youtu.be/exTbw4Ps99A> (Facultad de Agronomía, UNICEN, 2023)

Procedimiento II- Valoración de solución HCl aproximadamente 0,5 M con solución patrón primario Na_2CO_3 0,100 M.

Un resumen de la técnica es el siguiente:

- Cargar una bureta limpia con solución de HCl.
- Medir 10 mL de solución de carbonato de sodio 0,100 M con una pipeta y transvasar a un Erlenmeyer. Agregar gotas de verde de bromo cresol.
- Desde la bureta dejar gotear la solución de HCl dentro del Erlenmeyer, agitando continuamente, hasta lograr cuidadosamente el cambio de color⁹.
- Registrar el volumen gastado de HCl y calcular la Molaridad de HCl
- Repetir el procedimiento dos veces más para realizar la valoración por triplicado.
- Calcular la Molaridad promedio de HCl.



Ingresa al siguiente enlace para ver el video de la experiencia Estandarización de una solución de HCl 0,5 M <https://youtu.be/YaRf0mLR0Uw> (Facultad de Agronomía. UNICEN, 2023)

⁹ Se sugiere que, desde el color azul inicial, se agregue gota a gota solución de HCl hasta color verde, luego calentar el Erlenmeyer hasta que recupere el color azul. Este procedimiento se debe a que la liberación de ácido carbónico genera acidez a la mezcla reactiva. Al calentar disminuye su solubilidad en agua y se elimina como dióxido de carbono gaseoso; por lo tanto, aumenta el pH dentro del Erlenmeyer y por esto vuelve al color azul. Posteriormente se continúa con el agregado de la solución de HCl desde la bureta hasta color amarillo.

⚠ Respecto a los videos que muestran las experiencias en laboratorio observa qué materiales de laboratorio se utilizan, la manipulación, las medidas de seguridad, el procedimiento y las observaciones macroscópicas (qué colores tienen las soluciones de partida, cuál es el cambio de color del indicador en la valoración). Será interesante que relaciones estas cuestiones mencionadas con los fundamentos del método, en este caso volumetría ácido-base. Desde esa perspectiva, podrías preguntarte qué función cumple cada reactivo utilizado, qué ecuación química representa al proceso que estás visualizando. Un tercer aspecto es preguntarte para qué se hace la experiencia, qué datos tendrías que registrar y qué cálculos harás para obtener el resultado buscado.

Problemas

8-Resuelve las consignas del formulario Google que encontrarás ingresando al enlace https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSf0PUKsaTijuRcZw5Kr8KtYsrwq11d2c5IT5WKISVm2wFGKxA/viewform?usp=pp_url. Al completar y enviar el formulario, recibirás la autoevaluación.

9-Elabora el informe de laboratorio correspondiente al trabajo experimental de preparación de solución patrón de carbonato de sodio y estandarización de HCl que se muestran en los videos, siguiendo para ello las pautas establecidas en el anexo 4 de este capítulo.

IV.7- Aplicaciones de volumetrías ácido-base al análisis de muestras de interés agronómico

En las secciones IV.5- y IV.6- resolviste casos de estandarización de soluciones. En esta oportunidad, avanzamos en la determinación cuantitativa por volumetría ácido-base de un analito en muestras de interés agronómico.

El análisis de muestras resulta muchas veces más laborioso que una simple valoración volumétrica por método directo como son las estandarizaciones. Esto puede ocurrir porque la muestra es una matriz sólida en la que el analito no está fácilmente disponible, y puede ser necesario ser extraído o modificado para posteriormente ser cuantificado. Será interesante que te preguntes en cada caso sobre las características de la muestra, del valorante, del valorable y cuál es el analito. Otra complejidad es si la concentración del analito en la muestra es elevada; en estos casos, puede ser necesario trabajar con una dilución de ésta (Sección 3 del capítulo I de este libro); o bien, tomar una parte de la muestra, debidamente cuantificada. Todos estos procedimientos experimentales complican los cálculos de concentración del analito en la muestra.

En el trabajo de rutina de un laboratorio de servicios o de investigación, el analista realiza sus cálculos en una planilla de cálculos y los traduce en una única expresión matemática (algoritmo) que simplifica el tiempo. Estos algoritmos son el resultado de un desarrollo deductivo que es altamente dependiente de modificaciones que pudieran realizarse en el método. Para la construcción del algoritmo es necesario aprender a seleccionar críticamente los datos experimentales y el desarrollo del cálculo, por esto se insiste en este libro resolver los problemas paso a paso.

En todos los casos, los problemas se diseñaron a partir de experiencias reales, e incluyen preguntas sobre aspectos técnicos específicos (por ejemplo, sobre cómo proceder para realizar la dilución de una muestra, esto implica cálculos, el procedimiento experimental que seguirías y la selección de los materiales de laboratorio apropiados).

Problemas

10- Se estudia la calidad de un vinagre¹⁰ en términos de su acidez total, debida mayormente a su concentración de ácido acético (CH₃COOH). Para ello, se miden

¹⁰ Se denomina vinagre a una solución acuosa de ácido acético al 5%. La fórmula del ácido acético es CH₃COOH. La fermentación acética se produce en bebidas alcohólicas, miel, frutas, cereales y otras materias primas.

2,00 mL de muestra y se diluye a 50,00 mL con agua. Se toma una alícuota de 10,00 mL de muestra diluida, se agrega fenolftaleína y se valora con NaOH 0,0230 M, gastándose 11,40 mL. El código alimentario argentino (CAA, art 1334) exige un mínimo de 5% m/v de ácido acético para su comercialización como vinagre.

- a) Identifica en el enunciado: muestra, analito, valorante e indicador de valoración.
- b) ¿Cuál es el factor de dilución de la muestra? ¿Cómo procederías en el laboratorio si tuvieras que realizar la dilución?
- c) Realiza un esquema que represente el procedimiento del análisis del vinagre.
- d) La metodología utilizada es una **volumetría ácido-base, directa**. Argumenta los términos escritos en negrita y escribe la ecuación química involucrada.
- e) En la valoración, ¿cuál crees que será el viraje de color del indicador? Justifica
- f) Averigua si el vinagre analizado cumple con los requisitos del CAA (https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_16.htm).

11- Un campo de aplicación importante de las valoraciones ácido-base es el control de la "riqueza" de los fertilizantes. En un laboratorio se analizó el contenido en nitrato de amonio de una solución de fertilizante (densidad 1,05 g/mL): Se colocó 1,00 mL de muestra en un Erlenmeyer, se agregó formol¹¹, agua destilada y 1-2 gotas de fenolftaleína. Se valoró con NaOH 0,1400 M; el volumen gastado fue 19,25 mL.

- a) Escribe la ecuación química de valoración.
- b) A partir de los datos experimentales, calcula la riqueza de nitrato de amonio en el fertilizante expresada en % m/m.
- c) Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones
 - i- Experimentalmente, la valoración finalizó al producirse el cambio de incoloro a rosa
 - ii- A mayor riqueza de nitrato de amonio del fertilizante, menor será el gasto de valorante.

¹¹ Formol es un solvente no acuoso que se utiliza para mejorar el punto de inflexión de la curva de valoración del amonio haciendo más notorio el salto de pH en el punto de equivalencia. Esto es necesario debido a que el ion amonio es un ácido muy débil (K_a del orden de 10^{-10}).

d) ¿Cómo sería el diseño de esta cuantificación si se tratara de una volumetría por retroceso? Realiza un esquema y decide qué reactivos utilizarías (sin valores numéricos y más allá de que fuera una mejor opción).



En el siguiente enlace comparto la resolución de este problema de valoración ácido-base directa que tiene la particularidad de que el analito es una sal cuya característica ácido-base permite determinar su concentración <https://youtu.be/tL4rX3Uj7j4>

12- El suelo contiene carbonatos solubles, tales como los de sodio y potasio y carbonatos poco solubles, principalmente de calcio. La cantidad de carbonatos totales se puede determinar agregando una cantidad perfectamente conocida de solución de HCl a la muestra para descomponer en forma de dióxido de carbono y luego de 1 hora se realiza una valoración del exceso de ácido con solución de NaOH.

Veamos un caso: Se pesaron 15,00 g de suelo seco y tamizado 0,5 mm, y se trataron con 20,00 mL de HCl 1,039 M. Luego de 1 hora se llevó a un matraz aforado de 100 mL y se enrasó con agua. Se filtró y tomó una alícuota de 10,00 mL que se colocó en un Erlenmeyer, se agregaron gotas de fenolftaleína y desde la bureta se derramó un volumen de 9,50 mL de solución de NaOH aproximadamente 0,1 M para alcanzar el punto final.

a) Escribe las ecuaciones químicas de descomposición de carbonatos y de valoración, respectivamente.

b) Qué tipo de volumetría es, respecto a la metodología. Argumenta tu respuesta.

c) Para la valoración de la solución de NaOH utilizada, se pesaron en sendos Erlenmeyer 0,387 y 0,356 gr de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$); los volúmenes gastados fueron 14,30 mL y 13,00 mL respectivamente, ¿Cuál es la concentración de la solución de NaOH?

d) Averigua mediante cálculos el contenido de carbonatos en el suelo, expresado como %m/m de CaCO_3 .

13- Los estudiantes Ivan y Marcos, en trabajos individuales, determinaron en el laboratorio el contenido de ácido acético (CH_3COOH) para evaluar la calidad de vinagre. Las instrucciones eran: Realizar una dilución 1:50 de la muestra, tomar una

alícuota de 10 mL. Valorar con NaOH 0,0200 M en presencia de 3 gotas de indicador fenolftaleína. A) Ivan, en la valoración, gastó todo el volumen de la bureta de 25 mL de capacidad sin haber evidenciado cambio de color; su tutor le dice que revise sus procedimientos. Ayuda a Ivan a dilucidar cuáles de los siguientes errores pudo haber ocurrido y argumenta tus elecciones.

Ai-La concentración de la solución de NaOH era 0,200 M;

Aii-Olvidó añadir fenolftaleína;

Aiii-Al preparar la dilución de la muestra no homogeneizó la solución;

Aiv-Colocó más gotas de fenolftaleína que las indicadas en las instrucciones;

Av-Trabajó con la totalidad de la dilución preparada;

B) Por su parte, Marcos pudo llevar a cabo la valoración y gastó 5,4 mL de valorante. El resultado que emitió fue: 648 %m/v HAc y sus anotaciones en el cuaderno fueron:

$$\frac{0,200 \text{ mol NaOH}}{1L} \times 5,4 \text{ mL} = 1,08 \text{ mol NaOH} \quad , \quad 1,08 \text{ mol NaOH} \times \frac{1 \text{ mol HAc}}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,08 \text{ mol HAc}$$

$$\frac{1,08 \text{ mol HAc}}{10 \text{ mL vinagre}} \times \frac{60 \text{ g HAc}}{1 \text{ mol HAc}} \times 100 \text{ mL vinagre} = 648 \% \frac{m}{v} \text{ HAc}$$

Ayuda a Marcos a encontrar los errores en el resultado y explica.

IV.8- El método Kjeldahl

El Nitrógeno orgánico (Norg) se encuentra en una variedad de materiales de interés tales como fármacos, fertilizantes, alimentos, el suelo, forrajes, etc.; por lo tanto, su determinación cuantitativa es muy importante y la forma más difundida y considerada como referente es el método de Kjeldahl, que está actualmente basado, en sus formas más generales, en una volumetría ácido-base.¹² En caso de determinar el contenido de proteínas de una muestra, el porcentaje en peso de Norg medido por el método se multiplica por un factor numérico para traducirlo en términos de proteína: dicho factor es 6,25 para carne, 6,38 para productos lácteos y 5,70 para cereales.¹³

¹² Ver aspectos históricos en el recuadro, más adelante.

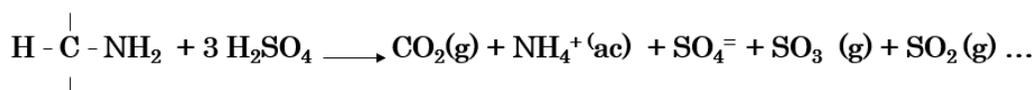
¹³ Para más información, ver la sección *Voces desde la Agronomía* del presente capítulo

En la sección IV.9 nos referiremos a la importancia de N orgánico en suelo agrícola y en la sección *Voces desde la Agronomía* en este capítulo, los especialistas en nutrición animal nos relatan para qué utilizan el método Kjeldahl.

-Fundamento y descripción

El método Kjeldahl consta de tres etapas:

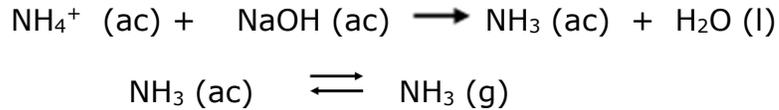
- 1- Digestión de la materia orgánica: el objetivo es romper los enlaces covalentes en los que interviene el N junto con C e H hasta lograr la formación de catión amonio (NH_4^+) a partir del nitrógeno presente en cualquier especie química. El proceso se realiza a altas temperaturas (360-390°C) en presencia de solución de ácido sulfúrico concentrado y una mezcla catalizadora formada por sulfato cúprico y sulfato de potasio (Cu_2SO_4 realmente es catalizador porque acelera la velocidad de la reacción de oxidación y K_2SO_4 cumple la función de aumentar el punto de ebullición del ácido sulfúrico). Además de mineralizar el N, durante este drástico procedimiento todos los carbonos orgánicos y sus hidrógenos unidos se transforman en dióxido de carbono y agua. Durante este proceso de mineralización se produce la carbonización de la materia orgánica, que se visualiza en forma de espuma negra, que finalmente se descompone y se convierte en un líquido claro verdoso. El proceso químico se puede representar de la siguiente forma:



En la ecuación anterior, $\text{H} - \underset{\text{|}}{\overset{\text{|}}{\text{C}}} - \text{NH}_2$ representa simbólicamente Nitrógeno orgánico, no puede representarse mediante una fórmula química definida porque generalmente está constituido por una diversidad de compuestos. El proceso químico es una mineralización en la cual todos los componentes orgánicos se transforman en inorgánicos, se produce la oxidación del carbono a dióxido de carbono y la reducción del nitrógeno a amonio.

- 2- Conversión de la totalidad del catión amonio en medio básico hasta amoníaco gaseoso (NH_3) y su destilación. El catión amonio es un ácido muy débil para

ser titulado por valoración directa y además es conveniente separar el nitrógeno del digesto. Una manera de hacer esto es por medio de la destilación, proceso que requiere previamente convertir al amonio en amoníaco, forma química en la que es fácilmente separado como gas por calentamiento. Esta transformación química se realiza por agregado de exceso de NaOH, cuya ecuación se muestra a continuación.



La recolección del destilado se realiza en medio ácido, para retener al nitrógeno en forma de amonio no volátil.

Un esquema general de Kjeldahl se muestra en la figura IV.18.



Figura IV.18: Esquema general de las etapas de Kjeldahl. Se representa un bloque digestor que está conectado a un lavador de gases, el cual recolecta y contrarresta los efectos de los gases tóxicos generados; el equipo destilador automatizado y por último el equipo para la valoración ácido-base.

3- Valoración ácido-base del destilado¹⁴.

¹⁴ Si bien se emplea usualmente la volumetría ácido-base para cuantificar de manera indirecta el amonio proveniente de la digestión de nitrógeno orgánico, otras técnicas cuantifican ion amonio mediante electrodos sensibles a amonio; dichos electrodos son bastante más caros y tienen una vida útil menor, respecto a los métodos volumétricos.

Es la etapa de cuantificación. Dependiendo de la forma de recolección del destilado y su posterior cuantificación, se pueden distinguir dos procedimientos, que se muestran en la figura IV.19.

El procedimiento A recolecta el amoníaco en un exceso estimado de solución de ácido bórico con mezcla indicadora. Una mezcla indicadora adecuada es la formada por los indicadores rojo de metilo y azul de metileno; el primero de ellos es el que cambia de color y el segundo permanecerá del mismo color, pero se utiliza como fondo para que el cambio sea más nítido. ¿Por qué se coloca la mezcla indicadora durante la recolección del destilado, etapa previa de valoración propiamente dicha? Porque da indicio de la presencia de amoníaco: antes de la destilación está de color violeta y cuando se destila amoníaco vira al color verde. Luego, durante la valoración de los boratos con solución de HCl (figura IV.9), el color observado será desde verde a violeta, aunque se detiene la valoración cuando se observa gris-violáceo. Otra mezcla indicadora posible es la formada por verde de bromocresol y azul de metileno.

Procedimientos diferentes para Kjeldahl según la recolección del amoníaco destilado	
<p>Procedimiento A</p> <p>2- Recolección de NH₃ en un volumen estimado de solución de ácido bórico y mezcla indicadora</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ <p>3-Valoración de iones boratos formados en la reacción, con solución estandarizada de HCl:</p> $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Cl}^-$	<p>Procedimiento B</p> <p>2- Recolección de NH₃ en un volumen exacto de solución estandarizada de ácido fuerte (HCl o H₂SO₄)</p> $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$ <p>3- Valoración del exceso del ácido (HCl o H₂SO₄) con solución de NaOH estandarizada en presencia de fenolftaleína :</p> $\text{H}^+ + \text{Na(OH)} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Figura IV-19: Dos procedimientos diferentes desde la recolección de amoníaco destilado, para el método Kjeldahl. Ambos incluyen como método cuantitativo la volumetría ácido-base indirecta, pero el procedimiento A es de sustitución mientras que el B es por retroceso.

En el procedimiento B se requiere una solución estandarizada de ácido fuerte para recolectar el destilado y luego se valora el exceso de ácido con una solución de base fuerte; en este caso el indicador útil es fenolftaleína (figura IV.9).



Desafío

Explica lo más detallado posible los siguientes interrogantes

#1- ¿Por qué no se valora directamente el amonio generado en la etapa de digestión con una base fuerte?

#2- ¿Por qué en el procedimiento B se utiliza un indicador diferente al A?

#3- ¿Por qué es más rápido y sencillo el procedimiento A que el B? (¡Ambos tienen igual número de pasos!)

-Alcances del método

La etapa crítica del método Kjeldahl es la descomposición con ácido sulfúrico. El nitrógeno de aminas ($-\text{NH}_2$) y amidas ($-\text{CONH}_2$) se transforma cuantitativamente en iones amonio. Sin embargo, los grupos nitro ($-\text{NO}_2^-$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$) y azoxi ($-\text{N}^+\text{O}^-=\text{N}-$) forman nitrógeno elemental o sus diversos óxidos que se pierden en medio ácido caliente. Para detectarlos se requiere un tratamiento previo con un agente reductor, como el ácido salicílico y tiosulfato de sodio. La piridina, los derivados de piridina y algunos otros compuestos aromáticos heterocíclicos son particularmente resistentes a la descomposición total por el ácido sulfúrico.

Respecto a fuentes de nitrógeno inorgánico, no es posible determinar iones nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-) por método Kjeldahl, excepto que sean previamente reducidos a NH_4^+ , este paso es posible realizar con aleación Devarda (50% Cu, 45%Al, 5% Zn) en medio básico. ¿Y qué ocurre si en la muestra hay ion amonio? Este ion mineral no es afectado por el ácido sulfúrico, el amonio se sumará al que provenga de la mineralización del Norg. Por esto, si una muestra tiene Norg y amonio, no se podrá distinguir entre ambos y se sobreestimarán erróneamente el valor de Norg de la muestra. Generalmente los suelos agrícolas tienen 95 % de nitrógeno orgánico, muy

alto respecto a las formas inorgánicas de N, por esto, se considera al nitrógeno Kjeldahl como una medida estimativa de Nitrógeno total en un suelo y se utiliza este parámetro para calcular la relación C:N. Para estudiar la disponibilidad inmediata de nitrógeno en un suelo, se evalúa el contenido de nitratos que se realiza por espectroscopía de absorción molecular (capítulo IX) o por electrodos sensibles al ion.

Voces desde la historia

Curiosidad histórica



J. Kjeldahl. Pintura de Otto Haslund

En 1883, la revista alemana *Zeitschrift für Analytische Chemie* publicó el artículo: Nuevo método para determinar el nitrógeno en cuerpos orgánicos, cuyo autor era J. Kjeldahl. El químico danés Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl trabajó durante dos años en el laboratorio de una escuela agrícola, posteriormente dirigió el

Laboratorio de la Fundación Carlsberg, propietaria de la compañía cervecera del mismo nombre. Allí investigó las transformaciones proteicas durante la germinación de semillas en la producción de cerveza. Las tediosas y largas técnicas que se disponían en esa época para cuantificar proteínas hicieron que desarrollara el método que lleva su nombre. A más de 130 años, el método sigue vigente y es respaldado internacionalmente por asociaciones como AOAC (Asociación de Químicos Analíticos Oficiales), AACC (Asociación de Químicos Estadounidenses de Cereales), EPA (Agencia de Protección Ambiental), ISO (International Standards Organization), entre otras. Las modificaciones que sufrió el método con el tiempo se debieron al desarrollo analítico e instrumental y a un mayor cuidado del medio ambiente y del personal; se reemplazó el óxido mercurico en la primera etapa por su gran toxicidad, se implementaron instrumentos automatizados que requieren menor manipulación por parte del analista, y la etapa de cuantificación propuesta por él mediante un método iodométrico fue reemplazada por una volumetría ácido-base indirecta.



Equipo Kjeldahl

Veamos tres casos de aplicaciones del método Kjeldahl para la evaluación de la calidad de un fertilizante¹⁵, para la determinación del contenido de Nitrógeno Total (NT) en el suelo y para la calidad proteica de un forraje para estudios de nutrición animal.

Problemas

14- Un productor agropecuario necesita conocer la calidad de una partida de urea - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - que está usando para fertilizar su lote. El rótulo del fertilizante declara tener 45% de Nitrógeno. Para su análisis por el método de Kjeldahl, se pesó 95,0 mg de fertilizante, se mineralizó hasta convertir el nitrógeno del fertilizante en amonio, se agregó solución de NaOH hasta convertir todo el amonio en amoníaco y destilar; el amoníaco destilado se recolectó en exceso de solución de ácido bórico. Se valoró con HCl 0,1980 M, gastando un volumen de 15,40 mL.

- Sobre la base de tus conocimientos acerca del tipo de nitrógeno que determina Kjeldahl, argumenta si el método es útil para el análisis de urea. ¿Y si se tratara de fertilizante nitrato de sodio?
- Escribe la ecuación química de valoración.
- Teniendo en cuenta la reacción de valoración y los datos de la tabla de indicadores ácido-base del anexo, ¿Cuál de los siguientes indicadores se podría utilizar: fenolftaleína o rojo de metilo? Argumenta tu respuesta.
- ¿Cumple la urea analizada con el porcentaje de nitrógeno declarado? Justifica con cálculos y ecuaciones químicas.

15-El método Kjeldahl se utiliza para cuantificar nitrógeno orgánico en suelos, en agronomía se denomina nitrógeno total. Se mineralizó una muestra de 100,0 mg de suelo con H_2SO_4 98% y 200,0 mg de catalizador durante 2 hs, luego se agregó agua

¹⁵ Se dispone de un marco legal regulatorio sobre productos fertilizantes y enmiendas y el SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria) es la autoridad de aplicación de estas normativas. Dicho organismo está encargado de la regulación y fiscalización de la comercialización de estos productos. A pesar de esto, los productos, desde su elaboración al usuario pudieron haber sido fraccionados, mezclados, etc., por lo que la determinación del grado NPK (contenido de Nitrógeno, fósforo y potasio) de un fertilizante suele ser un análisis solicitado por agricultores y cooperativas para garantizar la calidad y composición del producto aplicado.

y se destiló en presencia de solución de NaOH 40%. El destilado se recolectó en 15 mL de una solución de HBO₂ 2% e indicador adecuado. En la valoración se gastó 1,90 mL de HCl 0,0100 M.

Clasificación de suelos según el contenido de Nitrógeno total.

N total (%) (Kjeldahl)	
Menos de 0.075	Altamente desprovisto
0.075-0.125	Muy pobremente provisto
0.125-0.150	Pobremente provisto
0.150-0.200	Moderadamente provisto
0.200-0.300	Bien provisto
Mas de 0.300	Muy bien provisto

- a) Explica por qué el método Kjeldahl es una aplicación de valoración ácido-base.
- b) ¿Cuál es el porcentaje de nitrógeno en la muestra de suelo analizada? ¿Cómo lo resolviste (datos que tuviste en cuenta, relaciones que utilizaste)?
- c) Califica el suelo respecto a su contenido en nitrógeno total, teniendo en cuenta los datos de la tabla.
- d) Averigua por qué la medición del N-orgánico no resulta un buen estimador de la disponibilidad inmediata del nutriente para los vegetales.

16-Se determina por el método Kjeldahl la calidad proteica de un forraje de sorgo granífero que se utilizará como parte de la alimentación de ganado bovino. Se digieren 109,2 mg de muestra de ese forraje con ácido sulfúrico concentrado y catalizador. Finalizada la digestión, se enfría y se lleva a volumen final de 15,00 mL. Del digesto se toma 1,00 mL¹⁶ y se destila previo agregado de 0,50 mL de Na(OH) al

¹⁶ En laboratorios de control de producción animal se puede contar con un equipo Kjeldahl de diseño que permite trabajar con varias muestras a la vez e insume menor cantidad de reactivos, obteniendo muy buenos resultados.

50%. El NH_3 destilado se recoge en ácido bórico más indicador. En la valoración con H_2SO_4 $9,75 \cdot 10^{-4}$ M se gastó un volumen de 3,05 mL.

- a) Elabora el esquema que muestre los pasos por los que atraviesa la muestra
- b) ¿Qué cantidad de muestra se está valorando?
- c) ¿Cuál es la especie química que se valora con la solución de H_2SO_4 ? ¿Cuál es la relación estequiométrica entre valorante y valorable? Explica y justifica con ecuación/es químicas
- d) Calcula el porcentaje de proteína presente en el forraje analizado, sabiendo que la relación: % proteína/ %N es 6,25. Justifica los cálculos.



Este es un problema de método Kjeldahl aplicado a la determinación de proteína en forraje; para ver su resolución, entra al siguiente enlace <https://youtu.be/9m5i39rnmRQ>

17- De acuerdo con los siguientes posibles errores en la determinación de Proteína en un forraje, discute para cada caso si el resultado experimental dará menor o mayor que el verdadero.

- i- No se completó el tiempo de la mineralización, debido a un corte de luz. Se continuó con los siguientes pasos;
- ii- Hubo contaminación de la muestra con restos de fertilizante urea;
- iii- Se produjo escape de amoníaco gaseoso durante la destilación;
- iv- No se alcanzó la temperatura necesaria para la digestión completa de la muestra;
- v- Durante la destilación, gotas de hidróxido de sodio 50% pasaron a través del destilador y se recolectaron junto a amoníaco;
- vi- Durante la valoración indirecta el operador registró el volumen gastado de HCl como 4,70 mL en lugar de 4,80 mL;

En la práctica de laboratorio podrás ver cómo se realiza experimentalmente la cuantificación de nitrógeno orgánico en muestras de suelo. Entender cómo se resuelven los problemas de cálculo para el método Kjeldahl te será útil para repensar y adecuar los cálculos a la situación de la experiencia de laboratorio a partir de datos experimentales. Predecir qué ocurriría con el resultado emitido ante algunos errores

que pudieran ocurrir te prepara para intervenir adecuadamente en el trabajo de laboratorio.

IV.9-Determinación experimental de Nitrógeno Total en suelo.

El suelo es un recurso no renovable¹⁷ sobre el cual se desarrolla la mayoría de la productividad agrícola y ganadera.¹⁸ La evaluación de sus propiedades físicas y químicas no sólo es necesaria para caracterizar el suelo desde el punto de vista productivo, sino también para deducir cómo ha sido utilizado por los productores; es decir, el impacto sobre las distintas formas de producir y el mantenimiento del suelo, en una especie de pesquisa ambiental (Mestelan y cols, 2015). Evaluar el suelo permite definir estrategias de un cultivo, controlar variaciones de calidad de un cultivo en el tiempo, evaluar los efectos de distintas secuencias de cultivos, corregir la fertilidad del suelo.¹⁹

Si bien la roca madre que sostiene un suelo puede tener alto porcentaje de N, éste no se encuentra disponible, ni participa del ciclo biológico del nitrógeno.

La principal fuente de N en el suelo es el nitrógeno gaseoso de la atmósfera, presente en un suelo aireado, se trata de la forma molecular (N₂).

El enlace triple covalente del nitrógeno molecular ($\text{N}\equiv\text{N}$) hace que la molécula sea muy estable y, por lo tanto, los átomos de Nitrógeno no son fácilmente separados. Esta ruptura puede ocurrir a través de descargas eléctricas durante tormentas, por acción de rayos solares (fijación abiótica), o bien por ciertos microorganismos que viven en el suelo u otras bacterias que viven en las raíces de algunos vegetales.

¹⁷ El suelo cultivable ha tardado cientos de millones de años en formarse. Entonces, para fines humanos, el suelo es un recurso no renovable. Sus nutrientes se agotan cuando el suelo se explota en forma no sustentable, y se erosiona por el viento y el agua.

¹⁸ El suelo forma parte de un ecosistema cuyo uso y manejo tienen acción directa e indirecta sobre el cambio climático, a través de emisión de gases de efecto invernadero como dióxido de carbono y metano (que procede de humedales, arrozales y gases producidos por animales), y óxidos de nitrógeno (aportado por humedales y el propio suelo).

¹⁹ El análisis de Norg en suelo puede ser información requerible para rentar un campo.

Las cantidades de N presentes en los suelos dependen especialmente de las condiciones climáticas, la vegetación, la actividad microbiana, la topografía, el material parental, la actividad del hombre y el tiempo. Aproximadamente el 95 % del nitrógeno en el suelo se encuentra en forma orgánica. Sólo una pequeña fracción se encuentra en combinaciones inorgánicas, fundamentalmente como NH_4^+ y NO_3^- , fácilmente disponibles y aprovechables para las plantas. Estas formas inorgánicas surgieron por mineralización del Nitrógeno orgánico. Mientras que el amonio es absorbido principalmente por microorganismos del suelo y por algunos cultivos, el nitrato es la principal forma de absorción de nitrógeno para las plantas, se caracteriza por su gran movilidad y por lavado en ausencia de mecanismos de adsorción o precipitación. Las formas inorgánicas absorbidas por las raíces de los vegetales volverán a formar nitrógeno orgánico. El nitrato también puede volver como N_2 a la atmósfera por procesos de desnitrificación, cerrando el círculo del nitrógeno. En el suelo, el C orgánico está en una proporción con el cercana a 10:1 con el N orgánico (C:N). A continuación, una tabla orientativa de calificación de suelos según su contenido de Nitrógeno total (tabla IV.2)

Tabla IV.2- Escala orientativa²⁰ de clasificación del contenido de N total (% m/m) en suelo agrícola

Clasificación del suelo	Contenido de Ntot (%m/m)
Muy deficiente	< 0,075
Deficiente	0,075 a 0,124
Moderadamente deficiente	0,125 a 0,149
Moderadamente provisto	0,150 a 0,199
Bien provisto	0,200 a 0,299
Muy bien provisto	>0,300

²⁰ La escala de la tabla es sólo orientativa ya que la medida de Nitrógeno Total debe analizarse en el marco de las condiciones climáticas del lugar, de la campaña agrícola, la tecnología de cultivo y otras propiedades edáficas.

El método Kjeldahl se utiliza para determinar el Nitrógeno en el suelo (IRAM-SAGyP 29572) y también en enmiendas orgánicas, ya sea por tecnología de compostaje o vermicompostaje.

- Toma de muestra de suelo y acondicionamiento



OPTATIVO-En este video podrás ver cómo se toma muestra de un suelo para su envío al laboratorio.



<https://www.youtube.com/watch?v=zjtFZruV0xM> Muestreo de suelos (INTA informa, 2014)

Una vez ingresada al laboratorio la muestra de suelo se debe identificar (esto es, colocar un rótulo con sus especificaciones) y acondicionar de acuerdo con un protocolo.

El acondicionamiento requiere secar, mortarizar y tamizar la muestra. Si bien este protocolo puede diferir con el análisis que se realice, el procedimiento general es:

1-Secado de la muestra

La muestra de suelo se esparce sobre una superficie limpia (papel), se desmenuza con las manos y se reduce a pequeñas partículas. Se deja secar al aire y a la sombra.

2-Morterizado y tamizado de la muestra

Se quitan los residuos vegetales grandes (ej. ramitas, hojas). Luego se coloca el suelo en un mortero, se disgrega bien con la ayuda del pilón y se pasa a través de un tamiz de 2mm; no se desperdicia ninguna fracción de suelo. Si han quedado restos de muestra sobre el tamiz se vuelve a mortarizar y pasar por el tamiz.

Según el análisis que se quiera hacer, se deberá pasar por tamices de mallas menores. Por ejemplo, para determinar acidez el suelo debe ser tamizado por 2 mm; pero para cuantificar Carbono oxidable, Nitrógeno y Fósforo, el suelo se pasa por un tamiz de 0.5 mm. La molienda de muestras sólidas para disminuir el tamaño de partícula contribuye a homogeneizar la muestra, a aumentar la superficie de contacto con los reactivos en caso de muestras sólidas. Para cada técnica se recomienda un particulado (tamaño de partícula).

- Un caso de experiencia de determinación de Nitrógeno Total en suelo

Ingresa al siguiente enlace para ver una experiencia sobre cuantificación de Nitrógeno Orgánico en suelo. <https://www.youtube.com/watch?v=uhnOjvFJDN0&t=2s> Determinación del Nitrógeno total en suelos por Kjeldahl. (Universidad Politécnica de Valencia, 2017)

⚠ Observaciones del video: 1-En el minuto 0,54 hay error en dos fórmulas químicas, que se señalan con círculos rojos en la imagen que sigue; con recuadro azul se escriben las fórmulas correctas.



2- En el final del video se muestra una fórmula matemática para obtener el porcentaje de Ntot. Si bien esto agiliza el cálculo cuando en un laboratorio de servicios se tienen numerosas muestras, es importante saber desarrollar el cálculo paso a paso como venimos viendo en la explicación de resolución de problemas.

En laboratorios de investigación y servicios se garantiza la precisión y exactitud de los análisis mediante la inclusión de ensayo blanco, uso de patrones (urea, por ejemplo) y materiales de referencia certificados, tal como se describió en capítulo I.

Problemas

17-Ingresa al siguiente enlace y resuelve las consignas del formulario https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLScmGV1fiRZBJL60U0_2h_u6zyVEIDn4iCGYMmjjB1nsgmzStA/viewform?usp=pp_url

Habiendo trabajado sobre los problemas 13 a 15 pudiste resolver, entre otras cuestiones, cómo se desarrollan cálculos de %N en muestras analizadas por el método Kjeldahl. En el video hemos podido observar una forma de realizar este análisis en el laboratorio; supongamos ahora que trabajamos en “nuestro” laboratorio, que tiene las instrucciones para realizar el método Kjeldahl bajo las condiciones propias de equipos y materiales disponibles.

18-Elabora el informe de laboratorio correspondiente a la siguiente situación:

Procedimiento

-Colocar aproximadamente 250 mg de suelo en un tubo digestor, agregar 500 mg de mezcla catalizadora (en proporción 100g K_2SO_4 /10g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ²¹) y 2 mL de H_2SO_4 98%; paralelamente trabajar con un tubo sin muestra (blanco). Colocar los tubos en el bloque digestor a 380°C hasta color verde. Retirar los tubos y dejar enfriar.

-Agregar agua destilada a cada tubo con la mezcla digerida hasta volumen final de 15 mL.

-Tomar un alícuota de 1 mL de la mezcla digerida diluida y colocar en el tubo de destilación, previo agregado de 0,5 mL de NaOH 50%. Destilar durante 10 minutos recogiendo en un Erlenmeyer que contiene 5 mL de H_3BO_3 y mezcla indicadora (rojo de metilo y azul de metileno). Finalizar la destilación cuando queda 1/3 del volumen inicial del digerido

²¹ Esta notación significa que cada cristal de sulfato de cobre ha co-cristalizado con cinco moléculas de agua; por lo tanto, la masa que se pese corresponde al número de moles del compuesto pentahidratado.

- Valorar el contenido de Erlenmeyer con H_2SO_4 0,001 M previamente estandarizado hasta cambio de color a gris-violeta.
- Calcular el % N total en el suelo con los datos experimentales que se dan a continuación²². Elaborar una conclusión teniendo en cuenta la escala orientativa de la tabla IV.2.
- Datos experimentales obtenidos al aplicar el procedimiento a la muestra de suelo

Tubo	observaciones	Masa de suelo (mg)	Vol H_2SO_4 0,00108 M (mL)
blanco		-----	0,05
Muestra N° S5	Muestreo de lote de producción de la localidad de 9 de Julio, profundidad 0-20 cm.	245,0	

Para la elaboración del informe, utiliza la plantilla que encuentras en el anexo 4 de este capítulo.

²² Al cambiar el procedimiento, la fórmula de cálculo será diferente a la indicada en el video. Realiza los cálculos teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas y los factores unitarios correspondientes.

Voces desde la Agronomía

¿Para qué utilizamos Kjeldahl en nutrición animal?

Ing. Agr. Sonia Arias¹, Ing. Agr. Pamela Yanina Giles¹.

¹ Asignatura de Nutrición animal. Departamento de Producción animal, Facultad de Agronomía. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

Para la nutrición animal, la Proteína Bruta (PB) es un dato de referencia tanto para describir los alimentos y dietas como para establecer los requerimientos de los animales. La determinación de este parámetro se realiza a través del método de Kjeldahl que está reconocido y aceptado mundialmente. Este método no cuantifica proteína sino nitrógeno (N) que luego, teniendo en cuenta la estructura básica de las proteínas, se transforma en PB. El factor para realizar esta conversión tiene en cuenta el contenido de nitrógeno de las proteínas, el cual varía entre el 15 y 18% aproximadamente y para los cálculos prácticos se utiliza 16% dando como resultado 6,25 (100/16). Por lo tanto, el contenido de N determinado por esta metodología, multiplicado por 6,25 nos da el porcentaje de proteína bruta de la muestra analizada.

Proteína bruta en los alimentos

Todos los alimentos están compuestos por agua y materia seca (MS), la proporción de cada uno de ellos depende del tipo de alimento. La materia seca a su vez se puede separar en materia orgánica, donde están contenidos los nutrientes, y la materia inorgánica que contiene minerales y sílice (Cuadro IV.1). Dentro de la materia orgánica se encuentran tres grandes grupos de componentes: los hidratos de carbono, las proteínas y los lípidos. Las proteínas, que es el grupo que vamos a abordar, son macromoléculas que forman parte de la estructura y funcionamiento tanto de las células animales como vegetales. Están compuestas por numerosas unidades más pequeñas que son los aminoácidos los cuales se unen por enlaces peptídicos en una secuencia específica codificada en el ADN. Cuando se sintetiza toda la cadena aminoacídica se constituye la proteína funcional. En las células, sin

embargo, conviven otros compuestos nitrogenados como péptidos (moléculas conformadas por pocos aminoácidos y por tanto de menor peso molecular que las proteínas) y aminoácidos libres, nitratos, amidas y aminas, bases nitrogenadas (presentes en cadenas de ADN y ARN), entre otros, que no son proteínas. Estos compuestos, junto con otros como la urea, conforman lo que denominamos nitrógeno no proteico (NNP).

Cuadro N° IV.1: Composición química de los alimentos

ALIMENTO	Agua				
	Materia seca (MS)	Materia orgánica	Hidratos de carbono	Estructurales: celulosa, hemicelulosa, lignina. No estructurales: azúcares, almidón.	
			Compuesto Nitrogenados	Proteína verdadera Nitrógeno no proteico (NNP): aminas, amidas, péptidos, urea, etc.	
		Lípidos			
		Vitaminas			
		Materia inorgánica	Minerales		
			Sílice		

Todos los alimentos utilizados en la nutrición de los rumiantes tienen los mismos componentes químicos, sin embargo, la proporción de cada uno de ellos varía y definen la calidad nutritiva.

¿Qué es la calidad nutritiva de un alimento?

Cuando hablamos de calidad nutritiva nos referimos al aprovechamiento que hace el animal del alimento, es decir cuánto consume y cuánto digiere del alimento ingerido. Cuanto mayor es la calidad nutritiva, mayor es el aporte de nutrientes. Por eso, el primer paso para describir los alimentos es clasificarlos y lo hacemos a través de dos componentes: la pared celular y la proteína. La pared celular (carbohidratos estructurales) está presente en todas las células vegetales y se determina con el análisis denominado Fibra en detergente neutro (FDN, Van Soest et al., 1991). La PB está presente en todos los alimentos y se determina por el método de Kjeldhal. Estos dos componentes varían de acuerdo al alimento que estemos evaluando. En los cultivos de uso forrajero como pasturas y verdeos, la FDN aumenta con el estado de madurez de la planta desde su nacimiento hasta fructificación y madurez, mientras que la PB disminuye a medida que la planta madura.

Todos los alimentos que contienen más de 35% de FDN son alimentos constituidos por plantas, se denominan voluminosos (forrajes frescos y/o conservados) y constituyen la principal fuente de alimentación de los rumiantes. Los que tienen menos del 35% de FDN, se dividen en suculentos cuando la MS es menor al 35% y concentrados cuando la MS es mayor al 35%. Por último, los concentrados pueden ser proteicos, si tienen más del 17% de PB o energéticos si no alcanzan este requisito (Cuadro N°2). El grupo más variable en cuanto a su composición y, por lo tanto, en su calidad nutritiva son los alimentos voluminosos, siendo el %PB uno de los datos más importantes. Este parámetro está asociado a contenidos de FDN y de MS. En el cuadro IV.2, se puede observar la variación de estos parámetros, entre una pastura en un estado vegetativo (alta PB asociada a bajo %FDN y %MS) y un rollo de residuo de cosecha (baja PB asociada a altos valores de FDN y MS).

Cuadro IV.2: Clasificación general de los alimentos utilizados para la alimentación animal

% de Masa Seca	< 35%FDN	> 35%FDN
< 35%MS	<p>SUCULENTOS</p>  <p>Pulpa de citrus</p>	<p>VOLUMINOSOS</p>  <p>Pastura consociada</p>
> 35%MS	<p>CONCENTRADOS</p> <p>> 17% PB PROTEICOS</p>  <p>Expeller de soja</p> <p><17%PB ENERGÉTICOS</p>  <p>Grano de Maíz</p>	 <p>Silo de planta entera de maíz</p>  <p>Rollo de residuo de cosecha</p>

Y ¿Cómo varía la PB en los alimentos voluminosos

El factor que tiene mayor efecto sobre el contenido de PB de los forrajes es su estado fenológico²³, a medida que una planta crece y madura desde el estado vegetativo

²³ El estado fenológico de un cultivo se asocia a los momentos en los que aparecen, se transforman o desaparecen los órganos de las plantas. Los más relevantes son el estado vegetativo donde el evento principal es la aparición y desarrollo de hojas, y el estado reproductivo que abarca desde que el meristema deja de producir hojas y comienza la generación de la flor o inflorescencia hasta fructificación y senescencia.

hasta reproductivo, floración y fructificación, la PB va disminuyendo. En el mismo sentido, disminuye el contenido de hojas/láminas y se incrementa el contenido de tallos (relación hoja/tallo). A su vez, la disminución del contenido proteico está asociada a cambios en la disponibilidad de la proteína. Es decir, no solo importa cuánto tiene sino también cuánto va a ser digerido y aprovechado por el animal. Otros factores como la especie, la fertilización, el momento del año, la tasa de crecimiento también afectan el %PB.

Además de la cantidad de PB de los alimentos, también es importante la calidad de esa proteína, la cual está asociada a las características que determinan su disponibilidad. Como ya se expresó, el dato que nos da el análisis de Kjeldhal es de N, que luego transformamos en proteína cuando lo multiplicamos por el factor 6,25. Sin embargo, no sabemos cómo está constituida esa proteína o si todo es proteína verdadera o NNP.

¿Para qué es necesario caracterizar esa proteína y su disponibilidad?

Desde el punto de vista de los rumiantes es importante saber cuánto de esa PB es proteína degradable en rumen (PDR). Para entender este concepto es necesario también conocer cómo es el sistema digestivo de los rumiantes. Lo más importante es que tienen dos sitios principales de digestión, el rumen donde cohabitan simbióticamente los microorganismos y el intestino delgado. En el rumen, el objetivo es que crezcan la mayor cantidad de microorganismos posible, dado que constituyen la principal fuente de energía y proteína de los rumiantes. Este crecimiento depende en gran medida de la PDR disponible, que es la fuente de N para el crecimiento de los microorganismos. Por todo ello, es importante poder describir como están constituidas las fuentes nitrogenadas del alimento.

¿Cómo se caracteriza la proteína bruta?

En la figura IV.20 se describe la composición de la PB de los alimentos. El primer paso, es diferenciar la proteína verdadera del NNP. Esta última fracción formada por compuestos que contienen N pero que no son proteína como, por ejemplo:

aminoácidos, aminas, amidas, urea, etc. Toda esta fracción es parte de la PDR y está disponible para los microorganismos en el rumen. La fracción de proteína verdadera se puede dividir en proteína soluble y proteína insoluble. La proteína soluble también va a estar disponible en rumen mientras que la insoluble puede ser degradable o indegradable. Esta última pasa directamente al intestino delgado y una vez que llega a ese sitio puede ser digestible o eliminarse directamente con las heces. Toda esta descripción de la proteína es una limitante para el análisis Kjeldhal, sin embargo, el dato que nos brinda sigue siendo el dato de partida para todo.

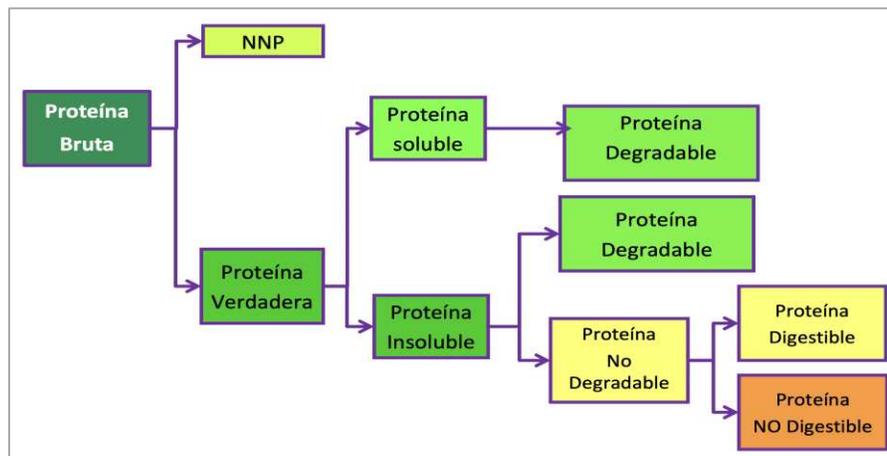


Figura IV.20: Descripción de la proteína bruta de los alimentos

Aplicación de Kjeldhal en la estimación de los requerimientos proteicos de los bovinos

Los requerimientos proteicos de los rumiantes se estiman en proteína metabolizable (PM).

La PM es la proteína que llega al intestino, que es digerida y sus aminoácidos son absorbidos por la vena porta (NRC, 2016). Los rumiantes tienen la particularidad de cubrir sus requerimientos de PM a través del aporte de proteína microbiana y de proteína dietaria, denominada también proteína no degradable en rumen (PNDR). La proteína microbiana es producto de la fermentación y crecimiento de bacterias en el rumen que una vez que pasan al tracto posterior se convierten en la principal fuente de proteína para el rumiante. Mientras que la PNDR, es la proteína de la dieta que no habiendo sufrido degradación en el rumen pasa al intestino delgado donde es digerida

y absorbida, junto con la proteína microbiana. Por lo tanto, cuando hablamos de requerimientos proteicos debemos tener en cuenta tanto las necesidades de PM del animal a nivel de intestino delgado como las necesidades PDR para sostener el crecimiento microbiano en el rumen. Para determinar los aportes de PDR y PNDR de la dieta es necesario conocer no solo la cantidad absoluta de PB y CH, sino también el sitio y la velocidad de digestión de cada componente del o los alimentos.

La calidad de la PB como fuente de N para los rumiantes depende principalmente de su disponibilidad en el tracto gastrointestinal, específicamente cuánto se hidroliza en rumen (PDR) y cuánto en el intestino delgado (PNDR). En los alimentos, la PDR está compuesta por el nitrógeno no proteico (NNP), la proteína soluble, y la proteína degradable cuyo aporte efectivo depende de la tasa de degradación (Kd) y tasa de pasaje (Kp). Por otro lado, la PNDR es la fracción de la PB que es proteína verdadera no degradable. La caracterización de la proteína bruta de los alimentos y/ dietas de los rumiantes es imprescindible para poder diseñar una dieta que cumpla con los requerimientos del animal.

Balance y eficiencia de uso del nitrógeno

Para estimar el balance de N de un animal necesitamos conocer los datos de consumo de N y excreción total de N (heces y orina); para ello es necesario recolectar muestras del alimento consumido y de las heces y orina producidos. Sobre las muestras se realiza el método de Kjeldhal y luego se calcula el balance como: Consumo de N menos excreciones de N. La eficiencia de uso del N (EUN) se calcula como: balance de N dividido consumo de N. Como ejemplo, en el trabajo de Arias et al. (2014) en el cual realizaron el balance de N y EUN de vacas de cría en el último tercio de la gestación consumiendo sorgo diferido (SD, Tabla IV.3). Para poder calcular este balance se midió el consumo de las vacas, la producción total de heces y orina: sobre muestras secas y molidas del alimento y de las deyecciones se realizó el análisis de Kjeldhal. Los datos de la tabla nos muestran que las vacas consumieron 10 kilos de MS/día independientemente si la dieta era sorgo diferido o sorgo diferido más verdeo. Sin embargo, el consumo de PB fue mayor en las vacas que consumieron sorgo diferido más verdeo, esto se debe a que ambos recursos tienen diferente contenido de PB. El sorgo diferido tenía 5,9% mientras que el verdeo de avena 16,4% de PB.

Cabe destacar, tal como se describió anteriormente, que el contenido de PB está fuertemente asociado al estado fenológico del cultivo. En este caso, el sorgo diferido es un forraje seco, que alcanzó madurez fisiológica aproximadamente en marzo y se consume en pie en otoño-invierno. Por otro lado, el verdeo de avena es un cultivo que en otoño invierno está en estado vegetativo, compuesto fundamentalmente por hojas verdes que contienen gran cantidad de proteína de alta disponibilidad. Por lo tanto, si bien los consumos de MS no fueron diferentes, el consumo de PB si lo fue. Las vacas alimentadas con SD consumieron 0,58 kg/día de PB y las suplementadas con verdeo 0,83 kilos por día.

La eficiencia en el uso del nitrógeno permite cuantificar la capacidad de los animales para transformar el nitrógeno que se ingiere en leche y proteínas de carne. Una mayor EUN mejoraría la producción de ganado bovino, y a su vez reduciría la eliminación de residuos de nitrógeno. Además, también implicaría la reducción en costo de la ración, dado que los suplementos proteicos tienen un alto costo por unidad.

Tabla IV.3. Balance de Nitrógeno en vacas de cría consumiendo sorgo diferido: Efecto de la suplementación proteica discontinua con verdeo de trigo (Arias et. al., 2014)

Dieta	CMS (kg/d)	%DIVMS	CPB (kg/d)	EPB (kg/d)	BN (kg/d)	EUN (%)	CPBC (kg/d)	EPBC (kg/d)	BNC (kg/d)	EUNC (%)
SD	10,01 a	52,61 a	0,58 a	0,68 a	-0,10 a	-0,17 a	0,50 a	0,58 a	-0,08 a	-0,15 a
SDV	10,02 a	57,64 b	0,83 b	0,63 a	0,20 b	0,13 b	0,75 b	0,53 a	0,22 b	0,14 b
EEM	0,20	1,43	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,03	0,05	0,06
Significancia	NS	*	**	NS	**	**	**	NS	**	**

Significancia: **, p<0,01; *, p<0,05; NS, no significativo;

CMS: consumo de materia seca; DIVMS: digestibilidad *in vivo* de la MS; CPB: consumo de proteína bruta; EPB: excreción de proteína bruta; BN: balance de nitrógeno; EUN: eficiencia de uso del nitrógeno; CPBC: CPB corregida; EPBC: EPB corregida; BNC: BN corregido; EUNC: EUN corregido.

Conclusión

El método Kjeldahl constituye la base para estimar un componente importante en la alimentación de los rumiantes como es la PB. A través de esta metodología se definen los aportes caracterizando alimentos y/o dietas y se estima el balance de N de los animales cuantificando las pérdidas en orina y heces. Estos datos son fundamentales para hacer un uso eficiente de los nutrientes en los sistemas de producción animal.

BIBLIOGRAFÍA

- Arias, S., Freddi, A.J., Piazza, A.M., Arzadún, M.J., Losardo, S. del C., Goyeneche, M.A., Giles, P. y Martínez, L. 2014. Balance de Nitrógeno en vacas de cría consumiendo sorgo diferido: Efecto de la suplementación proteica discontinua con verdeo de trigo. *Revista Argentina de Producción Animal*, 34 (1), 345-463.
- Benimeli, M.F., Plasencia, A., Corbella, R.D., Guevara, D.A., Sanzano, A., Sosa, F.A. y Ullivari, J.F. (2019) *El nitrógeno del suelo*. Cátedra de Edafología. Facultad de Agronomía y Zootecnia. Universidad Nacional de Tucumán. [Edafología - Cátedra de Edafología \(edafologia.org\)](http://edafologia.org)
- Código Alimentario Argentino. Res 264 (1989). Artículo 1334. https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_1_6.htm
- Day JR, R.A. y Underwood, J. L. (1989) *Química analítica cuantitativa*. Prentice-Hall Hispanoamericana. S.A.
- Facultad de Agronomía. UNICEN. (2023) *Preparación de una solución patrón de Na₂CO₃ 0,100 M*. (video) <https://youtu.be/exTbw4Ps99A>
- Facultad de Agronomía. UNICEN. (2023) *Estandarización de una solución de HCl 0,5 M*. (video) <https://youtu.be/YaRf0mLR0Uw>
- Gudelj, O. (2014) *Muestreo de suelos*. (video) de <https://www.youtube.com/watch?v=zjtFZruV0xM>
- Harris, D.C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverté
- Harris, D.C. (2007) *Análisis químico cuantitativo*. Reverté.
- Harvey D. (2021) *Analytical Chemistry*. Chemistry. Libre Texts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey))
- Ingenia UdeA (2018) *Determinación del nitrógeno total en Kjeldahl*. (video) De https://www.youtube.com/watch?v=KWZFMFsQ0K8&feature=emb_logo

INTA informa, (2014) Muestreo de suelo. (video)

<https://www.youtube.com/watch?v=zjtFZruV0xM>

Kjeldahl J. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern Z Anal Chem 1883; 22: 366-82; En ny Methode til Kvaelstofbestemmelsei organiske Stoeffter. Medd Carlsb lab 1883; 2 (1): 1-27; Sur une Nouvelle Méthode de Dosage de l'Azote dans les Substances Organiques (Frenche summary: Résumé du CR Trav Lab Carlsb; separately paged section) 1883; 2: 1-12.

Marbán, L., Ratto, S. (2005). *Tecnologías en análisis de suelos. "Alcance a Laboratorios Agropecuarios"*. Asociación Argentina de la Ciencia del suelo. Capítulo V. Nitrógeno del suelo.

Martinez, E.L., Rizzo, P.F., Bress, P.A., Riera, N.I., Beily, M.E., Dellatorre, V., Yang, B.J., Torti, M.J., Dunel Guerra, L.G., Storniolo, R., Pegoraro, V.R. (2021) *Compendio de métodos analíticos para la caracterización de residuos, compost y efluentes de origen agropecuario y agroindustrial. Ediciones INTA*. ISBN 978-987-679-309-4 (digital) <https://asacomp.com.ar/wp-content/uploads/2021/11/Compendio-de-metodos-analiticos-para-la-caracterizacion-de-residuos-organicos-efluentes-y-compost.pdf>

Mestelan, S., Alonso, A., Almirón, A., Narvaja, V. (2015). *El Laboratorio de análisis de suelos: ¿Diagnóstico productivo y pesquisa ambiental?* Laboratorio de Análisis de Suelos, NACT CRESCA- Centro Regional de Estudios Sistémicos de Cadenas Agroalimentarias. Facultad de Agronomía. UNCPBA.

Naciones Unidas (2011) *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA)*. New York. Ginebra. Estados Unidos. Recuperado de https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf

National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2016). Nutrient requirements of beef cattle.

Pascuali, C. (2020) *Volumetría ácido-base. Estandarización de HCl con patrón primario. (video)* <https://youtu.be/2T7n65Xs3N0>

Pellegrino, N. R. Papers imperdibles. El método de Kjeldahl tan viejo como el viento y, sin embargo, como éste, aún sopla. <http://enfoco.ffyb.uba.ar/content/papers-imperdibles-el-m%C3%A9todo-de-kjeldahl-tan-viejo-como-el-viento-y-sin-embargo-como-este>

Sistema de Apoyo Metodológico a Laboratorios de Análisis de suelos, aguas, vegetales y enmiendas orgánicas. Norma IRAM-SAGyP 29572:2018 *Calidad ambiental - Calidad del suelo. Determinación de nitrógeno en suelo por el método Kjeldahl modificado.* Recuperado de <https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/samla/normas/>

Skoog D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2005) *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson.

Skoog D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson

Universidad Politécnica de Valencia, (2017) *Determinación del Nitrógeno total en suelos por Kjeldahl. (video)* <https://www.youtube.com/watch?v=uhnOjvFJDN0&t=2s>

Van Soest, P. V., Robertson, J. B., & Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *J. Dairy Sci.*,74(10), 3583-3597. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2

ANEXO

1- Tabla con virajes de indicadores ácido-base

Indicador	Nombre químico	Color ácido	Color básico	Intervalo de pH de viraje	pK _{In}
Azul de timol	timolsulfonftaleína	rojo	amarillo	1,2-2,8	1,6
Amarillo de metilo	p-dimetilaminoazobenceno	rojo	amarillo	2,9-4,0	3,3
Anaranjado de metilo	Ácido p-dimetilaminoazobencenosulfónico	rojo	Amarillo-anaranjado	3,1-4,4	4,2
Verde de bromocresol	Tetrabromo-m-cresol-sulfonftaleína	amarillo	azul	3,8-5,4	4,7
Rojo de metilo	Ácido dimetilaminoazobenceno-o-carboxílico	rojo	amarillo	4,2-6,2	5,0
Rojo de clorofenol	diclorosulfonftaleína	amarillo	rojo	4,8-6,4	6,0
Azul de bromotimol	dibromotimolsulfonftaleína	amarillo	azul	6,0-7,6	7,1
Rojo de fenol	fenolsulfonftaleína	amarillo	rojo	6,4-8,0	7,4
Púrpura de cresol	m-cresolsulfonftaleína	amarillo	púrpura	7,4-9,0	8,3
Azul de timol	timolsulfonftaleína	amarillo	azul	8,0-9,6	8,9
Fenolftaleína	Fenolftaleína	inoloro	Violeta rojizo	8,0-9,8	9,7
Timolftaleína	Timolftaleína	inoloro	azul	9,3-10,5	9,9

2-RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

1-verdaderas

3-a) Indicador ácido-base que permite visualizar el punto final de la valoración

b) El cambio de color durante la valoración será inoloro a rosa-fucsia. La fenolftaleína tiene un rango de viraje entre 8,0 y 9,8. Al inicio de la valoración el sistema es ftalato ácido de potasio, cuya solución es ácida porque es una sal que se ioniza y puede liberar el H que tiene en su composición, entonces se puede predecir

que el pH será ácido y el sistema se observará incoloro. Al agregar NaOH, base fuerte, en el punto de equivalencia el pH será mayor a 7 (porque reacciona con un ácido débil), entonces el indicador virará a rosa.

c) 0,302 M NaOH (se promediaron los resultados de las tres valoraciones)

4-a) En matraz aforado de 100 mL se coloca agua destilada, luego se transvasan 4,1 mL de HCl con una pipeta de 5 mL y se sigue agregando agua hasta el aforo.

b)i- HCl en bureta de 10 mL y patrón primario, agua e indicador en Erlenmeyer.

ii- Azul (medio más básico debido a carbonato de sodio) a amarillo (medio ácido por agregado de HCl fuerte respecto a patrón primario)

iii- 0,502 M HCl. No se tuvo en cuenta la tercera valoración porque el resultado está alejado, entonces se considera un valor incierto. El título de la solución de HCl es muy cercano al esperado, probablemente porque se tituló muy cercano en el tiempo a su preparación.

5- a) Pesar 5 g de sólido en vaso de precipitados, disolver en agua previamente hervida y enfriada y transvasar a un matraz aforado de 500 mL y enrasar con agua. Homogeneizar.

b) Para 10 mL de NaOH habría que pesar aproximadamente 510 mg de patrón primario

6-a) 0,0833 M NaOH

b) Que realice por triplicado la valoración

10- a) 25 f) Sí, 3,93% m/v

11- b) 20,53%

13-A- Las opciones posibles son Aii -si hubiera colocado el indicador, al principio de la valoración, se debía ver incoloro, por lo que pudo no haberse dado cuenta que olvido añadirlo y en ese caso no haber visualizado el momento en el que se completó la reacción química- y Aiii- Si al preparar la dilución con el ácido más agua destilada no homogeneizó la mezcla -dilución- entonces la alícuota que tomó para la valoración prácticamente fue agua destilada.

B-En el primer cálculo, faltó considerar la conversión entre la unidad Litro y mililitro. En el tercer cálculo no tuvo en cuenta la dilución de la muestra.

14- d) Sí, cumple

15- b) 0,27 % Ntotal

16- d) 7,15 % proteína

17- Casos que dan valores de Nitrógeno proteico menor al verdadero: i- si no se completa la mineralización, queda nitrógeno proteico sin convertir a amonio, sólo se cuantificará la porción mineralizada. Iii- Si ocurre escape de amoníaco gaseoso, por ejemplo, porque la manguera de destilación está deteriorada o se sale de la boca del destilador, se está perdiendo analito, por lo tanto, se estará cuantificando menor cantidad de nitrógeno proteico al verdadero. Iv- La digestión es el punto más crítico del método Kjeldahl, si la temperatura es menor, puede quedar compuestos orgánicos sin formar amonio, por lo tanto, se cuantificará menor cantidad de nitrógeno al real. V- Si registró menor volumen de HCl que el real, se tendrá que menor cantidad de milimoles de HCl reaccionaron con boratos, y éstos con amonio que provienen del Nitrógeno proteico, por lo tanto, se estará dando un resultado menor. Casos que dan valores de nitrógeno proteico mayor al verdadero: ii-Si había restos de urea, sustancia con alto porcentaje de Nitrógeno orgánico, en el material que se utilizó para cuantificar la muestra, se cuantificará mucho más nitrógeno del que tiene la muestra que nos interesa estudiar. v- En algunos casos ocurre que, al agregar NaOH tan concentrado sobre el digesto diluido, la reacción es violenta y en este caso, gotas del reactivo pueden salpicar e ingresar directamente en el destilador y se mezclan con el amoníaco destilado, que se comporta como base débil. Ambos reaccionarán con ácido bórico, y los boratos formados se deberán tanto a NaOH contaminante como a NH_3 , por lo tanto, resultará en un volumen gastado de HCl mayor y al fin en un resultado de Nitrógeno proteico mucho mayor al verdadero.

3-SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Todo trabajo de laboratorio exige elementos de protección: batas de laboratorio, guantes y gafas. En la siguiente tabla se muestra información sobre los reactivos utilizados en la práctica de laboratorio.

Reactivo- Pictograma	Peligros	Precauciones
Na₂CO₃ 	En contacto con los ojos ocasiona irritación	Usar guantes y gafas.
HCl  	Provoca quemaduras en la piel, lesiones oculares graves y puede irritar vías respiratorias.	Usar guantes de pvc, gafas y equipo de protección respiratoria. Trabajar bajo campana de extracción de gases
K₂SO₄ 	En contacto con los ojos puede ocasionar lesiones oculares graves y por inhalación es irritante del tracto respiratorio	Utilizar guantes y gafas de protección.
CuSO₄.5H₂O  	Muy tóxico para organismos acuáticos. Nocivo en caso de ingestión. Provoca irritación en contacto con la piel y ojos.	Utilizar guantes y gafas de protección.
H₂SO₄   	Irritante, corrosivo y tóxico.	Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel. Evitar el contacto con agua, metales y otros incompatibles. Realizar operaciones dentro de campana de extracción de gases.
NaOH 	Corrosivo para los metales. Puede provocar quemaduras o irritación cutáneas y oculares graves.	Utilizar equipo de protección para resguardar la piel y los ojos.
H₃BO₃ 	Tóxico para la reproducción. Puede ocasionar problemas de fertilidad y puede dañar al feto.	Usar equipo respiratorio, guantes de nitrilo y gafas.

4-PLANTILLA PARA ELABORAR INFORME DE LABORATORIO²⁴

Informe de laboratorio N° ...

(Título del trabajo), Fuente Times New Roman 18, negrita, párrafo: texto centrado

(Autores), fuente:Times New Roman 12, Párrafo :Alineación Izquierda

-Introducción / Marco Teórico / Fundamentación: Todos los subtítulos con fuente: Times New Roman 14, negrita y párrafo: texto en alineación izquierda

En este ítem se incluyen:

- La relevancia en agronomía del trabajo experimental a realizar
- El fundamento del método a aplicar: descripción breve de los conceptos y principios en los que se basa el método de análisis de la experiencia realizada.
- Las ecuaciones químicas involucradas en la experiencia

(Texto entre subtítulos: fuente: times New Roman 12, párrafo: texto justificado)

- Metodología

Constituye el modo en que se realizó la experiencia. Es decir, es la descripción detallada y clara del procedimiento empleado, mencionando materiales principales de laboratorio y reactivos utilizados, consignando las concentraciones utilizadas en el caso que sean importantes. Se escribe

²⁴ Un informe de laboratorio es una comunicación escrita que deja constancia de lo que se hizo y observó, de manera que pueda entenderlo un tercero. Un buen informe debe contener todo lo que se ha hecho y observado y de esta manera, permitir que cualquier otro lo pueda repetir (Harris, 2007).

en tiempo pasado porque la experiencia ya se realizó (ej: **pesamos** 100 mg de muestra...; con pipeta **medimos** 2mL de...; **dejamos** reposar...)

- Resultados

Incluye la presentación de los valores experimentales medidos y los cálculos realizados a partir de ellos.

Los datos, medidas experimentales y cálculos finales pueden ser presentados bajo la forma de tabla de doble entrada, consignando abajo el cálculo desarrollado.

- Discusión de resultados.

En este ítem se analiza brevemente el significado y la utilidad de los resultados obtenidos. Generalmente disponen de una tabla calificatoria para el suelo o agua según el contenido de analito que tenga. Se incluye la discusión de posibles errores cometidos en la determinación.

- Bibliografía

Realizar una lista de los recursos utilizados para la elaboración del informe: libros (autor, título, año de publicación), sitios de internet (nombre del sitio y enlace), etc.

V- VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN. APLICACIONES EN AGRONOMÍA

La fertirrigación es una técnica que consiste en aplicar sustancias nutritivas necesarias para los vegetales en el agua de riego en cantidad, época, forma y proporción química según los requerimientos de la especie, su etapa fenológica y su crecimiento. Los fertilizantes para aplicar en fertirrigación deben tener elevada solubilidad (> 100 g/L), elevada pureza ($> 95\%$) y baja salinidad y toxicidad.

Razona la veracidad de las siguientes afirmaciones.

- a) Para suplementar deficiencias de calcio en las plantas se puede utilizar carbonato de calcio (CaCO_3) el cual se agrega a los tanques de fertirrigación
- b) La mezcla de fertilizantes fosfatos monoamónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) son incompatibles ya que reaccionan químicamente formando un compuesto de poca solubilidad.
- c) Los fertilizantes cálcicos se pueden mezclar con los fertilizantes sulfatados o fosfatados porque sus iones coexisten en forma soluble en el medio acuoso.
- d) La formación de sólidos poco solubles en las soluciones nutritivas para fertirrigación es contraproducente porque ocasiona taponamiento de los poros de las hojas de los vegetales, impidiendo la disponibilidad de los nutrientes.
- e) La formación de sólidos poco solubles en fertirrigación puede obstruir los sistemas de riego ocasionando considerables pérdidas económicas.

En el presente capítulo trabajaremos con reacciones que involucran la formación de precipitados¹, e irás adquiriendo el conocimiento necesario para poder dar una respuesta más precisa a la consigna planteada; también nos introduciremos en el análisis volumétrico basado en estas reacciones.

¹ Se denomina precipitado al sólido poco soluble formado por reacción de dos disoluciones, o bien por volatilización del solvente de la solución, o por enfriamiento repentino de la solución.

V.1- Equilibrio de solubilidad

Se denomina solubilidad de una sustancia a la máxima cantidad de ésta que puede disolverse en una dada cantidad de solvente puro o solución -es decir, un solvente que ya contiene otros solutos- a una temperatura dada.

Cuando en una solución, a una dada temperatura, el soluto está a una concentración límite -un agregado mínimo de soluto generará su precipitación como sólido, o el soluto agregado ya no se disuelve-, se dice que se ha llegado a la concentración de **saturación** de la solución para ese par soluto-solvente a esa temperatura. Una solución de ese soluto que no alcance el valor de la saturación, se denomina **solución concentrada**, si la concentración es un poco menor al valor de saturación, o **solución diluida**, si la concentración es bastante menor. Por encima del punto de la saturación, el valor de la concentración de la solución resultante es siempre fijo -manteniendo la temperatura constante- ya que mayor agregado de soluto sólo contribuirá a aumentar la fase insoluble del mismo. En otras palabras, **el valor de la concentración en saturación para un soluto en un dado solvente, a una dada temperatura, será constante, a pesar de mayor agregado de soluto**. Para ejemplificar lo que hemos dicho, hagamos el siguiente ejercicio mental: si la solubilidad de NaNO_3 a 20°C es 88,0 g en 100 g de agua, al añadir 20 g del sólido a 100 g de agua, luego de agitar, se observará disolución y ningún otro cambio macroscópico, el sistema formado será una solución diluida; si se añaden 60 g más, se obtendrá una solución concentrada, si se añaden 20 g más, al mezclar y dejar en reposo, se observarán dos fases, una fase sólida en el fondo del recipiente y una fase líquida sobrenadante. La fase sólida estará constituida por 12 g de nitrato de sodio que no se disolvieron y el líquido sobrenadante estará formado por 88 g de nitrato de sodio disueltos en el agua, que es el valor de saturación. Si agregamos 10 g más del sólido, aumentará la cantidad de sólido en el fondo del recipiente -en total 22 g- y la solución sobrenadante tendrá la misma composición que tenía anteriormente, es decir, solución saturada, en contacto con el sólido no disuelto.

Otra situación que puede ocurrir es la formación de un precipitado cuando dos disoluciones acuosas reaccionan entre sí y se forma un compuesto que tiene muy escasa solubilidad en agua. En tales casos se produce una reacción química que se

denomina **reacción de precipitación**. Un ejemplo es la mezcla de solución de CaCl_2 y Na_2CO_3 (figura V.1), en ambas soluciones de partida sus iones están perfectamente disueltos; sin embargo, en la mezcla se formarán por combinación cloruro de sodio - compuesto muy soluble en agua- y carbonato de calcio que es compuesto poco soluble en agua, y que, por lo tanto, irá precipitando como partículas sólidas, insolubles. La ecuación química puede representarse como:

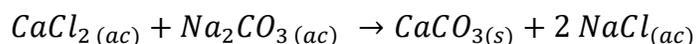


Figura V.1: Reacción de precipitación. Al agregar solución de cloruro de calcio a una solución de carbonato de calcio, se observa la formación de un precipitado blanco carbonato de calcio.

Mientras que la totalidad de cloruro de sodio formado estará como iones cloruro y sodio en solución acuosa -indicado en la ecuación química con (ac)-, no ocurrirá lo mismo con carbonato de calcio -el sólido formado se indica en la ecuación con (s)-.

Si bien todo sistema donde hay una precipitación parece macroscópicamente estar definido por una fase sólida y una fase líquida estáticamente diferenciadas, la situación submicroscópica muestra un **equilibrio dinámico** con intercambio del soluto -o los solutos si la sustancia fuera un sólido iónico- entre la fase solución y la fase sólida (figura V.2) Las velocidades involucradas en ese intercambio son constantes a una dada temperatura y para cada par soluto-solvente.

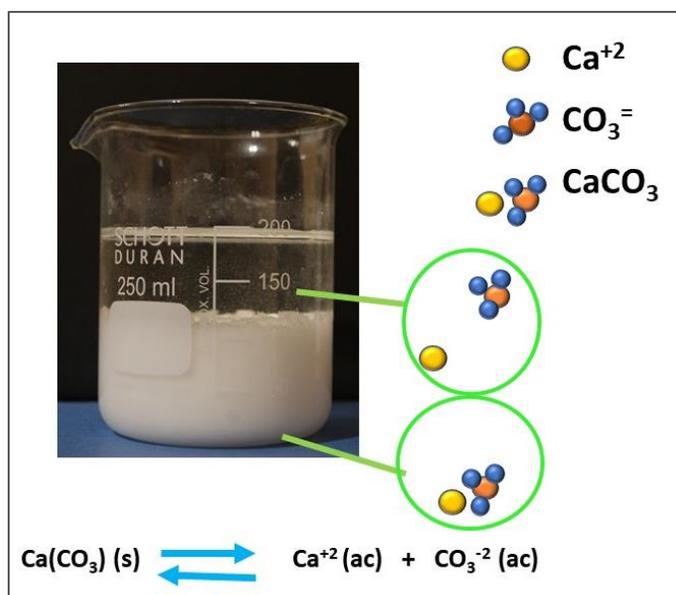


Figura V.2: Observación macroscópica e interpretación en partículas del proceso de precipitación. Cuando en una reacción de precipitación se forma carbonato de calcio en cantidad superior a la de su solubilidad se observan dos fases, una sólida y una líquida sobrenadante. La fase sólida está constituida por partículas de carbonato de calcio sólido y la fase líquida es una solución saturada de iones calcio y carbonato que se encuentran en equilibrio con el sólido. Es importante destacar que el sistema inicialmente tiene aspecto lechoso (blanco y opaco, incapaz de dejar pasar la luz) debido a que las partículas sólidas están en suspensión en la fase líquida; luego de un tiempo en reposo, se separa en sus fases. La doble flecha celeste que conecta reactivos y productos en la fórmula química es el código gráfico para representar el equilibrio dinámico: parte de las partículas del sólido se disuelven en sus iones componentes, mientras que partículas iónicas disueltas vuelven a precipitar. En la imagen no se representaron los iones sodio y cloruro que quedan en solución, ni las moléculas de agua y sus iones generados por autoionización.

A continuación, nos restringiremos a las sustancias poco solubles en agua y casos de cálculos interesantes para el análisis volumétrico desde el punto de vista agronómico.

El producto de solubilidad

El equilibrio de solubilidad en agua entre un sólido iónico y sus iones en solución desde el punto de saturación está caracterizado por una constante, llamada **constante del producto de solubilidad (Kps)** o simplemente producto de

solubilidad. Esta constante es adimensional y se calcula² como el producto del valor de las concentraciones molares de equilibrio de cada uno de esos iones en solución saturada, cada una elevada a una potencia numéricamente igual al coeficiente estequiométrico del equilibrio de solubilidad. Como se mencionó más arriba, las concentraciones de esos iones³ no variarán por más agregado de soluto sólido a la solución. Por ejemplo, para el caso de una solución saturada de bromuro de plata (figura V.3), el equilibrio de solubilidad se puede escribir:

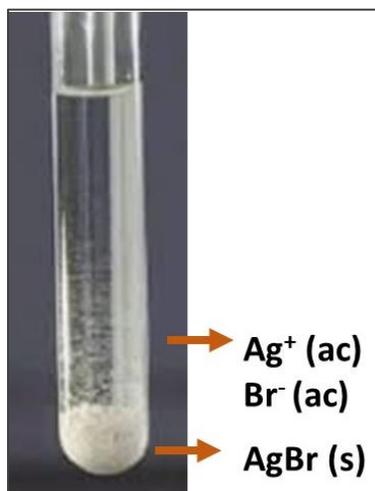
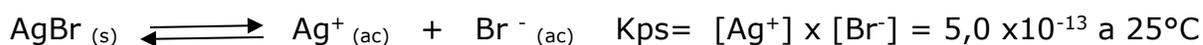


Figura V.3: En el tubo de ensayo que se muestra en la fotografía se percibe un sistema heterogéneo formado por dos fases: una fase sólida constituida por el sólido bromuro de plata y una fase líquida sobrenadante, en la cual habrá iones plata y bromuro que provienen del equilibrio de solubilidad, además de moléculas de agua y sus iones respectivos, protón e hidroxilos. En el equilibrio, partículas de sólido se disuelven en sus iones con la misma velocidad con la que los iones Ag⁺ y Br⁻ forman precipitado. Este sistema se pudo haber formado inicialmente por la mezcla de soluciones de nitrato de plata y bromuro de sodio.

En la expresión de K_{ps} de bromuro de plata, las concentraciones de los iones Ag⁺ y Br⁻ están elevadas a la potencia 1 porque éste es el coeficiente estequiométrico para cada uno de los iones en la ecuación de solubilidad. Cabe destacar que la concentración del sólido AgBr no es una variable que deba estar en la expresión, ya que no es una solución, sino que se trata de una sustancia⁴ (100% de AgBr en el sólido puro). La magnitud del K_{ps} se relaciona con la solubilidad, es decir, entre

² Sus valores se encuentran tabulados en manuales de Química como Handbook of Chemistry and Physics, cuya última edición 103 data de 2022 o bien en los libros más utilizados para cursos de Química Analítica.

³ Que se han medido experimentalmente.

⁴ Cuando expresamos que una partícula del sólido se disuelve en sus iones en el equilibrio, no nos referimos a "moléculas" de AgBr, pues este sólido es una red iónica (cristalina o amorfa), pero no son moléculas aisladas.

menor sea su valor menos soluble será el compuesto y como toda constante de equilibrio, es dependiente de la temperatura. Los valores de K_{ps} a 25°C para distintos compuestos se encuentran tabulados (anexo 1 al final de este capítulo); las sales solubles en agua, como NaCl, no están incluidas pues sus valores de K_{ps} son extremadamente grandes, además sus expresiones tienen que estar en función de actividades -concentraciones efectivas- en lugar de molaridades -concentraciones estequiométricas.

Tengamos en cuenta que K_{ps} se utiliza para casos de sales u otros compuestos poco solubles; y que su expresión en términos de concentraciones es válida para soluciones diluidas, porque en estos casos no existen interacciones significativas entre partículas. La presencia de iones diferentes en solución puede ejercer el denominado efecto salino, y provocan aumento de solubilidad, en contraposición con la disminución de la solubilidad por el agregado de iones en común -efecto de ion común- que estudiaremos en sección V.2 de este capítulo.

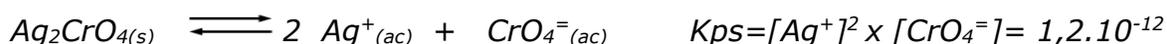
-Solubilidad Molar y producto de solubilidad

Es posible expresar la solubilidad como **Solubilidad Molar (Sm)**, que es el número de moles de la sustancia en un litro de solución saturada (mol/L). Si se determina experimentalmente la solubilidad molar de una sustancia, a una temperatura dada, es posible calcular el valor de K_{ps} o bien, si se tiene el dato de K_{ps} , se puede calcular la solubilidad molar de la sustancia. Por ejemplo:

Resolvamos el siguiente caso de cálculo de Solubilidad molar de una sustancia a partir de su k_{ps}

-Averigua la solubilidad molar de cromato de plata a 25°C, a partir del dato de K_{ps} .

Se puede escribir el equilibrio de solubilidad:



Observa que en la expresión de K_{ps} para cromato de plata, la concentración de ion plata está elevada a la potencia 2 -es el valor del coeficiente estequiométrico-

La solubilidad molar del cromato de plata será un valor determinado en moles por litro, que estarán totalmente disociados en solución por ser un compuesto iónico; esto en la ecuación se representa con una flecha.



Entonces se puede decir que para la concentración "Sm" moles/L de cromato de plata en solución, habrá en realidad 2"Sm" moles/L de iones plata y "Sm" moles/L de iones cromato.

Si reemplazamos en la expresión de Kps:

$$Kps = [\text{Ag}^+] \times [\text{CrO}_4^-]$$

$$Kps = (2Sm)^2 \times Sm \quad \text{de aquí que} \quad Kps = 4Sm^3 \quad \text{y} \quad \sqrt[3]{Kps/4} = Sm$$

$$\sqrt[3]{1,2 \times 10^{-12}/4} = Sm$$

$$6,69 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = Sm$$

Esto significa que en una solución saturada a 25 °C pueden disolverse como máximo $6,69 \times 10^{-5}$ moles de cromato de plata por litro de solución, pero por tratarse de un compuesto iónico, se puede decir que en la solución saturada habrá $2,68 \times 10^{-4}$ moles/L de iones Ag^+ y $6,69 \times 10^{-5}$ moles/L de iones CrO_4^- .

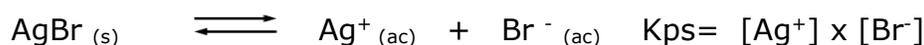
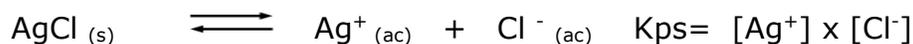
Es decir, con los Kps tabulados de datos compuestos se pueden calcular las concentraciones máximas de solubilidad para dichos compuestos en agua, a la temperatura que indica el Kps.

Para comparar solubilidades de dos compuestos, muchas veces se utiliza directamente el valor de Kps, sin embargo, no siempre es válido. Veamos los siguientes casos:

Resolvamos los siguientes casos para verificar si es posible comparar solubilidades de dos sustancias mediante sus valores de Kps

-Sabido que, a 25 °C, el $K_{ps} (AgCl)$ es $1,82 \times 10^{-10}$ y el $K_{ps} (AgBr)$ es $5,0 \times 10^{-13}$, ¿se puede afirmar que cloruro de plata es más soluble que bromuro de plata?

Los equilibrios de solubilidad respectivos son

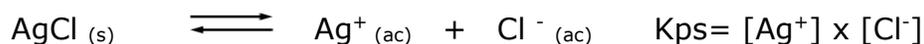


Si para cada caso, expresamos el correspondiente Kps en función de las solubilidades molares del compuesto correspondiente:

$K_{ps} (AgCl) = S_{(AgCl)}^2$ y $K_{ps} (AgBr) = S_{(AgBr)}^2$, como ambos Kps quedan en función de la solubilidad de cada compuesto elevado al cuadrado, entonces podemos predecir que cloruro de plata, de mayor Kps, será más soluble que bromuro de plata, a la misma temperatura, sin necesidad de calcular dicha solubilidad para dar una respuesta.

-A 25 °C, $K_{ps} (AgCl) = 1,82 \times 10^{-10}$ y $K_{ps} (Ag_2CrO_4) = 1,2 \times 10^{-12}$, ¿podemos afirmar que cloruro de plata, que tiene un valor mayor de Kps, es más soluble que cromato de plata?

Habíamos visto que los equilibrios de solubilidad respectivos son:



La relación de Kps con la solubilidad, para cada caso es:

$$K_{ps} (AgCl) = S_{(AgCl)}^2 \quad \text{y} \quad K_{ps} (Ag_2CrO_4) = 4S_{(Ag_2CrO_4)}^3$$

Al ser diferente la relación entre Kps y S para cada compuesto, no se pueden comparar los valores de Kps para decir cuál es más soluble. Debemos calcular las solubilidades a partir de Kps.

Si despejamos S de las expresiones de Kps y calculamos:

$$\sqrt[2]{Kps_{(AgCl)}} = 1,35 \times 10^{-5} M = Sm_{(AgCl)} \quad \text{y} \quad \sqrt[3]{Kps/4} = 6,69 \times 10^{-5} M = Sm_{(Ag_2CrO_4)}$$

Queda demostrado que, en este caso, llegaríamos a una conclusión errónea si comparamos los valores de Kps para decidir cuál tendrá mayor solubilidad, ya que la solubilidad de cloruro de plata es menor que la de cromato de plata.



Como regla general, es posible comparar las solubilidades de dos compuestos mediante el valor de sus Kps siempre y cuando la expresión respecto a su dependencia de las concentraciones tenga la misma forma matemática. En otros casos, debemos calcular las solubilidades para decidir qué compuesto es más soluble.

-Predicción de la reacción de precipitación

En muchas ocasiones se quiere saber si determinadas concentraciones de iones se mantendrán en solución o si se producirá precipitado -ya sea porque se quiere formar un precipitado o, por el contrario, se necesita evitar la precipitación de un compuesto. Para resolver estas situaciones se compara el valor de Kps del compuesto con un valor Q (cociente de reacción) que se calcula en forma similar al Kps, pero con las concentraciones iniciales de los iones. Luego se compara el valor de Q con el de Kps del compuesto.

Si $Q < Kps$, la solución no es saturada, no precipita el sólido

Si $Q = Kps$, la solución es saturada y los iones en solución se encuentran en equilibrio con el precipitado.

Si $Q > Kps$, el sólido precipitará hasta que el producto de la concentración de los iones tenga el valor de Kps.

Resolvamos el siguiente caso de utilización de K_{ps} para predecir si se formará o no un precipitado.

--Averigua si se formará precipitado cuando a aproximadamente un litro de solución $1 \cdot 10^{-4} M$ de $CuNO_3$ le agregas 30 mg de $NaCl$. Para tus cálculos considera que el volumen de solución no varía significativamente al agregar el sólido.

Podemos esquematizar las partículas en el sistema inicial -antes de la mezcla- y en un sistema final -luego de la reacción química (figura V.4) y la pregunta es si al final del sistema, se formarán partículas sólidas de cloruro cuproso en las condiciones del problema. Si las concentraciones de los iones cloruro y cuproso que se mezclan en el sistema es menor al que se requiere para cumplimentar el valor de K_{ps} , en ese caso los iones de cloruro y cuproso quedarán en solución, y si dichas concentraciones son las necesarias para cumplimentar el K_{ps} o bien lo superan, entonces se observarían partículas separadas que precipitan de la solución constituidas por cloruro cuproso ($CuCl$).

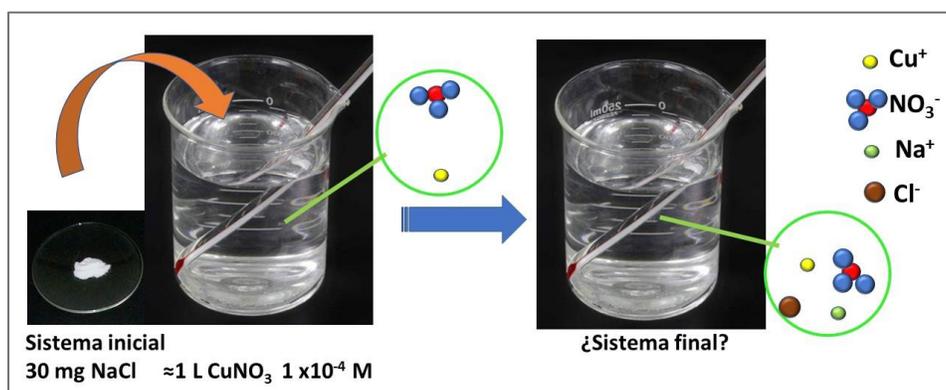


Figura V.4: Se agrega cloruro de sodio sólido ($NaCl$) a solución de nitrato cuproso ($CuNO_3$). La solución de nitrato cuproso submicroscópicamente se representa formada principalmente por iones Cu^+ y NO_3^- dispersos en la solución (no se representaron las moléculas de agua ni sus iones procedentes de la autoionización). La pregunta es si el sistema final, tendrá el aspecto de solución, formado por iones cloruro, cuproso, sodio y nitrato -como se ve a la derecha de la figura-, o bien será un sistema heterogéneo con su fase sólida formada por partículas de cloruro cuproso ($CuCl$)

La ecuación química que representa la reacción es:



En donde el nitrato de sodio, de gran solubilidad en agua, estará en forma de iones Na^+ y NO_3^- y además habrá CuCl soluble en forma de iones Cu^+ y Cl^- y nuestra incógnita es si además habrá CuCl precipitado.

Para predecir la composición final del sistema, debemos averiguar si se establecerá el siguiente equilibrio de solubilidad en las condiciones dadas.



Recuerda que las concentraciones de los iones en la expresión del K_{ps} son las del equilibrio. Nosotros no sabemos si esto concuerda con la situación presentada. Por esto, una forma de resolver el problema es plantear el cociente de reacción Q y averiguar su valor a partir de las concentraciones iniciales, que las anotaremos con el subíndice "i" para diferenciarlas.

$$Q = [\text{Cu}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i$$

Calculamos la concentración de cloruro en la mezcla inicial, que estará dada por la cantidad de moles de cloruro de sodio en 1 L de solución (ya que el cloruro de sodio es un electrolito fuerte, totalmente disociado en agua)

$$\frac{30 \text{ mg NaCl}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mmol NaCl}}{58,5 \text{ mg NaCl}} \times \frac{1 \text{ mmol Cl}^-}{1 \text{ mmol NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} = 5,10 \times 10^{-4} \text{ M Cl}^-$$

Reemplazando por los datos: $Q = 1 \cdot 10^{-4} \times 5,10 \cdot 10^{-4} = 5,1 \cdot 10^{-8}$

Como Q es menor que K_{ps} , concluimos que no se formará precipitado de cloruro cuproso en el sistema.

De esta manera, el valor Q en relación con K_{ps} nos permite predecir si un sistema formará precipitado o no en el equilibrio.

V.2- Factores que influyen en la solubilidad

Uno de los factores que afecta la solubilidad de un compuesto es la naturaleza del solvente. Cualitativamente debe existir una semejanza química entre ambos de

modo que se establezcan fuerzas intermoleculares entre ellos que sean más estables que las que se establecen entre unidades moleculares del mismo compuesto. Si bien los compuestos iónicos pueden establecer fuerzas de tipo ion-dipolo con el solvente agua -solvente que nos interesa estudiar en este libro- algunos compuestos iónicos son poco solubles. Existen reglas para generales para predecir la solubilidad de compuestos iónicos en agua, sin embargo, no permiten hacer predicciones cuantitativas de la cantidad de compuesto, que es nuestro punto de interés en esta sección.

Como cualquier constante de equilibrio, k_{ps} es dependiente de la temperatura, por lo que se desprende que esta variable afecta la solubilidad. La disolución de un compuesto es endotérmica -requiere energía- y un aumento de temperatura incrementa el valor de k_{ps} y por lo tanto la solubilidad. Otros factores que influyen en la solubilidad de un compuesto son el efecto de ion común, el pH y la formación de complejos.

-El efecto de ion común.

Hasta el momento hemos visto casos de soluciones saturadas en las que los iones provenían de una sola fuente, por ejemplo, cuando analizamos la solución saturada de AgBr, todos los iones Ag^+ y Br^- procedían del equilibrio con el precipitado. Si se agrega al sistema otra fuente que provea alguno de los iones implicados en el equilibrio, habrá un exceso del ion añadido; este es el **efecto de ion común**. En el caso de la solución saturada de AgBr se pondría en evidencia el efecto de ion común al agregar, por ejemplo, una solución de NaBr.

Se pueden escribir las siguientes ecuaciones:



Cabe aclarar que NaBr es una red cristalina totalmente soluble en agua, por esto no se escribe el equilibrio de solubilidad ni hay dato de k_{ps}

El agregado de solución de bromuro de sodio aporta una cantidad importante de iones bromuro debido a su disociación completa y constituyen el "ion común" a los Br^- que

están como producto del equilibrio de solubilidad del bromuro de plata. El aumento en la concentración de Br⁻ hará que el sistema ya no esté en equilibrio, el producto matemático de las nuevas concentraciones sería mayor al Kps, por lo tanto, el sistema se desplazará hacia formar más bromuro de plata sólido, es decir, hacia la izquierda de la ecuación de equilibrio de solubilidad. Este desplazamiento también se puede predecir aplicando el principio de Le Chatelier⁵.

-pH

La solubilidad de muchas sustancias depende del pH de la solución. Un ejemplo de esto es el equilibrio de solubilidad del hidróxido de magnesio.



Si se añaden iones OH⁻ aportados por otra fuente, por ejemplo, NaOH, el equilibrio se desplaza hacia la formación de precipitado y disminuye la solubilidad del Mg(OH)₂, es un caso de efecto de ion común. Por el contrario, si se agregan iones H⁺, esto es, si disminuye el pH agregando un ácido, estos iones reaccionan con OH⁻ para formar agua, es decir, disminuye la concentración de OH⁻ y, entonces, el equilibrio se desplaza hacia la formación de iones en solución y aumenta la solubilidad del hidróxido de magnesio.

Otro caso se da en sales que contienen un anión básico proveniente de un ácido débil, por ejemplo, BaF₂. Se pueden escribir los siguientes equilibrios:



En un medio ácido, la [H⁺] reaccionará con los iones F⁻, según el siguiente equilibrio



⁵ El principio de Le Chatelier se aplica para predecir la dirección en la que se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, volumen, presión o temperatura. Establece que, si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha tensión.

Al disminuir la $[F^-]$ para formar HF, la $[Ba^{+2}]$ debe aumentar pues la condición de equilibrio debe ser la de Kps, entonces se disuelve más sólido BaF_2 ; al fin, en este caso, al disminuir el pH aumenta la solubilidad de esta sal. ¿Qué ocurriría si el ácido que agregamos al sistema es H_2SO_4 ? Pues cualitativamente podemos pensar que, el aporte de protones y sulfatos provenientes del ácido, perturbarán el sistema y tenderá a disolverse una cierta cantidad de fluoruro de bario, además, podría formarse precipitado de sulfato de bario, siempre y cuando las concentraciones de Ba^{+2} y $SO_4^{=}$ en solución superen el valor de su Kps respectivo.

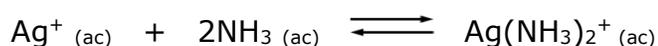
Es interesante también tener en cuenta que en el caso de BaF_2 , la acidez del medio influye porque es posible la formación de HF, dado que es un ácido débil. La disminución del pH no alteraría la solubilidad de la sal si fuera $BaCl_2$, ya que el ion cloruro no puede formar ácido clorhídrico, porque se trata de un ácido que se ioniza totalmente en solución acuosa. Ahora bien, si el ácido fuera ácido clorhídrico podría haber efecto de ion común debido al ion cloruro; sin embargo, un efecto así requeriría altas concentraciones ya que cloruro de bario es una sal muy soluble en agua.

-Formación de complejos

Si se tiene una solución saturada de un compuesto poco soluble, y se agrega una solución que tenga una especie química capaz de formar un complejo con alguno de los iones en solución del compuesto poco soluble, se produce una perturbación en el equilibrio de solubilidad. El equilibrio se restaura por disolución del precipitado hasta que las concentraciones de los iones en solución satisfagan el Kps. Un ejemplo de esto es la solución saturada de cloruro de plata, cuyo equilibrio se representa con la siguiente ecuación:



Si a este sistema se le añade una solución amoniacal, reacciona con los iones plata para formar el complejo diamin-plata, cuya ecuación química se representa de la siguiente manera:



La formación del complejo provoca la disminución de la concentración de iones plata en solución, en consecuencia, la solubilidad de cloruro de plata se ve afectada y el

equilibrio de constante K_{ps} se restituye solubilizando algo más del precipitado, es decir, aumenta la solubilidad del $AgCl$.

Los problemas 1 a 5 presentan situaciones en las que podrás aplicar estos conceptos en contexto agronómico, principalmente a la preparación y manejo de soluciones nutritivas.

Problemas

1-En la siguiente tabla se muestran los valores de solubilidad a $25^{\circ}C$ de algunos compuestos:

Compuesto	$AgCl$	$Ag_2(CrO_4)$	$Ag_3(AsO_4)$	Ag_2S
Solubilidad	$1,35 \times 10^{-5}$ mol/L	2,24 mg/100mL	$1,22 \times 10^{-6}$ mmol/mL	$1,26 \times 10^{-17}$ mol/L

- ¿Qué significa que la solubilidad molar de $AgCl$ a $25^{\circ}C$ es $1,35 \times 10^{-5}$?
- Escribe la ecuación química del equilibrio de solubilidad y la expresión del producto de solubilidad (K_{ps}) para cada compuesto.
- Calcula el valor del K_{ps} a partir de las solubilidades molares.
- ¿Cuál de los compuestos es más soluble y por qué?

2-En un artículo sobre fertirrigación se lee: *“La solubilidad de un fertilizante es una de las características principales a tener en cuenta en el fertirriego.”...“Los fertilizantes son sales, que en contacto con el agua se disocian formando iones (aniones y cationes); diferentes iones pueden interactuar en la solución y precipitar (formando compuestos insolubles), con el consiguiente riesgo de no estar disponibles para las raíces, disminuyendo consecuentemente la eficiencia de aplicación de los nutrientes.* (Sanchez, 2000) También se muestra una tabla de incompatibilidades de mezclas de ciertos fertilizantes; un caso es la mezcla de soluciones de nitrato de calcio y sulfato de magnesio.

- Encuentra una explicación a esta incompatibilidad.

- b) Plantea el equilibrio de solubilidad en este caso.
- c) Si la solución fertilizante nitrato de calcio tiene 16% m/v de calcio ¿Cuál es la máxima cantidad de sulfato de magnesio que puedes agregar a 1L de fertilizante sin que se forme precipitado?
- d) ¿Qué otra sal de magnesio podrías agregar al sistema sin que precipite calcio? Justifica tu respuesta.

Tabla de compatibilidades de fertilizantes (Fuente www.agroproductores.com)

Fertilizante	Urea	Nitrato de Amonio	Sulfato de amonio	Nitrato de calcio	Nitrato de potasio	Cloruro de potasio	Sulfato de potasio	Fosfato de amonio	Sulfatos de Fe, Zn, Cu, Mn	Quelatos de Fe, Zn, Cu, Mn	Sulfato de Magnesio	Acido fósforico	Acido sulfúrico	Acido nítrico
Urea	C													
Nitrato de Amonio	C	C												
Sulfato de amonio	C	C	C											
Nitrato de calcio	C	C	I	C										
Nitrato de potasio	C	C	C	C	C									
Cloruro de potasio	C	C	C	C	C	C								
Sulfato de potasio	C	C	CR	I	C	CR	C							
Fosfato de amonio	C	C	C	I	C	C	C	C						
Sulfatos de Fe, Zn, Cu, Mn	C	C	C	I	C	C	CR	I	C					
Quelatos de Fe, Zn, Cu, Mn	C	C	C	CR	C	C	C	CR	C	C				
Sulfato de Magnesio	C	C	C	I	C	C	CR	I	C	C	C			
Acido fósforico	C	C	C	I	C	C	C	C	C	CR	C	C		
Acido sulfúrico	C	C	C	I	C	C	CR	C	C	C	C	C	C	
Acido nítrico	C	C	C	C	C	C	C	C	C	I	C	C	C	C



La resolución de este problema está disponible en el siguiente enlace <https://youtu.be/uEhom0o5SyI>

3-El carbonato de magnesio es una sal escasamente soluble en agua.

- a) Calcula la solubilidad molar del carbonato de magnesio en agua, a 25 °C, a partir del valor de Kps.
- b) Calcula la solubilidad molar del carbonato de magnesio a 25 °C en una solución 0,1 M de MgCl₂. Justifica este valor en comparación con el obtenido en el inciso a).
- c) ¿Cuántas veces se modificó la solubilidad y en qué sentido? ¿Cómo podrías justificar este efecto de ion común en términos del modelo de equilibrio químico?

4- El fósforo es un nutriente fundamental para las plantas el cual es absorbido en sus formas solubles como fosfatos monoácidos (PO_4H^-) y diácidos (PO_4H_2^-). Este elemento es tan reactivo que suele rápidamente dar formas fosforadas no solubles en el suelo, de allí que el fósforo se considera como un nutriente *poco móvil* y de los más críticos de la nutrición vegetal.

- a)** Si se desea fertilizar un cultivo con una fuente fosforada de disponibilidad inmediata, ¿cuál de las siguientes sales elegirías? $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{ps}= 2.10^{-29}$) ó CaH_2PO_4 (solubilidad 0,2 g/L). Argumenta tu elección.
- b)** En ciertas condiciones el fósforo en el suelo se encuentra en forma poco soluble como fosfato férrico ($K_{ps}=1,26.10^{-22}$). Bajo situaciones de anegamiento disminuye la concentración de oxígeno molecular en la solución del suelo, esto conlleva a la muerte de las colonias de bacterias aerobias y al crecimiento de colonias de bacterias anaerobias; por lo tanto, en esas condiciones pasan a ser aceptoras de los electrones de la cadena respiratoria sustancias diferentes de oxígeno, como el caso del Fe III que se reduce a Fe II. Finalmente se modifica el potencial redox del suelo. ¿Cómo crees que afectará cualitativamente este proceso a la solubilidad del fosfato férrico?

5- Se estudia la aplicación foliar de NiSO_4 (sulfato de níquel), uso agrícola, para corregir deficiencias de níquel en frutales perennes. Se prepara un fertilizante que tiene 100 mg de Ni por litro. Se recomienda en la preparación utilizar agua de buena calidad para evitar la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

- a)** Si el agua utilizada en la preparación tiene pH 7,20, predice si se formará el precipitado.
- b)** Calcula el pH al cual se comienza a producir la precipitación.

V.3- Volumetría de precipitación. Curvas de valoración

Las reacciones de formación del precipitado de un compuesto iónico de limitada solubilidad en solución acuosa se utilizan como base para el análisis volumétrico en lo que se denominan **volumetrías de precipitación**.

Los comienzos de este tipo de valoraciones datan de fines del siglo XVIII cuando se analizaba K_2SO_4 y K_2CO_3 en un mineral denominado potasa, ampliamente utilizado

como fertilizante. El valorante era $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y el punto final se indicaba cuando al agregar una gota de valorante no se formaba más cantidad de precipitado CaSO_4 y CaCO_3 . En el siglo XIX se desarrollaron los métodos que utilizaban nitrato de plata como valorante -se denominan argentométricos- para el análisis de haluros, iones similares a haluros, como el cianuro (CN^-) y sulfocianuro o tiocianato (SCN^-), ácidos grasos y aniones divalentes. Las dificultades que tuvieron que sortear los científicos fueron la baja velocidad de la formación de muchos precipitados, cuestión que limita el número de agentes precipitantes que se pueden utilizar y la disponibilidad de un indicador apropiado, ya que, visualizar el momento en el cual no se produce "más cantidad mínima" de precipitado, hace que el ensayo sea lento, difícil y con mucho error de medida final.

La reacción de precipitación que pueda ser útil para un ensayo volumétrico debe tener las condiciones acordes a las que hemos desarrollado en las volumetrías en general (sección IV.1 de este libro), que, aplicadas a este tipo de volumetría en particular son:

- La reacción debe ser única, no debe haber fenómenos de adsorción o coprecipitación, esto es, que se formen otros compuestos poco solubles.
- La reacción debe ser completa, es decir, formarse un sólido prácticamente insoluble en su totalidad.
- La precipitación debe ser rápida, es decir, no deben formarse soluciones sobresaturadas durante la valoración.
- Debe existir una forma simple y cómoda de detectar el punto final de la valoración.

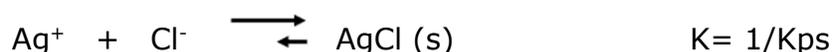
Estas exigencias limitan el uso de este tipo de volumetrías, comparado con las volumetrías ácido-base (capítulo IV) y redox. El agente precipitante más utilizado es el ion Ag^+ en solución, por lo tanto, nos enfocaremos en estos casos.

-Curvas de valoración

Las curvas de valoración para las reacciones de precipitación argentométricas son análogas a las de valoraciones ácido-base, pero tienen la particularidad de que se toman en cuenta las concentraciones del ion Ag^+ , a las cuales se aplica la función "p", es decir, $-\log$, para cada volumen agregado de solución de AgNO_3 .

Los cálculos de equilibrio se basan en la constante de producto de solubilidad del AgCl: (a) antes del punto de equivalencia, se puede calcular el exceso de ion cloruro y con este valor y el Kps del cloruro de plata, se calcula la concentración de Ag⁺; (b) en el punto de equivalencia, la concentración de ion plata es igual a la de cloruro y se calcula con el Kps y; (c) en la zona de postequivalencia, la concentración de ion plata en exceso se puede calcular por estequiometría de la reacción. El desarrollo de estos cálculos puedes leerlo en textos de fundamentos de Química Analítica (Skoog y West, 2015).

Para el caso de valoración de ion cloruro con solución de nitrato de plata, la ecuación es



Y la constante de equilibrio es la inversa del Kps, En la figura V.5 se muestra un esquema del procedimiento.

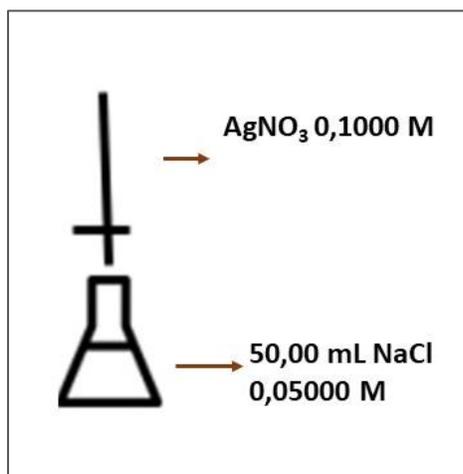


Figura V.5: Esquema del procedimiento para realizar la curva de valoración. Se agrega solución estandarizada de nitrato de plata desde la bureta hacia el Erlenmeyer que contiene una cantidad perfectamente conocida de cloruro de sodio.

A modo ilustrativo, se muestra el gráfico de la curva de valoración de NaCl con solución de AgNO₃ (figura V.6)

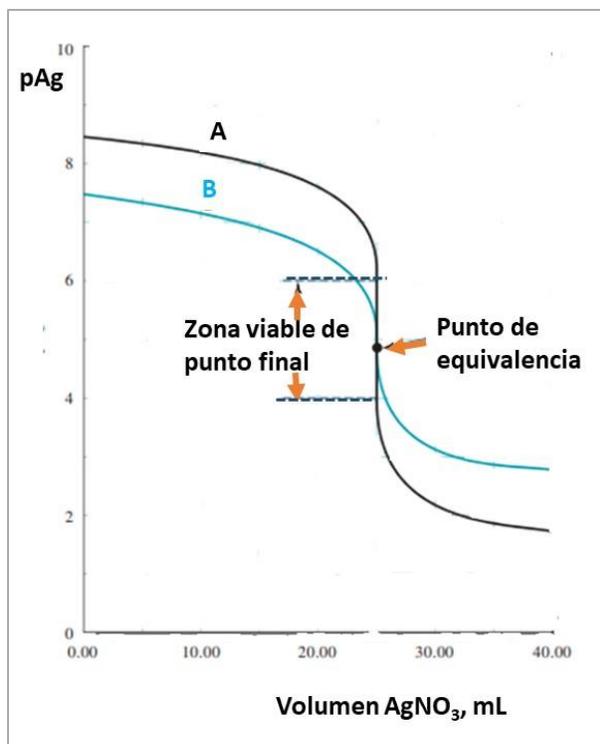


Figura V.6: La curva A corresponde a la valoración de 50,00 mL de NaCl 0,05000 M con solución 0,1000 M AgNO₃. La curva B se diferencia en que se utilizó solución de AgNO₃ 0,01000 M. El punto de equivalencia es el mismo, ya que en dicho punto dependen del valor de K_{ps} del compuesto poco soluble formado. El punto de inflexión que determina el punto final es mayor a mayor concentración de valorante, tal como ocurría en las valoraciones ácido-base.

De igual manera que la concentración de valorante afectaba la amplitud del punto de inflexión en una valoración ácido-base, en las valoraciones de precipitación, cuanto mayor sea la concentración de la solución valorante, mayor es el salto del pAg en el punto de equivalencia, como se observa en la curva A -valoración con nitrato de plata 0,05000M- respecto de la curva B -valoración con nitrato de plata 0,01000M-.

La concentración de Ag⁺ en el punto de equivalencia está dada por el K_{ps} del precipitado formado.

En el punto de equivalencia $[Ag^+] = [Cl^-]$ y $K_{ps} = [Ag^+]. [Cl^-] = [Ag^+]^2$

Entonces $[Ag^+] = \sqrt[2]{K_{ps}}$

de aquí se desprende que, para diferentes analitos (Br⁻, Cl⁻, CN⁻) el valor de pAg en el punto de equivalencia será diferente, porque cada precipitado tiene su valor de K_{ps}. Por ejemplo, la curva de valoración de ion Br⁻, tiene un punto de inflexión más amplio que la curva de Cl⁻ – es decir, se produce un aumento de pAg en el volumen de equivalencia de valorante- y esto está relacionado con los valores de K_{ps}: el K_{ps} del AgBr es 5,0.10⁻¹³, mucho menor que el K_{ps} de AgCl cuyo valor es 1,82.10⁻¹⁰.

Concluimos que cuanto más completa es la reacción de precipitación -menor K_{ps} - será mayor la amplitud del punto de inflexión en la curva de valoración y con mayor facilidad se podrá detectar el punto final de valoración.

V.4-Indicadores de punto final

Los indicadores químicos de las valoraciones de precipitación producen un cambio de color o aparición o desaparición de turbidez; deben cumplir los siguientes requerimientos: el cambio debe ocurrir en un rango limitado de la función p del analito o del valorante y el cambio debe suceder en el punto de inflexión de la curva de valoración.

Para las valoraciones de precipitación con ion Ag^+ se han implementado tres indicadores químicos: el ion $CrO_4^{=}$ (cromato)⁶ para dar el precipitado Ag_2CrO_4 , que es utilizado por el Método de Mohr (data del año 1856); el ion Fe^{+3} , que se utiliza en la valoración de ion plata con $AgSCN$ (tiocianato de plata), para formar el complejo $FeSCN^{-2}$ (tiocianato férrico) de color rojo en el método de Volhard; otro indicador químico es fluoresceína, un indicador de adsorción desarrollado en 1926 por el químico y físico polaco Kasimir Fajans. La fluoresceína es un compuesto orgánico que se adsorbe o desorbe de la superficie del sólido producido en la reacción de valoración y esto no sólo ocasiona un cambio de color a rosa sino una transferencia de este color desde la solución al sólido y viceversa. Este tipo de indicadores se limita a valoraciones que se caracterizan por la formación rápida de precipitados coloidales.

En las próximas secciones describiremos el método de Volhard y el método de Mohr, que tienen aplicaciones en el área agronómica.

⁶ El cromo (VI) es cancerígeno, razón por la que el método de Mohr se utiliza con precauciones durante su manipulación y con una correcta gestión de residuos para resguardar la salud de los operarios y la del medio ambiente en general (Sala, 2011). Se sigue utilizando en muchos laboratorios, mientras que otros recurren a métodos más limpios, de mayor sensibilidad, aunque costosos, como son ciertos métodos instrumentales que utilizan electrodo sensible a ion cloruro para la cuantificación de cloruro en agua.

V.5- Agentes valorantes

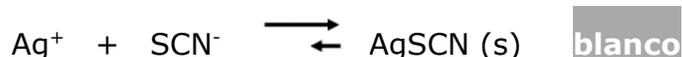
Los agentes valorantes más utilizados en las volumetrías por formación de precipitado son nitrato de plata y tiocianato de potasio, éstos pueden adquirirse en calidad analítica.

Si bien el nitrato de plata puede conseguirse en estado puro, al preparar soluciones, éstas reaccionan fácilmente con la luz provocando la reducción del ion Ag^+ a Ag^0 , por lo que la concentración disminuye. Para reducir este efecto, las soluciones se conservan en frascos de vidrio color caramelo y deben estandarizarse antes de su uso contra patrón primario cloruro de sodio puro. Por su parte, el tiocianato de potasio es higroscópico y sus disoluciones deben estandarizarse contra soluciones de nitrato de plata estandarizadas.

V.6- Método de Volhard

Este método fue publicado por primera vez en 1874 por Jacob Volhard, químico alemán.

Existen dos formas del método de Volhard, una de ellas consiste en la valoración directa de ion plata con solución estandarizada de tiocianato de potasio para formar precipitado blanco de tiocianato de plata.



El indicador del punto final es Fe^{+3} que, ante el agregado de la primera gota en exceso de valorante, forma un complejo soluble de color rojo.



Otra forma, de mayor aplicación, es la valoración por retroceso de iones Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- o CN^- contenidos en la muestra. Se agrega a la muestra un exceso exactamente conocido de AgNO_3 en solución, se forma el precipitado con el analito (un halogenuro, sulfocianuro o cianuro) y el exceso de nitrato de plata se valora con solución estandarizada de KSCN para formar el tiocianato de plata precipitado (AgSCN). El

indicador químico es Fe^{+3} . En la figura V.7 se muestra un esquema posible del método de Volhard por retroceso aplicado a medir concentración del halogenuro ion ioduro.

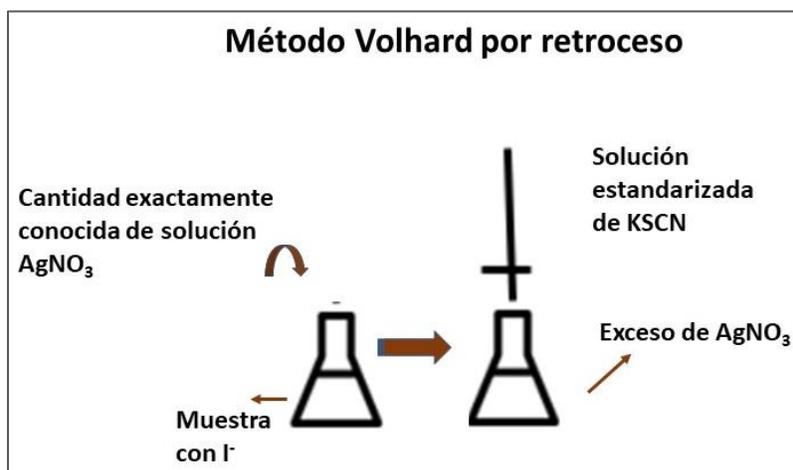


Figura V.7: Esquema que muestra el procedimiento para la determinación de ion ioduro mediante la modalidad de valoración por retroceso en el método de Volhard. Como otras valoraciones por retroceso, requiere de dos soluciones estandarizadas, en este caso, nitrato de plata y tiocianato de potasio. En la imagen no está representado el indicador para la detección del punto final, tampoco se representaron los cambios macroscópicos.

Las ecuaciones para el caso de determinación de I^- son las siguientes:

Tratamiento de la muestra con exceso de nitrato de plata



Valoración del exceso de ion plata con tiocianato



Detección del punto final



V.7-Método de Mohr

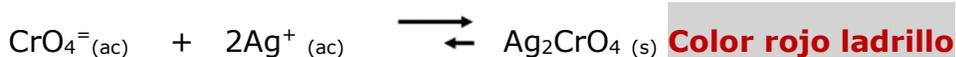
Karl Friedrich Mohr, químico, farmacéutico y profesor universitario alemán, publicó sus trabajos en la obra Tratado de Análisis Químico, en el año 1855.

Fundamento y descripción

El método de Mohr se basa en la valoración de iones halogenuros con nitrato de plata para formar un precipitado, como indicador de punto final utiliza cromato de potasio en solución que hace posible la cuantificación los iones cloruro, bromuro y cianuro. Por ejemplo, la ecuación de valoración para Cl^- es



El indicador K_2CrO_4 forma un sólido poco soluble de cromato de plata, de color rojo ladrillo, al reaccionar con la primera gota en exceso de solución de AgNO_3 . Por lo tanto, la primera aparición persistente del precipitado rojo ladrillo se toma como punto final de la valoración.



El indicador adecuado para una valoración de precipitación debe tener mayor solubilidad que el precipitado que se forma por reacción entre analito y valorante. De esta forma, ante el agregado de nitrato de plata desde la bureta, reaccionará el cloruro contenido en la muestra formando cloruro de plata insoluble, antes de que se llegue a formar el cromato de plata insoluble. En la sección V.1 de este capítulo hemos corroborado que la solubilidad molar de cromato de plata es mayor que la solubilidad molar de cloruro de plata.

¡Atención! A diferencia de las valoraciones ácido-base, en las valoraciones de precipitación es importante ajustar la concentración del indicador cromato de potasio. ¿Qué ocurriría si no se ajusta la concentración de cromato de potasio en el sistema contenido en el Erlenmeyer? Podría ocurrir que no se forme el precipitado, si las concentraciones de iones no satisfacen el K_{ps} , o que el precipitado se forme en cualquier punto de la valoración, y redundará en un error de valoración.



Entonces, es necesario establecer dicha concentración para que el precipitado se forme lo más próximo al punto de equivalencia de la reacción entre analito y

valorante. Para esto, averiguamos la concentración de Ag^+ en el punto de equivalencia.

En el punto de equivalencia, la concentración de ion cloruro es igual a la de ion plata y están determinadas por el producto de solubilidad.

$$K_{psAgCl} = [Cl^-] \times [Ag^+] \quad \text{y} \quad [Cl^-] = [Ag^+] \quad \text{entonces, } \sqrt{K_{psAgCl}} = [Ag^+]$$

Reemplazando por el valor de K_{ps} y calculando se obtiene que en el punto de equivalencia $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Queda preguntarnos, a esa concentración de iones plata, qué concentración de ion cromato será necesaria para que se produzca la precipitación de cromato de plata en el punto de equivalencia.

Para esto planteamos la expresión de K_{ps} para cromato de plata:

$K_{psAg_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}]$ y despejamos la concentración de ion cromato:

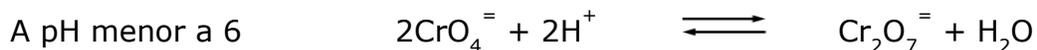
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{psAg_2CrO_4}}{[Ag^+]^2}$$

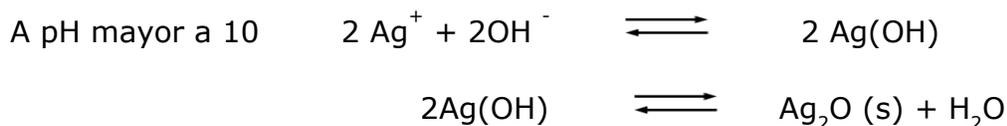
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 1,54 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Esto significa que la concentración de cromato de potasio contenida en el Erlenmeyer debe ser $1,54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Ahora bien, el color amarillo de ion cromato dificulta la visualización del precipitado rojo ladrillo, por lo tanto, se sugiere que la concentración de ion cromato sea un poco menor a la calculada, por ejemplo $0,0050 \text{ M}$.

-Alcances del método de Mohr

La valoración de Mohr se limita a soluciones cuyo pH esté dentro del rango 7 a 10. En soluciones ácidas, la concentración de cromato disminuye significativamente para formar ion dicromato. En soluciones más básicas, se produce la precipitación de óxidos de plata. Las ecuaciones correspondientes a estos efectos son:





Ante la disminución de ion cromato producida a pH ácidos, debe añadirse un gran exceso de iones Ag^+ para que se forme el precipitado cromato de plata y esto provoca errores de valoración positivos. La precipitación de óxidos de plata a pH básicos también requiere añadir un gran exceso de valorante, y esto acarrea errores positivos de valoración. Para evitar estos errores se ajusta el pH con el agregado de HNO_3 si el medio es básico y NaHCO_3 si el medio es ácido.

El método de Mohr se aplica para cuantificar ion Cl^- y Br^- y CN^- en soluciones ligeramente básicas. La cuantificación de iones I^- y SCN^- no es posible debido a los efectos de adsorción de ion cromato sobre los precipitados de yoduro de plata y tiocianato de plata.

Las especies químicas, que, si están presentes en la muestra, interfieren en esta valoración pueden ser

- iones que formen sales con plata menos soluble que el cloruro de plata, que precipitarán antes que éste.
- carbonatos a pH neutro, ya que forman sales poco solubles con la plata.
- iones que generen hidróxidos u óxidos poco solubles a pH básico, como hierro y aluminio.
- presencia de sustancias que reducen al ion cromato a cromo (III).
- especies químicas que formen complejos con ion cloruro o ion plata, por ejemplo, NH_3 , que forma un complejo diamin-plata.

V.8- Aplicaciones de las valoraciones de precipitación al análisis de muestras de interés agronómico

Las valoraciones de precipitación pueden ser aplicadas a la determinación de cloruros en aguas, casos que se presentan en los problemas 6 y 8, y la calidad de un

insecticida clorado, en problema 7. El problema 9 es un caso de análisis del contenido de fósforo en un fertilizante. A propósito de la evaluación de calidad química de fertilizantes⁷, durante los años 90 y principios de 2000 en Argentina se registró un aumento importante en la utilización agronómica de fertilizantes químicos. El gran consumo de estos productos en diferentes mezclas físicas y del granel como forma de despacho, la aparición de nuevas fuentes de nutrientes y la diversidad de formulaciones de productos generó confusión en los productores e ingenieros agrónomos acerca de la aptitud agronómica y de la calidad de los productos (Duggan, 2007). En la actualidad la producción de fertilizantes está regulada y existe un registro de fertilizantes del SENASA que genera confianza en los usuarios de estos productos. En otro sentido y afortunadamente, el manejo de los sistemas productivos agropecuarios está evolucionando en función de nuevas disposiciones del Sistema Agroalimentario Nacional e Internacional. El enfoque Agroecológico, reconocido por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) plantea la necesidad de aprovechar los recursos agropecuarios locales, reducir la dependencia de insumos externos y sustituir prácticas convencionales.

Problemas

6- Se averigua la salinización por intrusión marina en un pozo de agua para riego que se encuentra próximo a la costa. En el laboratorio se determinó el contenido de cloruro por el método de Mohr. Se preparó una solución de AgNO_3 aproximadamente 0,05M y se estandarizó contra NaCl: para 0,0387 g de patrón primario se gastaron 13,30 mL de AgNO_3 . En la valoración del agua para riego se tomó 10,00 mL de muestra y diluyó a 100,0 mL. Luego se valoró 50,00 mL de la dilución con AgNO_3 , gastándose 12,00 mL.

a) Realiza un esquema que represente el procedimiento llevado a cabo: estandarización del valorante, dilución de la muestra de agua y su valoración.

⁷ Se denomina fertilizante al producto que incorporado al suelo o aplicado a los vegetales o sus partes, suministra en forma directa o indirecta sustancias requeridas por aquellos para su nutrición, estimular su crecimiento, aumentar su productividad o mejorar la calidad de la producción.

- b)** A partir de los datos experimentales calcula la concentración molar de AgNO_3 .
- c)** La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) expresa que la tolerancia del agua de riego a ion cloruro es hasta 0,5 g/L. Determina con los datos experimentales planteados si el agua es apta para el uso que se quiere dar.



Este problema es un ejemplo de determinación de cloruro en agua de riego por el método de Mohr. Se trata de una valoración directa por formación del precipitado cloruro de plata. Una forma de resolución se explica en el siguiente video https://youtu.be/SJgSuc_ZhZE (Guisolis, 2020)

7-Una empresa fabricante de plaguicidas está interesada en conocer el porcentaje de cloruros de un insecticida. Para ello, se digiere una muestra de 1,0372 g que se disuelve en agua y se enrasa en un matraz aforado de 100 mL. Una alícuota de 25,00 mL de la solución se valora con AgNO_3 estandarizado y consume 17,40 mL. La estandarización del valorante (solución de nitrato de plata) se realiza con NaCl como patrón: se pesan 0,0936 g de NaCl se disuelven en 20 mL de agua y se registra que el volumen de solución nitrato de plata necesario para llegar al punto final es 21,80 mL.

- a)** Con respecto a la estandarización de AgNO_3 , ¿el volumen de agua añadido al Erlenmeyer debió ser medido con exactitud? Justifica.
- b)** Calcula la molaridad exacta de la solución valorante de AgNO_3 .
- c)** Determina la cantidad de Cl^- en el insecticida expresada como porcentaje m/m de NaCl y en g/Kg de NaCl.

8-Tienes que verificar el contenido de cloruros de un agua mineral, cuya etiqueta es:

ion	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+	CO_3H^-	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}
mg/L	39,2	40,8	128	5,2	384	27,6	1,18	148

El agua fue analizada por un laboratorio certificante: el profesional tomó 20,00 mL de muestra y valoró con 4,80 mL de AgNO_3 $3,25 \cdot 10^{-3}$ M. Para tu análisis dispones de bureta de 10 ml, Erlenmeyer de 100 mL, pipetas y probetas, solución de AgNO_3

0,0250 M, solución 5% de K_2CrO_4 y $NaHCO_3(s)$. Debes decidir con qué volumen de muestra trabajar.

- a) ¿Tomarías el volumen de muestra que tomó el profesional en su laboratorio? Explica.
- b) ¿Qué estrategia seguirías para estimar el volumen de muestra con el cual trabajar?
- c) Realiza los cálculos previos para averiguar con qué volumen de muestra trabajar teniendo en cuenta el rótulo del agua, la concentración de valorante y un gasto estimativo de éste entre el 20 y 80% de la capacidad de la bureta disponible para minimizar el error. Analiza el resultado.
- d) Plantea una opción de trabajo más conveniente.

9-Se puede cuantificar el fósforo de una muestra agregando cantidad necesaria de $AgNO_3$ para precipitar todo el fósforo como fosfato de plata (Ag_3PO_4) y luego determinar el exceso de Ag^+ en el líquido filtrado por valoración con sulfocianuro de potasio ($KSCN$), de acuerdo con el método de Volhard. Se pesó 0,418 g de fertilizante NPK⁸ desconocido y se añadió 25,00 mL de solución de $AgNO_3$ 0,164M para formar el precipitado, según la ecuación



Una vez separado por filtración el precipitado, el filtrado se diluyó a 100,0 mL. En una alícuota de 20,00 mL de filtrado diluido se valoró el exceso de $AgNO_3$ que consumió 3,10 mL de $KSCN$ 0,0936 M.

- a) Escribe la ecuación química de valoración
- b) Determina el contenido en fósforo del fertilizante en grado P (%P)
- c) Según la tabla de grado NPK de los siguientes fertilizantes, ¿de cuál podría tratarse?

⁸ Hay dos formas de expresar el contenido de los elementos químicos en un fertilizante: **grados NPK** que significa % de Nitrógeno, %fósforo y % potasio, respectivamente que tiene el fertilizante. Otra forma es **grado equivalente NPK** que significa % de N, % P_2O_5 y % de K_2O , respectivamente. Te invito a mirar el siguiente video <https://www.youtube.com/watch?v=XVyGOCRypx0> (Huertum, 2018)

Fertilizante	Fosfato diamónico	Triple 15 ⁹
Grado (N, P, K)	(18, 20, 0)	(15, 7, 12)

e) Analiza cualitativamente cómo hubiera sido el volumen gastado de valorante si se hubiese tratado del otro fertilizante, en las mismas condiciones de valoración.



A continuación, te propongo ver la resolución de este problema <https://youtu.be/hZkqIpA7y1E>

10- Para estandarizar una solución de AgNO_3 aproximadamente 0,2 M a partir de NaCl sólido,

a) Averigua la masa de patrón primario NaCl que necesitarás pesar. Considera que dispones de una bureta de 25 mL y para disminuir error pretendes gastar un volumen entre el 20 y el 80 % de la capacidad de la bureta.

b) Se sabe que la concentración de iones cromato contenida en el Erlenmeyer es un punto crítico para disminuir el error en la determinación del punto final de la valoración. Si en la estandarización de AgNO_3 , disuelves al patrón primario en 50 mL de agua destilada, qué volumen de solución K_2CrO_4 5 % será conveniente agregar al contenido del Erlenmeyer para que la concentración de iones cromato en la mezcla reactiva sea $6,6 \cdot 10^{-3}$ M.

11- a) Calcula qué dilución de muestra de agua deberás efectuar antes de la determinación de cloruros por el método de Mohr para que, al valorar una alícuota de 10,00 mL de una muestra de agua que se estima tiene 3500 mg Cl/L, se consuman aproximadamente 5 mL de AgNO_3 0,025 M

b) ¿Cuál de las siguientes opciones describen el procedimiento más preciso para realizar la dilución de la muestra?

i- Medir 0,50 mL de muestra con pipeta de 5 mL, transvasar a matraz aforado de 50 mL y enrasar

ii- Medir 5,00 mL de muestra con pipeta de 5 mL, transvasar a matraz aforado de 50 mL y enrasar

⁹ Los fertilizantes comerciales triple 15, tienen en su composición 15 %N, 15 % P_2O_5 y 15 % K_2O .

iii-Medir 10,0 mL de muestra con pipeta de 20 mL y transvasar a probeta de 100 mL

12-Necesitas verificar el contenido de agua de bebida para ganado que, según un análisis anterior, tiene aproximadamente 80 ppm de cloruro. Dispones de los reactivos: AgNO_3 0,150 M; K_2CrO_4 5% m/v; NaCl (s) y NaHCO_3 (s). Los principales materiales de laboratorio son bureta de 10 ml y Erlenmeyer de 100 mL

a) ¿Qué volumen de muestra elegirías para la valoración, de forma tal de minimizar el error de valoración? Elabora una conclusión acerca de la posibilidad de realizar la experiencia.

b) ¿Cuál/es de las siguientes formas son alternativas válidas para realizar la cuantificación? Argumenta tu elección

ii-Diluir la muestra ii- Trabajar con bureta de 25 mL iii- Diluir la solución de AgNO_3

V.9- Determinación experimental de cloruro en aguas de interés agronómico

Relevancia

El agua constituye la mayor parte del peso de los vegetales y animales y en ella se desarrollan infinidad de procesos indispensables para la vida; uno de los aniones predominantes es el cloruro que puede encontrarse asociado a sodio y en menor medida a calcio, magnesio y potasio. Para consumo humano, la máxima concentración de cloruros permisible en agua potable es de 350 ppm (Código Alimentario Argentino), más que nada por razones de sabor que sanitarias, ya que los cloruros son esenciales en la dieta y pasan a través del sistema digestivo inalterados.

En el caso de agua de bebida animal, el cloruro de sodio es una sal beneficiosa, así, para bovinos una concentración de 2g/L de cloruros se considera engordadora¹⁰. Sin

¹⁰ Se define como agua engordadora aquella que permite que los animales que la consumen engorden de acuerdo con el tipo de alimento que estén recibiendo y agua no engordadora aquella que, a pesar del alimento de calidad que reciban, no se observan avances productivos importantes o los animales decaen en su apariencia general. (INTA, Estación Agropecuaria Chubut. https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_quia_calidad_agua_bebida_animales.pdf)

embargo, si estos animales beben agua con excesiva concentración de cloruros pueden presentar intoxicación crónica, con síntomas como anorexia, debilidad, pérdida de peso, deshidratación, hipotermia.

Por lo tanto, la determinación de iones cloruro es importante en el ámbito agropecuario siendo el cloruro un parámetro de calidad de agua tanto para riego como para bebida de animales.



OPTATIVO. En el siguiente video un profesional del INTA Coronel Suarez nos brinda más información acerca de la calidad de agua para bebida de animales.



<https://www.youtube.com/watch?v=iYjusBrQgeA> (INTA Bordenave, 2017)

En aguas de riego también se evalúa la cantidad de cloruros porque constituye uno de los parámetros de calidad. De los aniones más comunes presentes en las aguas (cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos), son los más peligrosos para los cultivos y su toxicidad se suele presentar en forma de quemadura en hojas ya que se asimila y acumula en ellas. Un exceso de cloruros en la solución del suelo dificulta la absorción de nitrógeno como nitratos (NO_3^-) y la absorción de fósforo como fosfato. Los efectos tóxicos traen como consecuencia la falta de desarrollo de la planta por disminución de la fotosíntesis, la reducción del potencial hídrico, disminución en el desarrollo de las raíces, caída precipitada de hojas, flores y frutos que lleva a una menor producción con pérdidas económicas. Se recomiendan valores de cloruros en aguas de riego menores a 100 mg/L para los cultivos más sensibles a este ion y valores hasta 700 mg/L para aquellos no tan sensibles.

- Un caso de experiencia de determinación de cloruro en agua.



Entra al siguiente enlace para ver un caso de determinación experimental de cloruro en agua por el método de Mohr. https://www.youtube.com/watch?time_continue=3&v=laT7Q4N3uQY&feature=emb_logo (Universidad Politécnica de Madrid, 2013)

Problemas

13- Resuelve el cuestionario sobre el Método de Mohr. El enlace es https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLScn5xLIUJe_h-WCnXhjso8IhgTxObb4IRDs8t-wT-ndZZ4BPA/viewform?usp=pp_url

14- Escribe el procedimiento para la preparación de 100 mL solución de AgNO_3 0,025 M a partir del sólido

15- Elabora el informe de laboratorio para la determinación de cloruro en agua, incluyendo la preparación de solución de AgNO_3 a partir del sólido, su estandarización y determinación de cloruro en muestras de agua. En el laboratorio donde trabajas cuentan con las siguientes instrucciones para determinar cloruro en agua, adaptada a sus materiales y reactivos:

Procedimientos

I- Estandarización de solución AgNO_3 0,025M

-Pesar una cantidad adecuada de cloruro de sodio puro y seco en un Erlenmeyer de 125 mL.

-Agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada, mezclar por agitación del Erlenmeyer hasta disolución total y añadir una pizca de NaHCO_3 sólido.

-Agregar 1,00 mL de K_2CrO_4 5%.

-Cargar una bureta de 25 mL con la solución de AgNO_3 . Valorar hasta alcanzar un aspecto pardo rojizo persistente. Repetir todos los pasos dos veces más.

II- Método de Mohr

-Colocar 50,00 mL de muestra en Erlenmeyer de 125 mL y agregar una pizca de NaHCO_3 .

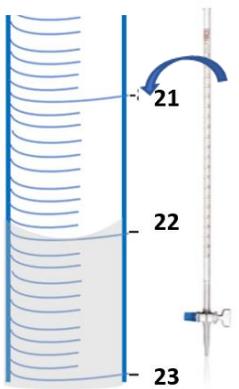
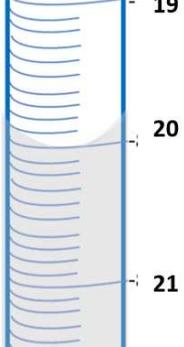
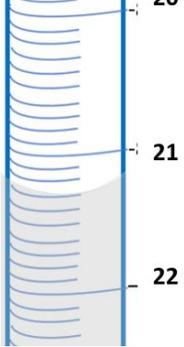
-Anadir 1,00 mL de K_2CrO_4 5%.

-Valorar con solución de AgNO_3 hasta aparición persistente de color pardo rojizo en el Erlenmeyer. Registrar el volumen gastado.

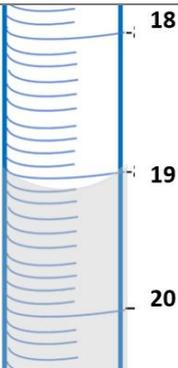
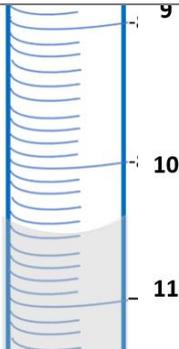
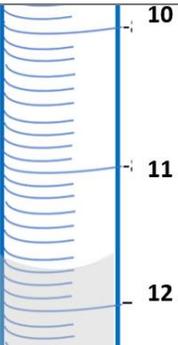
-Calcular mg/L de cloruro en la muestra y elaborar una conclusión respecto al uso que se le quiere dar al agua analizada.

Datos experimentales para considerar:

I-Estandarización de solución AgNO_3

Valoración	#1	#2	#3
Masa NaCl (g)			
Vol AgNO_3 (mL)			

II-Determinación de cloruro en muestras de agua

Muestra de agua	A41	A42	A43
Procedencia	Establecimiento lechero ubicado en la localidad de Olavarría. Utilizada para bebida de bovinos.	Agua de pozo utilizada para riego ubicada en zona costera de provincia de Bs As	Agua de riego utilizada para cultivo de frambuesas, consideradas dentro del grupo de cultivos sensibles a cloruro
Observaciones	Se realizó dilución previa 1:5 de la muestra	Se realizó dilución previa 1:50 de la muestra	Se realizó dilución 1:2 de la muestra.
Vol AgNO₃ (ml)			

BIBLIOGRAFÍA

Day JR, R.A. y Underwood, J. L. (1989) Química analítica cuantitativa. Prentice-Hall Hispanoamericana. S.A.

Duggan, M. T. (10 y 11 de mayo de 2007) *Calidad de fertilizantes: ¿Cuáles son las principales propiedades y atributos que determinan su valor agronómico?* Simposio de "Fertilidad 2007". IPNI Cono Sur /Fertilizar AC.

Guisolis, A. (2020) Valoración por precipitación. (video) https://youtu.be/SJgSuc_ZhZE

Harris, D.C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverté.

Huertum (2018) *¿Sabías qué? ¿Sabías qué es el NPK?* (video) <https://www.youtube.com/watch?v=XVyGQCRypx0>

INTA Bordenave. (2017) *Calidad de agua para consumo animal*.
<https://www.youtube.com/watch?v=iYjusBrQgeA>
<https://www.youtube.com/watch?v=iYjusBrQgeA>

INTA Estación Agropecuaria Experimental Chubut. *Calidad de aguas para bebida de animales*. Recopilado por Luque, J. L. De
https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_guia_calidad_agua_bebida_animales.pdf . Recuperado el 26 de abril de 2022.

Intagri. *La compatibilidad de los fertilizantes en fertirrigación*.
<https://www.intagri.com/articulos/nutricion-vegetal/la-compatibilidad-de-los-fertilizantes-en-fertirrigacion>

Naciones Unidas (2011) *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado* de productos químicos (SGA). New York. Ginebra. Estados Unidos. Recuperado de
https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf

Petrucci, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D. y Bissonnette C. 2011. *Química General. Principios y aplicaciones modernas*. Pearson Educación.

Sala, F. (2011) *Química para comprender al mundo. Dos ejemplos ambientales*. Cap. 32. Pp 311-315. En *Química y Civilización*. Directora Lydia Galagovsky. Asociación Química Argentina. <https://www.aqa.org.ar/images/quimica-y-civilizacion.pdf>

Sanchez, J. (2000) *Fertirrigación. Principios. Factores. Aplicaciones*.
<https://xdoc.mx/documents/fertirrigacion-fertilizandocom-5e2ca3a091edc>

Skoog D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2005) *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson.

Skoog D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson.

Universidad Politécnica de Madrid. (2013) *Determinación del contenido de cloruros de agua: Método de Mohr.* (video) De https://www.youtube.com/watch?time_continue=3&v=laT7Q4N3uQY&feature=emb_logo

ANEXO

1- Tabla con valores de constantes de producto de solubilidad (Kps) a 25°C

Compuesto	Fórmula	Kps
Bromuro de plata	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
Carbonato de calcio	CaCO ₃	$4,5 \times 10^{-9}$ (calcita) $6,0 \times 10^{-9}$ (aragonita)
Carbonato de hierro (II)	FeCO ₃	$2,1 \times 10^{-11}$
Carbonato de magnesio	MgCO ₃	$3,5 \times 10^{-8}$
Cianuro de plata	AgCN	$2,2 \times 10^{-16}$
Cloruro de cobre (I)	CuCl	$1,9 \times 10^{-7}$
Cloruro de plata	AgCl	$1,82 \times 10^{-10}$
Cromato de plata	AgCrO ₄	$1,2 \times 10^{-12}$
Fluoruro de calcio	CaF ₂	$3,9 \times 10^{-11}$
Fosfato de amonio y magnesio	MgNH ₄ (PO ₄)	$3,0 \times 10^{-13}$
Fosfato hidrógeno de magnesio	MgHPO ₄	$1,7 \times 10^{-6}$
Fosfato hidrógeno de calcio	CaHPO ₄	$2,6 \times 10^{-7}$
Fosfato de hierro (II)	Fe ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \times 10^{-36}$
Fosfato de hierro (III)	Fe(PO ₄)	$4,0 \times 10^{-27}$
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃	$3,0 \times 10^{-4}$
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) ₂	$7,1 \times 10^{-12}$
Hidróxido de níquel	Ni(OH) ₂	$6,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de plata	Ag(OH)	$2,0 \times 10^{-8}$
Hidróxido de zinc	Zn(OH) ₂	$3,0 \times 10^{-16}$
Ioduro de plata	AgI	$8,1 \times 10^{-17}$
Sulfato de calcio	CaSO ₄	$2,4 \times 10^{-5}$
Sulfocianuro de plata	AgSCN	$1,1 \times 10^{-12}$

Fuente: Datos tomados de Fundamentos de Química Analítica. Skoog, West, Holler, Crouch (2005)

2- Respuestas a los problemas

1-c) $1,82 \times 10^{-10}$; $1,23 \times 10^{-12}$; $5,98 \times 10^{-23}$; $8,00 \times 10^{-51}$ d) Ag_2CrO_4

2- a) Puede darse una reacción de desplazamiento y formar como producto sulfato de calcio, compuesto de escasa solubilidad en agua. c) 0,72 mg de MgSO_4

3- a) $1,87 \times 10^{-4}$; b) $3,5 \times 10^{-7}$; c) disminuyó 534 veces

5- a) No hay precipitación porque para esas concentraciones de Ni^{+2} y pH no se alcanza el valor de K_{ps} b) pH 7,77

6-b) 0,0497M; c) El contenido de Cl^- del agua (4,23g/L) es mayor al tolerado

7- b) 0,0734 M AgNO_3 c) 28,81%NaCl

9- b) 6,6 % P d) menor, porque a igual cantidad de masa este fertilizante tiene mayor cantidad de fósforo por lo tanto reacciona con más mmoles de AgNO_3 ; en consecuencia, el exceso de este reactivo es menor y necesitará menor cantidad de mmoles de valorante

10- a) Por ejemplo, para 10 mL de valorante habría que pesar aproximadamente 117 mg de NaCl b) 1,5 mL

11-a) 1:10, b) el procedimiento adecuado es ii.

12-a) Para un gasto de 5 mL de valorante es necesario aproximadamente 330 mL de muestra, este volumen excede la capacidad máxima del Erlenmeyer que se dispone.

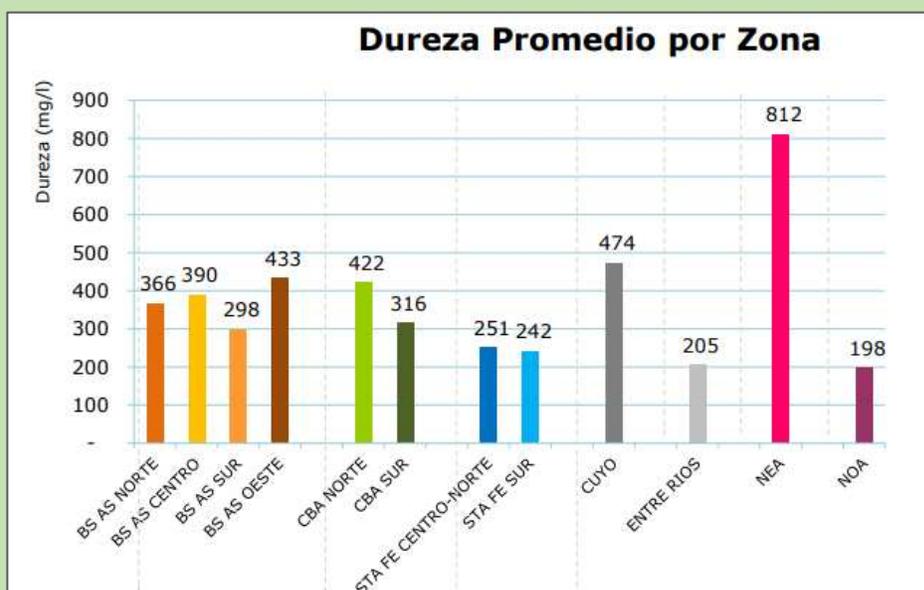
b)La opción válida para trabajar es iii- diluir la solución de nitrato de plata, ya que la muestra tiene escaso contenido de cloruro.

3-Seguridad en el laboratorio

Reactivo-Pictograma	Peligros	Precauciones
<p>AgNO₃</p>	<p>Comburente. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos</p>	<p>Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel. Alejar de las llamas y fuentes de ignición</p>
<p>K₂CrO₄</p>	<p>Altamente tóxico. Su inhalación produce irritación del sistema respiratorio. Irritante de la piel y ojos.</p>	<p>Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias, la piel y los ojos. Mantener el producto alejado de sustancias incompatibles. No exponer al calor</p>
<p>NaCl</p>	<p>En contacto con los ojos ocasiona irritación</p>	<p>Utilizar protección para las manos.</p>
<p>NaHCO₃</p>	<p>Irritante ocular</p>	<p>Utilizar protección para las manos.</p>

VI- VOLUMETRÍA DE COMPLEJACIÓN. APLICACIONES EN AGRONOMÍA

Se realizó un relevamiento de dureza de aguas de uso agrícola en diferentes zonas del centro y norte del territorio argentino. Sobre un total de 1925 muestras tomadas desde el año 2013, los valores de dureza promedio de diferentes zonas de las provincias de Buenos Aires, Santa Fe, Entre Ríos, la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y las regiones de Cuyo, Noreste y Noroeste argentinos, se representaron en el siguiente gráfico de barras. Elevados valores de dureza en aguas utilizadas en riego o en aplicación de herbicidas, tales como el glifosato, y otros usos agrícolas causan problemas de obturaciones de equipos de riego, cañerías y disminución de la efectividad de los fitosanitarios con las consecuentes pérdidas económicas para el productor.



Fuente: Rizobacter

¿Qué se entiende por dureza de agua? ¿Cómo se estudia este parámetro en aguas de uso agrícola? En el transcurso de este capítulo estudiaremos los fundamentos teóricos del método de análisis químico cuantitativo para determinar este parámetro en aguas de uso agrícola.

Muchos conceptos que hemos abordado en los capítulos IV y V sobre volumetrías ácido-base y formación de precipitados, respectivamente, nos servirán de base para

entender otro análisis cuantitativo, las volumetrías que se fundamentan en reacciones de formación de complejos, denominadas volumetrías de complejación o complejométricas. Comenzaremos estudiando qué es un complejo, cuáles son los equilibrios iónicos involucrados en soluciones acuosas para luego entender cómo estas reacciones pueden utilizarse en métodos analíticos cuantitativos volumétricos y su aplicación al análisis de interés agronómico.

VI.1-Equilibrio de formación de complejos

Las volumetrías de complejación son valoraciones basadas en reacciones de formación de un complejo entre el valorante -en la mayoría de los casos es el ligando- y el analito -en la mayoría de los casos es un catión metálico-.

Un complejo es un ion o molécula cuyo átomo central es un ácido de Lewis¹ -acepta pares de electrones- que se une en forma covalente a un ligando, que a su vez es una base de Lewis -especie dadora de electrones-. El ligando puede tener un solo grupo dador de electrones, es decir, ser unidentado o tener más grupos dadores, es decir, ser multidentado; en este último caso forma estructuras cíclicas denominadas **quelatos** que encierran al ligando. Un ejemplo de ion unidentado es el amoníaco (NH_3) cuyo nitrógeno tiene un par de electrones libres -sobre el nitrógeno-; así, en presencia de Cu II, forma el complejo tetraamin cúprico: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$. Este complejo es soluble en agua y da color azul intenso a las soluciones. Un ejemplo de ligando polidentado es el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), ligando hexadentado que puede dar seis uniones coordinadas con un catión al que rodeará; un ejemplo genérico de su estructura puede observarse en la figura VI.1.

¹ Gilbert Lewis, fisicoquímico estadounidense, el mismo que formuló las "estructuras de Lewis", presentó su teoría de ácidos y bases en 1932, el mismo año que Bronsted presentó la suya. Mientras que Bronsted definió la acidez o basicidad por la capacidad de una sustancia de dar o aceptar protones, para Lewis un ácido es una sustancia que, al reaccionar con otra, acepta un par de electrones libres, y base es la que dona electrones. Por ejemplo, cuando $:\text{NH}_3$ se protona para formar NH_4^+ , se comporta como base de Lewis porque dona el par de electrones libres (:) al proton. Es una definición mucho más general que otras definiciones. Mientras que en reacciones con H ionizable se refiere más a la definición de Bronsted, para el caso de los complejos se utiliza la definición ácido-base de Lewis.

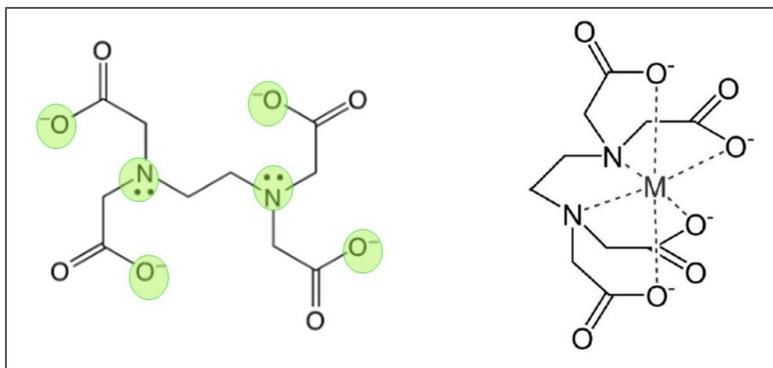
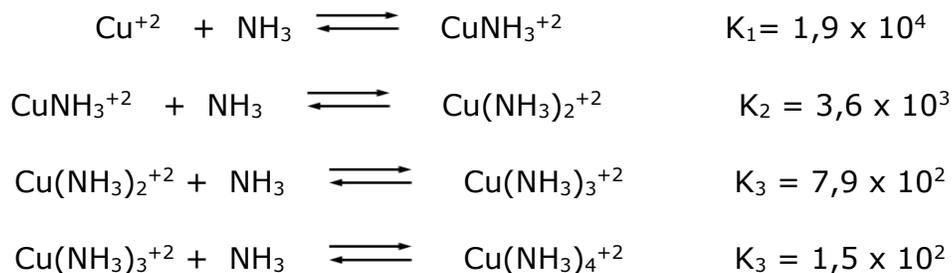


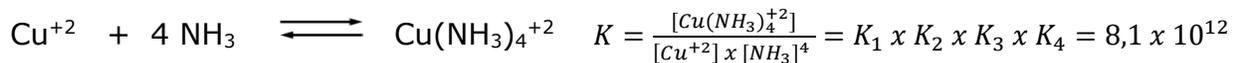
Figura VI.1: Molécula de EDTA y complejo EDTA-Metal. A la izquierda, estructura química del EDTA en su forma totalmente desprotonada. En círculos de color verde se muestran los 6 grupos quelantes que aportan electrones al metal: 2 nitrógenos trivalentes y 4 oxígenos de grupos carboxilato. A la derecha, complejo formado entre el EDTA y el catión genérico M. Con líneas entrecortadas se representan las uniones de los grupos quelantes con M.

La cantidad de enlaces covalentes que el catión metálico tiende a formar con el ligando se denomina **número de coordinación**, este número puede ser diferente para un mismo catión metálico, dependiendo del ligando al que se une. Así cuando Cu^{+2} se une a Cl^- o NH_3 , forma los complejos CuCl_4^{-2} y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, respectivamente y el número de coordinación es 4 en ambos casos. Si el ligando es la etilendiamina (en), ligando bidentado, el complejo formado con el Cu^{+2} es $\text{Cu}(\text{en})^{-2}$, y el número de coordinación del cobre es 2.

La formación de complejos con ligandos unidentados suele ocurrir en más de un paso. Por ejemplo, la formación de tetraamincúprico se puede representar mediante los siguientes 4 equilibrios y sus constantes de formación correspondientes:



Esta sucesión de ecuaciones puede escribirse en una única ecuación global que considera la suma de las ecuaciones individuales. La ecuación global² y su constante de equilibrio son, respectivamente



Esta constante de formación parece ser bastante grande, sin embargo, la estabilidad del complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ no es suficiente como para que sea viable la valoración del catión cobre II con amoníaco.

Aplicaciones de quelatos en la nutrición de las plantas

Los cultivos requieren una nutrición completa y equilibrada. Sin embargo, en muchas ocasiones la disponibilidad de nutrientes está afectada por condiciones adversas de pH, textura del suelo, humedad, actividad microbiana, contenido en materia orgánica, interacción con otros nutrientes, etc. Como remediación a este problema las empresas dedicadas a nutrición vegetal han desarrollado diversos fertilizantes quelatados, principalmente aquellos que aportan micronutrientes, iones metálicos de Cu, Zn, Fe, Mn. Algunos usos de quelatos es proteger a los iones metálicos que son micronutrientes para las plantas de su precipitación como hidróxidos, que los haría inaccesibles. De esta forma química, los micronutrientes tienen mayor estabilidad y los iones están disponibles por más tiempo en la solución del suelo para su absorción por los vegetales.

Veamos las complicaciones de utilizar micronutrientes en estado libre: En el caso del Fe II, si se encuentra en sales simples, suele oxidarse a Fe III en suelos bien aireados y luego precipita como hidróxido férrico aún en suelos neutros. En el caso de Mn, este micronutriente es absorbido por las raíces de las plantas como ion Mn^{+2} , sin embargo, a pH de la mayoría de los suelos -5,5 a 6,5- la mayor parte de este elemento se encuentra como MnO_2 . Estos procesos químicos indeseables para el caso

² Una propiedad de la constante de equilibrio es que, en los equilibrios múltiples, si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales

de Fe y Mn se evitan cuando se presentan como quelatos en las formulaciones de fertilizantes.

Entre los ligandos más utilizados en fertilizantes se encuentran el EDTA, DTPA (ácido dietilentriaminopentacético) y EDDHA (ácido etilendiamino-di-(o-hidroxifenil-acético). El EDTA es efectivo en suelos medianamente ácidos pero ineficaz en suelos calcáreos, en estos casos se utiliza EDDHA.

Además de la aplicación de quelatos como nutrientes para los vegetales, otro uso es evitar la toxicidad de los metales pesados, como plomo.

VI.2- Volumetría de complejación. Curva de valoración

Las primeras experiencias de valoración de complejación datan de 1850, Liebig determinó cianuro (CN^-) utilizando como valorante solución de Ag^+ reacción que da lugar a la formación del complejo aniónico único y estable $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. También determinó cloruro utilizando Hg^{+2} como valorante. Un siglo más tarde se desarrollaron las valoraciones con ácidos amino carboxílicos como agentes quelantes, los impulsores de estas experiencias fueron los químicos Biedermann y Schwarzenbach, quienes publicaron en 1948 el método de valoración de iones calcio y magnesio mediante el complejante multidentado EDTA.

Las volumetrías de complejación están basadas en reacciones de formación de complejos que deben tener las características generales que hemos estudiado para las volumetrías (sección IV.1, en capítulo IV) y que vimos aplicados a los tipos de valoraciones ácido-base y de precipitación.

Toda reacción de complejación adecuada para realizar una valoración debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Formar un compuesto definido
- No deben ocurrir reacciones secundarias
- El complejo formado tiene que ser estable
- Debe ser posible la detección del punto final de la valoración

De acuerdo con lo que ilustramos anteriormente respecto a la escasa estabilidad de los complejos de ligandos unidentados, para las valoraciones se utilizan ligandos multidentados que son capaces de reaccionar en forma completa con los cationes y en un único paso. Si bien hay más de un ejemplo de ligando multidentado, vamos a estudiar el caso concreto del EDTA. Los cationes monovalentes -con carga +1- forman complejos inestables que no son útiles para el análisis volumétrico. En general, cuanto mayor es la carga del metal, es mayor la constante de formación del quelato.

Otra característica para destacar es que la estequiometría de formación de quelatos de EDTA es siempre 1:1, independientemente de la carga del metal. Para un ligando polidentado L y un metal M^{+n} genéricos, se puede escribir la reacción de valoración:



Observa que la constante de equilibrio de la reacción de valoración es la constante de formación del complejo entre el metal (en general el analito) y el ligando.

Curva de valoración

La forma de obtener la curva de valoración teórica es similar al caso de valoraciones ácido-base y también dichos gráficos presentan cuatro momentos: inicial, antes, en y después del punto de equivalencia. Se grafica la función "p" del metal a medida que se agrega valorante, esto es análogo a la función pH en valoraciones ácido-base ó pAg en valoraciones de precipitación. Si te interesa ver cómo se hacen los cálculos puedes recurrir a Skoog y cols. (2015, *Fundamentos de Química Analítica*, pág 423 a 425). La curva de valoración experimental se puede obtener mediante electrodos selectivos de iones del metal que se analiza. En la figura VI.2. se muestra el gráfico de curva de valoración para el ión Ca^{+2} con EDTA como agente valorante, realizado a pH 10. Se observa un salto importante en el pCa^{+2} en el punto de equivalencia, que da la idea de la factibilidad de esa cuantificación y que además deberá ser posible detectar para saber en qué momento culmina la reacción, tal como hemos estudiado en los casos de valoración ácido-base y de precipitación.

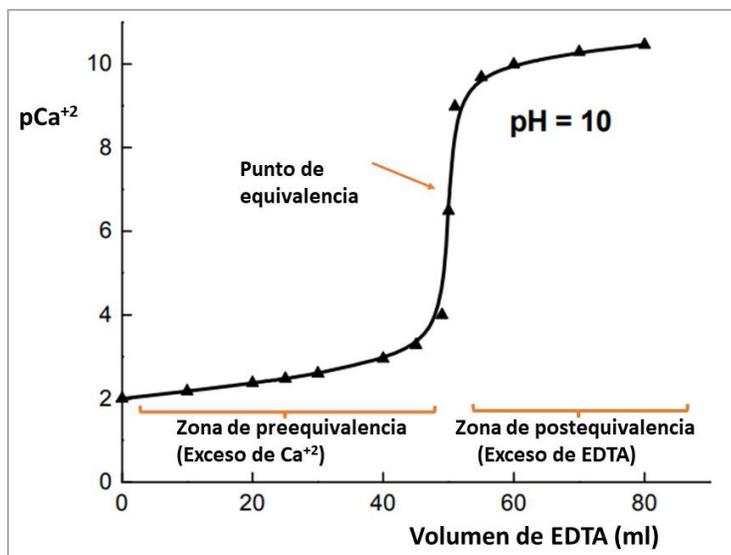
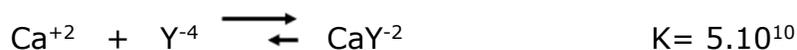


Figura VI.2: Gráfico que muestra la curva de valoración de 50,00 mL de Ca^{2+} 0,0100 M con 50,00 mL de EDTA 0,0100 M.

La ecuación de reacción de valoración y la constante de equilibrio son:



Donde Y^{4-} representa al ligando EDTA. K -constante de equilibrio de la reacción de valoración- es la constante de formación del complejo. Como toda constante de equilibrio se considera adimensional (sección III.1, en capítulo III de este libro).

Factores que influyen en la curva de valoración complejométrica con EDTA

Los factores que influyen en la forma de la curva de valoración son la concentración de los reactivos, el pH, la constante de formación del complejo formado y la presencia de agentes complejantes auxiliares.

Concentración de reactivos

Con respecto a la concentración de reactivos, del mismo modo que en los casos de valoración ácido-base y de precipitación, la dilución de los reactivos disminuye la magnitud del salto de pH en el punto de equivalencia haciendo más dificultoso su detección.

pH

El pH del medio de reacción modifica el valor de la constante de formación del complejo: en el caso de EDTA los quelatos son más estables en medios básicos, tal

como se observa en la figura VI.3, el salto del pCa en el punto de equivalencia a pH 8 o mayores es apreciable; sin embargo, a pH más ácidos va disminuyendo (figura VI.3). Para cationes con constantes de formación más grande, como el caso de Fe III con EDTA, cuya constante es del orden de 10^{25} , es posible realizar valoraciones complejométricas a pH ácidos. De aquí se desprende que, en el análisis de muestras con más de un catión metálico, puede seleccionarse el pH de valoración para controlar la selectividad.

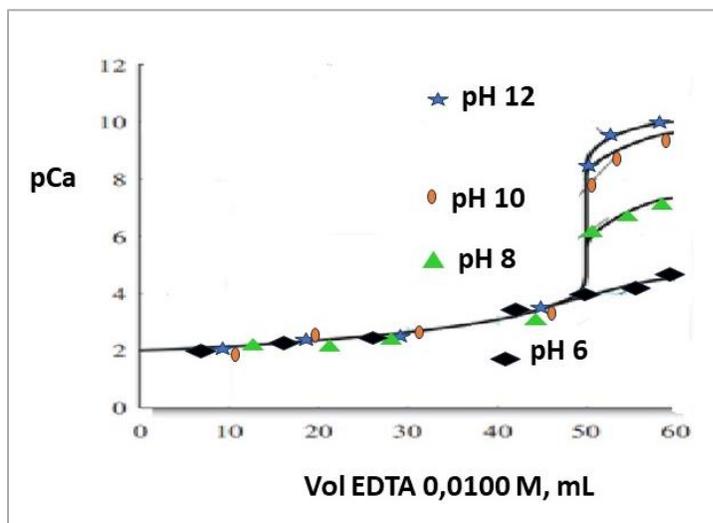


Figura VI.3: El gráfico muestra curvas de valoración de Ca^{+2} con EDTA 0,0100 M en soluciones amortiguadas a diferentes valores de pH. Se evidencia la disminución del salto de pCa a medida que disminuye el pH, por ejemplo, a pH 6 no es posible detectar el punto final de la valoración. Fuente: Skoog y cols. (2015)

Estabilidad del complejo

La constante de formación del quelato es otra variable que determina la factibilidad de la valoración, en este sentido las valoraciones complejométricas se ven favorecidas para complejos cuyas constantes de formación sean mayores a 10^7 , observa que para el caso Ca-EDTA es $5 \cdot 10^{10}$ en las condiciones de valoración.

Agentes complejantes auxiliares

En algunos casos el catión que se analiza interviene en reacciones secundarias o precipita, y se requiere de agentes auxiliares que mantengan en disolución al catión mediante la formación de complejos. Un ejemplo es la valoración de Zn II, que se realiza en presencia de mezcla específica de amoníaco y cloruro de amonio para regular el pH y evitar la precipitación del hidróxido de zinc.

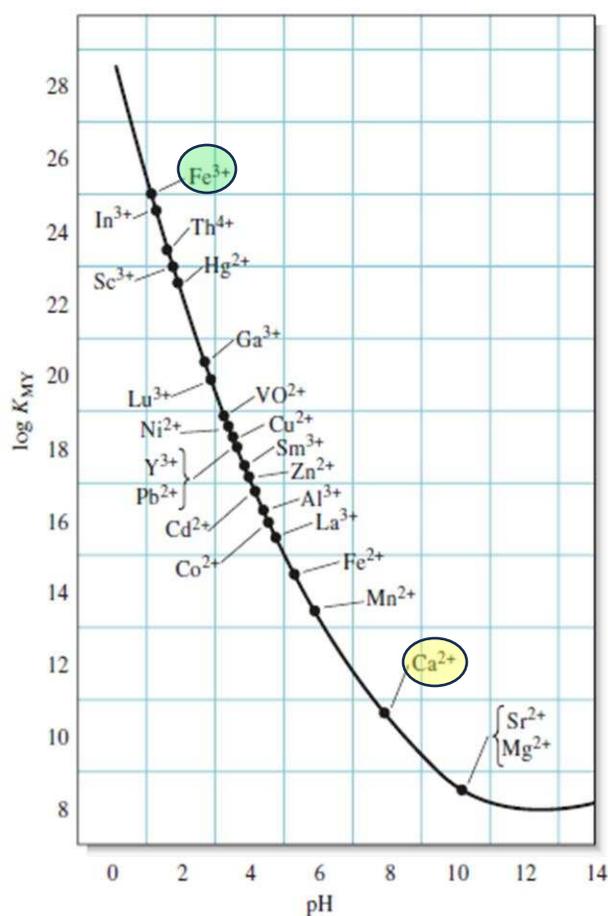


Desafíos

Teniendo en cuenta cómo influye la concentración de la solución valorante en las curvas de valoración, y sobre la base del gráfico de la figura V.2, esboza un único gráfico estimativo que muestre esta dependencia para el caso de valorar una solución de Ca^{+2} con una solución de EDTA más concentrada y diluida que 0,0100 M, respectivamente.

El siguiente gráfico muestra el pH mínimo para valorar en forma satisfactoria los diferentes cationes metálicos con EDTA (figura IV)

El pH mínimo se define como el pH en el que la constante de formación del complejo-EDTA es 10^8 . Teniendo en cuenta este gráfico, cuál sería la estrategia para cuantificar Fe^{+3} en una muestra que contiene Ca^{+2} . Justifica haciendo uso de la información provista en el gráfico.



VI.3- El ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) como agente valorante

El ligando multidentado más utilizado en las valoraciones complejométricas es el EDTA. Este compuesto es un ácido aminocarboxílico que posee 4 grupos carboxílicos (-COOH) y dos grupos amino de amina terciaria ($-\overset{|}{\text{N}}-$), que constituyen los 6 sitios de enlace al catión metálico cuando forma quelato. La estructura química del complejo EDTA- Ca^{2+} se muestra en la figura VI.5.

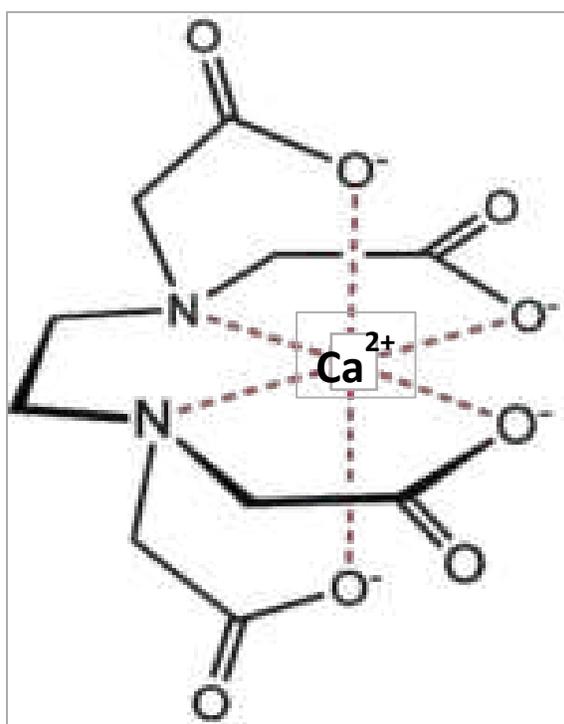


Figura VI.5: Estructura EDTA- Ca^{2+} . Esta imagen muestra en rayas coloradas cortadas las seis uniones de coordinación entre el catión Ca^{2+} y el par de nitrógenos y cuatro oxígenos carboxílicos. Dibujar los cuatro grupos como carboxilatos ($-\text{COO}^-$) está indicando una situación de pH básico de la solución (también se lo representa como Y^{4-}). En medio totalmente ácido, no sólo los grupos estarían como carboxilo, sino que los dos nitrógenos estarían también protonados, con sendas cargas positivas. Al variar la carga total de las estructuras ligando-metal quelado, varía su estabilidad.

Propiedades ácido-base del EDTA

Los grupos carboxílicos y aminos pueden estar en forma protonada o desprotonada, dando lugar a las diversas formas químicas en función del pH de la solución.

Cuando está totalmente protonado, el EDTA se puede representar de manera abreviada (sin contar la carga del metal quelado) como H_6Y^{+2} y hay otras 6 especies químicas posibles cuando se libera consecutivamente cada protón (H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) (figura VI.6).

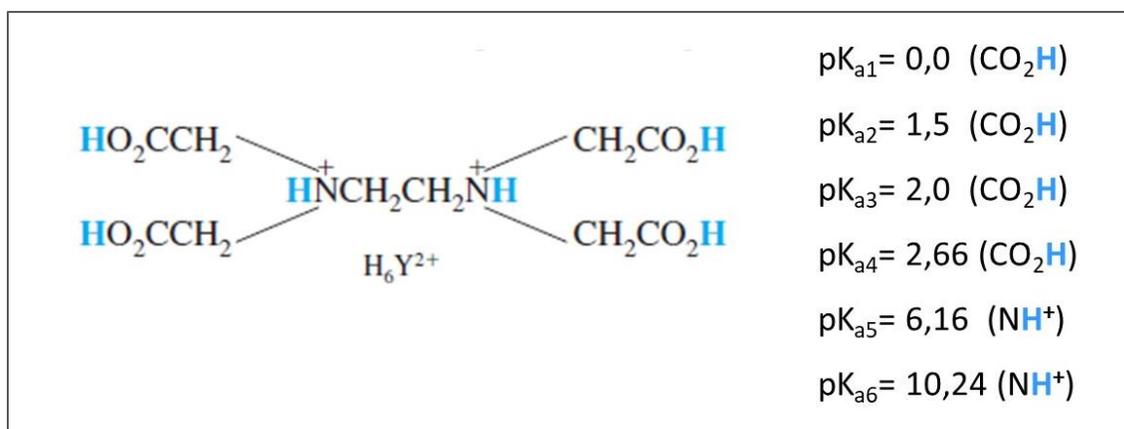


Figura VI.6: Forma protonada de EDTA y los valores de pKa para la disociación ácida de los grupos carboxilo y amino. Se muestran en color celeste los protones que pueden transferirse.

Los valores de pK_{a1} a pK_{a4} se refieren a cada grupo carboxílico y pK_{a5} y pK_{a6} corresponden a la ionización de cada grupo nitrogenado; entonces, según el pH del medio y el valor de pK_a , se irán disociando de a uno los grupos carboxílicos hasta que a pH más básicos se liberan protones de cada grupo nitrogenado. De acuerdo con esto, a cada valor de pH habrá una composición de fracciones de las diferentes especies químicas. En la figura VI.7 se observa un gráfico que muestra la distribución de las distintas especies iónicas de acuerdo con la acidez del medio.

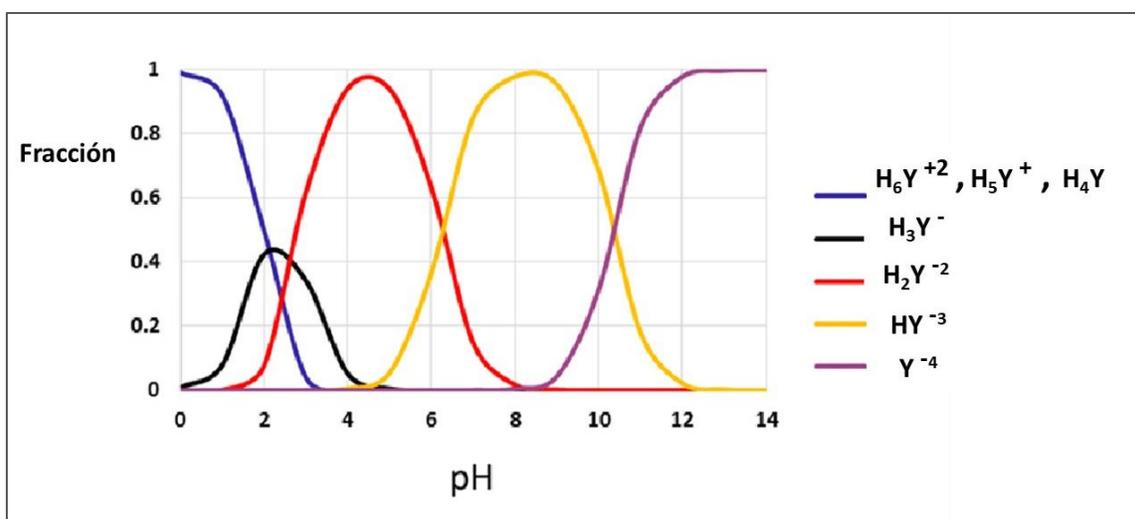


Figura VI.7- Diagrama simplificado de distribución de las especies químicas del EDTA según el pH del medio. La distribución se muestra como fracción de cada especie respecto a

la concentración total. Observar que en color azul se agruparon en forma conjunta las fracciones de tres especies químicas.

El gráfico nos muestra que a pH menor que 2 predominan las especies más protonadas, H_6Y^{+2} , H_5Y^+ y H_4Y (el gráfico fue simplificado y no se distinguen cuáles son las fracciones para cada una); en el rango de pH entre 2 y 3 se puede encontrar la forma H_3Y^- ; entre 3 y 6 es más abundante H_2Y^{-2} ; entre 6 y 10 se encuentra fundamentalmente HY^{-3} y a pH mayor a 10 el componente mayoritario es la especie totalmente desprotonada Y^{-4} .



Desafío

A partir de la estructura química del EDTA de la figura VI.6, escribe las ecuaciones de disociación ácida correspondientes a cada protón de este compuesto. Reconoce cada especie química con su correspondiente representación abreviada.

De todas las formas iónicas del EDTA, es Y^{-4} la especie que forma quelato con los metales y de acuerdo con su carácter básico es que las valoraciones se deben realizar en valores de pH controlados mediante un buffer adecuado. El buffer cumple una doble función, asegura la mayor disponibilidad de la especie Y^{-4} y aumenta la especificidad por el analito evitando interferencias por la presencia de otros cationes metálicos en la muestra, por lo que se logra una mejor detección del punto final.

Las ventajas del EDTA como agente valorante es que forma quelatos lo suficientemente estables según los requerimientos de la volumetría, excepto con los cationes monovalentes Na^+ , Li^+ y K^+ . Los valores de las constantes de formación con diferentes metales se encuentran tabuladas y suelen ser más elevados cuanto mayor es la carga del catión.

Preparación de soluciones valorantes de EDTA

El EDTA se presenta como un sólido blanco poco soluble en agua y en soluciones básicas, por esto las soluciones acuosas se preparan a partir de la sal disódica; ésta es altamente soluble en agua y está disponible como droga de alta pureza en su forma dihidratada. Entonces, de aquí en adelante haremos referencia al EDTA como valorante complejométrico pero en realidad es la sal disódica. Previo a preparar la solución de EDTA, se seca el sólido a 80°C durante 2 hs, en estas condiciones se logran quitar las moléculas de agua superficiales y se mantienen las del agua de hidratación. Las soluciones de EDTA se almacenan en frascos de polietileno ya que los frascos de vidrio común pueden ceder cationes calcio a la solución.

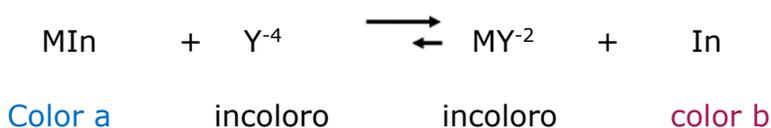
A pesar de poder disponer de la sal disódica con alta pureza, suele ser necesario estandarizar sus soluciones con patrón primario carbonato de calcio (CaCO_3). La solución de carbonato de calcio para estandarizar EDTA se prepara a partir del sólido de calidad pro-análisis previamente secado durante 2 hs a 80°C. Debido a que el carbonato de calcio es poco soluble en agua, la preparación de la solución patrón primario requiere disolver el sólido en el mínimo volumen de HCl y, previo a enrasar, agregar solución de NaOH hasta que la solución tenga pH neutro. Llevar a pH neutro la solución será importante ya que luego la estandarización se debe realizar a pH básico.

VI.4- Indicadores utilizados en valoraciones de complejación

Los indicadores más comunes utilizados en las volumetrías complejométricas son **indicadores metalocrómicos**. Se trata de compuestos orgánicos que tienen la propiedad de formar quelatos coloreados con el metal M que se analiza, y este color es diferente al del ligando en su forma libre. Los colores de los complejos son intensos y detectables en concentraciones del orden de 10^{-6} a 10^{-7} M. El cambio de color debe ocurrir en las proximidades del pM del punto de equivalencia de la valoración.

Para que comprendas el funcionamiento del indicador, te propongo que nos centremos en la valoración del metal M con EDTA. Antes de iniciar el agregado de EDTA desde la bureta, se añadió indicador a la muestra contenida en el Erlenmeyer;

al tomar contacto con el metal, el indicador habrá formado el complejo MIn con algunos iones metálicos, dando la apariencia macroscópica de un color determinado. A medida que agregamos EDTA desde la bureta, se irán formando iones complejos entre el metal (M) y el complejante EDTA (Y^{4-}). Cuando ya no queden más iones metálicos libres, el EDTA que ingrese al Erlenmeyer desplazará al metal unido al indicador, quedando el indicador en forma libre y esto se evidenciará macroscópicamente con el cambio de color, siendo éste el punto de equivalencia ya que el analito reaccionó totalmente con el complejante. El equilibrio del indicador durante la valoración se puede representar de la siguiente manera



Los indicadores metalocrómicos tienen propiedades ácido-base, por lo tanto, tienen formas diferentes según el pH del medio, ejemplificaremos más adelante en esta sección con el indicador Negro de eriocromo T.

Los requisitos que debe cumplir el indicador metalocrómico para servir como indicador de una valoración son:

- La forma libre del indicador (In) debe tener un color diferente al del complejo con el metal (MIn); sin embargo, muchos de estos indicadores cambian de color con la variación del pH, por lo cual debe considerarse esta influencia para seleccionar el indicador adecuado y en esto influye el pH del medio.
- La intensidad del color debe ser elevada para que sean sensibles a bajas concentraciones del metal.
- La reacción debería ser selectiva y específica con el metal que se analiza; es decir, hay que considerar posibles interferencias.
- El complejo indicador-metal (MIn) debe ser estable, pero de menor estabilidad que el complejo Edta-metal (MY^{4-}), para que este último se forme rápidamente, desplazando el equilibrio de MIn.

En la tabla VI.1 puedes ver algunos ejemplos de indicadores metalocrómicos.

Tabla VI.1- Indicadores metalocrómicos y sus características en las valoraciones complejométricas.

Indicador metalocrómico	pH de valoración	Color del indicador libre	Color del complejo metálico	Metal de análisis
Negro de eriocromo T	9-10	Azul	Rojo vino	Mg y Zn
Calmagita	9 a 11	Azul	rojo	Mg
Murexida	8	Rojo-violeta	Amarillo (con Co, Ni y Cu)	Co, Ni, Cu, Ca
	12	Rojo-violeta	rojo con Ca	
Ácido Calconcarboxílico	12	Azul	rojo	Ca

Para ejemplificar el comportamiento ácido base de los indicadores, tomemos como caso el negro de eriocromo T (NET). El NET se presenta en su forma libre de color rojo claro (representado como H_2In^-) a pH menor a 7, color azul (HIn^{2-}) a pH entre 7 y 11 y color naranja (In^{3-}) a pH mayor a 11 (figura VI.8).

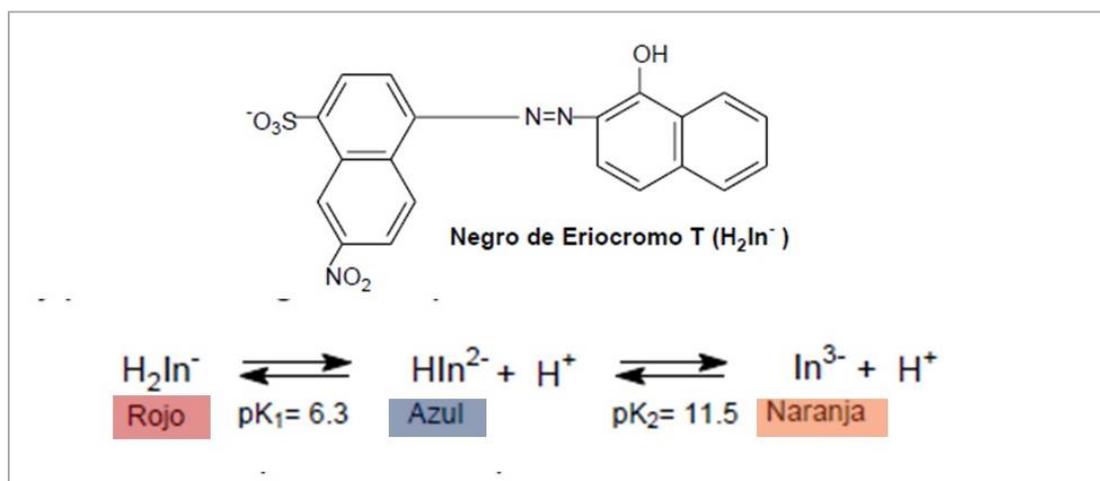


Figura VI.8: Estructura química del indicador NET en su forma totalmente protonada (H_2In^-). Más abajo se muestran los equilibrios de disociación ácida de NET a medida que aumenta el pH y sus respectivos colores.

Con respecto a la característica del NET de formar complejos tipo quelato con cationes metálicos, en condiciones controladas de pH, -pH 10 tal como consta en la tabla VI.1- se utiliza como indicador metalocrómico en valoraciones complejométricas. A pH 10,

los complejos que forma el NET con cationes metálicos (MIn) son de color rojo y en su forma libre son de color azul (figura VI.9).

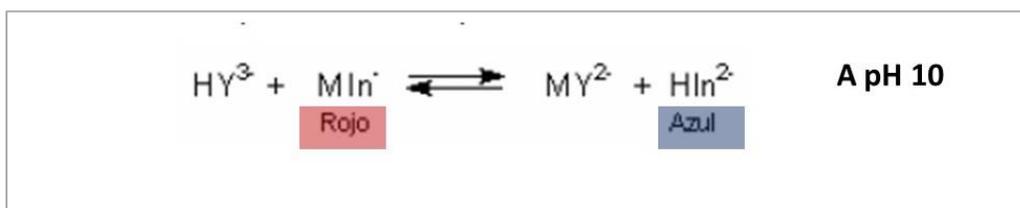


Figura VI.9: Se representa con ecuaciones químicas el funcionamiento del indicador a pH 10 durante el final de la valoración complejométrica. Cuando ya no queda más metal libre en la muestra, el EDTA reacciona con el Metal unido al NET -de color rojo- quedando finalmente NET en su estado libre -de color azul-. El complejo metálico color rojo no debe confundirse con el NET libre a pH menor a 6.

El NET es capaz de formar complejos con más de una docena de cationes metálicos; sin embargo, su uso está limitado al análisis de los metales cuyas constantes de formación son adecuadas para la detección del punto final. Esta es la razón por la que no se utiliza NET para muestras que sólo contienen Ca^{+2} y no contienen Mg^{+2} ; la constante de formación de Ca-NET no es lo suficientemente elevada y produce un punto final gradual antes del punto de equivalencia -esto es, la liberación del complejo Ca-NET y por ende la visualización del cambio de color, se produce en un volumen menor al volumen de equivalencia. Una estrategia para mejorar la detección del punto final es agregar una cantidad conocida de Mg^{+2} o bien utilizar otro indicador más adecuado como murexida o ácido calconcarboxílico.

Debe tenerse en cuenta que las soluciones acuosas de NET se descomponen lentamente cuando se almacenan, por lo tanto, se deben preparar cada vez que se usan; otra alternativa es preparar soluciones alcohólicas con hidroxilamina como estabilizador o se puede añadir en forma sólida, mezclada con otro sólido inerte para no saturar el color del sistema en estudio, en este último caso se sugiere mezclar el indicador con NaCl, ambos finamente divididos, en proporción entre 1:50 a 1:200.

VI.5- Métodos de valoración con EDTA

Hay diferentes métodos o procedimientos de valoraciones complejométricas en los que se utiliza EDTA: valoración directa, valoración por desplazamiento, valoración por retroceso.

Métodos de valoración directa

La valoración directa consiste en utilizar la solución de EDTA como valorante para cuantificar el catión metálico (analito). Este tipo de valoración es posible siempre que haya un indicador apropiado, esto es que produzca un cambio de color en las proximidades del punto de equivalencia. Otras formas de detectar el punto de equivalencia son métodos instrumentales: métodos potenciométricos - requieren un electrodo sensible al catión metálico que se analiza con el cual es posible hacer mediciones del potencial eléctrico. También se pueden usar métodos espectrofotométricos con un equipo que mide la absorción de la luz evidenciando el cambio de color en el punto final de valoración. Un ejemplo de valoración directa es el que estudiamos anteriormente para ilustrar la curva de valoración: la determinación de Ca II con EDTA.

En sistemas para los que no existe un indicador apropiado, en los que la reacción entre el catión metálico y el EDTA se da con mucha lentitud o cuando el catión metálico forma precipitados en el pH requerido por la valoración, no es posible realizar una valoración directa. Para estos casos se propone la valoración por retroceso.

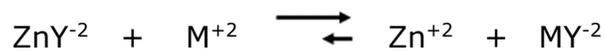
Métodos de valoración por retroceso

Tal como hemos estudiado en la sección IV.1 en capítulo IV, los métodos de valoración por retroceso consisten en agregar un exceso perfectamente conocido al analito para luego valorar este exceso con una solución patrón de otro catión metálico. Un ejemplo de aplicación de valoración por retroceso complejométrico es la cuantificación de Cr III o Co III, los cuales reaccionan lentamente con EDTA. En este caso, la solución patrón contiene Zn II o Mg II. Este procedimiento exige que el

complejo formado entre el catión de la solución patrón y EDTA sea menos estable que el complejo formado entre el analito y EDTA.

Métodos de valoración por desplazamiento

Los métodos de valoración por desplazamiento se utilizan cuando no hay un indicador disponible para la valoración directa. Consisten en agregar una cantidad no medida de una solución que contiene el complejo Zn-EDTA (o Mg-EDTA) al analito. Si el analito forma complejos más estables con el EDTA que el Zn (o Mg), entonces, ocurrirá el desplazamiento de iones Zn del complejo por el analito (M^{+2} genéricamente). La reacción se puede representar de la siguiente manera



El ion Zn^{+2} liberado se cuantifica por valoración con solución estándar de EDTA.



Desafío

Realiza los esquemas correspondientes a los tres tipos de métodos de valoración con EDTA estudiados y escribe las ecuaciones químicas correspondientes.

VI.6- Aplicaciones de las valoraciones de complejación al análisis de muestras de interés agronómico

Las valoraciones complejométricas pueden ser aplicadas para determinar el contenido de cationes metálicos en el agua de preparación de soluciones nutritivas a partir de fertilizantes, en fertirrigación o bien en la solución nutritiva a fin de realizar un control de calidad respecto a macronutrientes y micronutrientes que se presentan como cationes metálicos. En el suelo también se realizan estudios de metales como Cu y Zn, determinación que es interesante desde el punto de vista medioambiental

y agrícola; el contenido total de estos metales permite estudiar los cambios producidos en el suelo por contaminación, lixiviación, captación por las plantas, prácticas agrícolas, etc. Actualmente estas determinaciones por métodos clásicos como son las volumetrías complejométricas han sido reemplazados, en los casos en que las concentraciones son bajas, por métodos espectroscópicos atómicos que tienen mayor sensibilidad.

Resolver problemas de volumetría de complejos implica aplicar conocimientos teóricos desarrollados en capítulos previos, considerando también en esta oportunidad la especificidad y pertinencia de las masas de reactivos y productos involucradas, los diferentes métodos de valoración y diferentes condiciones de trabajo, pH o indicador.

Te propongo resolver tres casos de aplicación agrícola de volumetrías complejométricas, específicamente al análisis del contenido de calcio en semillas de chíá para su caracterización nutricional y al análisis de soluciones nutritivas.

Problemas

1- Se determina la concentración de una solución de CoSO_4 : una alícuota de 25,00 mL de dicha solución se trata con 50,00 mL de una solución de EDTA 0,00864M. El exceso de EDTA se valoró completamente con una solución 0,00945M de Zn^{++} , siendo el volumen gastado 17,00 mL.

- a)** Identifica al analito, valorante y valorable en este análisis.
- b)** Si la valoración se realizó en presencia de NET como indicador en condiciones de pH 10, ¿Cuál habrá sido el cambio de color durante la valoración? Argumenta tu respuesta.
- c)** Calcula la concentración de Co^{++} en la solución expresada en ppm. Explica cómo lo resolviste.
- d)** Una solución que tenga mayor concentración de Co^{++} , ¿gastará mayor o menor volumen de valorante en las mismas condiciones de trabajo? Argumenta tu respuesta.

2- En su trabajo de tesis, Analía realizó un estudio nutricional de semillas de chía. Para la cuantificación de Calcio total (calcio orgánico más inorgánico), pesó 10 g de semilla, que calcinó en mufla a 500°C durante 2 h. A continuación, pesó 1 g de ceniza y colocó en un matraz aforado de 1L que contenía agua destilada. Luego de un tiempo de reposo, filtró. Midió 100 mL del filtrado y lo agregó a un Erlenmeyer. Añadió 5 mL de NaOH 2 M y agregó indicador murexida. Realizó la valoración con solución estandarizada de EDTA 0,01086 M y los volúmenes que registró hasta el cambio de color fueron 14,10 mL, 14,30 mL y 14,00 mL en cada triplicado. En un ensayo blanco gastó 0,10 mL de valorante.

- a) Realiza un esquema del procedimiento de la valoración de la muestra
- b) Realiza un esquema para el blanco
- c) Averigua mediante el método de factor unitario el contenido de calcio en mg/g de semilla, sabiendo que la chía tiene 10 % de ceniza
- d) En el trabajo de Analía se puede leer la siguiente fórmula matemática, que sería la que utilizó para dar el resultado.

$$\frac{mgCa}{g} = \frac{V_{EDTA} \times M_{EDTA} \times Mm_{Ca} \times 1000}{m_{muestra}}$$

V_{EDTA} = volumen gastado de EDTA para la muestra, en mL

M_{EDTA} = Molaridad de EDTA

Mm_{Ca} = masa molar de calcio en g

$m_{muestra}$ = masa de muestra en g

Sin embargo, se han detectado dos errores en esta fórmula matemática: no contempla el ensayo blanco y el factor numérico no es el que corresponde. ¿Qué fórmula matemática propones, que esté acorde a tus cálculos?

3- Zinc y Níquel son dos micronutrientes necesarios del suelo y en caso de deficiencias, éstas se deben suplementar mediante el agregado de fertilizantes. En un laboratorio se verifica la concentración de Zn^{+2} y Ni^{+2} de una solución fertilizante comercial; para ello se tomó una alícuota de 50,00 mL y se trató con 25,00 mL de EDTA 0,0452 M con el fin de complejar todo el contenido metálico. El exceso de EDTA se valoró con una solución estándar de Mg^{+2} 0,0123 M y se gastó 12,40 mL. Luego, al mismo Erlenmeyer se agregó un exceso de 2-3dimercapto1-propanol para

desplazar el EDTA completamente del Zn^{+2} y sobre este mismo se cuantificó el EDTA liberado, gastándose 29,20 mL de estándar de Mg^{+2} en la valoración.

- a) Realiza el esquema que representa el procedimiento llevado a cabo.
- b) Escribe las ecuaciones químicas e identifica la reacción de valoración propiamente dicha.
- c) Calcula la concentración de Zn^{+2} en la solución comercial, expresada en mg/mL. Explica cómo resolviste esta situación problemática (datos que tuviste en cuenta, relaciones y conceptos que utilizaste).
- d) Calcula la concentración de Ni^{+2} en la solución comercial, expresada en mg/mL. Explica cómo resolviste esta situación problemática (datos que tuviste en cuenta, relaciones y conceptos que utilizaste)

VI.7-Dureza de agua como aplicación de volumetría de complejación

La determinación de dureza de agua se realiza actualmente por volumetría complejométrica.

¿A qué llamamos dureza de agua?

En un principio se reconoció la dureza del agua por la incapacidad de los jabones de formar espuma en aguas muy duras.

Se denomina **dureza total de agua** a la concentración total de cationes alcalinotérreos presentes en ella, sin embargo, los iones calcio y magnesio son mayoritarios y puede considerarse que la dureza se debe a la suma de estos dos iones.

El agua adquiere dureza cuando pasa a través de las formaciones geológicas que contienen los minerales que la producen y por su capacidad solvente los incorpora por disolución. Dicha disolución ocurre por la acidez del agua debida a la disolución de dióxido de carbono generado por bacterias, el cual forma ácido carbónico. En estas condiciones de pH bajo, el agua ataca a las rocas, en particular a la calcita ($CaCO_3$), y otros carbonatos como Mg, Zn y Mn, en menor medida.

Se distinguen dos tipos de dureza: temporal y permanente. La dureza temporal se debe a bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio, ésta puede eliminarse por ebullición, porque en estas condiciones de alta temperatura, precipitan carbonato de calcio e hidróxido de magnesio (es el sarro que se forma pavas y otros utensilios de cocina en zonas de aguas duras; se disuelve por acción de vinagre). La dureza permanente es la que queda como residuo al hervir el agua, y se debe a la presencia de sulfatos de calcio y magnesio y/o cloruros en el agua.



Fuente: Intagri, 2014

¿Por qué interesa analizar la dureza en agua de uso agropecuario?

Si nos enfocamos en agua de riego, el excesivo contenido en estos metales aumenta el riesgo de ocasionar taponamientos y mal funcionamiento de los sistemas de riego debido a los depósitos de CaCO_3 y de MgCO_3 que se producen especialmente en aguas de pH alcalino. Este aumento de pH puede ser provocado por la aplicación de fertilizantes a través del sistema de riego, así, al aplicar fertilizantes fosfatados pueden formarse depósitos de fosfato de calcio. Por lo tanto, conocer la dureza del agua permite ajustar el funcionamiento de los equipos de riego por goteo para que trabajen en forma más eficiente. En la tabla VI.2 se muestra la clasificación de aguas para riego según la dureza. La forma más usual de expresar la dureza es en ppm de CaCO_3 .

Tabla VI.2- Clasificación de la calidad de agua por dureza expresada en mg/L (ppm) de carbonato de calcio.

Tipos de agua	mg/L
Agua blanda	< 17
Agua levemente dura	17-60
Agua moderadamente dura	60-120
Agua dura	120-180
Agua muy dura	> 180

En la aplicación de herbicidas, el agua dura provoca su inactivación debida a que los iones Ca^{+2} , Mg^{+2} y Fe^{+3} reaccionan con éstos para formar sales poco solubles que afectan la absorción a través del follaje; es el caso de glifosato y de las sales de 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético) y 2,4 DB (ácido 2,4 diclorofenoxibutírico).

También es importante evaluar calidad de agua de bebida animal, que no sólo provee agua sino minerales y deberá estar desprovista de tóxicos y microorganismos. Los valores de dureza de agua establecidos como límites dependerán del ganado y del tipo de producción. En la tabla VI.3 se muestran valores límites de dureza para cría de bovinos de carne y engorde, para bovinos de leche y para equinos, respectivamente.

Tabla VI.3- Calidad de agua para bebida animal en explotaciones de la pradera pampeana (Fuente: Herrero et al. 1997)

	Para cría de bovinos de carne y engorde	Para bovinos de leche	Para equinos
Dureza (expresada en ppm CaCO_3)	Hasta 3000 mg/L	Hasta 3000 mg/L para bebida Hasta 380 mg/L para lavado de la máquina de ordeño	3000 mg/L



COMPLEMENTARIO- Si te interesa ampliar información respecto a calidad de agua en aplicaciones agrícolas, puedes ver el video. *Calidad del agua en aplicaciones agrícolas.* (Agritotal, 2013) <https://www.youtube.com/watch?v=mPasPJitgf4>

Para evaluar dureza total se selecciona EDTA como agente valorante en presencia de buffer de pH 10 formado por $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ e indicador de punto final NET. Vimos anteriormente que la dureza total se expresa usualmente como mg/L de CaCO_3 , aunque este dato corresponde a Ca^{+2} y Mg^{+2} y no se evalúan los aniones carbonatos ni bicarbonatos.

En ocasiones, interesa discriminar entre dureza cálcica y dureza magnésica. En estos casos se recurre a la valoración de cationes Ca^{+2} con EDTA en condiciones de pH 12 que provoca la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La valoración se realiza en presencia del

indicador de punto final ácido calconcarboxílico. Posteriormente, con los valores determinados experimentalmente de dureza total y el de dureza cálcica, se podrá calcular por diferencia la dureza magnésica.

A continuación, se presentan algunos ejemplos de problemas sobre la determinación de dureza en agua.

Problemas

4- Las especificaciones de la máquina de ordeño de un tambo indican que la dureza total del agua a usar debe ser menor a 380 ppm de CaCO_3 . Para determinar la dureza del agua, se tomó una alícuota de 20,00 mL y se valoró a pH 10 con EDTA 0,0110 M gastando 10,00 ml de valorante. En una segunda alícuota de 20,00 mL de muestra se agregó NaOH hasta pH 12 y se valoró con EDTA en presencia de indicador y el gasto fue de 4,5 mL.

a) ¿Por qué se valora a pH 10 para la cuantificación de dureza total del agua? ¿Cómo se consigue esta condición?

b) Calcula el valor de dureza total del agua. Justifica con cálculos y ecuaciones químicas

c) ¿Consideras que el agua es apta para el uso que se le quiere dar?

d) ¿Cuántos miliequivalentes/L de Ca^{+2} tiene el agua? ¿y de Mg^{+2} ?



Puedes ingresar al siguiente enlace para ver la resolución de este problema de determinación de dureza en agua. Este ejemplo es representativo de las mediciones que se realizan en el laboratorio <https://youtu.be/TODIsDHjQ2I>

5- Se analiza la dureza total del agua de un pozo para evaluar su uso en el riego por goteo de cierto cultivo. El instalador recomienda no utilizar agua con dureza superior a 320 mg CaCO_3/L para mantener la instalación en perfecto estado, sin obturaciones por presencia de precipitados. Previo al análisis de la muestra se prepara EDTA y se estandariza con solución de CaCO_3 por triplicado. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Valoración	#1	#2	#3
Vol CaCO ₃ 2,00 g/L (mL)	10,0	10,0	10,0
Vol gastado de EDTA (mL)	19,0	25,0	19,5

- a)** Calcula la concentración molar de EDTA. ¿Tuviste en cuenta las tres valoraciones? Explica.
- b)** Considerando las particularidades del CaCO₃ sólido, ¿qué dificultad tendría la valoración de EDTA con patrón primario sólido? Argumenta la respuesta.
- c)** En la valoración de 50,00 mL de muestra de agua se gastan 12,5 mL de valorante, en presencia de indicador Negro de Eriocromo T (NET) y a pH 10. ¿Es apta el agua para su uso?

6-Un estudiante preparó una solución patrón de CaCO₃: pesó el sólido, lo disolvió en un pequeño volumen de HCl 6M, luego trasvasó a un matraz de 500,0 mL, agregó agua, llevó a pH 7 con NaOH(ac) y enrasó con agua hasta el aforo. Transvasó 10,00 mL de la solución preparada a un Erlenmeyer para estandarizar EDTA en presencia de NaOH suficiente para que el medio tenga pH 12 y de ácido calconcarboxílico y repitió la operación dos veces más. El volumen promedio gastado fue 8,00 mL y la solución de EDTA resultó ser 0,0250M. Con esta solución valoró una muestra incógnita, a pH 10 y en presencia de NET.

- a)** ¿Cuál fue la Molaridad de la solución patrón de CaCO₃ preparada por el estudiante?
- b)** ¿Qué masa de CaCO₃ pesó el estudiante para preparar la solución?
- c)** Cuando valoró la muestra, ante la primera gota de EDTA se produjo el viraje de color (violeta a azul). Asumiendo que no se trata de un error experimental, reflexiona acerca de cada una de las siguientes hipótesis respecto a la composición de la muestra:
- i-** La muestra tiene elevado contenido de iones Calcio.
 - ii-** Puede tratarse de agua desionizada.
 - iii-** La muestra no tiene iones calcio, pero es rica en iones magnesio.
 - iv-** La muestra era una solución de cloruro de potasio.

7-El análisis de dureza de agua es importante para los dueños de establecimientos de producción porcina. El agua apta para bebida de los animales no debe tener una

dureza mayor de 1500 ppm de CaCO_3 ya que no sólo produce taponamiento de caños y bebederos que llevan a reducir el consumo de agua, sino que ocasiona toxicidad en los animales que se manifiestan por episodios de diarreas en caso de que el agua tenga excesiva cantidad de Mg; este metal además aporta sabor amargo al agua. Para el análisis dispones de una solución de EDTA 0,0100 N, buffer de pH=10 y NET como indicador.

a) Estima el volumen máximo de solución de EDTA que gastarías para analizar una alícuota de 50,00 mL de agua, si el agua es apta para la bebida de los cerdos. Discute el resultado respecto a las posibilidades prácticas de llevarlo a cabo.

b) ¿Qué volumen de muestra tomarías para gastar 20 mL del valorante? Calcula y luego explica con palabras cómo resolviste esta situación problemática (Qué datos tuviste en cuenta, qué relaciones y conceptos utilizaste).



En este problema se plantea una situación previa a la determinación de dureza de la muestra en el laboratorio. ¿Es posible llevar a la práctica esta experiencia, así como está dada o necesitamos realizar alguna modificación de la técnica para esta muestra en particular? Estas son las preguntas que se formula quien trabaja en el laboratorio, cada vez que ingresa una muestra muy diferente a las que diariamente analizamos; puede ser porque es el mismo tipo de muestra, pero proviene de una zona geográfica en la que el analito está muy enriquecido, o porque es otro tipo de muestra que de por sí tiene muy alta concentración en el analito, por ejemplo, puede tratarse de un fertilizante líquido al que se quiere evaluar su contenido de iones calcio. En este caso, el analista sabe que debe adecuar la técnica para el análisis de esta muestra particular y hará cálculos estimativos para prever, por ejemplo, con qué dilución de la muestra trabajará si sabe aproximadamente cuánto analito contiene. Entonces la estrategia para abordar este problema es inversa a la que utilizamos cuando se nos pregunta calcular la dureza en una muestra (ejemplo, problema 1 de esta guía) a partir de los datos experimentales. Encontrarás la resolución a este problema en <https://youtu.be/NmGcWWhejqE> (Pascuali, 2020).

8- Se analiza la dureza del agua en Las Tunas, Paraná, proveniente de pozo semisurgente, utilizada como vehículo para la aplicación de glifosato para el control de malezas. Se sospecha que hay inactivación del glifosato. Por otro lado, se tienen

datos sobre cuál es el porcentaje de inactivación del glifosato de acuerdo con la dureza del agua.

Dureza (ppm CaCO ₃)	Porcentaje de inactivación
25	1,2
100	4,7
300	14,1
500	23,5

El muestreo se realizó en verano (enero a marzo) durante la aplicación del herbicida en soja y maíz de segunda. Se llevó para su análisis a un laboratorio agrícola. Allí se determinó dureza por volumetría: se tomaron 5,00 mL de una muestra de agua y se llevó a volumen final de 100,0 mL. Una alícuota de 50,0 mL, a la que se agregó solución reguladora e indicador NET y se valoró con EDTA 0,0250 M. El indicador cambió de color cuando se agregaron 10,5 mL del valorante.

a) Con respecto a la solución reguladora, se sabe que se preparó añadiendo 142 mL de NH₃ 28% m/m (densidad 0.88 g/mL), a 17,5 g de NH₄Cl, y diluyendo a 250 mL. Con esta información, verifica mediante cálculos si el pH al que regula es 10.

b) De acuerdo con el enunciado, la muestra analizada fue diluida. Calcula cuál es el factor de dilución de la muestra y selecciona el material de laboratorio adecuado en el que harías dicha dilución.

c) A partir de los datos experimentales registrados y la información de la tabla averigua si el agua analizada ocasiona inactivación del glifosato.

9- En la etiqueta de un agua mineral comercial se lee:

mineral	mg/ L	mineral	mg/ L
Ca ²⁺	39,2	HCO ₃ ⁻	384
Mg ²⁺	40,8	Cl ⁻	27,6
Na ⁺	128	F ⁻	1,18
K ⁺	5,2	SO ₄ ²⁻	148

¿Cuál de esta información se podría haber obtenido por determinación de la dureza de agua? Argumenta tu respuesta.

VI.8-Determinación experimental de dureza en agua

Un caso de experiencia de determinación de dureza total y dureza cálcica



Para vivenciar el trabajo de laboratorio correspondiente a la determinación de dureza total y dureza cálcica en agua, te propongo ingresar al siguiente enlace https://www.youtube.com/watch?v=C-01H5k_bc0&feature=emb_logo

Determinación de calcio y magnesio en aguas. (Universidad Politécnica de Valencia, 2015)

 Algunas consideraciones respecto al video:

-Los cálculos a partir de los datos experimentales se pueden desarrollar utilizando el método de factores unitarios y las relaciones estequiométricas de las ecuaciones de valoración, tal como se explicó en el video para el caso del problema 4 en este capítulo.

-Fe de erratas del video: La solución KOH no es una solución tampón. Esta solución es una base fuerte y se aprovecha para aumentar el pH y precipitar $Mg(OH)_2$ para luego cuantificar Ca^{+2} en la muestra.

Problemas

10- Resuelve las consignas del formulario entrando al siguiente enlace https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSdDt0JnQ497U5UINwX7FoXAJVBbc_hZWhsogKctesRBmqMqKQ/viewform?usp=pp_url

11- Escribe la técnica para preparar 200 mL de solución EDTA 0,01 M a partir de la sal disódica ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, PM= 372)

12- Elabora el informe de laboratorio para la determinación de dureza en agua en las condiciones de tu laboratorio. Incluye:

i- La preparación de 200 mL de solución EDTA 0,01 M y su estandarización

ii-La determinación de dureza total y dureza cálcica, respectivamente, en la muestra de agua A4, A5 o A6.

iii- Implementación de la técnica de dureza de agua para analizar el contenido de calcio en un fertilizante

Procedimientos

Las técnicas que seguirás en el laboratorio para la estandarización de EDTA y para el análisis de las muestras son las siguientes:

i- Estandarización de solución EDTA 0,01M

-Transvasar a un Erlenmeyer 10,0 mL de solución patrón de CaCO_3 0,0100 M. Verificar el pH 7 de esta solución.

-Agregar al Erlenmeyer solución de NaOH 2 M hasta pH 12.

-Añadir una pizca de ácido calconcarboxílico sólido (se prepara mezclando en proporción 1:200 el ácido calconcarboxílico con cloruro de sodio finamente mortarizados).

-Valorar con solución de EDTA en una bureta de 25 mL hasta cambio de color. Anotar el volumen gastado.

-Repetir el procedimiento dos veces más.

ii- Determinación de dureza total

-Medir 20,0 mL de muestra de agua y transvasar a Erlenmeyer

- Agregar 1,5 mL de solución reguladora de pH 10 (se prepara añadiendo 142 mL de solución de NH_3 28 % m/m y densidad 0,88 g/mL a 17,5 g de NH_4Cl y diluyendo a 250 mL) y una pizca de NET (se mezcla en proporción 1:200 el indicador con cloruro de sodio finamente mortarizados). Mezclar por agitación

-Valorar con la solución de EDTA estandarizada hasta azul neto. Registrar el volumen gastado

-Calcular la dureza total expresada en ppm de carbonato de calcio.

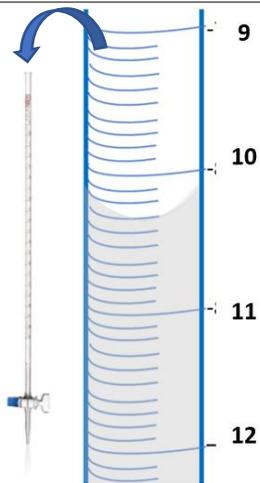
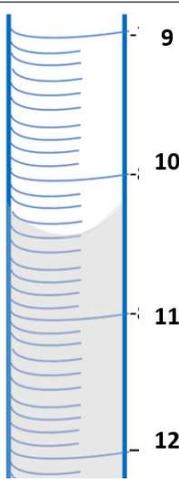
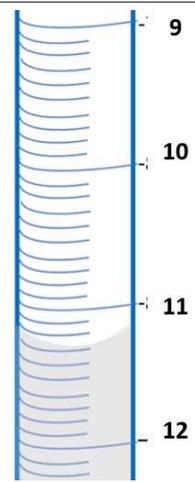
Discute el resultado de acuerdo con la utilidad del agua analizada y los valores establecidos para dicho uso.

iii- Determinación de dureza cálcica en una muestra de agua

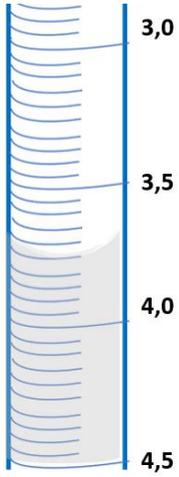
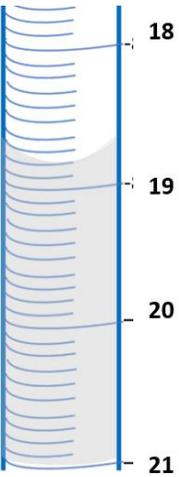
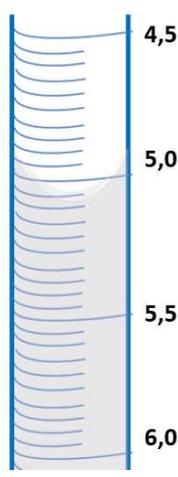
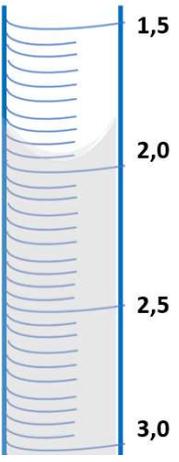
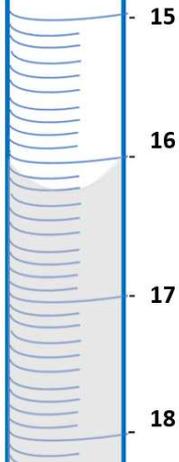
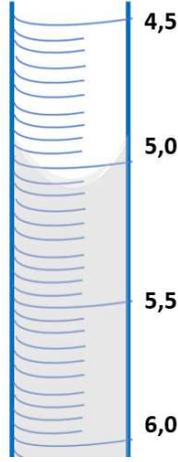
- Tomar 20,0 mL de muestra y transvasar a Erlenmeyer.
- Añadir solución KOH hasta pH 12 y una pizca de indicador ácido calconcarboxílico (ACC)
- Valorar con solución EDTA estandarizada hasta azul persistente. Registrar el volumen gastado
- Calcular la concentración de calcio expresada en ppm de carbonato de calcio, mediante el método de factores unitarios y tener en cuenta las relaciones estequiométricas dadas por la ecuación química de valoración.

Datos experimentales para considerar:

i-Estandarización de solución EDTA

Valoración	# 1	#2	#3
Vol CaCO ₃ 0,01 M (mL)	10,0	10,0	10,0
Vol EDTA (mL) (pH 12)			

ii-Determinación de dureza total y dureza cálcica en muestras de agua

Muestra de agua	A4	A5	A6
Procedencia	Establecimiento lechero ubicado en la localidad de Olavarría. Utilizada para bebida de bovinos.	Agua de pozo utilizada para riego ubicada en zona costera de provincia de Bs As	Agua de riego utilizada para cultivo de frambuesas, consideradas dentro del grupo de cultivos sensibles a cloruro
Vol EDTA (mL) (pH 10)			
Vol EDTA (mL) (pH 12)			

iii- Implementación del método de dureza en agua para analizar el contenido de calcio en un fertilizante.

Recibes una muestra de fertilizante líquido que contiene Ca y debes analizarlo con la técnica que utilizaste para la muestra de agua.

- a-** ¿Qué dilución realizarías al fertilizante líquido cuyo rótulo indica 40% Ca, para que, al tomar 20 mL de fertilizante diluido, se gaste aproximadamente un volumen de 10 mL de EDTA 0,01M.
- b-** Escribe el procedimiento que llevarías a cabo en el laboratorio para analizar dicho fertilizante, consignando las condiciones del medio y el indicador apropiados.
- c-** Si realizas experimentalmente el análisis del fertilizante con la dilución propuesta en el inciso a- y el gasto de valorante fue 9,80 mL, averigua cuál es el % Ca en el fertilizante.
- d-** En las mismas condiciones del fertilizante del inciso a) ¿Qué crees que ocurriría durante la valoración si se trata de una formulación quelatada, por ejemplo, el fertilizante EDTA cálcico amónico?

Voces desde la Agronomía**La calidad del agua afecta la actividad de los productos fitosanitarios para el control de plagas de la agricultura: caso glifosato el herbicida más utilizado para barbechos**

Ing Agr. Victor Juan (M. Sci.), cátedra Terapéutica Vegetal FAA-UNICEN

El glifosato (N-(fosfonometil)glicina) es un compuesto químico utilizado para el control de malezas, un herbicida (del latín "herba" = hierba y el subfijo "cida" = que mata), que en los últimos 30 años representó la principal herramienta para la transformación de la agricultura mundial, asociado a la siembra directa y a los cultivos genéticamente modificados (OGM) a los cuales se les ha incorporado por medio de la ingeniería genética, resistencia a este producto.

En general puede ser clasificado como un herbicida total, es decir que no presenta selectividad para ningún cultivo excepto los modificados para tolerarlo (Ej. soja y maíces resistentes a glifosato) (CASAFE, 2017).

Es un producto postemergente, lo que significa que controla plantas que han emergido del suelo. Se absorbe por las hojas y partes verdes de los vegetales y dentro de ellos se transporta por el floema hacia los puntos de crecimiento tanto en la parte aérea como subterránea (herbicida sistémico).

Su amplia adopción se inicia a partir del desarrollo de la técnica de "barbecho químico" ya que glifosato representa el producto básico que se utiliza en las aspersiones de los lotes para eliminar la vegetación espontánea de los campos, sin necesidad de remoción de los suelos, para después realizar la siembra de los mismos a través del sistema denominado siembra directa.

Desde la década de los '80 hasta mediados de los '90 el producto solamente se podía aplicar en lotes previo a la siembra de los cultivos, ya que una vez que los cultivos habían nacido (emergido del suelo), la aplicación de este herbicida era capaz

de matar tanto a las malezas como al cultivo. Por ello en ese período, el químico no era apto para su uso en cultivos ya implantados.

Más adelante durante la década de los '90 la ingeniería genética desarrolla cultivos transgénicos o modificados genéticamente, que son capaces de tolerar aplicaciones de este herbicida en postemergencia sin afectarlos, al incorporar mecanismos de selectividad específicos que no serán abordados en este resumen.

La controversia a nivel mundial sobre las ventajas y desventajas del uso de glifosato para la agricultura ha sido motivo de amplios debates, donde se discuten los atributos que son destacados desde el punto de vista técnico productivo y que necesariamente tienen influencia sobre el impacto ambiental de cualquier químico que se libera en grandes cantidades en ambientes naturales (Baylis, 2000).

No obstante, este herbicida es una herramienta más para el manejo de malezas, ampliamente utilizada y el conocimiento de sus debilidades es fundamental para hacer un uso eficiente y garantizar la sustentabilidad de los sistemas agrícolas.

Interacción entre la calidad del agua de aspersión y el glifosato (química del Glifosato)

La mayoría de los productos fitosanitarios se aplican con una técnica denominada aspersión o pulverización utilizando como vehículo agua, que se utiliza para distribuir el agroquímico homogéneamente sobre la superficie a tratar (figuras VI.10 y VI.11). Conocer la interacción entre ésta y el plaguicida resulta importante para garantizar la eficacia de los tratamientos.



Figura VI.10: Carga del tanque del equipo pulverizador



Figura VI.11: Aplicación de productos fitosanitarios a campo a través de la técnica de aspersión o pulverización

Glifosato en solución puede estar presente en diferentes formas iónicas debido a que posee grupos funcionales fosfónico ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), carboxilo ($-\text{COOH}$) y amino ($-\text{NH}-$), que podrán estar protonados o no, dependiendo del pH. Sus valores de pKa son: $\text{pKa}_1 < 2,00$; $\text{pKa}_2 = 2,27$; $\text{pKa}_3 = 5,58$ y $\text{pKa}_4 = 10,25$, correspondientes a la primera y segunda disociación del grupo fosfónico, a la disociación del grupo carboxílico y a liberación de protón del grupo nitrogenado, respectivamente. Las múltiples especies químicas del glifosato se abrevian como H_3G , H_2G^{-1} , HG^{-2} y G^{-3} y se puede graficar su distribución en función del pH (figura VI.12), y se pueden escribir los equilibrios de disociación (figura VI.13)

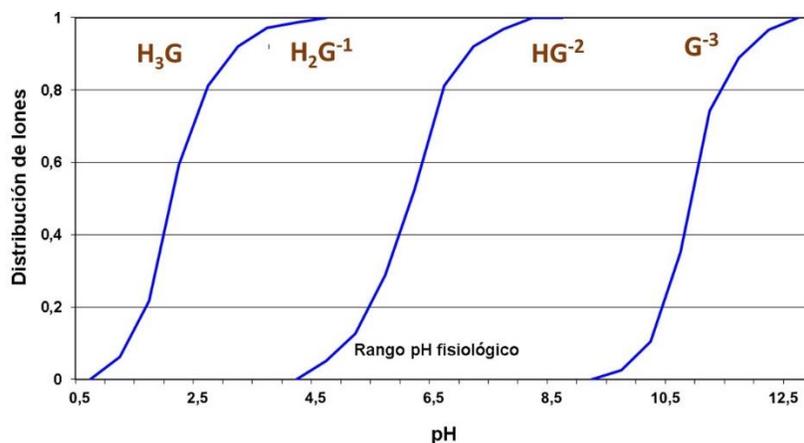


Figura VI.12: Distribución de iones de glifosato, expresados como fracción de cada especie química respecto a la concentración total, en función del pH de la solución (Adaptado de Duke, 1988).

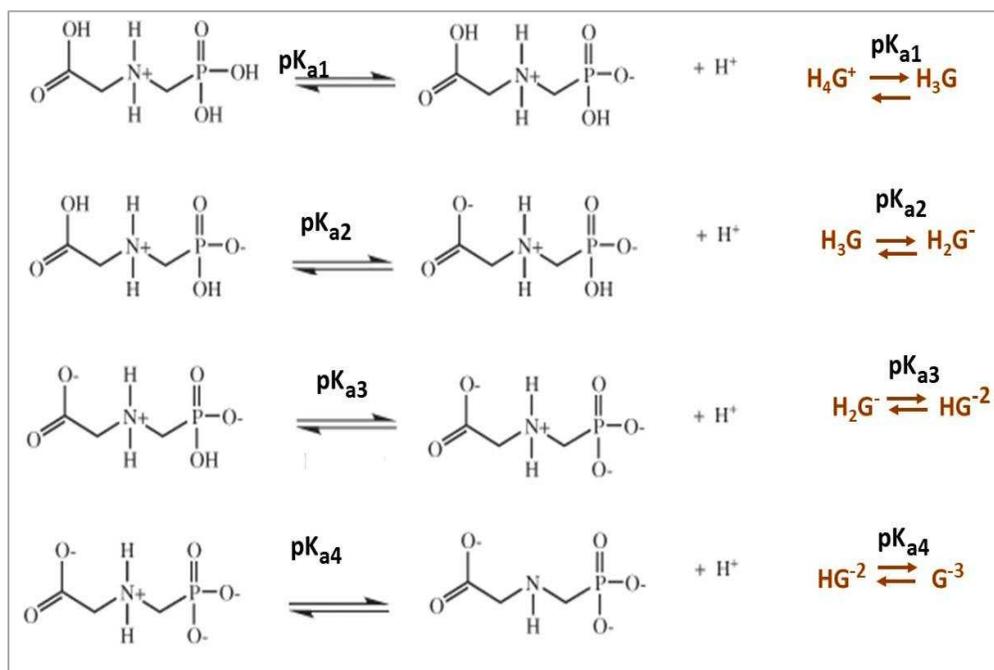


Figura VI.13: Equilibrios de disociación del glifosato. A la derecha se muestran las formas abreviadas de las especies químicas

De esta forma, cuando se solubiliza en agua proveniente de molinos para realizar aplicaciones de productos fitosanitarios con rangos de pH normales entre 5 y 8 predominan las formas iónicas HG^{-2} y G^{-3} (figura VI.11), y con esas cargas aniónicas se combina fácilmente con metales bi o trivalentes. Entre estos se mencionan Cu^{+2} ,

Zn^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} y más frecuentemente Ca^{+2} y Mg^{+2} que son cationes abundantes en las denominadas aguas duras, que, combinados con el herbicida, genera sales insolubles que precipitan y disminuyen su acción (Thelen et al, 1995) (Figura VI.14).

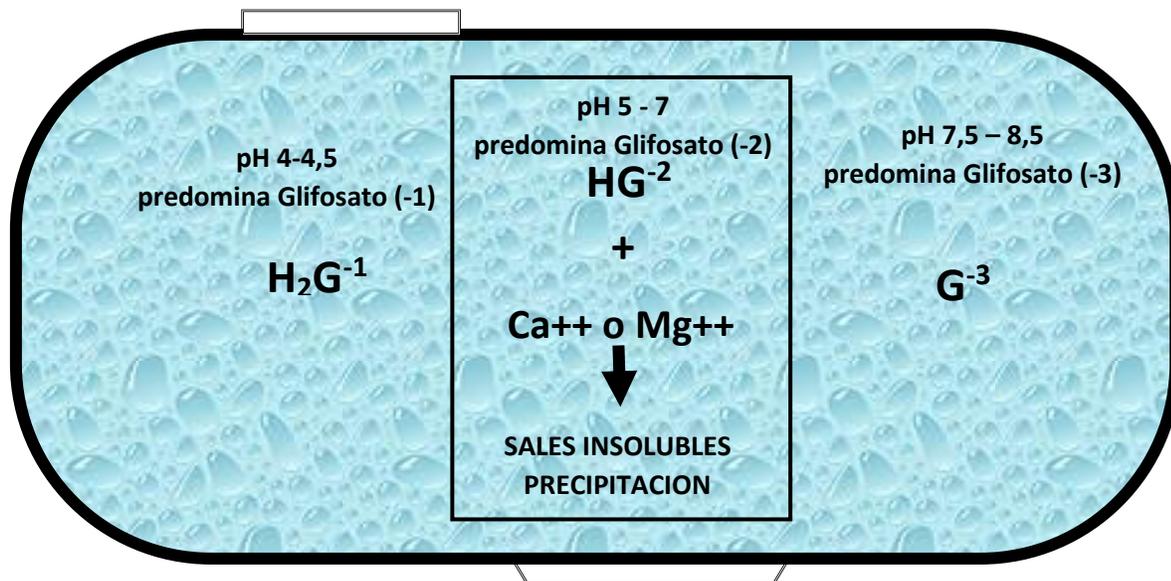


Figura VI.14: Dinámica de las sales de glifosato en el tanque de aspersión a diferentes rangos de pH.

En definitiva, la pérdida de glifosato como producto activo por la calidad del agua que se utiliza para la aplicación está determinada entre otras cosas por el pH de la solución de aspersión que provoca que el producto predomine en formas iónicas -2 o -3 y de la cantidad de cationes Ca^{+2} , Mg^{+2} u otros cationes bi o trivalentes presentes en la fuente de agua que se utiliza como vehículo para las pulverizaciones agrícolas que podrían ser caracterizadas de acuerdo a la siguiente tabla (tabla VI.4).

Tabla VI.4: Clasificación de las aguas en función a su dureza (contenido de Ca^{+2} y Mg^{+2})

Concentración de Ca^{+2} y Mg^{+2} (ppm $CaCO_3$)	Dureza
< 50 ppm	Blanda
50 a 100 ppm	Media
> 100 ppm	Dura

Considerando que en la pampa húmeda de nuestro país los contenidos de Ca^{++} y Mg^{++} superan normalmente las 100 ppm, y en zonas críticas (Ej. Sudoeste bonaerense y La Pampa) se encuentran más de 1000 ppm de estos cationes, la inactivación del glifosato por precipitación/acomplejamiento con dichos cationes, puede redundar en pérdidas que superan en más del 50 % de las dosis aplicadas, con una consecuente disminución de la eficiencia del activo.

Para evitar dichas pérdidas de activo las prácticas más comunes consisten en provocar la disminución del pH del agua que se va a usar como vehículo de aspersión para que glifosato principalmente se encuentre en su forma iónica -1 (pH 4-4,5), que determina una menor probabilidad de unirse a los cationes Ca^{++} y Mg^{++} y el secuestro/precipitación de estos cationes antes de incorporar al agua al glifosato.

Para esto se adicionan al agua acondicionadores que son sustancias que actúan como secuestradores o agentes complejantes de cationes que reducen la cantidad de Ca^{++} y Mg^{++} y buffers que disminuyen el pH para que glifosato se presente en forma iónica -1 y no en forma -2 o -3.

Entre ellos el más común y antiguo es el sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que es una sal derivada de un ácido fuerte por lo tanto en solución se disocia completamente en sulfato y amonio.

Cumple una doble función ya que por un lado disminuye el pH por la hidrólisis del amonio y esto hace que el anión glifosato se encuentre principalmente en su forma iónica -1, menos propenso a reaccionar con los posibles cationes (+2) que queden libres en la solución, y por el otro el anión sulfato reacciona con Ca^{++} y Mg^{++} dando precipitados de CaSO_4 o MgSO_4 reduciendo la concentración de Ca^{++} y Mg^{++} presentes en el agua, bajando la dureza que representan esos cationes libres (Nalewaja y Matysiak, 1993).

Esta técnica de acondicionar o mejorar la calidad del agua para la aplicación de glifosato es la más antigua y la más utilizada por una cuestión de costos principalmente en zonas donde la dureza del agua es muy alta.

Este método para mejorar la eficiencia de glifosato tiene limitantes ya que la precipitación de CaSO_4 o MgSO_4 a veces puede provocar obturaciones en los sistemas

de aspersión por los precipitados que se generan y que muchas veces afectan la calidad de aplicación de glifosato.

Actualmente hay disponibles en el mercado acondicionadores mantienen en solución "pero no libres" los iones Ca^{++} y Mg^{++} por formación de complejos solubles. Estos productos tienen como principal componente al etilen diamino tetraacético (EDTA) como agente complejante, y además cuentan con reguladores de pH que llevan a la solución a pH 4 o 5 para que glifosato se encuentre predominantemente en su forma H_2G^{-1} , que no reacciona con dichos cationes bivalentes. Normalmente para ello, estos compuestos contienen ácido fosfórico, acético y otros (Leaper y Holloway, 2000).

Por cualquiera de los métodos enunciados para mejorar la calidad del agua en aplicaciones de este herbicida, se consigue que este cumpla su función en forma más eficiente sin necesidad de incrementar dosis contribuyendo a la sustentabilidad del sistema de manejo de plagas con menor impacto ambiental posible.

Este es sólo un ejemplo de los numerosos que existen sobre la importancia de los conceptos químicos aplicados a la producción agropecuaria, que contribuye al manejo eficaz y seguro de productos fitosanitarios que son una herramienta en el manejo de malezas, plagas y enfermedades.

BIBLIOGRAFÍA

- Agritotal (2013) *Calidad del agua en aplicaciones agrícolas*. (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=mPasPJitgf4>
- Allieri, L. A. y Papa, J. C. (2015) Efecto de la Dureza del Agua Sobre la Eficacia de Distintas Formulaciones de Glifosato.
- Baylis, A.D. (2000). Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Manag. Sci.* (56) : 299-308.
- CASAFE. Cámara Argentina de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. (2017). Guía de Productos Fitosanitarios para la República Argentina. OnLine: https://guiaonline.casafe.org/index.php/ms_session_manager.

- Duke, S.O. (1988). Glyphosate. En: Kearney P.C. y Kaufman D.D. (ED.) *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*. Vol. 3. Chapter 1. Marcel Dekker, New York. 1-69.
- Harris, D.C. (2010) *Quantitative Chemical Analysis*. 8va Edition. New York. EEUU
- Herrero, M.A., Sardi, G.M.I., Orlando, A.A., Maldonado May, V., Carbó, L., Flores, M. y Ormazabal, J. (1997) *Protagonistas del desarrollo sustentable: El agua en el sector Agropecuario, caracterización de la Pradera pampeana*. EUDEBA. ISBN 950-23-0646-5.
- INTA Estación Agropecuaria Experimental Chubut. *Calidad de aguas para bebida de animales*. Recopilado por Luque, J. L. De https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_guia_calidad_agua_bebida_animal_es.pdf Recuperado el 26 de abril de 2022.
- INTAGRI (2021). Los Beneficios que Aportan los Quelatos a las Plantas. Serie Nutrición Vegetal, Núm. 145. Artículos técnicos de INTAGRI. 3 p.
- Kahl, M., Puricelli, E., Niccía, E.; San Román, L.; Alanis, J.; y Hass W. (2015) Relevamiento de la calidad de agua para uso en las aplicaciones agrícolas en la región centro-oeste de Entre Ríos. INTA.
- Leaper, C. y Holloway, P.J. 2000. Adjuvants and glyphosate activity. *Pest Management Science* (56) : 313 – 319.
- Lucena, Juan José (2009). El empleo de complejantes y quelatos en la fertilización de micronutrientes. *Revista Ceres*, 56 (4),527-535. ISSN: 0034-737X. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=305226808020>
- Pascuali, C.M. (2020) *Volumetría por formación de complejos*. (Video) <https://youtu.be/NmGcWWhejqE>
- Naciones Unidas (2011) *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA)*. New York. Ginebra. Estados Unidos. https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf
- Nalewaja, J.D. y Matysiak, R. (1993). Influence of diamonium sulfate and other salts on glyphosate phytotoxicity. *Pestic. Sci.* (38) : 77-84.

- Ruiz, C. S. (2017). La Dureza del Agua y su Importancia en el Riego por Goteo. Serie Agua y Riego. Núm. 19. Artículos Técnicos de INTAGRI. 5 p <https://www.intagri.com/articulos/agua-riego/la-dureza-del-agua-y-su-importancia-en-el-riego-por-goteo> -
- Skoog, D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2005) Fundamentos de Química Analítica, Thomson.
- Skoog, D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) Fundamentos de Química Analítica, Thomson.
- Thelen, K.D., Jackson, E.P. y Penner, D. 1995. The basis for the hard-water antagonism of glyphosate activity. Weed Science (43) : 541 – 548.
- Universitat Politecnica de Valencia. (2015) *Determinación de calcio y magnesio en aguas.* (video) De https://www.youtube.com/watch?v=C-01H5k_bc0&feature=emb_logo

ANEXO

1-Respuestas a los problemas

1-c) 639,56 ppm

2- c) 6,09 mg Ca/g . d) se debe considerar el volumen gastado del ensayo, restándolo al volumen gastado para la muestra y el factor numérico es 100 en lugar de 1000.

3- c) 0,468 mg/mL Zn d) 0,732 mg/mL Ni

4- b) 550 ppm; c) no es apta d) 5 meq/L Ca^{+2} y 6 meq/L de Mg^{+2}

5- b) 0,01039 M c) Sí, es apta

6- a) 0.0200 M ; b) 1000 mg CaCO_3 ; c) i- Falso. El cambio de color del indicador se debe a que se llegó al punto final de la reacción de valoración y se trata de una valoración directa; por lo tanto, si al agregar la primera gota de valorante el indicador cambió de color, significa que la muestra prácticamente no contenía Ca^{+2} ; ii- Verdadero. El agua desionizada tiene muy baja concentración de iones, por lo cual, se espera que, ante el primer agregado de valorante, quede indicador en forma libre; iii-Falso. Si el agua tuviera iones Mg^{+2} , éstos son capaces en las condiciones de valoración de Ca^{+2} , unirse al EDTA y el indicador cambiaría de color luego de un gasto

de valorante significativo; iv-Verdadero. El catión K^+ es del grupo I de la tabla periódica, no forma quelatos con EDTA, por lo tanto, el indicador cambiaría de color al primer agregado de valorante.

7- a) 150mL; b) 6,67 mL

8- c) El agua analizada tiene una dureza de 472,5 mg/L, causa una inactivación del glifosato mayor a 14,1%

2-Seguridad en el laboratorio

Reactivo-Pictograma	Peligros	Precauciones
EDTAdisódico 	Por inhalación puede provocar daños en el sistema respiratorio	Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel.
NH₃ 	Altamente tóxico y corrosivo. Su inhalación produce irritación del sistema respiratorio. Irritante de la piel y ojos.	Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias, la piel y los ojos.
NH₄Cl	Nocivo en caso de ingestión. En contacto con los ojos ocasiona irritación grave.	Utilizar protección para la piel y los ojos.
Negro de ericromo T 	Irritante ocular y peligroso a largo plazo para el medio ambiente acuático.	Utilizar protección para la piel y los ojos.

VII- VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. APLICACIONES EN AGRONOMÍA

Las condiciones de oxidación-reducción del suelo son de gran importancia para procesos de meteorización¹, formación de diversos suelos y procesos biológicos; también están relacionadas con la disponibilidad de ciertos elementos nutritivos para las plantas. El principal reductor del suelo es la materia orgánica (MO) y el principal oxidante es el oxígeno gaseoso. La aireación de los suelos, su contenido de agua y el pH influyen en el potencial redox de un suelo -su capacidad reductora u oxidativa-. Por ejemplo, un suelo inundado se encuentra en condiciones reducidas, ya que el agua desplaza al aire de los poros del suelo.

El color de los suelos permite inferir el drenaje y su capacidad redox; así colores grises, verdosos o azulados se deben al ion ferroso (Fe^{+2}) presente en suelos saturados de agua como en las islas del Delta; mientras que colores pardos, amarillentos o rojizos pueden indicar alto contenido de ion férrico (Fe^{+3}), en suelos bien drenados como ocurre en Misiones (figura VII.1).



Figura VII.1: Apariencia de un suelo oxidado (izquierda) y un suelo reducido (derecha)

En el análisis químico permite la determinación de la MO: se aprovecha su capacidad reductora para una volumetría de óxido-reducción.

Discute cuáles de los enunciados son verdaderos.

a- La materia orgánica del suelo se reduce y el oxígeno se oxida.

b- La materia orgánica es capaz de ceder electrones en su descomposición biológica y éstos pueden ser tomados por el oxígeno.

¹ La meteorización es la descomposición de rocas y minerales, así como de materiales artificiales a través del contacto con la atmósfera, la biota y las aguas de la Tierra. Pueden ocurrir procesos físicos o químicos, cada uno de los cuales involucra también actividad biológica.

c-Un suelo bien aireado resulta tener capacidad oxidante por su gran contenido en oxígeno.

d- El principal producto carbonado de la descomposición oxidativa biológica de la materia orgánica en el suelo es dióxido de carbono, el cual es devuelto a la atmósfera.

e- El principal producto carbonado de la descomposición biológica de la MO del suelo es carbono elemental.

f- Para analizar el contenido de MO en suelo se utiliza como valorante una solución de dicromato de potasio que, en medio sulfúrico, es un poderoso oxidante.

g- La descomposición de MO en el suelo es lenta por lo que su cuantificación por volumetría requiere una oxidación previa y posterior valoración del exceso de oxidante.

A lo largo de este capítulo iremos desarrollando los conceptos del tema volumetría de óxido-reducción y algunas aplicaciones agronómicas que te permitirán retomar el problema recientemente presentado: recordaremos conceptos que habrás estudiado en cursos básicos de química tales como los procesos de óxido-reducción y la escritura de ecuaciones redox y continuaremos presentando los métodos de análisis químicos basados en estas reacciones, las curvas de valoración, los indicadores utilizados, los principales reactivos usados como valorantes y las aplicaciones al análisis de muestras de interés agronómico, en particular la determinación de carbono orgánico total (COT) en suelos, análisis de rutina en laboratorios de suelo.

VII.1-Reacciones de oxidación-reducción

En el capítulo IV estudiamos métodos de análisis de volumetría ácido-base, que se basan en reacciones de transferencia de protones. En el presente capítulo abordaremos las volumetrías de óxido-reducción, también denominadas redox, que se fundamentan en reacciones de transferencia de electrones.

Para comprender un **proceso redox** podemos escribir su ecuación balanceada - implica métodos como el del ion electrón-, y distinguir quién se oxida y quién se reduce. El proceso se puede pensar como el conjunto de dos hemirreacciones que suceden simultáneamente: la **hemirreacción de oxidación**, en la que un elemento

químico de uno de los reactivos cede electrones, es decir se oxida (el elemento aumenta su número de oxidación) y la **hemirreacción de reducción**, en la que, por lo general otro elemento químico del otro reactivo capta los electrones cedidos, es decir se reduce (disminuye su número de oxidación).

Ejemplo de ecuación redox es



En donde cada hierro del óxido férrico (Fe_2O_3) tiene número de oxidación +3, se transforma en hierro metálico (Fe) de número de oxidación 0, es decir, cada hierro aceptó 3 electrones. Estos electrones fueron cedidos por el carbono del monóxido de carbono (CO) cuyo número de oxidación es +2 y aumentó a +4 en el dióxido de carbono (CO_2) formado, es decir, cada átomo de carbono perdió 2 electrones. La cantidad de electrones liberados debe ser igual a la cantidad de los aceptados, de aquí surgen los coeficientes en la ecuación: cada molécula de Fe_2O_3 aceptó 6 electrones en total que son los liberados por las 3 moléculas de CO.

En esta reacción están involucrados seis átomos de oxígeno que dejan de formar parte del compuesto de óxido férrico y se combinan con el monóxido de carbono para generar el dióxido de carbono; por lo tanto, se puede apreciar claramente que el hierro se reduce; sin embargo, las reacciones redox pueden no estar mediadas por la presencia de oxígeno: en las redox ocurren transferencias de electrones.

En toda redox se define **agente oxidante** como aquel reactivo que contiene el elemento químico que se reduce, pues es el que provoca la oxidación del otro reactivo; y se define **agente reductor** a aquel reactivo que contiene el elemento que se oxida, porque es el que permite la reducción del primero. En el ejemplo anterior, Fe_2O_3 es el agente oxidante y CO el agente reductor.

El balance de las ecuaciones redox no siempre se puede realizar por tanteo, entonces corresponde utilizar el método ion electrón, que tiene una serie de reglas a seguir.

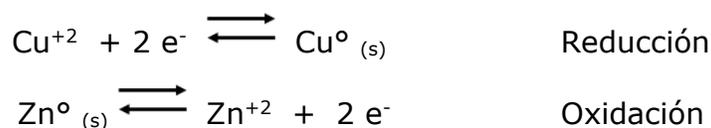


COMPLEMENTARIO. Si no recuerdas cómo aplicar el método ion electrón para balancear las ecuaciones redox, ingresa al siguiente enlace. <https://www.youtube.com/watch?v=MIWBAC5Qn->

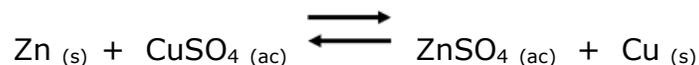
[U&list=PLUQIlk3IP5TU9oPhshqZK1xzZK09bRBUf&index=8](#) Método del ion electrón para igualación de ecuaciones redox. (Margheritis, A. 2018).

Más allá de la representación del proceso químico mediante una ecuación balanceada, es interesante destacar que las reacciones de transferencia de electrones pueden ocurrir con ambos reactivos en contacto directo o bien en un dispositivo con dos compartimentos separados en el que ocurren la oxidación y la reducción, respectivamente.

Por ejemplo, para el sistema Zn metálico disuelto en una solución de CuSO₄, las hemirreacciones son:



Se puede escribir la ecuación global



El dispositivo -pila de Daniell- en el que se puede llevar a cabo el proceso redox se muestra en la figura VII.2; está formado por dos compartimentos: ánodo, en donde ocurre la oxidación y cátodo, en donde ocurre la reducción. Para este caso en particular, el ánodo consiste en una lámina de Zn metálico sumergida en solución acuosa de ZnSO₄ y el cátodo tiene una lámina de Cu metálico sumergida en solución acuosa de CuSO₄. La transferencia de electrones desde el Zn al Cu se realiza por medio de un conductor externo. Un disco poroso -unión líquida o puente salino- conecta las soluciones de los dos compartimentos para compensar el desequilibrio de carga que provocaría la transferencia de electrones. ¿Cómo es que se produciría un desequilibrio de cargas? Durante el funcionamiento del dispositivo, se produce un exceso de iones Zn⁺² en el ánodo, mientras que al mismo tiempo en el cátodo disminuye la concentración de Cu⁺², quedando un exceso de iones SO₄⁼. Como consecuencia el proceso redox dejaría de ocurrir. Sin embargo, la unión líquida que conecta ambos compartimentos permite transferir esos iones positivos al

compartimento del Cu y simultáneamente, iones SO_4^{2-} producidos en el compartimento de Cu hacia el de Zn.

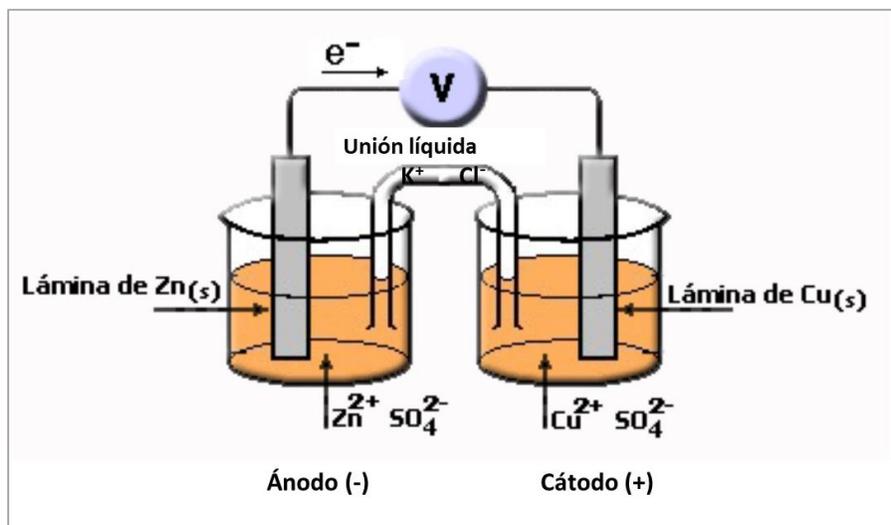
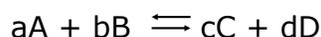


Figura VII.2: Pila de Daniell. En el compartimento de la izquierda del dispositivo, se encuentra una lámina de Zn sumergida en solución de ZnSO_4 , y en el compartimento de la derecha, tiene una lámina de Cu sumergida en solución de CuSO_4 . El conductor externo es el medio por donde circulan los electrones. La unión líquida o puente salino es un tubo en forma de U que contiene una solución saturada de KCl y agar, que conecta ambos compartimentos.

En definitiva, las hemirreacciones de oxidación y reducción se pueden realizar simultáneamente en forma separada en la pila, dispositivo que aprovecha el proceso redox espontáneo para generar energía eléctrica.

El potencial eléctrico

Es relevante preguntarnos cuál es la fuerza impulsora del proceso redox, en este sentido la fuerza de la magnitud de la transferencia electrónica es el potencial eléctrico (E). Para la ecuación redox genérica:



$$E_{sist} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

En donde E_{sist} es la diferencia de potencial eléctrico de la reacción química en estudio y $E_{cátodo}$ y $E_{ánodo}$ son los potenciales de reducción de A y de B. Vale aclarar que el valor del potencial de reducción de la especie que se oxida es numéricamente igual al potencial de oxidación, pero con signo cambiado. Los potenciales eléctricos de reducción del cátodo y ánodo dependen no sólo de las especies químicas involucradas en cada hemirreacción sino también de sus concentraciones y de la temperatura. Si bien E_{sist} puede medirse experimentalmente con un potenciómetro, puede predecirse su valor mediante la ecuación de Nernst que relaciona dicho potencial con los potenciales de reducción estándar de las hemirreacciones y las concentraciones de reactivos y productos a una temperatura determinada.

Ecuación de Nernst:

$$E_{sist} = (E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}) - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ válida a } 25^{\circ}\text{C}$$

En donde $E^{\circ}_{cátodo}$ y $E^{\circ}_{ánodo}$ corresponden a los **potenciales estándar de reducción**² en el cátodo y en el ánodo, respectivamente; n es la cantidad de electrones intercambiados en la reacción química y se indican con corchetes las concentraciones molares de las especies químicas en solución A, B, C y D cada una elevada a una potencia numéricamente igual al coeficiente estequiométrico en la ecuación química. Los valores de potencial de reducción estándar (E°) para cada hemirreacción están tabulados, pudiendo tener valores negativos o positivos. Cuanto más positivo es el valor de E° , da idea de la facilidad para reducirse, o lo que es lo mismo, da idea de su capacidad como oxidante. Para la reacción global, un valor de E_{sist} positivo nos indica que la reacción es espontánea.

² El potencial estándar o normal de reducción es el potencial cuando todas las especies químicas están en sus estados estándar. La condición estándar se define cuando todos los gases tienen presiones parciales unitarias, los sólidos y líquidos son puros, y las concentraciones de las soluciones son 1 M. No es posible medir potenciales absolutos, por lo que E° estrictamente es la diferencia de potencial eléctrico respecto al potencial estándar de H_2 , cuyo valor se designa 0,00 Voltios (V). Los valores de E° están tabulados.

Aplicaciones del potencial de óxido-reducción en Agronomía

En el área frutihortícola es útil medir ORP (potencial de óxido-reducción según sus siglas en inglés), para ayudar a producir frutos jugosos. Es una medida de los niveles de reacciones químicas que puede haber en las cosechas cítricas. El punto de control se realiza en la postcosecha, etapa posterior a la cosecha y anterior a la comercialización del producto. La medida de ORP también da idea de la higienización adecuada del producto mediante el uso de agua potable. En este sentido, la Organización Mundial para la Salud adoptó en 1972 el potencial redox como la medida más fiable para dar cuenta de la potabilidad del agua; se estableció como valor adecuado 650 mV, porque provoca la casi desactivación de los microorganismos e indica que el agua está correctamente desinfectada.

En suelos de uso agrícola, la medida del potencial redox y el pH dan idea de su estabilidad. El ORP está vinculado con la aireación del sistema edáfico y con el pH, debido a que ambos condicionan la actividad microbiana y el tipo de reacciones que ocurren en él. La materia orgánica del suelo es el principal componente reductor del suelo, muchos metales minerales pueden oxidarse y reducirse según el ambiente del suelo y la génesis. El agua interviene modificando la distribución de aire en el suelo y con ello la difusión de oxígeno gaseoso y la concentración de dióxido de carbono. Un suelo bien aireado permite la oxidación mientras que un suelo encharcado provoca carencia de oxígeno gaseoso.

El rango de potenciales redox en sistemas naturales va desde 700 mV a -300 mV. La zona límite entre condiciones aerobias y anaerobias es aproximadamente 200 mV; mientras que valores de -250 mV resultan fuertemente reductoras.

VII.2-Volumetrías de oxidación-reducción. Curvas de valoración

Las reacciones redox, al igual que las ácido-base, deben cumplir con las características de ser únicas, completas, rápidas y detectables para que puedan utilizarse en el análisis volumétrico.

Habíamos visto en el capítulo IV que la constante de equilibrio en una reacción ácido-base nos daba la idea de cuán desplazada hacia los productos estaba dicha reacción. En reacciones del tipo óxido-reducción, una constante de equilibrio elevada dependerá en gran parte de la capacidad oxidante o reductora del valorante, que debe ser suficientemente grande para que la reacción con el analito sea completa; sin embargo, esta capacidad no debe ser desmedida como para oxidar o reducir otras especies químicas existentes en la solución de muestra que se analiza.

Es fundamental que el analito se encuentre en un único estado de oxidación para que la reacción sea definida; esto no siempre sucede porque en procesos previos de disolución o separación del analito, éste puede llegar a estar en dos o más estados de oxidación. En estos casos, se suelen utilizar agentes oxidantes o reductores auxiliares, para convertir todo el analito en un único estado de oxidación. Un ejemplo de agente oxidante auxiliar es el bismutato de sodio (NaBiO_3), que convierte Mn^{+2} a MnO_4^- ; un agente reductor auxiliar es Ag^+ , en presencia de cloruro reduce Fe^{+3} a Fe^{+2} . En el punto de equivalencia de las valoraciones ácido-base habíamos visto que se producía un aumento pronunciado del pH y que esto dependía de la fuerza del ácido y la base involucrados y también de su concentración (sección IV.2, en capítulo IV); en la valoraciones redox se debe producir un cambio abrupto en el potencial eléctrico del sistema que dependerá de la capacidad reductora-oxidante de valorante-analito y de la proporción entre ellos, siendo mayor la amplitud del cambio cuando la proporción es mayor. Sin embargo, la amplitud del cambio de potencial eléctrico del sistema en el punto de equivalencia no depende de la concentración, es decir, para soluciones diluidas o concentradas se observa el mismo Esist.

Con respecto a la cinética de las reacciones, comparado con las ácido-bases, las reacciones redox son más lentas, debido a esto, suelen requerir el uso de catalizadores o temperaturas elevadas; o bien se realiza la determinación volumétrica por retroceso.

Las valoraciones de óxido-reducción se implementaron posteriormente que las de tipo ácido-base. A fines de siglo XVIII las valoraciones se fundamentaban en el poder oxidante del cloro y a mediados del siglo XIX se introdujeron otros oxidantes como

permanganato de potasio (KMnO_4), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y Iodo (I_2) y se incorporaron iones ferroso (Fe^{+2}) y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{=}$) como valorantes reductores.

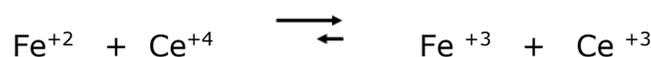
Curva de valoración

En el transcurso de una valoración redox las concentraciones de agente oxidante y agente reductor van modificándose a medida que se agrega la solución de valorante desde la bureta. Así como en las valoraciones ácido-base el parámetro que se calculaba o medía era el pH, en las valoraciones redox se utiliza el potencial eléctrico del sistema (Esist), que es una medida experimental o teórica (dependiendo de si se mide con un potenciómetro o se calcula) de la transferencia electrónica; de este modo, las curvas de valoración de sistemas redox consisten en gráficos de la variación del Esist en función de volumen de valorante.

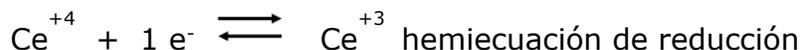
Dado que el potencial guarda una relación logarítmica con las concentraciones de analito o valorante, las curvas tienen forma similar a las ácido-bases, en las que se graficaba función pH.

Para obtener una curva de valoración teórica, se calcula el Esist antes, en y después del punto de equivalencia de la reacción. Desde la perspectiva química, llegar al punto de equivalencia significa que la cantidad de equivalentes de valorante es igual a la de equivalentes de analito en el sistema de reacción, y esto es lo mismo que decir que la cantidad de milimoles de valorante reaccionó estequiométricamente con la cantidad total de milimoles de analito en la alícuota analizada. A propósito de esto, vimos a principios de este capítulo que en las reacciones redox los coeficientes estequiométricos surgen de considerar que la cantidad de electrones cedidos en la oxidación es igual a la de electrones aceptados en la reducción.

Así podría obtenerse la curva de valoración para el caso de valoración de 50,00 mL de FeCl_2 0,1000 M con solución $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1000 M. La ecuación redox, teniendo en cuenta sólo los iones que participan directamente en la transferencia de electrones (no se están mostrando los contraiones que acompañan y permanecen igual durante el proceso redox) es:



Al descomponer esta reacción en sus reacciones de oxidación y reducción



Observa que cada ion Fe^{+2} cede 1 electrón y cada Ce^{+4} toma 1 electrón. La reacción se establece en proporción 1:1. Se puede calcular, para cada volumen de valorante agregado, el potencial del sistema considerando que en el equilibrio se cumple

$$E_{\text{oxidación}} = E_{\text{reducción}} = E_{\text{sistema}}$$

Es decir, para el sistema anterior:

$$E_{\text{FeII/FeIII}} = E_{\text{CeIV/CeIII}} = E_{\text{sist}}$$

En este libro no abordaremos los cálculos de E_{sist} durante la valoración redox, pero puedes encontrarlos en el capítulo 19 denominado *Aplicaciones de los potenciales estándar de electrodo*, del libro *Fundamentos de Química Analítica*, de Skoog y West (2015), en la sección 9.4. *Valoraciones redox*. Así mismo puedes leerlo en: *Analytical Chemistry* (Harvey, 2021).

Otra forma de obtener la curva de valoración es mediante mediciones potenciométricas registradas a diferentes agregados de volumen de valorante. El dispositivo puede ser un vaso de precipitados conteniendo una solución de FeCl_2 en presencia de ácido y sumergido en esta solución, se colocan los electrodos del potenciómetro. Una barrita magnética dentro del recipiente permite la agitación permanente cuando se coloca al recipiente sobre un agitador magnético. Desde una bureta se agrega gota a gota el valorante $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. El potenciómetro para monitorear el potencial eléctrico durante las valoraciones redox, consiste en dos electrodos, uno de referencia cuyo potencial se mantiene constante durante toda la medida y otro electrodo tipo redox, que contiene una lámina de platino y su potencial variará con la concentración de iones reducidos-oxidados (figura VII.3). Se adicionan volúmenes de valorante y luego de cada agregado se deja tiempo suficiente para que el sistema se equilibre y se establezca la lectura del potenciómetro, esto puede llevar unos minutos. La agitación acelera el establecimiento del equilibrio. Cuando se producen

grandes cambios en la lectura, significa que el sistema se aproxima al punto de equivalencia, entonces se realizan agregados más pequeños de valorante.

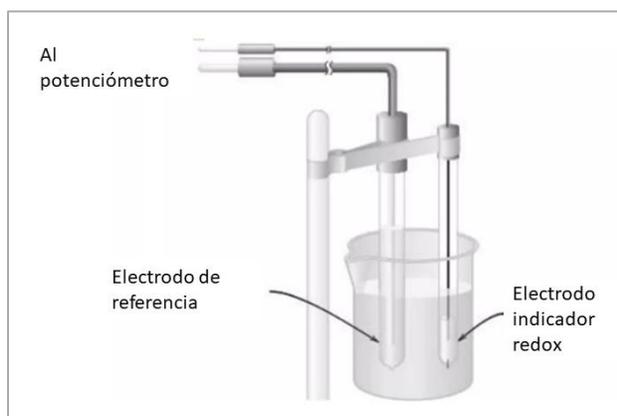


Figura VII.3: Dibujo del potenciómetro con electrodos de tipo redox: el electrodo de referencia, que se mantiene constante y el electrodo indicador, cuyo potencial es sensible a una reacción redox.

En la figura VII.4 se muestra un caso de mediciones de potencial del sistema para la valoración de 50,00 mL de Fe^{+2} 0,1000M con solución de Ce^{+4} de igual concentración en presencia de H_2SO_4 1M y la respectiva curva de valoración.

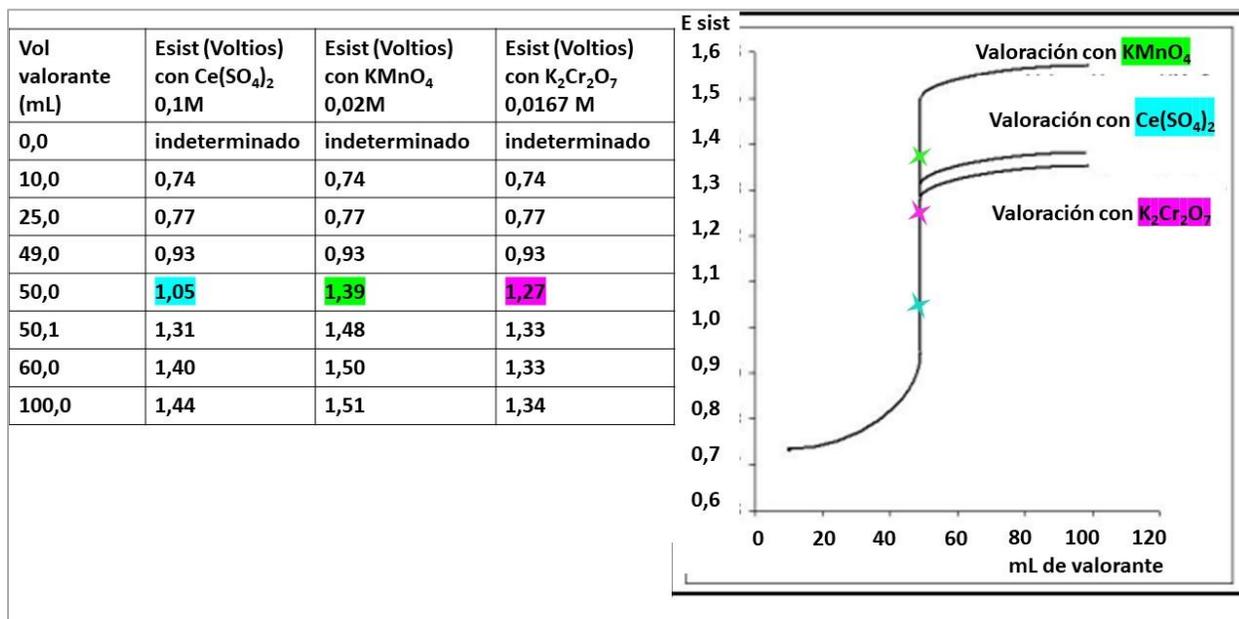


Figura VII.4- A la izquierda se muestran tabulados los valores de potencial medidos con un potenciómetro y a la derecha se muestran las curvas de valoración para la valoración de 50,0 mL de Fe^{+2} 0,1000 M con tres soluciones valorantes de igual concentración: Ce^{+4} , KMnO_4 , y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, respectivamente. Se muestran con colores diferenciados los valores de potenciales medidos en el punto de equivalencia y sus respectivos puntos en el gráfico, para cada valorante.

Una de las observaciones interesantes de los datos de la figura VII.4 es que no hay registrados valores de potencial antes del agregado de valorante, esto es debido a que no hay transferencia de electrones cuando sólo hay analito, en este sentido es diferente a las valoraciones ácido-base, ya que pH es un indicador que da cuenta del equilibrio ácido-base de una solución. Otra observación es que, tanto en la tabla de datos como en el gráfico, se evidencia un aumento pronunciado en el Esist al agregar pequeños volúmenes de valorante en las proximidades del punto de equivalencia, 50,0 mL en este caso; algo similar ocurría en la curva de valoración ácido-base con el pH (figura IV.6 en capítulo IV). Que el Esist en el punto de equivalencia aumente significa que la capacidad oxidante del sistema aumenta.

A propósito del volumen de equivalencia para la valoración, sabiendo que este volumen es el que contiene la cantidad de valorante estequiométrica a la de analito en la alícuota analizada, te propongo resolver los siguientes desafíos



Desafíos

Verifica mediante cálculos que el volumen de equivalencia para la valoración de 50,00 mL de Fe^{+2} 0,1000 M con Ce^{+4} 0,1000 M es 50,00 mL

Teniendo en cuenta que cuando MnO_4^- reacciona con Fe^{+2} se reduce a Mn^{+2} plantea la ecuación balanceada, verifica que la relación estequiométrica en estos casos es 1:5 y verifica que el volumen de equivalencia, según datos de concentración de estos valorantes dados en la figura VII.4, es 50,00 ml.

Observa que las curvas de valoración de Fe^{+2} con Ce^{+4} , KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, respectivamente presentan un salto en el potencial eléctrico del sistema en inmediaciones del punto de equivalencia. Para sistemas en donde la reacción redox se produce en proporción 1:1 de analito-valorante el gráfico es simétrico alrededor del punto de equivalencia, esto quiere decir, que el punto de equivalencia se encuentra en la mitad del aumento pronunciado de potencial, como ocurre en el caso

Fe II-Ce IV. En los otros casos la curva no presenta simetría respecto del punto de equivalencia, esto se corresponde con la estequiometría $1 \text{ MnO}_4^- : 5 \text{ Fe}^{+2}$ y la estequiometría $1 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{=} : 6 \text{ Fe}^{+2}$.

Con respecto al salto del potencial en las curvas de valoración, veamos las diferencias de E° de las hemirreacciones para cada caso, extraídos de tablas (consideramos potencial estándar de reducción)

$$E^\circ \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3} = 1,44 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} = 1,51 \text{ V}$$

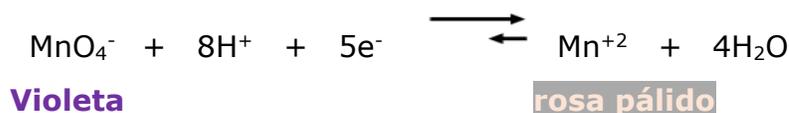
$$E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{=} / \text{Cr}^{+3} = 1,36 \text{ V}$$

Se puede observar que la mayor diferencia de E° ocurre para el sistema de reacción MnO_4^- con Fe^{+2} , es menor en Ce^{+4} con Fe^{+2} y menor aún en el caso $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ con Fe^{+2} . En definitiva, se comprueba que la diferencia de potencial entre las hemirreacciones influye en el salto de E° que se observa en el punto de equivalencia. En algunos casos el salto de potencial se ve afectado por pH -tal el caso de la capacidad oxidante de KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que requieren medio ácido- o por la formación de complejos o precipitados. Estos detalles que expusimos tendrán incidencia en la elección del indicador de punto final de la valoración.

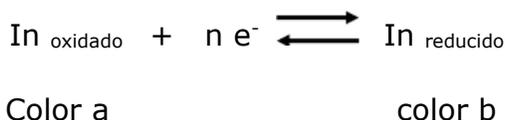
VII.3- Indicadores útiles para volumetrías de oxidación-reducción

Así como en las volumetrías ácido-base, para indicar el punto final de la valoración se buscaba una sustancia química que cambiara de color en las proximidades del punto de equivalencia, en las volumetrías redox, que se caracterizan por un salto en los valores de potencial de electrodo del sistema en el punto de equivalencia, un indicador útil será aquel que cambie de color en las cercanías de este punto. Se pueden distinguir tres tipos de indicadores químicos: autoindicadores, indicadores redox propiamente dichos e indicadores específicos.

-Autoindicadores: Son sustancias que participan de la reacción y se caracterizan porque sus formas oxidada y reducida son de diferente color. Un ejemplo es la solución valorante de KMnO_4 , de color violeta intenso. Al agregar desde la bureta esta solución patrón al analito contenido en el Erlenmeyer, se visualizará el color violeta que, al reaccionar oxidando al analito, se reduce a ion Mn^{+2} de color rosa pálido que se visualizará macroscópicamente. La primera gota en exceso de este valorante, al no encontrar analito para reaccionar, dará al sistema el color violeta característico del ion MnO_4^- que indicará el punto final de valoración.



-Indicadores redox propiamente dichos: Son sustancias que se añaden a la solución que se analiza y que tienen la propiedad de tener una forma oxidada y otra reducida de diferente color. El cambio de color para cada indicador depende del potencial del sistema.



Para seleccionar el indicador redox adecuado para caso de valoración se debe tener en cuenta que su potencial de electrodo cambie en las proximidades del punto de equivalencia de la valoración.

En la tabla VII.1 se observan algunos ejemplos de indicadores redox, los colores de sus formas oxidadas y reducidas y los potenciales de transición. Esto es similar a la tabla de indicadores ácido-base que utilizamos en capítulo IV, con la diferencia que en esos ejemplos los colores se deben a las formas ácida y básica de cada indicador y el pK respectivo.

Los cationes hidrógeno intervienen en muchas hemirreacciones redox por lo que el potencial depende del pH.

Tabla VII.1- Ejemplos de indicadores redox

Indicador redox	Color de su forma oxidada	Color de su forma reducida	E(Voltios) en $[H^+]=1mol/L$
Complejo Fe (II) 1,10-fenantrolina	azul claro	rojo-violáceo	+ 1,11
Ácido N-fenil antranílico	rojo-violáceo	incoloro	+ 1,08
Difenil amina	violeta	incoloro	+ 0,76
Azul de metileno	azul	incoloro	+ 0,53
Monosulfato de índigo	azul	incoloro	+ 0,26

En la figura VII.5 se muestra la estructura química del indicador Fe (II) 1,10-fenantrolina. En esta forma reducida se visualiza macroscópicamente rojo-violáceo, y cuando se oxida a Fe (III) toma color azul claro.

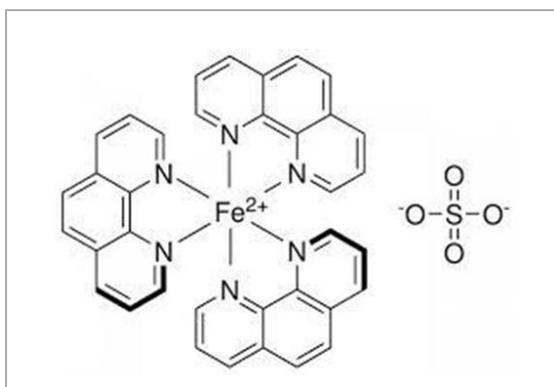


Figura VII.5: Estructura química del complejo Fe (II) 1,10-fenantrolina. Es un compuesto de coordinación o quelato en la que cada ión ferroso está unido químicamente a tres moléculas de 1,10-fenantrolina. Dicho complejo se puede conseguir comercialmente o bien se puede preparar a partir de sulfato ferroso y 1,10 fenantrolina.

-Indicadores específicos: Son sustancias que se añaden a la solución de análisis y reaccionan con una de las especies químicas involucradas en la reacción de valoración, en general formando complejos coloreados. El caso más representativo es el almidón que forma un complejo color azul oscuro con el I_2 , por lo tanto, la aparición o desaparición de este color indica el punto final de las valoraciones en las que se produce o consume iodo. El almidón es un polímero de glucosa formada por dos fracciones: amilosa y amilopectina; la amilosa adopta una forma helicoidal en el espacio. El I_2 , en presencia de almidón y I^- , forma moléculas de I_6 que se insertan dentro de la hélice del almidón formando el complejo color azul (figura VII.6). Otro ejemplo es el ion tiocianato (SCN^-) el cual forma un complejo rojo-violáceo con Fe^{+3} .

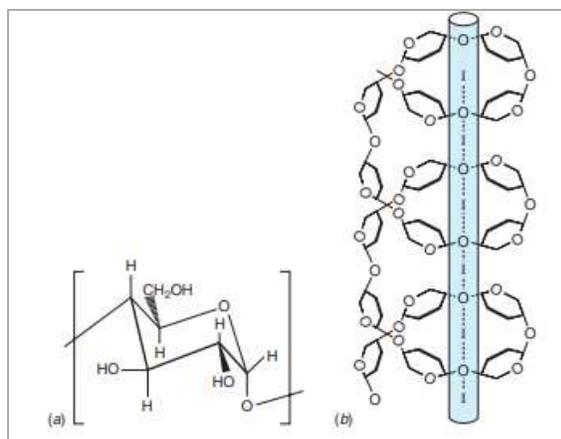


Figura VII.6- a) Estructura química de la unidad de α D glucosa que compone la fracción amilosa del almidón. b) Estructura del complejo yodo-almidón formado por moléculas de I_2 insertas en la hélice de la amilosa. Fuente Harris (2017)

Un ejemplo de uso del almidón es la cuantificación de Cobre II en un pesticida, por valoración indirecta. Para ello se agrega IK en medio ácido que, al reaccionar con Cu^{+2} forma I_2 (se oxida el ion ioduro) que es valorado con solución de tiosulfato de sodio. En presencia de almidón, el I_2 formará complejo de color azul oscuro, por lo tanto, permanecerá ese color hasta que todo el I_2 reaccione con tiosulfato de sodio y el almidón quede libre. Se observa desaparición del color azul oscuro en el punto final de la valoración. En la práctica, el almidón se agrega al final de la valoración para evitar su descomposición debida al contacto prolongado con el I_2 .

Una alternativa al uso de indicadores químicos es determinar el punto final de una valoración redox por medidas del potencial del sistema³ -valoración potenciométrica-, que permite detectar el cambio brusco del potencial. Para monitorear la valoración se utiliza un potenciómetro con electrodo redox, cuya composición se mostró en la figura VII.3 (a diferencia de las valoraciones ácido-base, de precipitación o de complejación que requieren de electrodos de membranas permeables al ion cuya concentración se quiere medir). La sonda del potenciómetro se introduce en el recipiente que contiene la solución con el analito; por cuestiones prácticas suele utilizarse un vaso de precipitado cuya boca es de mayor diámetro que el Erlenmeyer y éste apoyarse sobre un agitador. La detección potenciométrica del punto de final es mucho más exacta, es decir, más próxima al punto de equivalencia de la valoración, que el uso de indicadores químicos.

³ Las medidas de potencial no son absolutas, sino que los instrumentos de medida de voltaje miden diferencia de potencial entre dos electrodos.

VII.4- Selección y estandarización de soluciones valorantes

Las soluciones valorantes deben mantener su concentración estable durante la valoración, esto suele ser problemático en los valorantes que actúan como agente reductor, pues son fácilmente oxidados por el oxígeno del aire.

Los valorantes oxidantes más utilizados en las volumetrías redox son KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ce^{+4} , los cuales son oxidantes fuertes en presencia de ácido y I_2 que es un oxidante de menor magnitud. Los valorantes reductores principales son Fe^{+2} y $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ (tiosulfato). A continuación, se explicarán sus principales respectivas características.

A- Valorantes de carácter oxidante.

- KMnO_4 .

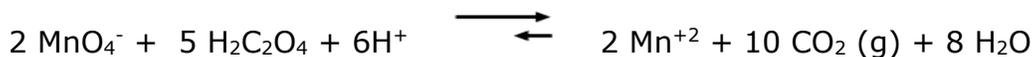
Las soluciones de KMnO_4 son fuertemente oxidantes en medio ácido, y su poder oxidante se modifica en medio neutro y básico. La hemiecuación de reducción en medio ácido y su potencial estándar de reducción son:



El potencial estándar de reducción positivo da idea de la fuerza relativa oxidante de este valorante en ácido sulfúrico 1M. A menor concentración del ácido, disminuye el potencial estándar y disminuye su capacidad oxidante. En medios menos ácidos, los productos formados pueden tener Mn (II), Mn (IV) o Mn (VI), según las condiciones. Las soluciones de KMnO_4 se preparan a partir del sólido, que se presenta en forma de cristales de color violeta oscuro. Estas soluciones tienen el inconveniente de no ser estables en el tiempo, ya que el MnO_4^- se oxida por el aire en presencia de agua para dar un precipitado marrón de MnO_2 , por esto requieren ser estandarizadas. Si bien esta descomposición es lenta, la luz, el calor, la presencia de ácidos o bases, Mn (II) y MnO_2 actúan como catalizadores. El MnO_2 suele estar como contaminante en las drogas aún de alta pureza y también se forma durante la preparación de la solución, por reacción del MnO_4^- con la materia orgánica o partículas de polvo que pueda tener el agua de disolución o el frasco en el que se guarda. Por estos motivos se recomienda seleccionar droga pro-análisis y una vez preparada la solución, se deja

reposar 24 hs y por filtración a través de un filtro de porcelana se separa el MnO_2 que pudo haberse formado; la filtración no debe hacerse en papel porque el MnO_4^- reacciona con él para dar MnO_2 . La solución se conserva en frascos de vidrio color caramelo y en la oscuridad.

La estandarización de las soluciones de KMnO_4 se realiza con patrón primario oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en medio ácido. La ecuación de valoración es:



Color violeta

color rosa pálido

Como indicador de punto final se utiliza la propia decoloración del permanganato de potasio.

-Ce⁺⁴

En las volumetrías redox se utilizan sales que contienen Ce^{+4} ; éstas pueden ser nitrato de amonio y cerio (IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, que es patrón primario; otras sales como nitrato de cerio (IV) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4]$ y sulfato de cerio (IV) $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, que no son patrón primario y requieren ser estandarizadas.

Las soluciones de Ce^{+4} son fuertes oxidantes en medio ácido, como lo indica el potencial estándar de electrodo



Estas soluciones se preparan a partir del patrón primario nitrato de amonio y cerio (IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, en medio ácido son soluciones estables en presencia de H_2SO_4 y por esto no requieren estandarización, a diferencia de las soluciones de KMnO_4 . Se pueden utilizar otras sales de cerio (IV) como nitratos o sulfatos más económicas, pero suelen contener impurezas por lo que sus soluciones deben ser estandarizadas para ser utilizadas como valorantes. Los indicadores de punto final adecuados para las valoraciones que utilizan Ce (IV) son derivados de fenantrolina.

-K₂Cr₂O₇

El ion dicromato se reduce a ion Cromo (III) de acuerdo con la ecuación:



Color naranja

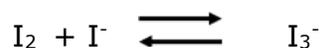
color verde

Las valoraciones con dicromato de potasio se realizan en soluciones 1 M de HCl o H₂SO₄. El color verde de la formación de iones Cr⁺³ puede utilizarse como autoindicador, sin embargo, no siempre es tan intenso el cambio de color y por esto se suelen utilizar indicadores redox propiamente dichos como la difenilamina, que produce un viraje muy brusco de incoloro a verde y de éste a rojo violáceo.

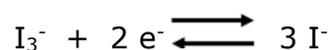
Las soluciones de dicromato de potasio son estables indefinidamente, y se preparan a partir de la droga sólida de grado analítico, la cual se seca previamente a 150 a 200 °C durante 2 hs no siendo necesaria su estandarización.

-I₂

Las soluciones de I₂ son agentes oxidantes menos enérgicos que los que describimos antes. Si bien la solubilidad del I₂ en agua es limitada, aumenta en presencia de I⁻ porque forma el complejo I₃⁻ (triioduro).



Esto quiere decir que cuando nos referimos a que se utiliza una solución de I₂ como valorante, en realidad es triioduro. La hemiecuación redox correspondiente es:



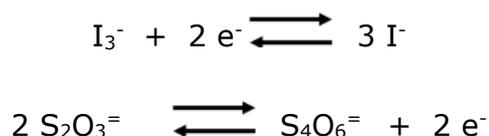
El I₃⁻ es un agente oxidante suficientemente bueno como para reaccionar cuantitativamente con sustancias reductoras.

Las soluciones de I₂ no son estables, ya que se volatilizan fácilmente, razón por la que disminuyen su concentración con el tiempo; mientras que el yoduro se oxida fácilmente con el oxígeno del aire, esta reacción es catalizada por los ácidos, la luz y el calor. Además, el yodo ataca la materia orgánica y el polvo. Por estas razones las soluciones se guardan en frascos de vidrio color caramelo, con tapones que no sean de goma y en la oscuridad. Así mismo, requieren estandarización con solución de S₂O₃⁼ (tiosulfato) en presencia de almidón como indicador específico.

B- Valorantes de carácter reductor.**-Na₂S₂O₃.**

El ion tiosulfato es un agente reductor moderadamente fuerte que no es atacado por el oxígeno del aire. Se utiliza como valorante de las soluciones de I₂, y se oxida dando iones tetratiónato (S₄O₆⁼).

Las hemiecuaciones redox de esta valoración son:



Las soluciones de tiosulfato de sodio se preparan a partir del sólido el cual se presenta en forma hidratada y suele perder su agua de hidratación; además se agrega cierta cantidad de carbonato de sodio para dar medio básico, ya que en medio neutro o ácido suele descomponerse formando precipitado de azufre elemental. Por estos motivos, sus soluciones deben ser estandarizadas con patrón primario K₂Cr₂O₇.

-Fe (II)

Las soluciones ferrosas más utilizadas son FeSO₄ (sulfato ferroso) y Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O (sulfato de amonio ferroso hexahidratado, denominada sal de Mohr), que actúan como agentes reductores. Estas soluciones son fácilmente oxidadas por el oxígeno atmosférico, sin embargo, logran mantener la concentración estable por un mes si se preparan en soluciones 0,5 M de H₂SO₄. Su estandarización se realiza con dicromato de potasio como patrón primario.

En la valoración, la hemiecuación es:



En ocasiones, los datos de concentraciones de soluciones se expresan en Normalidad -número de equivalentes del soluto por litro de solución, en lugar de Molaridad. Para comprender esta unidad de concentración se debe definir el peso equivalente, es decir la masa de soluto que está contenido en 1 equivalente gramo (ver sección I.3, en capítulo I de este libro). En reacciones de transferencia de electrones el peso equivalente (P_{eq} redox) es la masa que puede captar o ceder un mol de electrones.

Se calcula como el cociente entre la masa molecular (PM) del compuesto que se oxida o reduce y el número de electrones intercambiados por cada molécula.

$$P_{eq} \text{ redox} = PM / n^{\circ} e^{-}$$

En la tabla VII.2 se muestran los pesos equivalentes (P_{eq}) para distintos oxidantes y reductores, de acuerdo con la hemiecuación redox en la que intervienen

Tabla VII.2- Principales oxidantes y reductores y sus pesos equivalentes

Reactivo	Hemiecuación	Cálculo del peso equivalente (P _{eq}), en g
KMnO ₄	$MnO_4^{-} + 8 H^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4 H_2O$	158/5= 31,6
CeSO ₄	$Ce^{+4} + 1 e^{-} \rightleftharpoons Ce^{+3}$	236/1= 236
K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{=} + 14 H^{+} + 6 e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	294/6= 49
I ₂	$I_3^{-} + 2 e^{-} \rightleftharpoons 3 I^{-}$	381/2= 190,5
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	$2S_2O_3^{=} \rightleftharpoons S_4O_6^{=} + 2 e^{-}$	248/1= 248 (por cada molécula de tiosulfato se pierde 1 e ⁻)
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + 1e^{-}$	392/1= 392

Un ejemplo de uso de estos valores de equivalentes sería si se debiera preparar 1 L de una solución de dicromato de potasio 0,1 N; esto significa que contendrá 0,1 equivalentes redox por cada litro de solución. Como el peso equivalente es 49, entonces:

$$\frac{0,1 \text{ eq}_{\text{dicromato de potasio}}}{1L} \times \frac{49g_{\text{dicromato de potasio}}}{1 \text{ eq}} = 4,9 g_{\text{dicromato de potasio}}$$

Experimentalmente, el proceso sería pesar en una balanza analítica 4,900 g de la droga grado analítico y disolver en agua en material volumétrico adecuado de 1 L de capacidad.

También puede ser útil convertir la concentración expresada en Normalidad, a la unidad de concentración Molar. Para esto podemos pensar que 1mol de dicromato de potasio tiene una masa igual a su peso molecular, es decir, 294 g/mol y

anteriormente definimos 1 eq de dicromato de potasio como el peso molecular dividido 6, es decir $294/6$. Entonces, 294 g es la masa de 1 mol de dicromato de potasio, pero es la masa de 6 eq, de aquí que podemos relacionar su Normalidad y Molaridad:

$$6 \text{ N dicromato de potasio} = 1 \text{ M dicromato de potasio}$$

De la misma forma, podemos razonar que para el caso de una solución reductora que contenga Fe (II), su concentración expresada en Normalidad es igual a la Molaridad porque cada ion que se oxida a Fe (III) transfiere 1 electrón.

Ahora bien, en cualquiera de los casos analizados, solución de dicromato de potasio o solución que contenga Fe II, la definición del peso equivalente es dependiente del proceso redox en el que será utilizado. es importante tener en cuenta si se utilizarán en un proceso redox, ya que, en el contexto de otro tipo de reacción, el peso equivalente se define diferente (sección I.3, en capítulo I).

En la tabla VII.2 se ejemplifican aplicaciones de los reactivos en volumetrías redox.

Tabla VII.2 Reactivos más utilizados en volumetría redox y sus aplicaciones.

Reactivo	Aplicaciones agronómicas
KMnO_4	Demanda Química de Oxígeno (DQO) en aguas. Determinación de metales (método indirecto), H_2O_2
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Determinación de especies químicas inorgánicas
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	DQO (método indirecto) Materia orgánica en suelos (método indirecto) Determinación del grado alcohólico de vinos Patrón primario para estandarizar soluciones de Fe II
I_2	Determinación de As en insecticidas (método directo) o Cu II en pesticidas (método indirecto) Determinación de sulfitos en vino, Determinación de ácido ascórbico.
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Determinación indirecta de Materia orgánica en suelo

VII.5- Aplicaciones de volumetrías de oxidación-reducción al análisis de muestras de interés agronómico

Como se ha visto en el capítulo III, para pensar cómo resolvemos los cálculos en un análisis cuantitativo por valoración debemos preguntarnos cuál es el agente valorante y cuál el valorable; así mismo, pensar si se valora una porción de muestra o se realiza una dilución previa, si la muestra requiere un tratamiento -extracción, mineralización, oxidación, etc.-, antes de la etapa de cuantificación propiamente dicha. Finalmente, se deberá considerar un esquema organizativo para la resolución del problema analítico. Por ejemplo, cabe considerar diferencias entre una volumetría directa y una por retroceso, qué relación hay entre la cantidad de analito en una muestra y el gasto de valorante, en cada tipo de valoración.

Lo que aparece como nuevo en este capítulo es que las reacciones involucradas son del tipo óxido-reducción; por lo tanto, veremos cuáles son los oxidantes y reductores más comunes utilizados en este tipo de métodos analíticos.

Los problemas 1 a 4 presentan casos de análisis de muestras por volumetría redox.

Problemas

1-Una muestra de 5,00 g de un mineral que contiene arsénico se disuelve en medio ácido hasta obtener As (III), el cual se valora con bromato de potasio (KBrO_3), gastándose 20,2 mL de una solución preparada con 2,500 gramos de KBrO_3 por litro. Producto de la reacción se forman los iones As^{+5} y Br^- .

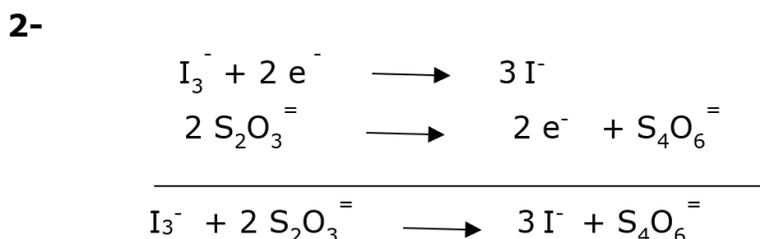
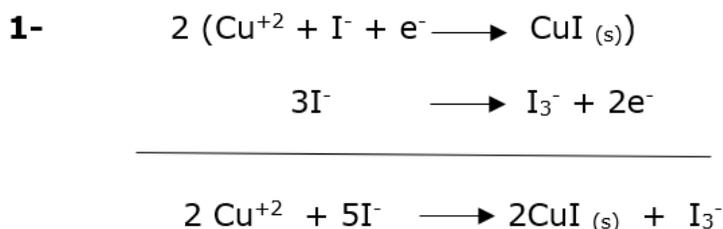
a) El método de esta determinación es una **volumetría redox directa**. Argumenta este enunciado y escribe las semi ecuaciones de óxido-reducción y la ecuación balanceada de esta valoración.

b) Averigua la molaridad del valorante de acuerdo con los datos de preparación.

c) Calcula el contenido de arsénico en el mineral expresado en % m/m.

2- Para estudiar el contenido de cobre de un pesticida se realizan los siguientes pasos: 1- oxidación del ión cúprico con yoduro en exceso en medio ácido y 2- valoración del triyoduro formado con tiosulfato de sodio.

Las ecuaciones iónicas involucradas en esta determinación son:



De acuerdo con esto, se analiza la calidad de una partida de pesticida líquido cuyo rótulo declara 50% Cobre. Se realiza una dilución 1:50 del pesticida y se miden 10,00 mL de ésta que se transvasan a un Erlenmeyer, en el que se agregan 100 mL de agua destilada, 20,00 mL de KI 10% y 5,00 mL de ácido acético para que el medio sea ácido. Luego de unos minutos se valoró con solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1040 N. El volumen gastado fue 12,60 mL.

- a)** Indica en esta determinación cuál es el analito, cuál la muestra y cuál el valorante.
- b)** Con respecto a la especie química que se valora, clasificarías esta volumetría como directa o indirecta? Argumenta tu respuesta.
- c)** ¿Cómo prepararías la dilución de la muestra en el laboratorio? ¿Cómo resolviste esta situación problemática (datos que utilizaste, criterios de selección del material de laboratorio)?
- d)** Calcula el porcentaje de cobre en el pesticida e indica si el pesticida cumple con lo declarado.



Te presento la resolución del problema en este video https://youtu.be/PE3O_WxaqTk

3- Se quiere conocer el grado alcohólico de una bebida, para esto se toma una muestra de 5,00 mL y se diluye a 100,0 mL en matraz aforado. Una alícuota de 20,00

mL de la solución anterior se destila. El etanol (C₂H₅OH) que destila se recoge en 100,0 mL de dicromato de potasio 0,01720 M, para su oxidación total hasta ácido acético (CH₃COOH).



El exceso de dicromato se valoró con 14,42 mL de Fe (II) 0,02487 M.

- a) Indica cuál es el analito, la muestra y el valorante en esta determinación
- b) Calcula el factor de dilución que se aplicó a la bebida para su análisis.
- c) Escribe la ecuación de valoración para esta determinación analítica.
- d) Desde el punto de vista de la metodología, ¿esta volumetría es directa o por retroceso? Justifica.
- e) Calcula el grado alcohólico de la bebida expresado en %m/V.

4-El ion nitrito⁴ (NO₂⁻) se puede determinar por oxidación con exceso de Ce⁺⁴, seguida de una valoración por retroceso del Ce⁺⁴ que no ha reaccionado. Una muestra de 4,030 g se disuelve en agua llevando a volumen final de 500,0 mL. Una alícuota de 25,0 mL de esa solución se trata con 50,0 mL de Ce⁺⁴ 0,1186 M en ácido fuerte durante 5 minutos, el exceso de Ce⁺⁴ se valora por retroceso con 31,10 mL de solución de Fe (II) 0,04289 M.

- a) Realiza un esquema que represente esta determinación, incluye los datos experimentales que consideras relevantes.
- b) Distingue los dos procesos de óxido-reducción involucrados y escribe las respectivas ecuaciones químicas balanceadas por el método ion-electrón.
- c) Calcula el % m/m de NaNO₂ en el sólido.

⁴ Los iones nitrito y nitrato pueden estar contaminando aguas utilizadas para riego o consumo animal o humano, debido a una actividad agrícola no controlada de fertilización con nitrato. Estos iones también pueden acumularse en las hojas de hortalizas y en verduras. En el tracto gastrointestinal humano y también en los animales, el ion nitrato se reduce nitrito que causa metahemoglobinemia, concentración elevada de hemoglobina no funcional en sangre. Por lo tanto, el monitoreo de los acuíferos suele ser una práctica en toda actividad agropecuaria sustentable y amigable con el medio ambiente, un caso es el que se realiza previo al inicio de un sistema de pastoreo intensivo.

VII.6- El método Walkley Black⁵

-Relevancia

Uno de los análisis basados en volumetrías de óxido-reducción muy utilizado en los laboratorios de suelo es el Método de Walkley Black para determinar Carbono Orgánico Total (COT), parámetro indicador de productividad de suelo.

En el Ciclo del Carbono, los cultivos captan carbono inorgánico del dióxido de carbono del aire, y, mediante el proceso denominado fotosíntesis, lo transforman en carbono orgánico (Corg), presente en moléculas de hidratos de carbono, proteínas, etc. El aporte del Corg al suelo proviene de los residuos vegetales; es decir, la materia orgánica (MO) del suelo es el producto de la descomposición de restos vegetales y animales por microorganismos existentes en el suelo, que intervienen en dicha descomposición. El Carbono Orgánico Total (COT) del suelo ocupa un 69,8 % del carbono de la biosfera. La importancia de medir la MO está dada porque según la cantidad de MO se modifican las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo: mayor MO mejora la estructura de los suelos; favorece la porosidad, mejorando así la aireación y el drenaje; actúa como agente amortiguador del pH; es la principal fuente de carbono para los microorganismos; suministra nutrientes (P, N, etc.) para que las plantas absorban por sus raíces. En un círculo virtuoso, el aumento de MO del suelo crea un medioambiente que favorece el crecimiento de microorganismos y plantas, aunque la fuente de carbono de las plantas es únicamente el CO₂ atmosférico. Actualmente es posible realizar estudios de la dinámica del COT y sus fracciones Carbono Orgánico Particulado (COP) y Carbono Orgánico Soluble (COS) y su relación como indicadores de la calidad del suelo.



Con respecto a la materia orgánica en suelos agrícolas, el Ingeniero Agrónomo Hernán Echeverría, de INTA Balcarce, hace referencia a los cambios en la productividad del suelo en las últimas décadas en la región pampeana y cuáles son las recomendaciones para la sostenibilidad de los sistemas agropecuarios.

⁵ En Argentina este método está propuesto por normativa IRAM (ver sección I.5, capítulo I). IRAM-SAGyP 29571-2:2011. Parte 2 - Determinación de carbono orgánico (Corg) oxidable mediante una mezcla oxidante fuerte, escala semi-micro. IRAM-SAGyP 29571-3:2016. Parte 3 - Determinación de Corg oxidable por mezcla oxidante fuerte, microescala.

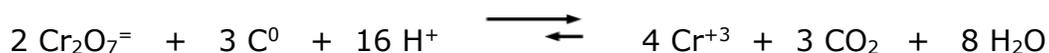
<https://youtu.be/5ON1uuePCA8?list=TLPQMTMwNzIwMjCLS7nAzDp8aQ> *Fertilidad del suelo*. Echeverría (2014)

En el siguiente video, el Ingeniero Agrónomo Pablo Ritchmond nos da un concepto más global de fertilidad y su relación con la materia orgánica, brindando ejemplos de actividades agropecuarias que modifican el balance de carbono en los suelos agrícolas. <https://www.youtube.com/watch?v=E3rELF9TmEY> *Fertilidad de suelos*. INTA Pergamino (2021)

-Fundamento y descripción

Un método para determinar MO en suelo es la combustión y posterior medición del dióxido de carbono generado; este método requiere eliminar previamente los carbonatos presentes en el suelo, purificar el dióxido de carbono obtenido y tener el instrumental de medición apropiado. Otro método que se aplica en muchos laboratorios es el método Walkley Black que se basa en una "combustión húmeda" y cuantificación por volumetría redox. El Carbono orgánico se oxida a dióxido de carbono con dicromato de potasio en medio ácido y luego se valora el exceso de dicromato de potasio remanente, con una solución valorante de sulfato ferroso o de sal de Mohr, que contienen ion ferroso (Fe II), en presencia de un indicador redox adecuado.

La reacción química de la primera etapa de oxidación se puede representar con la ecuación:



En la ecuación, C^0 representa al carbono orgánico: se asume que su estado de oxidación inicial es 0 y se oxida a C^{+4} reflejando todo el intercambio de electrones en la reacción, aunque los estados de oxidación del carbono pueden variar desde - 4 (en el metano) hasta + 4 en el CO_2 .

Luego de un tiempo en el que se produce la digestión (combustión húmeda u oxidación total), se realiza la cuantificación propiamente dicha, determinando el exceso de dicromato remanente. La reacción se puede representar de la siguiente manera:



En la figura VII.7 se muestra un posible esquema del método.

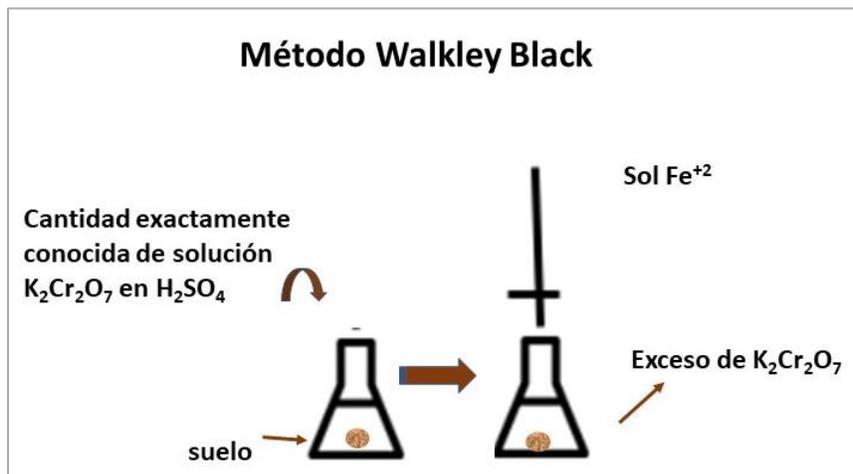


Figura VII.7: Esquema que representa el método de Walkley Black por cuantificación de MO del suelo por retroceso, midiendo el exceso de ion dicromato remanente.

Para la detección del punto final de la valoración se utiliza el complejo Fe (II) 1,10-fenantrolina y otra alternativa es el ácido N-fenilantranílico.



Desafíos

- # Plantea las hemiecuaciones de oxidación y reducción para las reacciones que ocurren en este análisis y aplica el método ion electrón para balancearlas.
- # Identifica valorante, valorable y analito.
- # Con los datos de la tabla VII.1 y teniendo en cuenta el proceso redox que ocurre durante la valoración, predice el cambio de color que ocurriría en el caso de utilizar cada indicador de los mencionados anteriormente.

A propósito del cambio de color en el punto final, en el Erlenmeyer habrá un color de fondo que se mezclará con el del indicador. Este color de fondo será más anaranjado si prevalece ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ o más verdoso si prevalece Cr^{+3} , de manera que el cambio de color real que se observará en el punto final será verde oscuro a marrón rojizo para el caso del indicador Fe (II) fenantrolina y marrón oscuro a verde brillante si se usa ácido N-fenilantranílico.

-Estandarización de la solución ferrosa

El título o valor de la solución de Fe II se obtiene con solución patrón primario de dicromato de potasio en medio ácido (figura VII.8). Este ensayo se realiza en paralelo al de la muestra, sólo difiere en que no tiene muestra, por esto es un "ensayo blanco" pero que en este caso se utiliza para encontrar el valor exacto de la solución ferrosa.

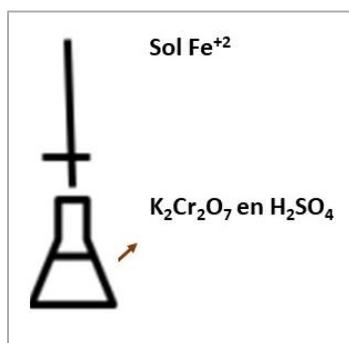


Figura VII.8: Estandarización de la solución Fe (II) con patrón primario dicromato de potasio en medio ácido. Se utiliza la misma cantidad de dicromato que en el análisis de muestra.

-Consideraciones metodológicas

El punto crítico de este método es el proceso de oxidación del carbono orgánico. Se requiere que el ácido sulfúrico empleado sea concentrado y que la temperatura durante la digestión se mantenga elevada -entre 125 a 150 °C- durante un tiempo prolongado. Por encima de 150-160 °C se produce la descomposición térmica del dicromato de potasio, que puede acarrear un error. Walkley encontró que el porcentaje de oxidación del carbono orgánico es máximo cuando la relación de disolución ácido sulfúrico:dicromato de potasio es 2:1. Se sugiere la agitación permanente del Erlenmeyer inmediatamente del agregado del ácido, para que no queden partículas de suelo adheridas a las paredes del recipiente.

Existen algunas interferencias químicas en este método, esto es, especies químicas que estén presentes en cantidades significativas y que intervienen en reacciones de oxidación, produciendo errores en la cuantificación. Ejemplos de interferentes son los iones cloruro presentes en suelos salinos o la presencia de iones Fe II en la muestra -cualquiera de ellos reaccionan con los iones dicromato y dan un error positivo- y MnO₂, que puede producir paralelamente al dicromato la oxidación de carbono orgánico y, por lo tanto, produce un error negativo en la determinación. Las interferencias de iones cloruro se eliminan por lavado del suelo o precipitación en

forma de cloruro de plata. El ion Fe II se oxida a Fe III durante el secado de la muestra y el Fe III se elimina mediante el agregado de ácido fosfórico.

En el suelo existen formas estables de carbono orgánico que escapan a la oxidación con dicromato en medio ácido y no son determinadas por el método Walkley Black, por esto se dice que el método permite cuantificar el "Carbono Oxidable". El cálculo de COT a partir de carbono oxidable requiere contemplar el porcentaje de recuperación sobre la base del obtenido en el método de combustión seca, considerado como método de referencia que cuantifica dióxido de carbono formado. El porcentaje de recuperación, es decir la masa de carbono oxidable detectado por cada 100 de carbono orgánico, es variable según la técnica empleada en cada laboratorio. Además, dicho porcentaje es variable con el tipo de suelos; puede estar dentro del 76%, como en Molisoles⁶ de región pampeana, a 90%, en Haplustoles⁷ de zonas pampeanas semiáridas.

Con respecto a la interpretación de contenidos de COT, existe una escala orientativa que permite clasificar los suelos, como se muestra en la tabla VII.3.

Tabla VII.3 Escala orientativa de clasificación de suelos según el contenido de COT (%).

% CARBONO ORGANICO TOTAL (Método de Walkley – Black)	
Menor de 1,5	Altamente desprovisto
Entre 1,5 – 2,5	Pobrementemente provisto
Entre 2,5 – 4.5	Moderadamente provisto
Entre 4,5 – 6.5	Bien provisto
Mayor de 6,5	Muy bien provisto

Habíamos visto que el COT se relaciona con la MO. Se suele generalizar que hay un contenido promedio de 58% de COT en la MO, aunque se sabe que este porcentaje es estimativo y depende de muchos factores, como por ejemplo el tipo de suelo y el área geográfica.

⁶ Los Molisoles constituyen un orden en la taxonomía de suelos. Se caracterizan por su color oscuro, elevado contenido en materia orgánica, buena cantidad de cationes y sales nutritivas para las plantas.

⁷ Los Haplustoles son suelos que se caracterizan por su textura arenosa, bien drenados, con baja a moderada cantidad de MO.

Te propongo resolver casos sobre el Método Walkley Black en los problemas 5 a 8. Los problemas 5 y 6 te permitirán desarrollar los cálculos del contenido de COT de una muestra a partir de los datos experimentales y también se incluyen preguntas para relacionar con los fundamentos teóricos del tema y realizar predicciones e interpretaciones. Los problemas 7 y 8 incluyen el video de la experiencia en el laboratorio y técnicas de análisis que te permitirán complementar el aprendizaje de este tema desde la perspectiva del trabajo experimental.

Problemas

5- Se evaluó el contenido de carbono orgánico total de un lote mediante el método de Walkley-Black. Consiste en la oxidación de carbono orgánico con dicromato de potasio en medio ácido y posterior valoración del dicromato excedente con solución de Fe II. Se muestran el protocolo y los datos experimentales obtenidos.

	Erlenmeyer 1	Erlenmeyer 2
Muestra suelo (mg)	0	69,5
K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,155 M (mL)	1,50	1,50
H ₂ SO ₄ 98% (mL)	3,00	3,00
Agua destilada (mL)	10,00	10,00
Vol gastado Sol Fe II (mL)	5,00 mL	1,80

- a)** ¿Cómo preparas un litro de la solución de dicromato de potasio 0,155 M? ¿Cuál es su concentración expresada en Normalidad? ¿Por qué?
- b)** Explica qué significa la experiencia del Erlenmeyer 1 y el uso que se le da en este caso.
- c)** Escribe las ecuaciones químicas para los procesos que ocurren en el Erlenmeyer 1 y 2, respectivamente.
- d)** Desde el punto de vista de la metodología, las volumetrías que se llevan a cabo en el Erlenmeyer 1 y 2 ¿son directas o por retroceso?
- e)** Calcula la Molaridad de la solución de Fe II.
- f)** Calcula el porcentaje de carbono orgánico del suelo, si en las condiciones experimentales se produce la oxidación del 85% del carbono total. Califica el suelo según la escala orientativa de la tabla IV.3 en esta sección.



Entra al enlace para ver la explicación de este problema de aplicación del método de Walkey Black. *Resolución de problema. Cuantificación de Carbono Orgánico por método de Walkley Black.* (Guisolis, 2020)
<https://youtu.be/OBjXYKxexGU>

6- Se quiere determinar la cantidad de carbono orgánico de un suelo. Se utilizan los siguientes reactivos: sal de Mohr estandarizada 0,295 M, $K_2Cr_2O_7$ 1,00 N, H_2SO_4 , ácido N-fenilantranílico. Para 56,0 mg de suelo y 1,50 mL de dicromato de potasio, se gastaron 3,55 mL de valorante.

a) Realiza un esquema que represente la experiencia y los datos relevantes que te servirán para calcular, más adelante, el contenido de carbono orgánico del suelo.

b) Averigua el porcentaje de Carbono Orgánico que tiene el suelo, considerando un 85 % de oxidación del carbono total. Justifica con cálculos y ecuaciones. Califica el suelo de acuerdo con los valores que se muestran en la tabla VII.3 en esta sección.

c) Analiza cómo será el volumen de sal de Mohr gastado respecto a los 3,55 mL si se repite el procedimiento con:

- i) un suelo con menor contenido en carbono orgánico.
- ii) un suelo que fue fertilizado con sulfato ferroso.
- iii) compost.

Justifica tus respuestas

VII.7- Determinación experimental de carbono orgánico en suelo

Un caso de cuantificación de carbono orgánico en suelo



En el siguiente enlace podrás ingresar a un video explicativo que muestra cómo analizan el contenido de carbono orgánico en suelo mediante el método de Walkley Black en el laboratorio. (Universidad Politécnica de Valencia, 2015)
<https://www.youtube.com/watch?v=mdP6O39GWYg&t=8s>

 Algunas aclaraciones respecto al video:

- En la experiencia utilizan una relación de volumen dicromato de potasio/ácido sulfúrico 1:1 y en estas condiciones se considera 77% de rendimiento de reacción, es decir, es el porcentaje de recuperación del carbono.
- En relación con el cálculo de COT del suelo a partir de los datos experimentales, se puede utilizar el método de factores unitarios y las relaciones estequiométricas de las ecuaciones químicas que correspondan.

Problemas

7- Resuelve en forma individual las consignas dadas en el siguiente enlace https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSexi4muDBYft0b-yyGasw2GaZErVHD9h7OtT2-H4tC5gfay_g/viewform?usp=pp_url

8- Recibes los datos experimentales de dos muestras de suelo, S1 y S2, cuyos procedimientos para el método de Walkley Black constan a continuación. Elabora el informe de laboratorio y califica los suelos de acuerdo con la tabla VII.3.

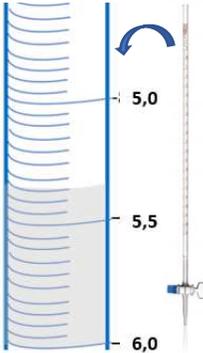
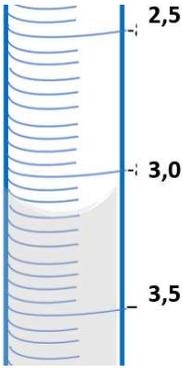
Procedimiento

En el laboratorio en el que trabajarías, se dispone de las siguientes instrucciones para cuantificar carbono orgánico en suelos:

- Pesar 50 mg de suelo previamente acondicionado y tamizado por 0,5 mm, en un Erlenmeyer previamente tarado. Disponer de otro Erlenmeyer para el ensayo Blanco.
- Añadir a cada Erlenmeyer 1,50 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1,00 N y 3 mL de H_2SO_4 98% con mucho cuidado y bajo campana extractora de gases. Mezclar y agitar. Dejar reposar 30 minutos.
- Añadir a cada Erlenmeyer 10,00 mL de agua destilada. Dejar enfriar a temperatura ambiente.
- Agregar gotas de indicador redox ácido N-fenilantranílico.
- Valorar cada Erlenmeyer con solución de sal de Mohr $((NH_4)_2SO_4Fe(SO_4).6H_2O)$ 0,3 N hasta cambio de color.

Incluye en el informe el cálculo del título de la sal de Mohr y el % CO en el suelo, considerando en este último caso que, en las condiciones de esta determinación, el 85% del carbono total del suelo se oxida. Elabora una conclusión sobre el contenido de CO del suelo analizado respecto a la escala orientativa dada en la tabla VII.3 y respecto a la procedencia de la muestra. Los datos experimentales para considerar se muestran en la tabla VII.4.

Tabla VII.4: Datos experimentales para la estandarización de la solución de Fe (II) y para las muestras de suelo S1 y S2.

Muestra de suelo	Estandarización Fe II	S1	S2
Observaciones	----	Muestra de suelo bajo un sistema de agricultura con animales.	Muestra de un lote procedente de la localidad 9 de Julio que fue sembrado con soja durante 3 temporadas consecutivas
Masa de muestra (g)	0		
Vol Sol Fe (II) (mL)			

VII.8- Comparación de métodos para determinación de MO en suelo

En la sección 5 del capítulo II de este libro estudiaste cómo se determina MO por gravimetría de calcinación, esto puede llevarnos a preguntar qué método es preferible elegir, pregunta que nos conduce a muchos interrogantes, por lo que lo

más interesante es la discusión que podamos hacer desde nuestro acotado espacio y con las herramientas que contamos.

Desde la perspectiva experimental, hay consideraciones: el calcinado exige unas horas de tiempo, pero las pesadas son rápidas, por lo tanto, el tiempo que se demora en hacer gravimetrías puede ser algo menor que para la volumetría, si tenemos pocas muestras para procesar. La volumetría requiere la preparación de soluciones; sin embargo, si el número de muestras es grande y consideramos los replicados, la gravimetría llevará más tiempo, por la capacidad limitante de la mufla, que suele tener espacio para unos 12 crisoles. En algunos laboratorios se cuenta con un autoanalizador de Carbono Total (CT)⁸, se trata de un analizador químico automático de gran exactitud y versatilidad, por el que es posible estimar el contenido de MO del suelo; sin embargo, las desventajas son el costo inicial del equipo, el costo de mantenimiento y operativos. Por ello sólo unos pocos laboratorios en el mundo cuentan con este equipamiento. Por otra parte, la volumetría, por la peligrosidad de sus reactivos, requiere de personal entrenado y genera contaminación del ambiente de trabajo y desechos tóxicos.



Desafío

Te propongo que revises nuevamente las determinaciones de MO por gravimetría y por volumetría y desarrolles con más profundidad las diferencias entre el método gravimétrico y volumétrico para determinar MO.

Otras perspectivas tienen que ver con los alcances y limitaciones de cada método y con el tipo de muestra, por ejemplo, si se obtienen resultados diferentes para suelo que para compost.

⁸ Carbono total en un suelo está formado por las formas orgánicas e inorgánicas. Su cuantificación puede ser utilizado para monitorear la reserva de carbono del suelo y para evaluar el rol y la efectividad del secuestro de carbono para mitigar el cambio climático (GLOSOLAN, 2019).

En estas cuestiones, la normativa argentina SAMLA actualizada es una buena guía, así como normativas internacionales, de GLOSOLAN.

Voces desde la historia

-Aportes históricos en la medición de Carbono Orgánico en suelo por valoración redox.

El método que lleva el nombre de Walkley Black es la contribución del trabajo de diferentes autores y actualmente persiste el interés del desarrollo de métodos para evaluar Corg, dada su importancia. En 1916 Ames y Garnier demostraron que el carbono orgánico del suelo podía ser cuantificado por oxidación con mezcla sulfocrómica. Una década más tarde, Shollenberger desarrolló una técnica rápida en el que aplica calefacción externa a la mezcla reactiva e implementa la valoración por retroceso del C -valora el exceso de oxidante con Fe II-. En 1930, Degtjareff, utilizó peróxido de hidrógeno antes del agregado de mezcla sulfocrómica, porque según sus estudios, mejoraba el nivel de oxidación del Corg. En 1934 Allan Walkley y Armstrong Black desechan el procedimiento y explican que el aumento de temperatura generado al agregar ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno es el causante de la mejora en el nivel de oxidación del Corg. Sobre esta base proponen el reemplazo de la calefacción externa de la mezcla sulfocrómica por el calor de disolución del ácido sulfúrico. Este método fue criticado por la Internacional Society of Soil Science debido a que arrojaba resultados sensiblemente menores de oxidación del Corg que aquellos que usaban calefacción externa. En 1947 Walkley presenta un documento en el cual exhibe las condiciones de ensayo en las cuales es estable y determina el factor de recuperación para estimar el contenido de Corg. Este método, por su rapidez y simpleza fue altamente difundido, y fue sufriendo modificaciones. En 1991, a fin de unificar criterios, se publicaron, a través del PROMAR- AACS dos variantes del método, una a escala más macro y otra a escala reducida, las cuales fueron reeditadas en 2004 por SAMLA. En la actualidad se desestimó la escala macro para disminuir el uso de reactivos y sus desechos contaminantes, particularmente los residuos de Cr VI; en Argentina la última normativa IRAM-SAGyP 29571-3:201 data de 2016 y se trata de un ensayo a microescala.

Voces desde la Agronomía

Relación C:N en suelos, compost y sedimentos: significado e interpretación

Por Silvia Mestelan^{1,2,3}, Andrea Alonso^{1,2,3}, Noelia Ramos,^{1,3} Verónica Bocchio³ y Alberto Lencina^{2,3}

1: Edafología Agrícola; 2: Laboratorio de Análisis de Suelos; 3: Integrante del Proyecto 03/A240: Uso del suelo en el Centro de la provincia de Buenos Aires: efectos sobre su calidad y funciones ecosistémicas, Facultad de Agronomía UNCPBA.

¿Qué es la relación Carbono: Nitrógeno?

La relación C:N refiere a la proporción de C respecto a la de N en la composición de la materia orgánica de suelos, sedimentos o compost. Dado que el elemento más abundante en la materia orgánica es el C (la química de los compuestos orgánicos está dominada por el C), los valores de esta relación en distintas matrices o materiales suelen ser superiores a 1. La relación C:N marca el enriquecimiento de C o N de un material de origen orgánico. Valores elevados de esta relación - por ejemplo, 100:1- indican que un material posee una alta cantidad de C en proporción al N, mientras que un valor bajo de esta relación - por ejemplo 4:1- denota un material rico en N.

Los valores de la relación C:N aportan información de utilidad dependiendo de la matriz sólida que se estudia: en entornos agronómicos se emplea en el análisis de suelos y compost, mientras que, en entornos ambientales, el análisis de la relación C:N de sedimentos en general y de lagunas en particular, proporciona información para develar el clima pasado (paleoclima) de un sitio.

Algo interesante en este hecho de que se acumule más C que N o que otro elemento por fuera de los consabidos acompañantes O e H necesarios en la constitución de la materia orgánica, es que los suelos constituyen el mayor reservorio de C a nivel planetario, superior incluso al de la vegetación que crece sobre ellos (Weil y Brady, 2017). Es a su vez una regla que cuanta más materia orgánica tiene un suelo, más

productividad primaria (es decir, más vegetación fotosintéticamente activa) hubo para que por muerte parcial (vegetación perenne) o muerte total (cultivos de estación) se haya alimentado al sistema de descomponedores que vive en el suelo. Una vez estabilizados los compuestos orgánicos (es decir, que no estarían sujetos a nuevas reacciones que impliquen profundos cambios en la estructura molecular), ese C queda esencialmente retenido en el suelo como C orgánico.

¿Qué indica la relación C:N acerca de los procesos de descomposición?

Como "pista" o evidencia respecto de cómo está funcionando la descomposición de residuos en una matriz, la relación C:N indica la calidad de los residuos aportados a la matriz sólida, y en consecuencia la velocidad de descomposición de los mismos. A modo de ejemplo, en la figura VII.9 se proveen valores de relación C:N de algunos materiales orgánicos que pueden llegar al suelo o constituir compost.



Figura VII.9: Algunos valores de relación C:N en residuos que se pueden incorporar al suelo o a compost en la región Pampeana (elaboración en base a fotos y datos propios).

¿Qué revelan estos valores de relación C:N?

En primer lugar, podemos decir que cuanto más elevada la relación C:N de un residuo o material, más tiempo insume a los descomponedores degradar los mismos. Estos descomponedores se encuentran naturalmente colonizando el suelo o los residuos a descomponer, y actúan sobre los mismos, produciendo enzimas que acompañan la descomposición de los componentes de los tejidos. El C de estos tejidos es en parte respirado para obtener energía, produciendo CO_2 en condiciones de adecuada difusión de O_2 en el suelo (ver Gráfico VII.1).

Ya sea en el suelo como en el compostaje no todo el C es respirado; parte de éste pasa a componer nuevos individuos de las poblaciones microbianas, y los residuos orgánicos de composición compleja, como resinas y lignina, difíciles de descomponer, ya sea como tales o sus metabolitos, pasan a componer la materia o C orgánico del suelo, en sus formas más estables.

Por otro lado, estos microorganismos también necesitan N para funcionar, ya sea para generar proteínas estructurales o del tipo enzimas. Entonces, si el N es escaso en los residuos, en primer lugar, lo tomarán los microorganismos desde el suelo, produciendo una "inmovilización" del N en sus células, disminuyendo el N disponible en el suelo (N de nitratos, o N-NO_3^-); cuando los microorganismos mueren, este N estará disponible para las plantas (ver Gráfico VII.1, líneas punteadas).

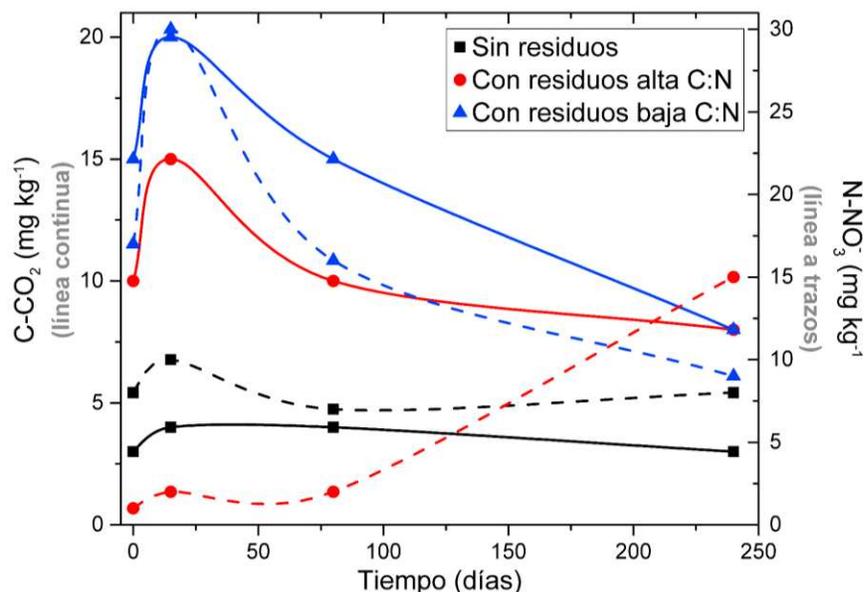


Gráfico VII.1. *Evolución de la actividad microbiana (desprendimiento de C-CO₂, líneas continuas) y marcha del contenido de N-NO₃⁻ (líneas a trazos) en suelo sin el agregado de residuos (líneas negras), y con el agregado de residuos de diferente calidad (líneas azules, residuos de leguminosas; líneas rojas residuos de hojarasca o residuos de gramíneas).*

El Gráfico VII.1 muestra además la marcha del desprendimiento de CO₂, que se utiliza como una medida de la actividad microbiana. En este gráfico es interesante notar que los residuos orgánicos con una relación C:N alta (ricos en C, línea continua roja) tienen una velocidad de descomposición menor con respecto a aquellos materiales más ricos en N (línea continua azul), denotando la “inmovilización” explicada en líneas anteriores (línea a trazos roja). De manera inversa, en aquellos materiales con relación C:N baja (ricos en N, línea continua azul, mostrando la evolución de C-CO₂, y línea a trazos azul, mostrando la marcha de N-NO₃⁻), el proceso de descomposición insume menos tiempo, y en consecuencia ocurre la liberación de N a la solución del suelo para utilización por parte de las plantas antes que en los residuos de alta relación C:N (Weil y Brady, 2017).

Algo similar a lo explicado en el Gráfico VII.1 ocurre con los materiales orgánicos de diferentes orígenes (residuos domiciliarios, agroindustriales, pecuarios, camas de crianza de cerdos, de pollo, residuos de corral de encierro de feedlot) sometidos al proceso de compostaje.

En un contexto agronómico, lo expuesto en párrafos anteriores explica por qué en suelos bajo siembra directa, pueden encontrarse residuos de maíz de una campaña anterior, mientras que los residuos de leguminosas (soja o vicia, que comúnmente se usa como cultivo de cobertura) se encuentran en proporciones muy bajas sobre el suelo a pocos meses de haber muerto el cultivo. La descomposición más lenta de los residuos de maíz es consecuencia de la elevada relación C:N con respecto a las leguminosas (ver Figura VII.9). Los residuos de maíz generan una “supresión” o “secuestro” de N disponible por parte de la población microbiana mientras que, por el contrario, el secuestro es mínimo o inexistente con los residuos de vicia o soja. Debido a esto, es común que en la práctica se agregue N como fertilizante cuando hay volúmenes importantes de residuos con elevada relación C:N para ayudar a su descomposición.

En contraposición, los compost son materiales con baja relación C:N (p.e. residuos de origen animal o residuos producto de la alimentación -yerba, frutas, verduras, etc.) y deben ser compensados con C a través de la incorporación de materiales denominados “estructurantes” (hojas secas, residuos de poda trozados, hojas de papel trozadas, ver Imagen VII.10) ya que en este caso es necesario aumentar la relación C:N a valores de alrededor de 30:1 para favorecer la descomposición.

Una baja relación C:N ocasiona que los materiales pierdan porosidad y se torne dificultosa la difusión del O₂. Además, en algún punto, la descomposición puede frenarse por falta de C. Esta situación da lugar a compost inestables, que puestos en contacto con un suelo o componiendo material para sustratos, generan anoxia para las plantas en situaciones extremas (Keener y otros, 2000), dado que la mezcla de estos materiales reactiva la descomposición de los compost.

En todos los casos se considera que la descomposición se estabiliza cuando los residuos compostados alcanzan una relación C:N de 10 a 12:1. Es por ello que esta relación se utiliza para caracterizar, por ejemplo, la calidad de los compost en nuestro país, esperando que los compost de adecuada calidad tengan relaciones C:N menores que 20:1 (SENASA y Secretaría de Monitoreo y Control Ambiental, 2019).



Imagen VII.10: *Compostera horizontal para procesar residuos hogareños o de oficina. Las hojas se usan para dar aireación, aportar un contenido con más fibra y compensar la relación C:N, que suele ser muy baja.*

¿Qué indica la relación C:N para reconstruir e interpretar el ambiente?

En el caso de ambientes naturales, la relación C:N aporta información para dilucidar el origen de la materia orgánica en un ecosistema dado de acuerdo con la "marca" que queda en los sedimentos a través de esta relación. En el caso de las lagunas indica si había suficiente agua y nutrientes en las mismas como para sostener vida compleja en sus márgenes (plantas superiores o macrófitas como juncos, y pastos o gramíneas y otras especies adaptadas a suelos saturados, ver Imagen VII.11), o si sólo podía darse vida microbiana en la laguna.



Figura VII.11: Vista de la laguna Cabeza de Buey, partido de Bolívar. La imagen recortada de la izquierda (foto propia) muestra la presencia de macrófitas, mientras que en la imagen de Google Earth de marzo de 2022 de la mencionada laguna, el agua muestra la coloración propia de crecimiento de microorganismos. Tanto las macrófitas, como los microorganismos pueden realizar aportes orgánicos a los sedimentos y puede discriminarse su origen por la relación C:N.

La materia orgánica de macrófitas, una vez estabilizada su descomposición, arroja valores de 10 a 12:1 en los sedimentos lacustres, mientras que la materia orgánica que deriva de productividad microbiana suele tener valores que se encuentran en el rango de 4 a 8:1.

Ejemplos de este uso de la relación C:N para determinar la procedencia de la materia orgánica lo constituyen los trabajos de Kastner y otros (2010) en el lago Potrok Aiké, en Patagonia argentina, por Kemp y otros (2011) en los Grandes Lagos de Norteamérica y por Achaga y otros (2022) en la laguna Melincué (Santa Fé, Argentina). En este último caso se pudo asociar valores del orden de 10 a 13:1 de C:N a productividad de macrófitas o a la materia orgánica provista por el transporte de partículas y su deposición luego de pérdidas de suelo por erosión hídrica. Así, la relación C:N permite reconstruir el tipo de formas de vida predominantes en la laguna, lo que puede correlacionar con la provisión de nutrientes como el N, el S o el P, y puede asociar con los cambios en el uso del suelo de la zona circundante a la laguna.

BIBLIOGRAFÍA

- Achaga, R., Gogorza, C., Irurzun, A., Goguischaitvili, A., Mestelan, S., Ruiz Fernández, A.C., Sánchez Betucci, L. y Sinito, A. (2022). Monitoring the environmental evolution and its relationship with anthropogenic activities using magnetic and geochemical proxies on Lake Melincué sediments. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103827>
- Carreira, D. (2005) Carbono oxidable. Una forma de medir la materia orgánica del suelo. En *Tecnologías en análisis de suelos. "Alcance a Laboratorios Agropecuarios"*. Marbán, L y Ratto, S. Asociación Argentina de la Ciencia del suelo.
- Carreira, D. (2010) *Carbono Orgánico. Método de Walkley & Black*. Informe ProInsa. De [https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes/_archivos/002010_Ronda%202010/000003_Ing.%20Agr.%20Daniel%20Carreira%20\(Carbono%20oxidable%20y%20Nitr%C3%B3geno\)/000008_Carbono%20oxidable%20-M%C3%A9todo%20de%20Walkley&Black-%20y%20en%20Nitr%C3%B3](https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes/_archivos/002010_Ronda%202010/000003_Ing.%20Agr.%20Daniel%20Carreira%20(Carbono%20oxidable%20y%20Nitr%C3%B3geno)/000008_Carbono%20oxidable%20-M%C3%A9todo%20de%20Walkley&Black-%20y%20en%20Nitr%C3%B3)
- Echeverría, H. (2014) *Fertilidad del suelo*. (video) De <https://youtu.be/5ON1uvePCA8?list=TLPQMTMwNzIwMjCLS7nAzDp8aQ>

- GLOSOLAN. Red Global de Laboratorio de suelo. (2019) *Procedimiento operativo estándar para la determinación de carbono total del suelo. Método de combustión seca Dumas.* Recuperado de <https://www.fao.org/3/ca7781es/CA7781ES.pdf>
- GLOSOLAN._-Red Global de Laboratorio de suelo. (2021) *Procedimiento operativo estándar para el análisis de carbono orgánico del suelo. Método Walkley Black. Métodos de titulación y colorimétricos.* Recuperado de <http://www.fao.org/3/ca7471es/ca7471es.pdf>
- Guisolis, A. (2020) *Resolución de problema. Cuantificación de Carbono Orgánico por método de Walkley Black.* (video) De <https://youtu.be/OBjXYKxexGU>
- Harris, D.C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo.* Reverté.
- Harris, D.C. (2017) *Quantitative Chemical Analysis.* New York. United States of America.
- Harvey D. (2021) *Analytical Chemistry.* Chemistry. Libre Texts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey))
- Ibañez, J.J. (2008) El potencial redox de los suelos. En *Un universo invisible a nuestros pies. Los suelos y la vida.* Blogs Madrid. [El Potencial Redox de los Suelos - Un Universo invisible bajo nuestros pies \(madrimasd.org\)](http://ElPotencialRedoxdeLosSuelos-UnUniversoInvisiblebajonuestrosPies(madrimasd.org))
- INTA Pergamino (2021) *Fertilidad del suelo.* (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=E3rELF9TmEY>
- Izquierdo, B. J. y Arevalo Hernandez, J. J. (2021) *Determinación de la materia orgánica del suelo (MOS) por el método químico y por el de calcinación.* Revista Ingeniería y Región. 26, 20-28. Universidad Surcolombiana. DOI: 10.25054/22161325.2527
- Kastner, S., Ohlendorf, C. , Habertzettl, T. y Zolitschka, B. (2010). [Southern hemispheric westerlies control the spatial distribution of modern sediments in Laguna Potrok Aike, Argentina.](https://doi.org/10.1007/s10933-010-9462-0) Journal of Paleolimnology, 44, 887–902 DOI 10.1007/s10933-010-9462-0.
- Keener, H., Dick, W. y Hoitink, H. (2000). Composting and beneficial utilization of composted by-product materials. Chapter 10 in: Land application of

- agricultural, industrial, and municipal by-products, 315-341. Soil science Society of America Book Series 6.
- Kemp, A.L.W., Thomas, R.L., Wong, H.K.T. y Johnston, L.M. (2011). [Nitrogen and C/N ratios in the sediments of Lakes Superior, Huron, St. Clair, Erie, and Ontario](#). Canadian Journal of Earth Sciences. 14(10), 2402-2413. DOI: [10.1139/e77-205](#)
- Lull Noguera, C. y Llinares Palacios, J. (2015) *Determinación de la materia orgánica de un suelo* (video). De https://www.youtube.com/watch?v=mdp6O39GWYg&feature=emb_logo
- Margheritis, A. (2018) Método del ion electrón para igualación de ecuaciones redox. (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=MIWBAC5Qn-U&list=PLUQIlk3IP5TU9oPhshqZK1xzZK09bRBUf&index=8>
- Naciones Unidas (2011) *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado* de productos químicos (SGA). New York. Ginebra. Estados Unidos. Recuperado de https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf
- Ruiz Dager, M, Carrillo de Cori, C. E., Sosa, F., Aular, L. M., Mora, R., Castillo, L., Ortega, B., Castillo, E., Ramírez, E., Rodríguez, J., León, M., Silva, C., Tovar, M. R., Martínez, A., Reverón, A. M. y Gámez, F. (2018) *Comparación de métodos para determinar materia orgánica en materiales orgánicos*. Memorias del XXII Congreso Venezolano de la Ciencia del Suelo. https://www.researchgate.net/publication/327402988_COMPARACION_DE_METODOS_PARA_ANALIZAR_MATERIA_ORGANICA_EN_MATERIALES_ORGANICOS
- Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. (Actualizado 7 de abril de 2021) *Listado de normas IRAM-SAGPyA publicadas y en estudio*. <https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/samla/normas/>
- SENASA y Secretaría de Control y Monitoreo Ambiental. (2019). Resolución conjunta 001/2019. *Normativa de calidad de compost para la República Argentina*.

Skoog D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2005) Fundamentos de Química Analítica, Thomson.

Walkley, A. (1947). A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil- Effect of variations in digestion conditions and inorganic soil constituents. Soil Sci. 63:251-263

Walkley, A y A Black. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, as a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37: 29-38.

Weil, R.R. y Brady, N.C. (2017). The nature and properties of soils. Pearson.

ANEXO

1-Respuestas a los problemas

1- a) 0,0150 M

b) 1,36 %.

2- c)41,6 % Cobre

3- b) 20 e) 11,46

4- b) 78,66

5- a) 0,930 N $K_2Cr_2O_7$; e) 0,279 M Fe II; g) 4,53 % CO

6-b) 2,86 % CO

2-Seguridad en el laboratorio

Como todo trabajo de laboratorio exige elementos de protección: bata de laboratorio, guantes, protección ocular.

El procedimiento de Walkley-Black involucra el uso de químicos peligrosos.

Reactivo-Pictograma	Peligros	Precauciones
<p>K₂Cr₂O₇</p> 	<p>Carburante, peligroso para la salud, tóxico, corrosivo, daña al medio ambiente. Cuando se calienta emite vapores tóxicos de cromo. Altamente corrosivo y oxidante. Cancerígeno.</p>	<p>Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel.</p> <p>Mantener lejos de las llamas y fuentes de ignición.</p>
<p>H₂SO₄</p> 	<p>Irritante, corrosivo y tóxico.</p>	<p>Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel.</p> <p>Evitar el contacto con agua, metales y otros incompatibles.</p> <p>Realizar operaciones dentro de campana de extracción de gases.</p>
<p>(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O</p> 	<p>Químico nocivo. Irritante. Afecta el tracto gastrointestinal, sistema cardiovascular, sistema respiratorio y sistema nervioso central. Tóxico para el hígado y bazo. Al calentarse puede producir gases tóxicos</p>	<p>Utilizar equipo de protección para resguardar las vías respiratorias y la piel.</p>

VIII- MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS. CONDUCTIVIDAD Y pH

La acumulación de sales -salinidad- en suelo agrícola o agua de riego perjudica el rendimiento de los cultivos. Dicho fenómeno puede ocurrir en casos de sequía o de riegos deficitarios, ya sea por la cantidad o la calidad de la fuente de agua. Los datos de pérdidas de rendimiento para algunos cultivos se muestran en la figura VIII.1

Cultivo	0% pérdida de rendimiento		10% pérdida de rendimiento		25% pérdida de rendimiento	
	CEe	CEw	CEe	CEw	CEe	CEw
Tomate	2,5	1,7	3,5	2,3	5	3,4
Papa	2,2	1,5	3,6	2,4	5,7	3,8
Lechuga	1,3	0,9	2,1	1,4	3,2	2,1
Limonero	1,7	1,1	2,3	1,6	3,3	2,2
Frutilla	1,0	0,7	1,3	0,9	1,8	1,2

Figura VIII.1: Diferentes pérdidas de rendimiento 0%, 10% y 25 % para diferentes cultivos, asociadas a la conductividad eléctrica. CEe es la conductividad eléctrica del extracto saturado del suelo, en mmhos/cm a 25 °C y CEw es la conductividad eléctrica del agua de riego, en mmhos/cm a 25°C

Fuente: modificado de RedAgrícola (2017), de Quality of wáter for irrigation. R.S.Aysers. Journal of the irrig and Drain Div, ASCE Vol 103. Junio 1977.

En estos casos, es necesario seleccionar adecuadamente los fertilizantes a aplicar, ya que existen en el mercado formulaciones combinadas que aportan el mismo porcentaje de N y K, pero se diferencian en la conductividad eléctrica que otorgan al agua de riego. Por ejemplo, el KNO_3 aumenta la conductividad eléctrica al agua de riego, pero una vez aplicado al cultivo, es fácilmente absorbido y no deja residuo de iones en el suelo; situación que no ocurre cuando se aplica fertilizante mezcla de sulfato de amonio y cloruro de potasio.

Cabe preguntarnos qué es la conductividad eléctrica, cómo es su relación con la salinidad y cómo es posible medir este parámetro.

En el capítulo I habíamos clasificado a los métodos de análisis químico cuantitativo en dos categorías, de acuerdo con el tipo de señal de medida para determinar la cantidad de analito en la muestra: en primer lugar, los métodos clásicos cuyas mediciones son masa o volumen, dichos métodos los desarrollamos en los capítulos II a VII. En segundo lugar, los métodos instrumentales, que se caracterizan porque la señal analítica es una medida eléctrica (electroquímicos) u óptica (espectroscópicos) proporcionada por un instrumento.

Dentro de los métodos electroquímicos se pueden distinguir aquellos en los que la señal analítica es la corriente eléctrica, la carga o el potencial en una celda electroquímica, correspondiendo a métodos coulombimétricos, conductimétricos o potenciométricos, respectivamente.

En este capítulo estudiaremos los fundamentos mínimos básicos de los métodos conductimétricos y potenciométricos y sus aplicaciones más importantes en agronomía. Para profundizar los conocimientos de estos temas, se puede recurrir a textos clásicos de Química Analítica, mencionados hacia el final de este capítulo.

VIII.1- Métodos conductimétricos

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual las cargas eléctricas (en forma de electrones o iones) se mueven a través de un sistema cuando se ha aplicado un campo eléctrico (figura VIII.2). Es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar corriente eléctrica y es la inversa a la resistencia de esa solución frente al paso de la corriente eléctrica. Esta capacidad depende, además, del voltaje aplicado, de la presencia y movilidad de iones y de su concentración total, como así también de la temperatura. La temperatura afecta a la viscosidad del medio, en general agua, de manera que, al aumentar la temperatura, disminuye la viscosidad y esto facilita el transporte iónico o conductividad.

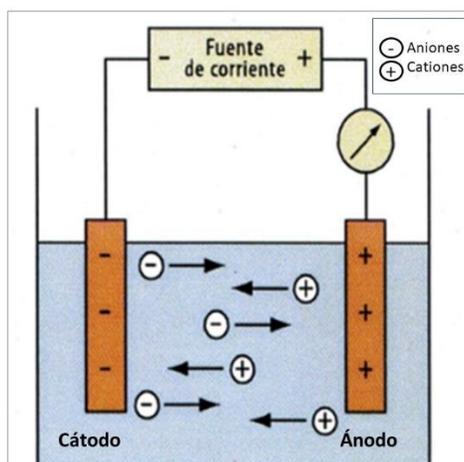


Figura VIII.2: El pasaje de corriente entre dos electrodos introducidos en una cuba que contiene en una solución electrolítica. La aplicación de un voltaje (fuente de corriente eléctrica) provoca la movilidad de los iones negativos (aniones) de la solución al electrodo positivo (ánodo), y los iones positivos (cationes) al electrodo negativo (cátodo).

De acuerdo con la Ley de Ohm, al mantener una diferencia de potencial entre dos puntos de un conductor, por éste circula una corriente eléctrica (simbolizada por I) cuya intensidad es directamente proporcional al voltaje aplicado (V) e inversamente proporcional a la resistencia eléctrica (R) del conductor.

$$I = V/R$$

En disoluciones acuosas la resistencia (R) es directamente proporcional a la distancia de sus electrodos (l) e inversamente proporcional a su área (A).

$$R = r \times l/A$$

R , resistencia eléctrica, su unidad de medida en el Sistema Internacional (SI) es el Ohmio que se designa con la letra omega (Ω)

r , resistividad específica, cuya unidad en SI es: $\Omega \cdot m$

l , en SI, se mide en m

A , en SI se mide en m^2

La inversa $1/r$ es la conductividad eléctrica específica k , con unidad $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ o mho/cm (mho proviene de ohm, unidad de resistencia escrita al revés).

La conductividad eléctrica suele expresarse en micromhos por centímetro ($\mu\text{mho/cm}$) y de acuerdo con el sistema internacional de unidades se expresa en Siemens, por lo que suele utilizarse milisiemens por metro (mS/m), siendo $1\text{mS/m} = 10 \mu\text{mhos/cm}$.

La medición de la conductividad eléctrica en una solución a una temperatura dada nos da idea de la concentración de iones totales. En algunos casos se conoce la

naturaleza de estos iones y se utiliza para conocer la concentración de éstos. En la industria alimenticia, la conductividad provee información sobre "salinidad" y se utiliza para determinar la calidad de los productos. En aguas residuales y efluentes se utiliza para determinar la fuerza iónica total.

Para expresar la "salinidad" de la muestra, se refiere a la concentración de una solución teórica de NaCl que tenga la misma conductividad que la muestra y se expresa en ppm o g/L de NaCl.

Para expresar el resultado como "Sólidos Totales Disueltos" (STD), se utiliza ppm o g/L de CaCO₃.

Esta técnica presenta las ventajas de ser rápida; confiable; económica; no destructiva, ya que la muestra queda intacta. La desventaja es que no es específica, es decir, no es posible cuantificar un compuesto determinado de la muestra, salvo que se trate de una solución constituida por un único soluto.

VIII.2- Determinación de conductividad

El instrumento que permite medir la conductividad eléctrica de una solución se denomina conductímetro (figura VIII.3).



Figura VIII.3: Se observa un conductímetro portátil con una sonda o célula de conductividad que incluye los dos electrodos separados por la distancia de 1 cm (anillos metálicos que están por debajo del capuchón amarillo transparente, en el extremo inferior de la sonda).

Si bien los conductímetros usuales tienen dos electrodos, hay ejemplares de cuatro electrodos que se utilizan para sistemas sucios y con elevados valores de conductividad.

Las placas o anillos metálicos clásicamente son de platino recubiertos electrolíticamente con ácido cloroplatínico que da un acabado rugoso denominado *negro de platino*, para mejorar la respuesta de la sonda. Actualmente en el laboratorio se utilizan las sondas de platino recubiertas de vidrio. Para uso en industrias, se mejora la robustez mecánica y química utilizando sondas de titanio, acero inoxidable o grafito.

Para medir conductividad de una solución en el laboratorio, la sonda de conductividad se introduce en la solución cuidando que los anillos metálicos queden totalmente inmersos en ella.

Para tomar medidas a campo en profundidades, existen conductímetros con sondas de penetración en general recubiertos de acero inoxidable.

Las características que deben tenerse en cuenta al momento de elegir un conductímetro son:

- el tipo de sonda, si es útil para el tipo de muestra a analizar
- el rango de medida de conductividad y de temperatura
- la resolución y exactitud, que dependen del rango de medida

Calibración del conductímetro



Las mediciones instrumentales en cualquier laboratorio deben ser lo más exactas posibles. ¿Cómo se sabe que un instrumento es confiable? Si te interesa ampliar sobre este tema, ingresa al siguiente enlace. <https://www.youtube.com/watch?v=6X77p3FoYhs> Wika (2019) Calibrar instrumentos de medición: ¿Cuál es la diferencia entre calibrar, certificar y ajustar?

El conductímetro debe calibrarse antes de cada medida. La calibración se realiza con soluciones de KCl de concentración conocida y creciente; en el caso que los valores medidos estén muy alejados de los valores respectivos registrados en las tablas, se ajusta la medida de conductividad. (Tabla VIII.1). Puede utilizarse un solo punto de calibración, cuando las muestras tienen valores de conductividad cercanos al patrón utilizado; si esto no es así, se realizan calibraciones de dos o tres puntos con soluciones de concentración tal cuyas conductividades se encuentren en el rango del

de las muestras. En el caso de utilizar más de un patrón para calibrar, se comienza por el de menor concentración para no contaminar los electrodos.

Tabla VIII.1- Valores de conductividad eléctrica a 25°C para soluciones patrón de KCl utilizadas para calibrar el conductímetro.

Solución patrón	Conductividad eléctrica a 25°C
KCl 0,001 M	147 μ S/cm
KCl 0,01 M	1413 μ S/cm
KCl 0,1 M	12,88 mS/cm

Con respecto a la dependencia del valor de conductividad con la temperatura, el porcentaje de aumento de la conductividad por cada grado centígrado de aumento de la temperatura, se denomina *Coficiente de Temperatura* (CT). En general las soluciones tienen un CT de 2%/°C. Existen equipos que tienen sensores de compensación de temperatura, son los que calculan a partir del CT el valor de conductividad que tendría la muestra a temperatura de referencia, 25°C.

VIII.3- Aplicaciones agronómicas de medida de conductividad

¿Cuál es la importancia de medir conductividad en agronomía?

La conductividad es una medida de la salinidad de una solución y se utiliza para evaluar calidad de aguas de riego, de soluciones nutritivas, de extractos acuosos de suelo, compost, entre otros.

Algunos problemas que pueden derivarse de una excesiva concentración de sales en el agua de riego son: salinización del suelo o sustrato que impide a la planta absorber el agua, pobre infiltración del agua por alto contenido de sodio y bajo de calcio, toxicidad producida por la acumulación de sales que ocasionan desequilibrios en la absorción de nutrientes u obstrucciones en los equipos de riego.

La tabla VIII.2 muestra el criterio que considera la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) para calidad de agua de riego según el contenido salino y la conductividad eléctrica.

Tabla VIII.2- Criterios de calidad de aguas de riego según salinidad. Fuente: Vivot et al (1999).

Contenido salino(g/l)	Conductividad (μS/cm)	Riesgo
< 0,45	< 700	Ninguno
0,45 - 2	700 - 3000	Ligero a moderado
> 2	> 3000	Alto a severo

La medida de conductividad en agua se utiliza para determinar la salinidad de las aguas tanto naturales como industriales; esta importante propiedad de las aguas se interpreta como la masa de sales disueltas en una masa dada de solución. La relación entre la conductividad eléctrica (Ce) y el contenido salino o salinidad (C) está dada por la expresión matemática empírica:

$$C_e \text{ (dS/m)} \times 0,64^1 = C \text{ (g/L)}$$

Otra aplicación importante es la determinación de la salinidad en aguas de bebida animal, que constituye un parámetro de calidad -estándares de calidad- (tabla VIII.3), causando efectos sobre el consumo de alimentos y sobre la ganancia de peso. Otros parámetros de calidad son pH, oxígeno disuelto, dureza, metales pesados, hidrocarburos, organofosfatos, minerales -nitratos, sulfatos, sodio, hierro, arsénico- y los análisis microbiológicos. Las sales totales pueden jugar un rol favorable por debajo de 6 g/L según su composición en ganado vacuno y ovino. Así, cloruro de sodio en concentraciones bajas estimula el crecimiento y desarrollo de los animales y sulfato de sodio (1 g/L) estimula el consumo de alimento. Un exceso de salinidad debida a cloruro, frecuentemente de sodio, da sabor salado al agua y produce falta

¹ El factor numérico puede variar según la naturaleza y el origen del agua: 0,64 es utilizado en Europa mientras que en EE. UU. se utiliza 0,5.

de apetito, pérdida de peso y deshidratación en los animales. Un exceso de sulfatos , en general de magnesio o sodio, da al agua sabor amargo y tiene efecto purgante.

Tabla VIII.3: Guía de calidad de agua para el ganado y aves de corral. (Collacelli, 1997)

Salinidad del agua (dS/m)	Clase	Notas
<1,5	Excelente	Apta para todas clases de ganado y aves de corral.
1,5 - 5,0	Muy satisfactoria	Apta para todas las clases de ganado y aves de corral. Puede provocar diarreas temporales al ganado no acostumbrado y excrementos acuosos en aves.
5,0 - 8,0	Satisfactoria para el ganado	Puede producir diarrea temporal o no ser aceptada por animales no acostumbrados a ellas.
	No apta para aves	Provoca a menudo excrementos acuosos, aumento de mortandad y reducción de crecimiento, especialmente en pavos.
8,0 - 11,0	De uso limitado para el ganado	Apta con razonable seguridad para vacunos, lechero, carne, ovinos, porcinos y caballar. Evitar animales preñados y en lactación.
	No apta para aves	No apta para aves de corral.
11,0 - 16,0	De uso muy limitado	No aptas para aves y probablemente para porcinos. Gran riesgo con vacas lactantes o preñadas, ovinos y caballar. Evitar su uso, aunque los rumiantes, caballos, porcinos y aves más viejos pueden subsistir bajo ciertas condiciones.
> 16,0	No recomendable	Riesgos muy grandes.

La medida de conductividad en residuos orgánicos y compost es clave para asegurarse de no estar añadiendo salinidad al suelo.

VIII.4- Determinación experimental de salinidad en agua, compost y suelo



Francisco Lopez Ponce, director técnico del Laboratorio Multidisciplinar S.L. nos abre las puertas de su lugar de trabajo y nos muestra cómo se determina la conductividad del agua. <https://www.youtube.com/watch?v=ESGvoWKdwAc> MOOC Agrotech (2015)- *Laboratorio para análisis de agua. Conductividad*

Procedimiento para medir CE en compost

- En una probeta, preparar una suspensión cuya relación masa muestra seca: volumen de agua sea 1:5, por ejemplo 20 g/100 mL.
- Colocar la suspensión en un agitador durante 20 minutos (180 golpes/minuto)
- Filtrar la suspensión o bien centrifugar durante 15 minutos a 4000 rpm²
- Insertar la sonda del conductímetro previamente calibrado, corroborando que los electrodos estén sumergidos en la suspensión.
- Una vez que se estabilice la lectura, registrar la medida.
- Enjuagar la sonda con agua destilada.

Los resultados se expresan en dS/m en relación 1:5.

VIII.5- Métodos potenciométricos

Los métodos potenciométricos consisten en medir diferencias de potencial entre dos electrodos en condiciones estáticas, es decir, sin el paso de corriente apreciable, esto hace que la composición de la celda electroquímica permanezca sin cambios. Las primeras aplicaciones potenciométricas surgieron a partir de la formulación de Nernst, en 1889, para el potencial de electrodo; relaciona el potencial de una celda electroquímica con las concentraciones de las especies químicas que participan de la transferencia de electrones. En los comienzos, la potenciometría estaba restringida al estudio de pocos iones. En 1906, Max Cremer descubrió las membranas de vidrio

² Revoluciones por minuto.

como electrodo, cuya diferencia de potencial estaba relacionado con el pH cuando ambos lados de la membrana están en contacto con soluciones de diferente concentración de H^+ . El estudio sistemático realizado por Haber y Klemenciewicz (1919) permitió el desarrollo de los electrodos de vidrio para las medidas de pH. Los electrodos basados en potenciales de membrana se denominan electrodos selectivos de iones. Posteriormente surgieron electrodos de membrana selectivos a otros iones, por ejemplo, Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ . Por casi 100 años los métodos potenciométricos se han utilizado para encontrar los puntos finales de las valoraciones y determinar las constantes de equilibrio de las reacciones de valoración.

Una celda típica para mediciones potenciométricas tiene un *electrodo de referencia* y un *electrodo indicador*, como se muestra en la figura VIII.4 y se puede representar de la siguiente manera



Por convención, el electrodo de referencia es el ánodo, y se escribe a la izquierda del electrodo indicador.

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

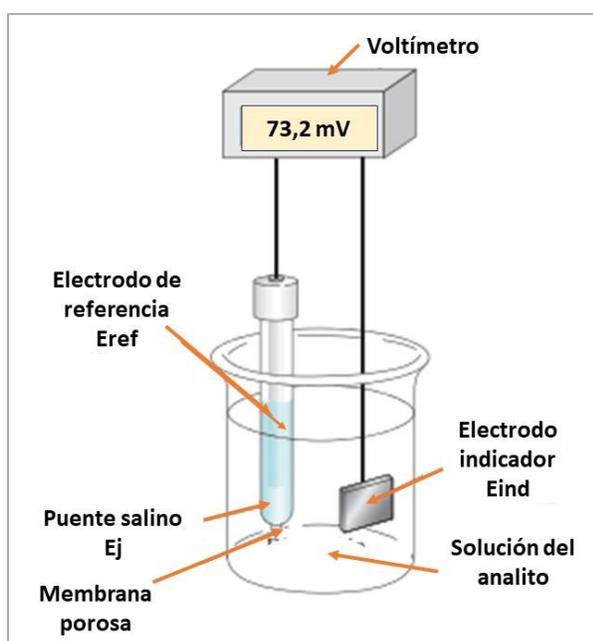


Figura VIII.4: Celda electroquímica para medidas potenciométricas.

El electrodo de referencia es una semicelda cuyo potencial de electrodo (E_{ref}) se conoce y permanece constante a temperatura constante y no depende de la concentración del analito en la muestra. Los electrodos de referencia más comunes son el de hidrógeno (H_2/H^+), de calomel (Hg/Hg_2Cl_2) y de plata-cloruro de plata ($Ag/AgCl$); los dos últimos son los más utilizados, ya que la preparación del electrodo de hidrógeno presenta dificultades.

Electrodo de referencia de calomel saturado

El electrodo de calomel saturado (figura VIII.5) consta de un tubo interior relleno con Hg, Hg_2Cl_2 y KCl, situado dentro de otro tubo que contiene una solución saturada de KCl. Un pequeño orificio conecta el contenido de ambos tubos y una membrana porosa sirve como puente salino a la solución en la que se sumerge el electrodo de calomel. La semicelda se representa:

Hg / Hg_2Cl_2 (saturada), $KCl(x M) //$

Donde x refiere a la concentración de cloruro de potasio en la solución.

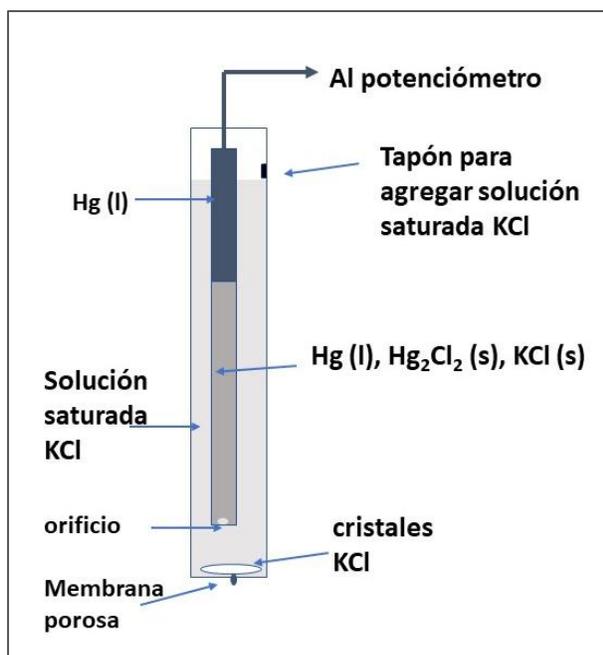


Figura VIII.5: Esquema de electrodo de referencia de calomel.

El término *saturado* en el electrodo saturado de calomel se refiere a la concentración de cloruro de potasio y no a la de calomelano (Hg_2Cl_2). El potencial de electrodo depende de la concentración de cloruro. La solubilidad del cloruro de potasio

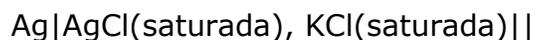
determina la concentración de cloruro y, como la solubilidad varía con la temperatura, se observa un cambio en el potencial con la temperatura, lo que se traduce en una desventaja de este electrodo de referencia. Por ejemplo, a 25 °C el potencial de electrodo de calomel, frente al de hidrógeno estándar, es +0,2444 V y +0,2376 V a 35 °C. Un electrodo de calomel con solución insaturada de KCl depende menos de la temperatura, pero su potencial cambia si, por evaporación, aumenta la concentración del KCl.

Los electrodos de referencia de calomel actualmente se están dejando de utilizar debido a la contaminación que provocan por el mercurio que contienen.

Electrodo de referencia de plata-cloruro de plata

El electrodo de referencia Ag-AgCl consta de un alambre de Ag, cuyo extremo está recubierto con sólido AgCl y una solución de concentración determinada de KCl. El tapón poroso funciona como puente salino (figura VIII.6).

La forma de representar esta semicelda es:



Cuando la concentración de AgCl es saturada, el potencial de electrodo, respecto al de hidrógeno estándar, es +0,199 V.

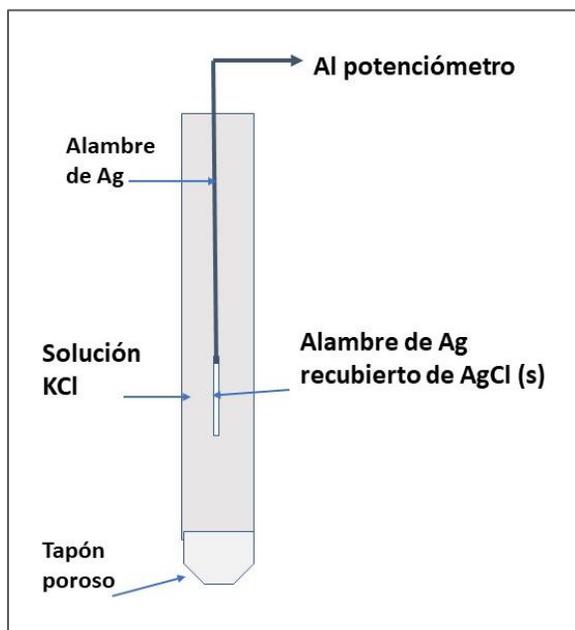


Figura VIII.6: Esquema del electrodo de referencia de Ag-AgCl.

La ventaja de los electrodos de cloruro de plata-plata es que pueden ser utilizados a temperaturas superiores a los 60 °C, mientras que los electrodos de calomelanos no. Por otro lado, los iones mercurio (II) reaccionan con menos componentes de la muestra que los iones plata (los cuales pueden reaccionar con proteínas, por ejemplo). Dichas reacciones pueden llegar a provocar el taponamiento de la unión entre el electrodo y la disolución del analito.

Electrodo indicador

Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios en la concentración, más precisamente la actividad³ de un ion analito (o de un grupo de iones analito). Aunque ningún electrodo indicador tiene una respuesta absolutamente específica, en la actualidad existen algunos que son muy selectivos. Los electrodos indicadores son de tres tipos: metálicos, de membrana y transistores de efecto de campo sensible a iones. Estudiaremos los indicadores de membrana, más específicamente el electrodo de vidrio para medir pH. Los electrodos selectivos de iones difieren fundamentalmente de los electrodos indicadores metálicos en que los primeros no dependen de procesos redox. Los electrodos selectivos de iones generan un potencial eléctrico por migración selectiva de un ion determinado a través de una membrana.

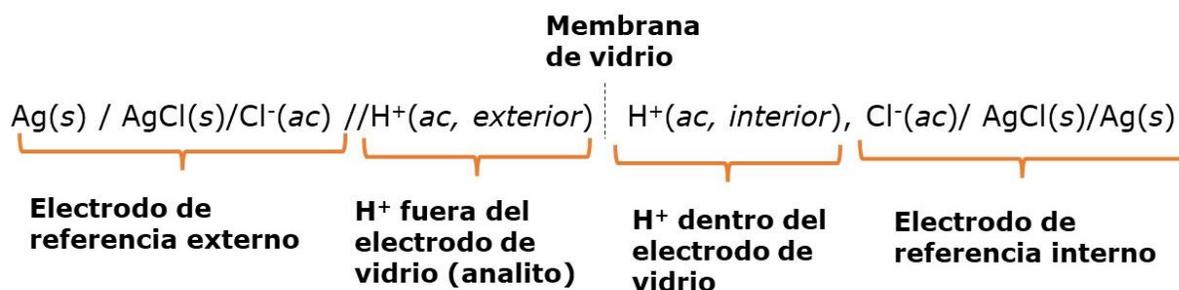
VIII.6- Electrodo de vidrio para medir pH

La determinación de acidez puede realizarse a través de una medida potenciométrica. En el capítulo III de este libro nos habíamos referido a que la acidez de un sistema es su concentración de cationes hidrógeno (o hidronio) y puede medirse en términos de pH, siendo $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. El primer instrumento para medir pH lo diseñó Arnold Beckman en 1934.

El instrumento que mide pH se denomina peachímetro y consiste en dos electrodos: un **electrodo de referencia** cuyo potencial permanece constante durante la medida, en general es de plata/cloruro de plata, y un **electrodo indicador o de trabajo**

³ La actividad de una especie química es su concentración efectiva, surge de la interacción de las moléculas en un gas o solución no ideal.

constituido por un electrodo de vidrio que es permeable sólo a los cationes hidrógenos. En notación de barras, esta celda puede representarse como:



Antiguamente los electrodos de referencia e indicador estaban separados en dos sondas, pero los instrumentos más modernos tienen los electrodos combinados en una misma sonda de medida (figura VIII.7)

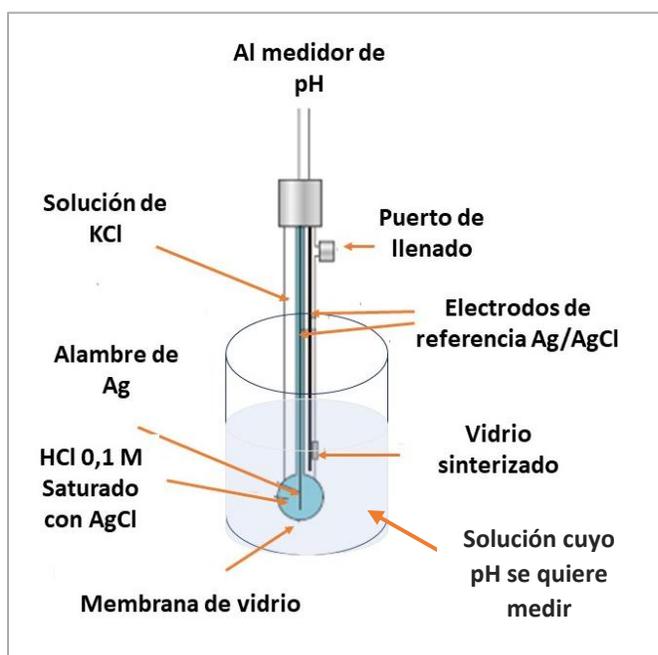


Figura VIII.7: Dibujo de peachímetro actual que consiste en una única sonda de medida, sonda combinada, en la que se incluyen el electrodo de referencia y el electrodo indicador. La sonda se sumerge en la solución cuyo pH se quiere medir. Modificado de Skoog y col., (2005)

El electrodo de vidrio tiene en su extremo inferior una membrana selectiva a cationes hidrógeno que separa la muestra y el interior del electrodo (se representó con líneas cortadas en la notación con barras y en la figura VIII.7 corresponde al bulbo en el extremo inferior del electrodo) La parte interna del electrodo tiene una solución con concentración de cationes hidrógeno constante y la parte externa se pone en contacto en la solución cuya concentración de cationes hidrógeno se quiere conocer. Se

produce una diferencia de potencial a través de la membrana que dependerá de la diferencia entre las concentraciones a ambos lados de ella.

¿Qué particularidades tienen las membranas?

Los electrodos de vidrio se fabrican en diferentes formas físicas y tamaños, desde 5 cm a 0,5 μm , para adaptarse a usos industriales o en laboratorios. También existe un número significativo de membranas selectivas a cationes hidrógeno de composición diferente; por ejemplo, el vidrio Corning 015 está formado aproximadamente por NaO 22%, CaO 6% y SiO₂ 72%, siendo altamente específico a cationes hidrógeno hasta pH 9. Hay diferentes materiales con especificaciones particulares.

Las membranas tienen las características de ser higroscópicas, es decir, absorben agua y se hinchan. Al absorber agua, los cationes metálicos del gel difunden hacia la solución y se intercambian por cationes hidrógeno, que difunden al interior de la membrana. La razón por la que un electrodo de vidrio responde selectivamente a los protones y no a los demás iones, es porque sólo los protones se enlazan significativamente a la capa hidratada del gel. La diferencia de concentración de protones entre el interior de la membrana (esta concentración es constante) y la concentración en el exterior (esta es la concentración de protones en la solución) genera un potencial que se mide respecto del electrodo de referencia. En la figura VIII.8 se representa el gradiente de concentración de iones hidrógenos a través de la membrana selectiva.

La membrana es el punto más sensible del electrodo de vidrio, ya que es muy delgada (aproximadamente 50 μm) y esto exige un cuidado para evitar grietas y roturas; además su permeabilidad debe permanecer intacta, para esto siempre debe estar hidratada.

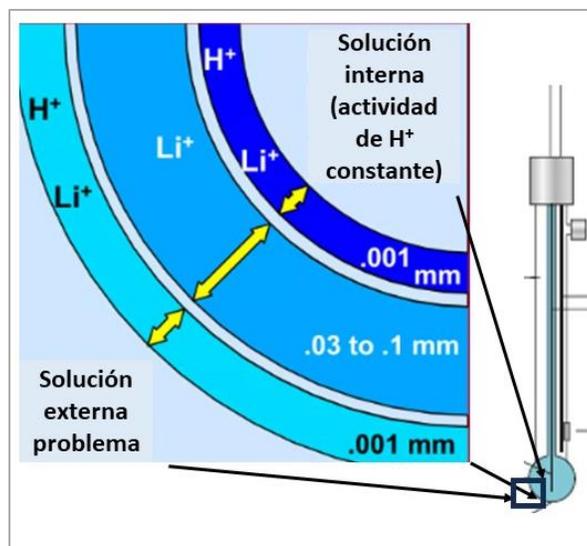


Figura VIII.8: A la izquierda se ilustra un esquema del corte transversal de una membrana de vidrio. En este caso la membrana de vidrio contiene cationes Litio que, en la capa externa y en la interna de la membrana están en equilibrio de intercambio iónico con los protones de la solución externa e interna, respectivamente. Los protones no pueden difundir de lado a lado de la membrana sino que los cationes metálicos son los que pueden difundir en todas las capas de la membrana.

¿Cuál es la relación entre la medida y el pH de la solución problema?

En definitiva, el electrodo indicador responde a diferencias en las concentraciones de cationes hidrógeno a través de la membrana selectiva (más estrictamente a actividades⁴), provocando un potencial que se mide respecto al electrodo de referencia

y que el instrumento traduce a valor de pH. La relación entre el potencial medido y la actividad de cationes hidrógeno en electrodos reales, a 25 °C, responde a la siguiente expresión, que es aproximada a la ecuación de Nernst:

$$E_H = \text{constante} + \beta 0,05916 \log a_{H^+_{\text{exterior}}}$$

⁴ La actividad de una especie química se calcula como el producto matemático de su concentración molar y un término que es el coeficiente de actividad dependiente de la solución. Este coeficiente corrige cualquier desviación entre su concentración física y la idealidad. Cuando la fuerza iónica de la solución se acerca a cero, dicho coeficiente toma el valor 1, y en estos casos la actividad es igual a la concentración.

En donde: E_H es el potencial del electrodo de hidrógeno

β es la eficacia electromotriz, que es próxima a 1,00

$a_{H^{+}exterior}$ es la actividad de cationes hidrógeno en el exterior de la membrana de vidrio, es la que corresponde a la solución de análisis.

Idealmente a través de un electrodo de vidrio se crea una diferencia de potencial de 59,16 mV a 25 °C cada vez que cambia en una unidad el pH. Si bien el comportamiento de los electrodos de vidrio responde en forma aproximada a lo que indica Nernst, existe en los instrumentos un potencial de asimetría, término constante, depende de cada equipo particular y se debe a que la membrana no es perfectamente ideal y por ende el potencial medido no da exactamente cero cuando las concentraciones (o actividades más precisamente) a ambos lados de la membrana son iguales. Para compensar el potencial de asimetría es necesario calibrar el instrumento con soluciones de pH conocido.

Calibración del peachímetro

Cualquier medida de pH debe realizarse con el peachímetro calibrado. Para calibrar el peachímetro se utilizan soluciones buffer seleccionadas de manera que el pH esté en el rango de las muestras problemas a analizar, por ejemplo, para medir suelos, se realiza la calibración con soluciones de pH 4,00; 7,00 y 10,00; dichas soluciones se pueden preparar en el laboratorio, pero es más preciso utilizar estándares de calidad reconocida. Primero se sumerge la sonda en agua destilada para enjuagar, luego se seca suavemente el bulbo de vidrio con papel absorbente, sin frotar, y a continuación se sumerge la sonda en el buffer de pH 7. Si el valor está fuera del rango esperado según las tablas pH vs temperatura, debe ajustarse (Figura VIII.9). Se repite el procedimiento con las otras soluciones.

Solución buffer de referencia	Ftalato ácido de potasio 0,05M	KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M (vol. iguales)	NaHCO_3 0,025M + Na_2CO_3 0,025M (vol. iguales)
pH a 25°C	4,004	6,863	10,014

Figura VIII.9: La tabla muestra la composición de los tres buffers utilizados para calibrar el peachímetro.

La temperatura de la muestra debe coincidir con la temperatura a la que se lleva a cabo las medidas de las soluciones amortiguadoras empleadas en la calibración. Si la muestra está a distinta temperatura que los buffers o hay cambios importantes de temperatura entre las muestras, se debe considerar y para ello se puede utilizar una sonda de compensación automática de temperatura.

Cuidados de mantenimiento para el electrodo de vidrio

La medición realizada por el peachímetro se ve afectada cuando la superficie de la membrana de vidrio tiene restos de grasa o material orgánico insoluble en agua, que le impide hacer buen contacto con la muestra, por lo que se recomienda la limpieza escrupulosa de los electrodos. Conviene leer las instrucciones del fabricante.

Los electrodos de pH siempre se guardan en un medio acuoso, nunca en seco. Se deben leer las instrucciones de cada equipo, algunos recomiendan utilizar solución de KCl saturada.

Entre medidas, debe realizarse enjuagues del electrodo con agua destilada y si el electrodo se utilizó con muestras con alto contenido de proteínas, que pueden tapar las membranas, se sumergen en solución de pepsina 5% en HCl 0,1 M y posteriormente se enjuagan con agua destilada.

Medida de pH: indicadores ácido-base versus peachímetro

En este capítulo hemos expuesto los fundamentos de la medición de pH mediante métodos instrumentales; y en el capítulo IV, sección 3 describimos los indicadores ácido-base. Los indicadores ácido-base son compuestos que cambian de color a diferentes pH, por lo que se aprovecharon estas propiedades para construir tiras de

papel embebidas en una mezcla de indicadores ácido-base; unas gotas de la solución sobre estas tiras nos permiten estimar con bastante precisión el pH de ese sistema, por comparación del color que adopta el papel con aquellos colores que muestra la escala gráfica que presenta el propio dispositivo del papel pH.



Figura VIII.10: Ejemplo de tiras reactivas para medir pH. Se indican los colores de referencia relacionados con cada valor de pH.

Las tiras reactivas son una forma más rápida de medir pH, pero la precisión de la medida es menor que la obtenida con el peachímetro.

VIII.7- Aplicaciones agronómicas de medida de pH

La medida de pH tiene numerosas aplicaciones de interés agronómico, ya que es uno de los parámetros de calidad de agua: agua de riego, agua de bebida para animales, agua utilizada para formulaciones de fitosanitarios y fertilizantes. Particularmente en las formulaciones agronómicas el grado de acidez puede incidir en la estabilidad y activación de los productos, dependiendo de su naturaleza y composición.

El pH también es un dato clave para determinar calidad de silajes. Otros datos en silajes son materia seca, proteína bruta, energía metabolizable, fibra detergente neutro, fibra detergente ácido y nitrógeno no proteico. El silaje es el producto final de un procedimiento de conservación de forrajes o subproductos agrícolas con alto contenido de humedad, que consiste en la compactación, expulsión de aire y producción de un medio anaeróbico que favorecen el desarrollo de bacterias que dan la acidez óptima para la preservación del forraje. A cuatro semanas del proceso de ensilado se da la fermentación inicial y ya se toman muestras para medir pH; la acidez en este período es importante para evitar el crecimiento de microorganismos

indeseables que provocarían la descomposición de nutrientes. El producto final y maduro debe tener un valor de pH entre 3,7-4,3 dependiendo del forraje y la calidad del cultivo.

Otra aplicación agronómica de la medida de pH es en enmiendas y compost, como monitoreo del proceso de compostaje y evaluación de la calidad de un compost (SENASA, 2019).

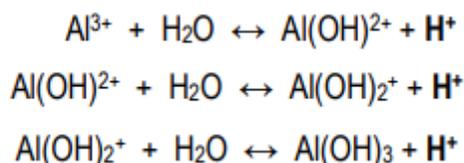
Finalmente, el pH resulta un análisis de rutina para la evaluación de un suelo agrícola.

El pH en el suelo

Las condiciones de acidez, neutralidad o alcalinidad del suelo influyen los procesos físicos, biológicos y químicos del suelo, se los llama "reacción del suelo". La importancia de conocer el pH en el suelo radica en que tanto la acidez como la basicidad acarrearán consecuencias directas e indirectas en la disponibilidad de los nutrientes, en situaciones extremas pueden significar toxicidad para las plantas y los microorganismos. El intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos es de 5,6 a 6,0.

Suelos ácidos, son más característicos de zonas húmedas tropicales, mientras que suelos básicos son predominantes de zonas secas tropicales.

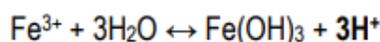
Si bien los suelos se acidifican por una serie de factores, uno de ellos es la meteorización de minerales aluminosilicatos y la consecuente liberación de iones Al^{+3} a la solución del suelo; estos iones pueden producir hidrólisis ácida, que puede representarse como:



Parte de los iones Al^{+3} que se liberan puede ser retenido por las arcillas y óxidos del suelo y luego pasar por huecos a la solución del suelo por un proceso de intercambio catiónico; es la fracción que se denomina *aluminio intercambiable*. El aluminio, a pH mayor a 5,5 predomina en su forma $Al(OH)_3$, poco soluble en agua. Las formas iónicas

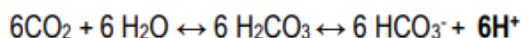
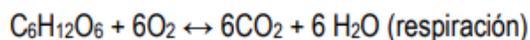
de aluminio presentes a pH menor o igual a 5,5 pueden ser absorbidas por las raíces y alcanzar elevada concentración causando toxicidad en las plantas. Además, los iones de aluminio en exceso interfieren en la absorción de los cationes Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} y NH_4^{+} y de los aniones $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ y SO_4^{-} , generando deficiencias nutricionales en las plantas.

La hidrólisis causada por iones Fe^{+3} también puede provocar la acidez del suelo; la ecuación que representa el proceso es:



Otros procesos que provocan acidez son:

-la descomposición de materia orgánica por parte de la microbiota del suelo, generando en su respiración celular ácidos orgánicos y dióxido de carbono gaseoso que se solubiliza y se hidrata a ácido carbónico.



-la nitrificación por microorganismos, que transforman el amonio del suelo en nitrato, forma nitrogenada absorbida por los vegetales.



-La absorción de nutrientes catiónicos por las raíces de los vegetales y la consecuente liberación de H^{+} a la solución del suelo, que crea un aumento de la acidez en las cercanías de las raíces.

-La lluvia ácida que genera ácidos carbónico, sulfúrico y nítrico que se infiltran en el suelo.

La alcalinidad del suelo tiene su origen en

-La presencia de elementos alcalino y alcalino térreos (K^{+} , Na^{+} , Ca^{+2} y Mg^{+2}) derivados del material rocoso original o aportados por el agua de riego, fertilizantes básicos y otras enmiendas.

-La presencia de sales básicas como CaCO_3 y Na_2CO_3 .

¿Cómo se evalúa la reacción del suelo?

El pH del suelo puede evaluarse de diferentes maneras:

-pH actual o activa: corresponde a H^+ que existen en la solución del suelo y es una estimación de lo que encontraría la planta en su ambiente radical -en cercanía de las raíces-.

-pH potencial: en suelos de reacción ácida puede analizarse la evaluación de la reserva ácida de los sitios de intercambio de los coloides del suelo

-pH hidrolítico: se suele utilizar cuando se desea verificar rápidamente si un pH actual básico se debe a la presencia de sales con poder de hidrólisis, fundamentalmente sódicas.



En el siguiente documental¹ se hace referencia a la importancia del pH del suelo en el equilibrio ambiental y la determinación en el laboratorio de este parámetro. <https://www.youtube.com/watch?v=AgFA4Qz2IuY>. Audiovisuales UNED (2019) *Análisis de suelos: el pH del suelo*.



Aclaración sobre algunos errores del video: K es la constante de producto iónico del agua o constante de autoionización, **se trata de una constante de equilibrio** y no una constante de velocidad (minuto 5,44). Por otro lado, la expresión matemática que relaciona concentraciones molares de cationes hidrógeno y aniones hidroxilo en una solución es: **$[H^+] \times [OH^-] = 1.10^{-14}$** , y no la suma de concentraciones (minuto 6,05).

El diagrama de Troug (figura VIII.11) permite predecir a los Ingenieros Agrónomos cuál es la disponibilidad de nutrientes para la absorción por parte de los vegetales de acuerdo con el pH del suelo. Este diagrama considera el rango de pH entre 4,0 y 10,0 porque en la práctica es infrecuente encontrar suelos con pH fuera de ese rango.

¹ Si bien el documental presenta errores que constan en el recuadro siguiente, resulta un muy buen aporte porque toma el pH desde una perspectiva de sostenibilidad ambiental y por otra parte nos muestra cómo se realiza la determinación de pH activa y potencial en el laboratorio.

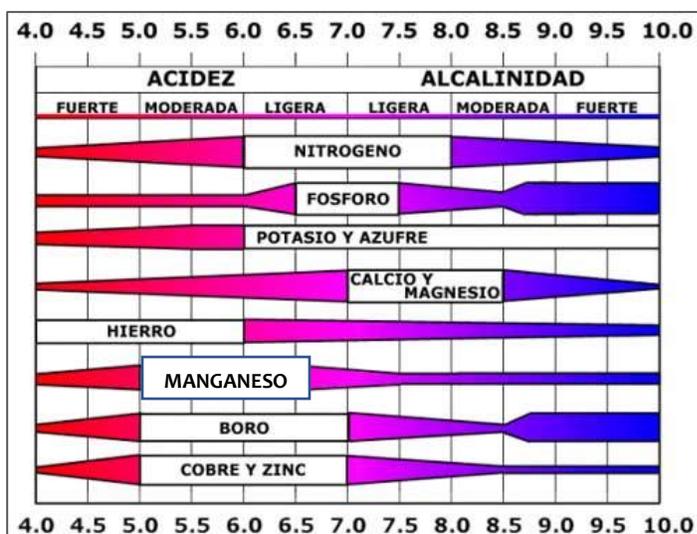


Figura VIII.11. El Diagrama de Troug muestra una barra horizontal para cada nutriente que se ensancha en determinados rangos de pH, indicando que, de estar presente el nutriente en el suelo, su disponibilidad será alta porque estará en una forma fácilmente absorbible para el cultivo. En los rangos de pH en el que la barra aparece más angosta, la disponibilidad del nutriente será escasa, muchas veces porque se encontrará en una forma química poco soluble. Así, podemos decir, por ejemplo, que el hierro tiene alta disponibilidad en suelos ácidos y baja en suelos alcalinos.

Más arriba mencionamos los problemas que ocasionan los iones de aluminio predominantes a pH ácidos (Al^{+3} y $Al(OH)_2^+$), que se correlaciona con la disminución en la disponibilidad, según se observa en el diagrama de Troug, de K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} , P en forma de fosfato.

El boro es soluble en medios ácidos, pero a valores de $pH > 7$ su absorción disminuye, tal como se muestra en el diagrama de Troug. Por su parte, hierro, manganeso, cobre y zinc disminuyen su disponibilidad en medios básicos porque se presentan bajo formas químicas poco solubles, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, $Cu(OH)_2$ y $Zn(OH)_2$.

VIII.8- Determinación experimental de pH en suelos y en aguas de interés agropecuario

Procedimiento para medir pH en suelo

- Pesar 10 g de suelo previamente acondicionado y pasado por tamiz de 2mm

- Preparar una suspensión de suelo en agua en relación 1:2,5²; para esto agregar 25 mL de agua destilada y homogeneizar con varilla de vidrio. Se debe respetar relación suelo-agua de 1:2,5 de acuerdo con la norma IRAM-SAGyP 29574 (2011).
- Luego de 1 hora, insertar la sonda del peachímetro previamente calibrado con soluciones buffer de pH adecuados. Leer el pH una vez que se estabilice la lectura.

Escala clasificatoria orientativa de pH para suelo (pH en relación suelo-agua 1: 2,5)

pH	clasificación	Efectos esperados	clasificación
< 4,5	Extremadamente ácido	7,4-7,8	Levemente básico
4,5 – 5,0	Muy fuertemente ácido	7,9 -8,4	Básico
5,1 –5,5	Fuertemente ácido	8,5- 9	Levemente alcalino
5,6 – 6,0	Moderadamente ácido	9,1 – 10	Moderadamente alcalino
6,1 – 6,5	Levemente ácido	> 10,0	Fuertemente alcalino
6,6 - 7,3	Neutro		

Para muestras de compost se procede igual que para suelo sólo que la relación compost:agua indicada es 1:5. (Martinez y cols, 2021)

Procedimiento para medir pH en agua

- Medir 25-30 mL de muestra de agua a temperatura ambiente y transvasar a un vaso de precipitado de 50 mL.
- Insertar la sonda de medida de un peachímetro previamente calibrado y registrar el dato de pH cuando se estabilice la lectura.

² En este libro tuvimos en cuenta relación suelo:agua 1:2,5 en masa/volumen. En la actualidad las normas IRAM-SAGYP 29574 utiliza relación V/V, para contemplar las características de suelos de baja densidad.

Interpretación de resultados:

La determinación del pH en una muestra de agua, además de demostrarnos si resulta ácida, neutra, o alcalina, orienta la determinación de carbonatos, bicarbonatos o hidróxidos. Cuando el pH es igual o menor de 4,2, hay en disolución dióxido de carbono. Si el pH varía entre 4,2 y 8,3 hay en disolución bicarbonatos, y si varía entre 4,2 y 10,5 hay en disolución carbonatos y bicarbonatos. Si el pH es superior a 10,5 hay en disolución hidróxidos. Para cada caso, se indica la cuantificación del componente que se sospecha que está en concentración superior a lo normal, es decir, dióxido de carbono en el primer caso ($\text{pH} \leq 4,2$), carbonatos en el segundo caso, carbonato y bicarbonatos en el tercer caso e hidróxidos en el último caso ($\text{pH} > 10,5$).

Problemas

1- Diseña una experiencia que pudieras llevar a cabo en tu casa para determinar el efecto de salinidad en el agua de riego sobre una semilla o plantin específico. Escribe el procedimiento incluyendo los materiales que utilizarías e indica qué resultados esperas obtener.

2- En sendos tanques se tienen las soluciones de fertilizantes I a V. Con respecto a las soluciones de fertilizantes I a V que figuran en la tabla

a) Completa, para cada una de las soluciones, escribiendo: la fórmula química del soluto, los equilibrios ácido-base en solución de acuerdo con el tipo de compuesto (tal como estudiamos en el capítulo II de este libro); y según esos equilibrios, qué carácter ácido- base esperas que tengan cada una de estas soluciones.

Tanque	Fertilizante	Fórmula química	Equilibrios ácido-base	Carácter ácido-base resultante
I	Cloruro de potasio			
II	Nitrato de amonio			
III	Fosfato monoamónico			
IV	Fosfato diamónico			
V	Sulfato de potasio			

b) Si en cada tanque agregamos más fertilizante sólido correspondiente, siempre que en ninguno de ellos se produzca precipitación ¿crees que el aumento de concentración modificará el pH teórico en algún caso? Analiza la situación para cada solución de fertilizante.

c) Argumenta tu respuesta de acuerdo con los principios químicos estudiados.

3- Elabora el informe de laboratorio para la determinación de conductividad para agua de riego y pH de suelo suponiendo que has registrado en tu análisis los siguientes datos tabulados:

Muestras de agua-	observaciones	conductividad
A21	Procedente de un establecimiento de producción ganadero en el partido de Azul, Pcia Bs As.	1200 μ S/cm
A22	Procedente de un pozo de la Finca "Las Flores", utilizada para riego	800 μ S/cm
A23	Agua procedente de pozo ubicado en la costa bonaerense y utilizada para aves de corral.	5000 μ S/cm

Muestras de suelo- identificación	pH
S31	8,0
S32	5,7

En la discusión, incluye la clasificación de aguas de riego o para bebida de animales de acuerdo con las diferentes salinidades (Tabla VIII.1 y Tabla VIII.4, respectivamente), y la disponibilidad de nutrientes respecto del pH en el suelo (figura VIII.8), especificando cuáles de éstos podrían estar disponibles y cuáles no.

Voces desde la Agronomía**Una nueva forma de producir: “La hidroponía”**

Ing. Agr. Facundo Ariel Oliva

Hoy en día la degradación de los suelos, la escasez de agua y los accesos a tierras productivas son una problemática que crece cada año a nivel mundial. La implementación de la hidroponía como forma alternativa de producción de cultivos en respuesta a estas problemáticas ayudan a promover la protección ambiental, al igual que la sustentabilidad.

La hidroponía deriva de las palabras griegas Hydro=Agua y Ponos=Labor o trabajo y traducido literalmente significa “trabajo en agua”. Constituye una técnica de producción de cultivos en la cual el suelo se reemplaza por una solución nutritiva constituida por agua que contiene los nutrientes minerales esenciales disueltos en ella. La solución nutritiva es uno de los pilares más importantes de toda técnica hidropónica, su formulación y supervisión, junto a una adecuada elección de las fuentes minerales solubles constituyen una de las bases para el éxito del cultivo hidropónico.

La hidroponía se ha extendido en el mundo entero, desarrollándose en numerosos países, en los cuales compañías transnacionales la utilizan para producir de manera intensiva. Su implementación se ha adoptado tanto en explotaciones agrícolas al aire libre, como en la agricultura protegida. Entre las principales hortalizas que pueden producirse de forma hidropónica, se encuentran las familias Apiaceae (apio, cilantro, perejil), Asteraceae (lechuga), Brassicaceae (berro, brócoli, coliflor, repollo), Cucurbitaceae (calabaza, melón, pepino, sandía) y Solanaceae (berenjena, chile, tomate). Esta forma de producción sin suelo permite potenciar la productividad de los cultivos y obtener hortalizas de excelente calidad, al igual que el asegurar un uso más eficiente del agua y de los fertilizantes, con respecto a los cultivos en suelo.

Los rendimientos por unidad de área cultivada se incrementan con respecto a la agricultura tradicional, dada la mayor densidad de plantación y la elevada producción por unidad de superficie, obteniéndose mayor número de cosechas al año. Otra

calidad importante es que las hortalizas cosechadas vivas, es decir, con raíz, no pierden ninguna propiedad organoléptica y los desperdicios en cosecha se reducen considerablemente.

La aplicación de la hidroponía para producir cultivos en invernadero está difundida en los países desarrollados y con tecnologías más sencillas en zonas urbanas y sub-urbanas, bajo la forma de huertos familiares, mejorando así las condiciones de vida, el nivel de ingresos y la alimentación de las familias, sin que el espacio requerido sea una limitante para producir sus propios alimentos y con reducido uso de agroquímicos. La hidroponía permite obtener productos de mejor calidad, siendo una alternativa de alta viabilidad en comunidades en pobreza extrema, motivo por el cual los involucrados en la agricultura debemos seguir impulsando esta técnica de producción de cultivos.

Sistemas hidropónicos

En la actualidad, existen diferentes formas de hacer un cultivo hidropónico, pero dos métodos son los que más se utilizan tales como son el Floting System y el NFT (figura VIII.12)



Figura VIII.12: Emprendimiento “La comarca”, localidad de Azul, Bs. As.. A la izquierda, sistema Floting y a la derecha, sistema NFT en invernadero tipo capilla.

El sistema Floting consiste en pequeñas piletas, con una profundidad de 10 cm de altura, donde bandejas flotan en la solución nutritiva, funcionando como sostén de las plantas. En cambio, la técnica del NFT (Nutrient Film Technique), trata de pasar una película de solución nutritiva a través de caños, ajustándose la frecuencia de

riego según el cultivo y condiciones ambientales como especie a cultivar, temperatura, estación del año y oxigenación de la solución nutritiva.

Solución nutritiva

La solución nutritiva es una disolución acuosa que contiene oxígeno molecular y parte



Figura VIII.13:

Instrumento para medir en ensayo a campo la CE y TDS.

o la totalidad de todos los nutrientes completamente disociados en forma disponible para la planta. Dentro de estos nutrientes se encuentran los macroelementos: nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, sodio, cloro, silicio y azufre y los microelementos: hierro, manganeso, cobre, cinc, boro, molibdeno, cobalto y vanadio. Esta solución se diseña para complementar el programa nutritivo de los sistemas hidropónicos y maximizar el desarrollo vegetativo. Actualmente hay una gran cantidad de formulados comerciales especialmente diseñados para

su aplicación en hortalizas de hoja como lechuga, acelga, rúcula, col, espinaca, apio, albahaca y otras hierbas aromáticas, mientras que otras formulaciones satisfacen los requerimientos de las hortalizas de fruto como tomate, pepino, chiles o calabaza. No sólo es importante el tipo de nutrientes sino su concentración, la cual puede estar dada en mg/L o mmol/L (milimol/L).

Cuidados básicos en hidroponía

En la preparación de la solución nutritiva, es prioritario conocer el contenido de sales, una forma directa es la medición a través de TDS, que muestra la concentración de sólidos disueltos en (ppm) y una medición indirectamente es la medida de conductividad eléctrica (C.E.) del agua que utilizaremos en la formulación y el de las soluciones madres que aportarán los nutrientes (figura VIII.13)

La formulación final de la solución nutritiva deberá tener una C.E. o concentración de sales de acuerdo con el momento fenológico del cultivo producido y la época del año; por ejemplo, en invierno se utilizan mayores C.E. ya que al bajar la temperatura ambiental y elevar las concentraciones de la solución nutritiva, la planta realiza un ajuste osmótico aumentando la transpiración y, de esta manera, incorporar mayor cantidad de nutrientes. En cambio, en verano se debe bajar la C.E. debido a que la

elevada temperatura ambiental provoca una alta tasa de transpiración en las plantas que, sumado al estrés por elevada C.E. provocaría daños al cultivo; por ejemplo, para lechuga se utilizan rangos de 1.5 a 3 mS/cm o 750 a 1500 ppm.

Un paso crítico al momento de formular la solución nutritiva y durante el ciclo del cultivo es controlar la temperatura de la solución, ya que ésta afecta directamente la C.E., provocando resultados negativos, como clorosis y quemaduras foliares. Otro factor dependiente de la temperatura es la oxigenación del medio, debido que a mayor temperatura menor es la disolución de oxígeno molecular en la solución; esta falta de oxigenación se manifiesta con el color marrón que toman las raíces (Figura VIII.14).



Figura VIII.14:
Daño radicular por efecto de temperatura y falta de oxigenación.

Para un buen control de los niveles de temperatura se deben monitorear correctamente las temperaturas del vivero, recircular las soluciones y tener un depósito de solución nutritiva enterrado en el suelo para que esté fresco (Figura VIII.15).



Figura VIII.15:
Tanque de solución nutritiva

Otro factor importante es el pH de la solución nutritiva, por ejemplo, para hortalizas se sugieren valores comprendidos entre 5,5 y 6,5. Fuera de este rango de pH pueden afectar la disponibilidad de los elementos minerales debido a la insolubilización de éstos y/o por adopción de una forma no asimilable por las raíces. Dicho comportamiento los podemos ver explicados en el diagrama de Troug (figura VIII.11), que constituye una forma gráfica de observar la influencia del pH en la disponibilidad de los nutrientes. Por otra parte, los pH extremos dañan directamente las raíces. Cuando formulamos la solución nutritiva solemos utilizar agua de cañería cuyo pH por lo general oscila entre 7.5 -8.5 y se acidifica ligeramente cuando se añaden los nutrientes (6.5–7). El ajuste definitivo de pH hasta 5,8 se hace generalmente con los ácidos HNO_3 o H_3PO_4 ; el primero de ellos se emplea para el período vegetativo de la planta, en la cual aumenta su demanda de nitrógeno; mientras que el segundo es más adecuado para el período de floración y fructificación, procesos que demandan fósforo. No se debe usar HCl (ácido muriático) ya que se disocia totalmente aportando

una elevada concentración de iones Cl^- que provoca necrosis de las raíces de las plantas. En pocas ocasiones necesitaremos elevar el pH empleando bases, por ejemplo, KOH o el buffer KHCO_3 , cualquiera de ellos además aporta K; en cambio no se utiliza NaOH porque es altamente reactivo y el Na no aporta beneficio al sistema. Hay que tener en cuenta que estos productos químicos son corrosivos y pueden causar quemaduras; por tanto, deben manipularse con cuidado. Para corregir el pH también se dispone de disoluciones reguladoras comerciales ácidas (pH DOWN) o básicas (pH UP), que son disoluciones adecuadas de los productos químicos que se han mencionado antes, y que por tanto son más seguras y fáciles de manejar. Durante el cultivo hidropónico, a medida que las plantas consumen nutrientes de la solución nutritiva, el pH tiende a subir ligeramente, por lo tanto, este parámetro deberá controlarse periódicamente y ajustarse si es necesario. Cada sistema cambiará el pH a una velocidad diferente dependiendo de multitud de factores tales como el medio de cultivo empleado, o el tipo y edad de la planta.

Algunas ventajas de la hidroponía

- Reducción del requerimiento de espacio
- Higiene de los cultivos
- Comodidad del trabajador
- Optimización del uso del agua
- Producción en lugares donde no hay tierra o es de mala calidad
- Producción en climas variados

Algunas limitaciones de la hidroponía

- Necesidad de inversión inicial
 - Mayor necesidad de especialización
 - Dependencia energética
 - Requerimiento de agua de buena calidad
-

BIBLIOGRAFÍA

- Abad, M. (1993). Sustratos. Características y propiedades. Cultivos sin suelo. F. Cánovas y JR Díaz.(ed.). (47–62). Inst. Estud. Almer. FIAPA.
- Azcón-Bieto, J. y Talón, M. (2008). *Fundamentos de fisiología vegetal*. McGraw-Hill Interamericana de España.
- Audiovisuales UNED (2019) *Análisis de suelos: el pH del suelo* (video). De <https://www.youtube.com/watch?v=AgFA4Qz2IuY>
- Beltrano, J., Gimenez, D.O. (2015). *Cultivo en hidroponía*. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP).
- Benton Jones, J., (2014). Complete Guide for Growing Plants Hydroponically. CRC Press, New York.
- Colacelli, N.A. (1997) Calidad de agua para bebida animal. *Producción Agroindustrial del NOA*. Recuperado de http://www.produccion.com.ar/1997/97abr_11.htm
- Harris, D.C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverté.
- Harris, D.C. (2007) *Análisis químico cuantitativo*. Reverté
- Lambers, H., Chapin, F.S. y Pons, T.L. (2008). Plant physiological ecology, Plant physiological ecology. Springer.
- Martinez, E.L., Rizzo, P.F., Bress, P.A., Riera, N.I., Beily, M.E., Dellatorre, V., Yang, B.J., Torti, M.J., Dunel Guerra, L.G., Storniolo, R. y Pegoraro, V.R. (2021) *Compendio de métodos analíticos para la caracterización de residuos, compost y efluentes de origen agropecuario y agroindustrial*. Buenos Aires. Ediciones INTA. ISBN 978-987-679-309-4 (digital)
- MOOC Agrotech (2015)- *Laboratorio para análisis de agua. Conductividad*. (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=ESGvoWKdwAc>
- Osorio, N. W. (2012) pH del suelo y disponibilidad de nutrientes. *Manejo integral del suelo y nutrición vegetal*. Vol 1, 4. <https://www.bioedafologia.com/sites/default/files/documentos/pdf/pH-del-suelo-y-nutrientes.pdf>
- Redagícola (2017) *Conductividad eléctrica y salinidad*. <https://www.redagricola.com/cl/conductividad-electrica-salinidad/>
- SENASA Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agrolimentaria y Secretaría de Control y Monitoreo Ambiental. Resolución Conjunta N° 1/2019. Compost:

marco normativo para la producción, registro y aplicación de compost
http://www.senasa.gob.ar/sites/default/files/resolucion_conjunta_scyma_y_senasa_1-2019_anexo_i.pdf

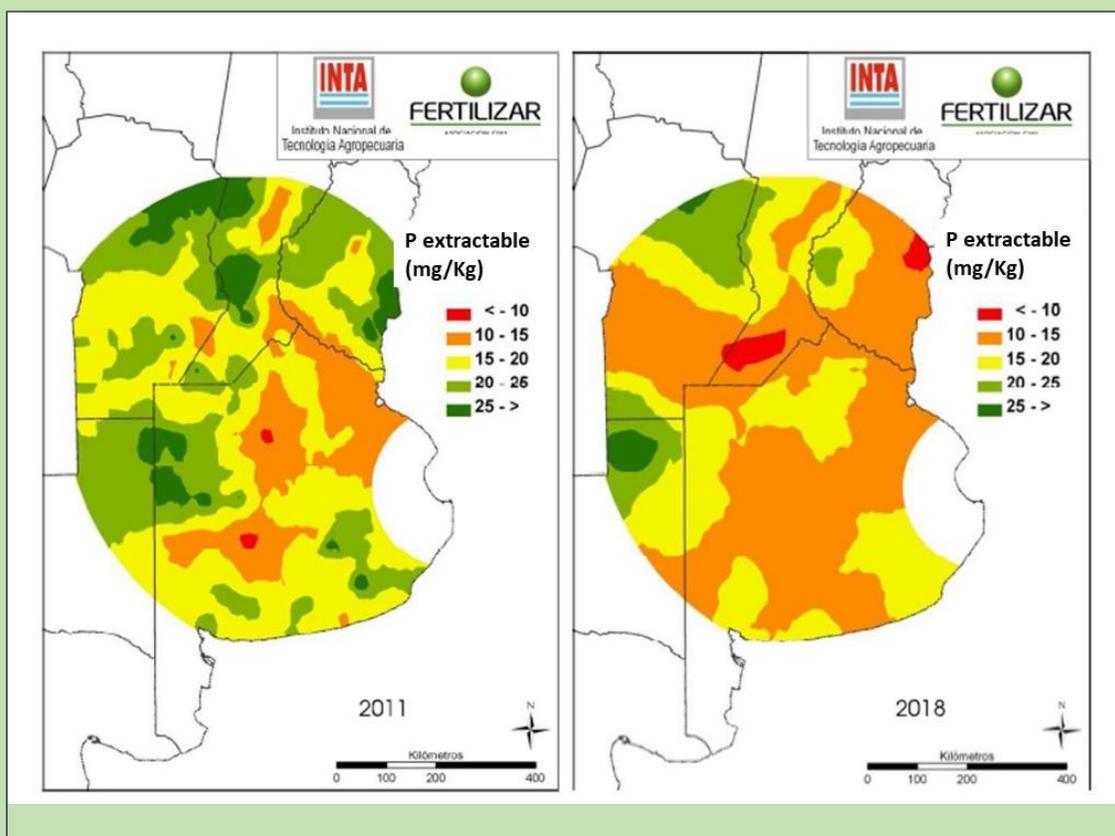
Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2015) *Fundamentos de Química Analítica*. Thomson.

Wallender, W.W. y Tanji, K.K., (2011). Agricultural salinity assessment and management. American Society of Civil Engineers.

Wika (2019) Calibrar instrumentos de medición: ¿Cuál es la diferencia entre calibrar, certificar y ajustar? (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=6X77p3FoYhs>

IX- ESPECTROSCOPIA Y SUS APLICACIONES EN AGRONOMÍA

El fósforo es un nutriente esencial para el crecimiento de las plantas. Su contenido en el suelo está altamente influenciado por los componentes originarios del suelo, por la historia de las fertilizaciones realizadas y la extracción debida a los cultivos. Se realizó un relevamiento del contenido de fósforo extractable (Pe) en la zona pampeana durante 2011 y 2018. Los datos se muestran en el siguiente mapa



Mapa de distribución de niveles de P extractable medidos en horizonte superficial de 0 a 20 cm de profundidad en suelos con prolongada historia agrícola, muestreados en 2011 (izquierda) y 2018 (derecha). Se representan con diferentes colores las regiones con ciertos rangos de concentraciones de Pe, expresados en mg/Kg. Adaptado de Sainz Rosas (2019)

En este capítulo nos preguntamos qué es fósforo extractable, cómo se mide y cuáles son los fundamentos básicos del análisis. El método de referencia se basa en espectroscopía de absorción molecular.

IX.1- Fundamentos básicos de la espectroscopía

Dentro de los métodos instrumentales de importancia en el análisis químico se encuentran los métodos espectroscópicos, basados en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Si bien la espectroscopía abarca un amplio grupo de técnicas analíticas, en este capítulo nos enfocaremos en un tipo particular que son los métodos de absorción molecular.

La espectroscopía, con todo su espectro de posibilidades instrumentales, ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Por otra parte, también ha aportado las herramientas más utilizadas para elucidar las estructuras moleculares, así como para identificar y obtener la composición cuantitativa y cualitativa de sustancias orgánicas e inorgánicas.

IX.2- Propiedades de la radiación electromagnética

¿Qué es la radiación electromagnética? ¿Podrías mencionar ejemplos que conozcas de la vida cotidiana? Algunos de estos ejemplos son: la luz del sol que nos ilumina, las microondas que generan los hornos y que permiten cocinar o calentar la comida, las ondas de radio que nos permiten comunicarnos, los rayos x implicados en las placas radiográficas que permiten realizar un diagnóstico médico. Estos ejemplos de radiación electromagnética no son iguales, difieren fundamentalmente en la energía que expresan: podemos estar expuestos al sol durante unas horas, sin embargo, no debemos estar expuestos ese mismo tiempo a los rayos x, ya que estos últimos son más dañinos para la salud. Comenzaremos a estudiar, entonces, qué es la radiación electromagnética y qué propiedades tiene.

La radiación electromagnética es una forma de energía cuyo comportamiento y propiedades pueden describirse bajo dos modelos: el de ondas y el de partículas. El modelo ondulatorio describe mejor propiedades de la radiación electromagnética como la refracción, la reflexión y la difracción; mientras que el modelo de partículas es más útil para explicar la absorción, la transmisión y la emisión de radiación, propiedades que implican transiciones entre niveles diferentes de energía -por ejemplo saltos de electrones en espectroscopía tal- o cambios por movimientos

relativos entre subpartes –por ejemplo en espectroscopía infrarroja-, de las especies químicas involucradas.

-El modelo ondulatorio de la radiación electromagnética

Durante los siglos XVII, XVIII y principios del siglo XIX Huygens, Young o Fresnel presentaron trabajos sobre la naturaleza de la luz, que dieron cuenta del comportamiento ondulatorio de la luz. En la segunda mitad del siglo XIX, ya aceptado el comportamiento ondulatorio de la luz, James Clerk Maxwell –físico inglés- estableció que la luz se comportaba como una onda electromagnética; esto es, que la luz consta de campos eléctricos y campos magnéticos que oscilan en planos perpendiculares entre sí, y a su vez perpendiculares a la dirección de propagación, a una velocidad constante. En la figura IX.1 se representa una onda polarizada en el plano, en donde la componente del campo eléctrico se muestra en el plano xy y la componente de campo magnético se muestra en el plano xz. La luz no polarizada tiene componentes en todos los planos; es decir, los campos eléctricos vibran en todas las direcciones perpendiculares a la dirección de propagación de la luz con la misma probabilidad. En el desarrollo de nuestra explicación tomaremos la componente eléctrica como responsable del fenómeno que nos interesa: la absorción.

El campo eléctrico para una frecuencia única oscila en forma sinusoidal en tiempo y en espacio, como se muestra en la figura IX.1.

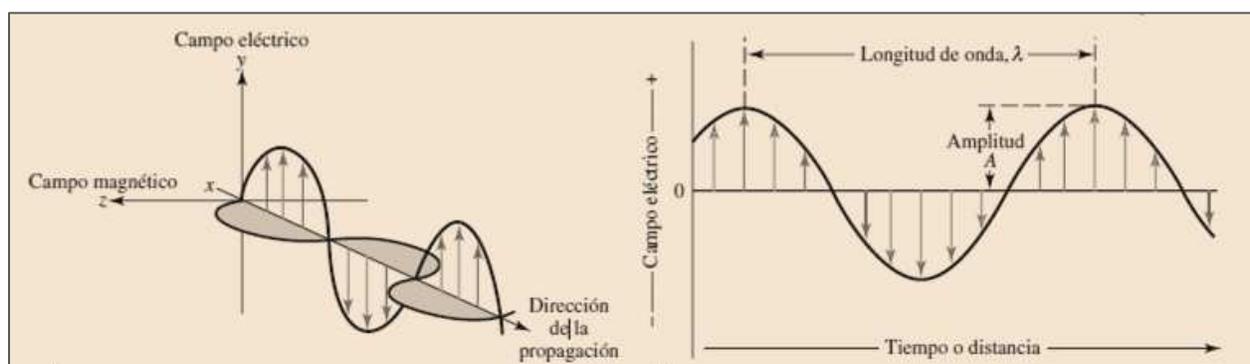


Figura IX.1- La onda electromagnética. A la izquierda, representación del campo eléctrico y magnético de una onda polarizada en un plano. A la derecha, componente eléctrica y los parámetros característicos. La amplitud de la onda es la longitud del vector, mientras que la

longitud de onda es la distancia entre dos máximos sucesivos. Fuente: Modificado de Skoog y West (2005).

Algunas propiedades de las ondas electromagnéticas son:

- **Amplitud (A)**, es la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda sinusoidal.
- **Longitud de onda (λ)**, es la distancia lineal entre los puntos máximos o mínimos sucesivos de la onda. Suele medirse en unidades micrómetros (1 μm = 10^{-6} m), nanómetros (1 nm= 10^{-9} m), Amstrong (1 A= 10^{-10} m) o picómetros (1 pm= 10^{-12} m).
- **Período (P)**, es el tiempo, en segundos, necesario para que dos máximos o dos mínimos sucesivos pasen por un punto fijo del espacio.
- **Frecuencia (v)**, es el número de oscilaciones completas de una onda en un segundo. La unidad de medida es la inversa del segundo, es decir, 1/s, que se denomina hercio (Hz)

La relación entre longitud de onda y frecuencia de una onda es:

$$v \cdot \lambda = c \quad \text{donde } c \text{ es la velocidad de la luz (} 3 \cdot 10^8 \text{ m/s en el vacío)}$$

En un medio diferente del vacío, la velocidad de la luz es c/n donde n es el índice de refracción de ese medio. La mayoría de las sustancias tienen $n > 1$ para longitudes de onda de la luz visible, de forma que se propaga más lentamente a través de la materia que en el vacío

-El modelo de partículas de la radiación electromagnética

Desde la perspectiva de la energía, es más adecuado pensar a la radiación electromagnética como un haz de partículas denominadas *fotones*. La energía E (se mide en Joules (J)), que transportan los fotones, está relacionada con su frecuencia v y su longitud de onda λ :

$$E = h \cdot v \quad \text{donde } h \text{ es la constante de Plank (} h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s)}$$

Y

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

De estas ecuaciones matemáticas se desprende que la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda.

A partir de este modelo, se entiende que, cuando la materia absorbe radiación electromagnética, adquiere la energía de los fotones.

-El espectro electromagnético

La radiación electromagnética (luz) es un conjunto infinito que suele representarse en su distribución en función del parámetro longitud de onda bajo el nombre de **espectro electromagnético** (figura IX.2). Los rangos de frecuencia (la inversa de la longitud de onda) se utilizan en espectroscopía según la capacidad de detección del instrumento utilizado. Por ejemplo, el ojo humano solo capta solo una mínima parte de la luz, que denominamos "luz visible", que abarca longitudes de onda desde 380 nm a 780 nm. En los extremos de detecciones espectroscópicas se encuentran las ondas de frecuencia mayor a 10^{19} Hz (rayos gamma, γ), hasta las ondas de radio de 10^3 Hz. Los límites de cada región no son absolutamente delimitados y hasta pueden superponerse.

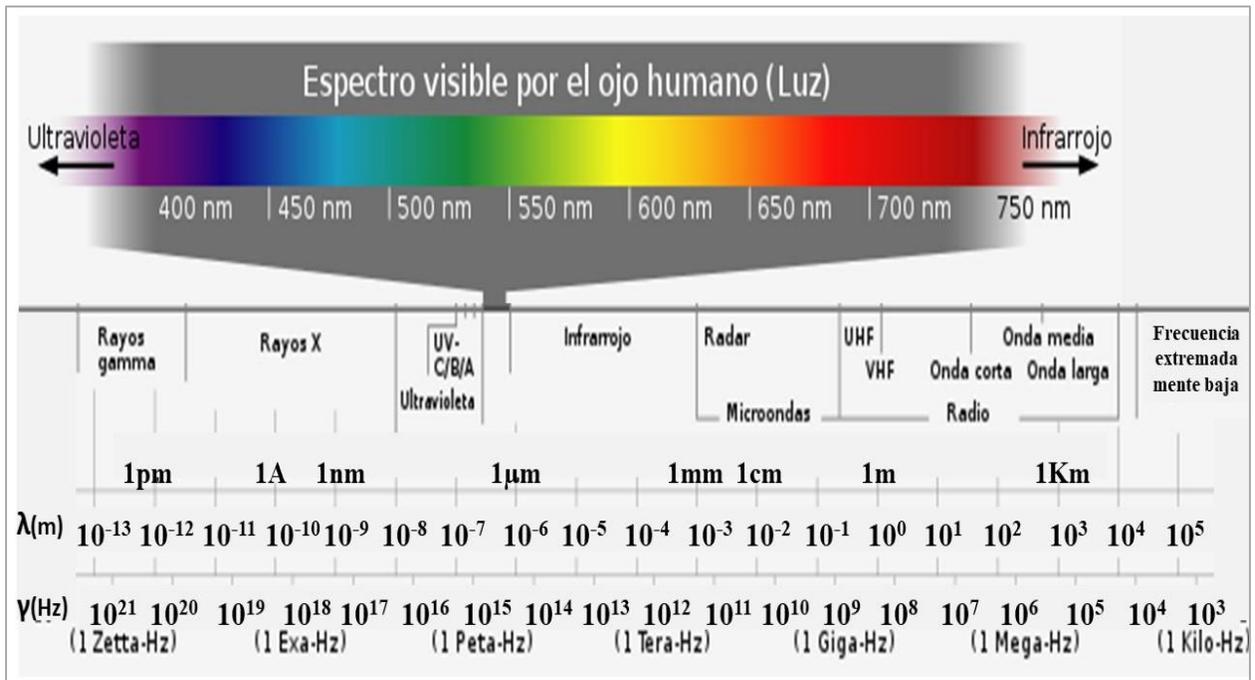


Figura IX.2: Espectro electromagnético, ordenado por longitud de onda creciente de

izquierda a derecha, desde 10^{-13} m a 10^5 m. El espectro visible (luz) se encuentra amplificado en la parte superior y se observan los colores desde el violeta hasta el rojo.

Modificado de De Horst Frank, Jailbird -

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1793461>

El tipo de interacción entre la radiación electromagnética y la materia dependerá en parte de la energía de la radiación utilizada; por ejemplo, la luz visible no atraviesa más allá de la piel, mientras que los rayos X atraviesan piel y tejidos blandos, pero no los huesos.

Diferentes regiones del espectro pueden utilizarse para diferentes análisis químicos. Cuando la materia recibe el impacto de radiación electromagnética responde de forma diferente, según la energía de la luz y las características de esa materia. Por ejemplo, la radiación de alta energía que utiliza la espectroscopía de rayos gamma (γ) da lugar a transiciones nucleares, con el consecuente cambio en la configuración nuclear de los elementos químicos¹; mientras que la radiación de baja energía utilizada en la resonancia magnética nuclear (RMN) provoca cambios de orientación del espín poblaciones de elementos específicos, principalmente ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N .²

En la tabla siguiente se muestra un resumen de los métodos espectroscópicos y las diferentes regiones del espectro electromagnético que utilizan.

¹ Un ejemplo de producción de rayos gamma es la desintegración de $^{60}_{27}\text{Co}$ a $^{60}_{28}\text{Ni}$ con la consecuente emisión de dos rayos γ de 1,17 y 1,33 megaelectronvoltios (MeV), respectivamente. Debido a la gran capacidad penetrante de la radiación gamma es que esta técnica puede utilizarse para controlar microorganismos patógenos, disminuir la carga microbiana y permitir el almacenamiento prolongado de productos agroalimentarios, particularmente en productos postcosecha. En este ámbito se utilizan los isótopos radiactivos Cobalto 60 y Cesio 137. La radiación gamma rompe la doble hebra de ADN e induce la producción de sustancias reactivas de oxígeno que producen modificaciones estructurales y metabólicas en bacterias y hongos (Balvoa Caguana y cols, 2021).

² La técnica RMN es aplicada a control de calidad de semillas, granos, subproductos y aceites, y tiene la ventaja de no destruir la muestra en estudio (Aristizabal Torres, 2007)

Tabla IX.1-Métodos espectroscópicos basados en la interacción del espectro electromagnético con la materia.

Método espectroscópico	Intervalo de longitud de onda	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0,5 a 140 pm	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos x	0,1 a 100 Å	Electrones internos
Absorción ultravioleta de vacío	10 a 180 nm	Electrones de enlace
Absorción, emisión, fluorescencia ultravioleta visible	180 a 780 nm	Electrones de enlace
Absorción y dispersión Raman infrarroja	0,78 a 300 µm	Rotación y vibración molecular
Absorción de microondas	0,75 a 3,75 mm	Rotación molecular
Resonancia de Espín electrónico	3 cm	Espín de los electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0,6 a 10 m	Espín de los núcleos en un campo magnético

IX.3- Interacciones entre la radiación electromagnética y la materia

En las mediciones espectroscópicas se estimula una muestra produciendo un cambio de energía y midiendo su impacto. Antes de estimular la muestra, el analito se encuentra en un estado más bajo de energía, estado basal; durante el estímulo se produce la transición a un estado energético mayor, estado excitado. Las mediciones del impacto pueden hacerse analizando la radiación electromagnética absorbida por el analito al pasar de un estado basal al excitado, o bien por medición de la radiación emitida cuando el analito regresa al su estado basal. Estas transiciones características de energía son características y dan información sobre el analito.

Cuando el estímulo es la aplicación de calor o energía eléctrica la situación refiere a una espectroscopía de emisión; cuando la emisión se produce por una reacción química se denomina quimioluminiscencia; cuando el estímulo es una fuente de radiación electromagnética puede ocurrir absorción de la radiación incidente y

posterior promoción a un estado excitado de algunas especies químicas del analito (figura IX.3). En la espectroscopía de absorción, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, mientras que en la espectroscopía de fotoluminiscencia se mide la emisión de fotones (la muestra vuelve a su estado inicial o basal, emitiendo fotones que había absorbido durante la excitación).

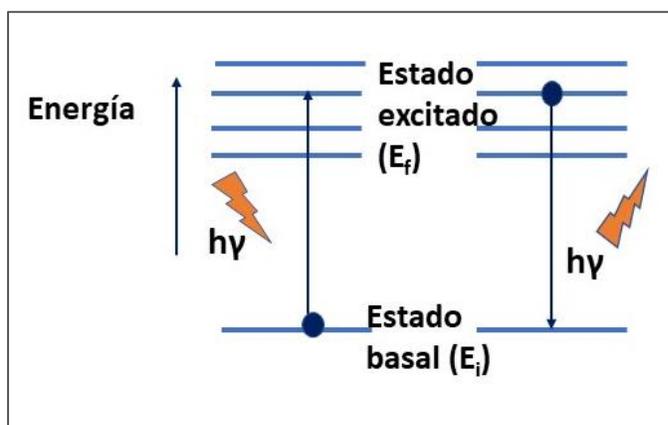


Figura IX.3- Este esquema simplificado de energía cuantizada donde se muestra absorción de la energía (a la izquierda) al impactar un fotón con energía $h\nu$ (h : constante de Planck; ν -letra griega nu-: longitud de onda), que coincide con la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado del átomo o molécula. Luego, al desexcitarse, emitirá la misma cantidad de energía en forma de fotón

Los procesos de absorción de radiación dependen de qué región del espectro electromagnético se aplica a qué tipo de sustancias. En nuestro caso, estudiaremos la espectroscopía de absorción molecular en la región uv-visible del espectro que se emplea primariamente en análisis cuantitativo.

IX.4- Proceso de absorción de la luz

La energía de los niveles a los que pueden acceder los electrones de cada especie química, están cuantizados; es decir, cada salto de un nivel a otro requiere una dada cantidad de energía. Por lo tanto, la energía cada fotón (medida por la frecuencia o la longitud de onda de la luz incidente) que absorbe un dado analito genera como señal una raya discreta en el espectro continuo de ese rango de luz; esa raya oscura en el espectro de la radiación electromagnética se corresponde a la energía cuantizada que demandó la transición de un electrón³ desde su estado basal a uno de sus numerosos estados de energía mayor (estado de energía electrónico excitado)

³ Se habla en singular de un electrón y su salto entre niveles, y se los dibuja como en la figura IX.3, pero la muestra es una porción de masa que involucra una inmensa población de tales transiciones.

Debido al gran número de estados electrónicos posibles y la escasa diferencia de energía entre sí, es que existen en la población de la muestra muchas rayas discretas que en su conjunto dan lugar a bandas de absorción.

Cuando las moléculas o especies absorbentes se encuentran en solución, las moléculas de solvente modifican en forma irregular las energías de los diversos niveles vibracionales. Resulta que la energía de un estado en un conjunto de moléculas adquiere una distribución gaussiana, siendo este efecto más pronunciado en solventes polares como el agua.

La medida de la cantidad de radiación absorbida por una solución de una especie absorbente en función de la longitud de onda se puede representar en un gráfico denominado **espectro de absorción** (figura IX.4), el cual es característico para cada especie absorbente.

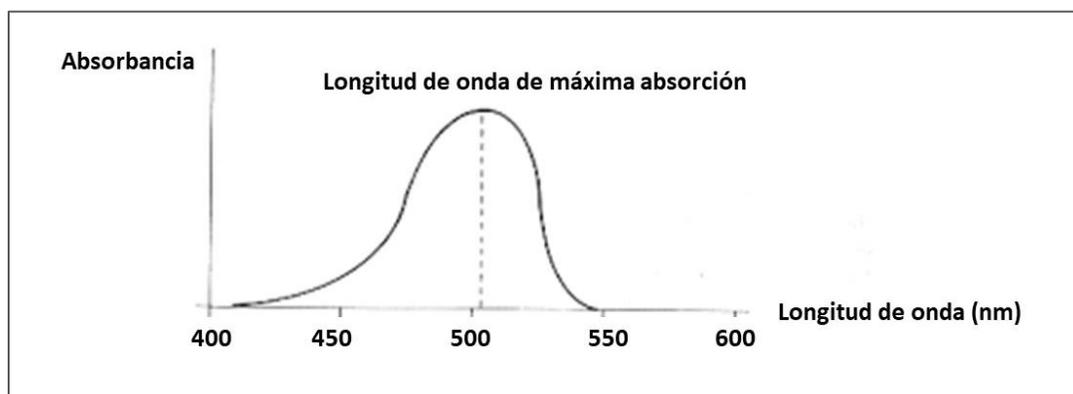


Figura IX.4- Espectro de absorción de una solución de especie absorbente genérica entre longitud de onda 400 a 600 nm. Se observa una banda de absorción con un máximo en 500 nm. Una solución de especie absorbente real puede tener más de una banda de absorción en diferentes rangos de longitudes de onda de la luz visible.

Los espectros de absorción son útiles en los métodos espectroscópicos para estudiar cualitativamente una muestra o bien para seleccionar la longitud de onda más adecuada para realizar un análisis cuantitativo, este último caso lo veremos más adelante en este capítulo.

Para un analito formado por átomos, las longitudes de onda de la radiación UV y visible originan transiciones energéticas en los electrones más externos o electrones de enlace, provocando un cambio en la configuración electrónica externa; estos procesos dan lugar a espectros de absorción sencillos de líneas, en lugar de bandas.

A diferencia de los átomos, los procesos mediante los cuales las moléculas poliatómicas absorben radiación ultravioleta y visible son mucho más complejos porque el número de estados energéticos es enorme. Las transiciones electrónicas son a través de electrones compartidos que participan directamente en la formación de enlaces y que están asociados en más de un átomo y electrones externos no compartidos, localizados preferentemente en torno a átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno. Los enlaces y grupos funcionales de las especies absorbentes responsables de la absorción de luz UV y visible se denominan **cromóforos**.

Las soluciones de muchos iones de metales de transición, tal el caso de Co^{+2} y de Cu^{+2} , tienen color porque absorben radiación visible, y son debidas a transiciones de electrones de valencia del ion metálico, en orbitales *d*.

Otro proceso de absorción es por transferencia de carga, que ocurre en complejos metálicos, cuando la absorción de un fotón produce la transferencia de carga del metal al ligando. También puede ocurrir la transferencia de carga desde el ligando al metal, caso del complejo o-fenantrolina con Fe^{+2} . La absorción por transferencia de carga suele generar señales de absorbancia muy importantes.

Toda sustancia que absorbe luz visible, al estar expuesta a la luz blanca, que contiene todos los colores, aparece coloreada cuando refleja la luz que no absorbe. La sustancia sólo absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca y nuestros ojos detectan las longitudes de onda no absorbidas. El color observado es el complementario del color absorbido. La tabla IX.2 muestra colores absorbidos y observados para diferentes regiones de la luz visible. Según esto, una sustancia que absorbe luz de longitud de onda entre 500 y 520 nm absorberá el color verde de la luz visible y aparecerá a nuestros ojos de color púrpura.

Tabla IX.2- Rangos de longitudes de onda de la luz visible y los colores absorbidos y observados.

Longitud de onda de máxima absorción (nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verdoso
420-440	Azul violáceo	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul violáceo
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde azulado
680-780	Púrpura	Verde

Cuando un cromóforo cambia su estructura química por algún motivo (caso los indicadores utilizados en volumetría vistos en capítulos anteriores), sus bandas de absorción se corren de longitud de onda λ , por lo tanto, el color que vemos en el espectro visible es otro (cambia durante la volumetría, por ejemplo).

IX.5- Transmitancia y absorbancia

Como hemos mencionado anteriormente, cada especie absorbente tiene cierta capacidad de absorber luz a determinada longitud de onda. Durante este proceso, la energía del haz de luz irradiada a través de una solución de concentración c del absorbente, disminuye desde P_0 hasta P_T (figura IX.5).

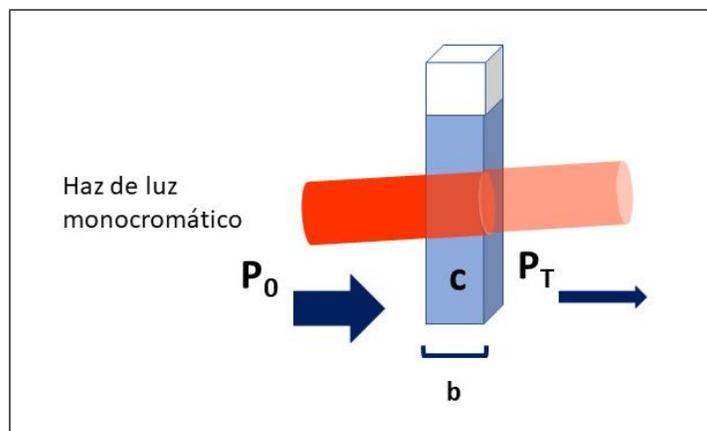


Figura IX.5- Diagrama que muestra la atenuación del haz de luz monocromático, desde P_0 a P_T , al atravesar una solución de concentración c de absorbente contenida en una celda de ancho b . El trayecto del haz en la solución se indica con b . La disminución se representó en la menor intensidad de color rojo del haz de luz antes y luego de atravesar la solución y en la forma de las flechas azules.

Para describir cuantitativamente la atenuación de la radiación se utilizan los conceptos de **Transmitancia** (T) y **Absorbancia** (A).

La transmitancia es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución del absorbente.

$$T = \frac{P_T}{P_0}$$

P_0 es la potencia o intensidad del haz monocromático incidente y P_T es la potencia del haz emergente o transmitido.

T no tiene unidades de medida: suele expresarse como porcentaje:

$$\%T = T \cdot 100 \quad \text{entonces,} \quad \%T = \frac{P_T}{P_0} \cdot 100$$

La transmitancia puede medirse por métodos de detección de fotones, incluido el ojo humano y los transductores fotoeléctricos actuales.

La relación matemática entre T y P_0 - P_T no distingue entre la absorción de la muestra y otros fenómenos que impiden que llegue el haz de luz al detector, por ejemplo, la reflexión y absorción de la celda que contiene la muestra, la absorción por otros componentes de la matriz de la muestra y la dispersión de la radiación. Por este

motivo en la práctica experimental es indispensable realizar un blanco para compensar esta pérdida de potencia en la radiación y redefinimos P_0 como la potencia emergente del blanco (Figura IX.7).

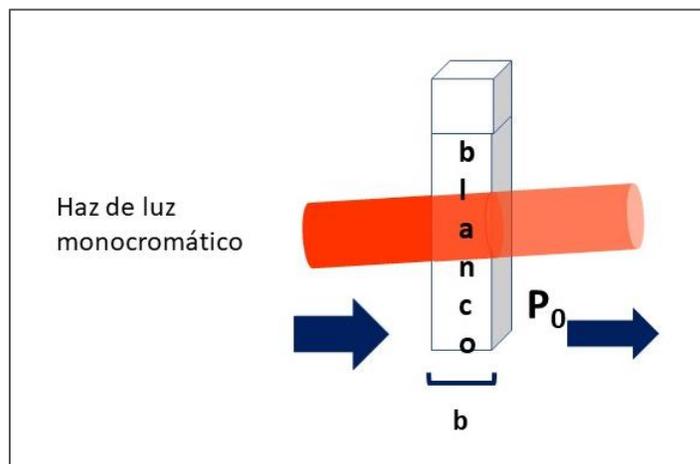


Figura IX.7- Diagrama que muestra el grado de atenuación del haz de luz en un blanco, sin muestra. Permite compensar la atenuación del haz de luz debido a otros procesos que no sean por la absorción de luz por el absorbente. De esta manera se redefine la potencia P_0 como la potencia radiante transmitida por el blanco.

Debido a que la relación entre transmitancia y concentración del absorbente en la solución -dato que nos interesa analizar en una espectrofotometría- no es lineal en todo el rango de concentraciones, como veremos más adelante, se hace uso del concepto de absorbancia. La absorbancia es una medida de la cantidad de luz absorbida por el analito y se relaciona con el logaritmo de la inversa de T .

$$A = \log \frac{1}{T} ; \quad A = -\log T$$

$$A = -\log \frac{P_T}{P_0}$$

Si la potencia del haz incidente y transmitido son iguales ($P_0 = P_T$), la transmitancia es del 100 % y esto significa que la muestra no absorbe radiación de la longitud de onda utilizada, por lo tanto, en ese caso A es cero.

$$\text{Si } P_0 = P_T, \quad A = -\log 1 = 0$$

La transmitancia y absorbancia pueden medirse en métodos espectroscópicos; veremos a continuación cuál es la relación con la concentración del analito.

IX.6- Ley de Beer

En 1729 Pierre Bouguer observó que la transmitancia de la luz disminuye exponencialmente con el aumento del espesor de la solución absorbente, observación que también realizó en 1760 Johann Lambert. En 1852 August Beer concluyó que la transmitancia de la luz disminuye exponencialmente con el aumento en la concentración de moléculas absorbentes. Ambos hallazgos representados en términos de absorbancia conforman la ley de Bouguer Lambert Beer o Lambert Beer o simplemente ley de Beer.

La ley de Beer establece en forma cuantitativa cómo el grado de atenuación del haz de luz, a una longitud de onda determinada depende de la concentración del absorbente en solución (c) y el trayecto que recorre el haz de luz a través de la solución (b).

La expresión matemática de la ley de Beer es:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Según esta expresión, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración c y al camino óptico b . La constante de proporcionalidad "a" característica para cada absorbente, es la capacidad de absorción del absorbente a esa longitud de onda y se lo denomina coeficiente de absorción o simplemente absorción; sus unidades son Litro/gramo. centímetro ($L/g \cdot cm$). También puede utilizarse la constante de proporcionalidad de absorción molar (ϵ), cuando la concentración está dada en Molaridad. En este caso la expresión matemática es:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Es deseable tener valores elevados de absorción, porque esto indicaría que pequeñas concentraciones de moléculas de absorbente darán una absorbancia detectable, y esto favorece la sensibilidad del método; pero debe trabajarse en el rango de concentraciones donde esa proporcionalidad es lineal.

Si bien los datos de absorptividades para algunos absorbentes están tabulados, en la práctica experimental no se hace uso de dichos valores porque la absorptividad para un absorbente determinado depende del disolvente, la composición de la solución, la temperatura y la longitud de onda. Además, para conocer la concentración del analito en una muestra, es imprescindible comprobar la relación directamente proporcional entre la absorbancia medida y la concentración del analito, es decir, verificar el cumplimiento de la ley de Beer en las condiciones del ensayo. Por lo tanto, utilizar un equipo de espectroscopía de absorción requiere de una calibración para verificar previamente la validez y precisión de los valores que arrojen sus mediciones.

Ley de Beer en soluciones con más de una especie absorbente

En casos en los que hay más de una especie absorbente para una longitud de onda determinada, suponiendo que no hay interacción entre las partículas, la absorbancia total para una longitud de onda dada ($A_{T(\lambda)}$) será la suma de las absorbancias debidas a cada especie. Según esto, para un sistema con n especies absorbentes, se puede escribir:

$$A_{T(\lambda)} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad A_1, A_2, A_n \text{ son las absorbancias parciales de cada componente}$$

Entonces, en este sistema la ley de Beer se expresa:

$$A_{T(\lambda)} = a_1 \cdot b_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot b_2 \cdot c_2 + \dots + a_n \cdot b_n \cdot c_n$$

Así, para el análisis de dos especies químicas X e Y en una solución problema se necesita que cada una tenga un máximo de absorción a dos longitudes de onda diferentes, λ_1 y λ_2 . Para cada longitud de onda, se mide la absorbancia de la solución problema, y se pueden plantear las dos expresiones matemáticas que se muestran a continuación:

$$A_{T(\lambda_1)} = a_{x\lambda_1} \cdot b \cdot C_x + a_{y\lambda_1} \cdot b \cdot c_y$$

$$A_{T(\lambda_2)} = a_{x\lambda_2} \cdot b \cdot C_x + a_{y\lambda_2} \cdot b \cdot c_y$$

Las absorptividades de cada compuesto a cada longitud de onda se conocen midiendo las absorbancias de disoluciones de concentraciones conocidas de cada compuesto

aislado. Una vez conocidas dichas absorptividades, queda resolver un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, c_x y c_y .

Limitaciones de la Ley de Beer.

La ley de Beer es una ley límite, esto significa que se cumple en determinadas condiciones. La linealidad entre absorbancia y concentración del absorbente, tal como establece la ley de absorción, puede tener desviaciones, esto implica que el gráfico entre absorbancia y concentración del absorbente no sea lineal (figura IX.8). Según esto, la absorbancia medida puede ser menor o mayor a la esperada. En el primer caso se denominan desviaciones negativas y en el segundo caso, desviaciones positivas a la ley de Beer.

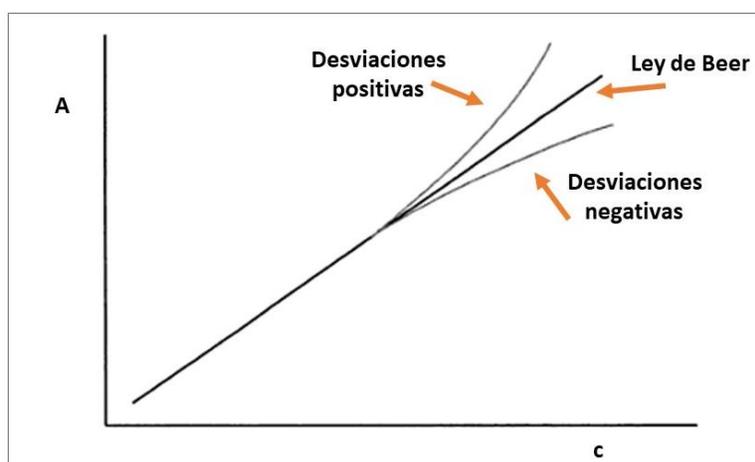


Figura IX.8- Desviaciones de la ley de Beer. En el rango de concentraciones donde se cumple la ley de Beer, la relación entre Absorbancia (A) y c (concentración) es lineal (recta en negrita). Asegurar una medición válida requiere calibración del equipo y confirmar que la concentración de la muestra incógnita está dentro del rango línea. En este gráfico se observan posibles casos de desviaciones negativas (curva hacia abajo) o desviaciones positivas (curva hacia arriba) para concentraciones altas.

Las desviaciones que pueden detectarse en un equipo se clasifican en propias de la ley de Beer, instrumentales y químicas.

Las desviaciones propias de la ley se deben a que es válida para soluciones diluidas, en las cuales las moléculas actúan en forma independiente unas de otras. En soluciones concentradas la capacidad de absorción de la luz puede verse modificada

por las interacciones entre las moléculas. Otro factor que puede afectar la capacidad de absorción es el índice de refracción de las soluciones, que cambia con la concentración de la solución.

Las limitaciones instrumentales son fuertemente debidas a que la fuente de luz emite radiación en un rango apreciable de longitudes de onda y si bien los instrumentos tienen monocromadores o filtros, éstos disminuyen el rango de longitud de onda, pero la radiación que pasa a través de ellos no es verdaderamente monocromática, mientras que la expresión de la ley de absorción es válida para luz monocromática. Para disminuir esta desviación, en el análisis cuantitativo se selecciona una longitud de onda para la cual el absorbente sea muy sensible y específico; es decir, que en longitudes de onda muy cercanas no haya cambios bruscos de la absorbancia de ese analito. La mejor longitud de onda a usar para medir una concentración incógnita es aquella que coincide en el máximo del pico del espectro de absorción del absorbente. Experimentalmente se comprueba que al utilizar como luz incidente una zona espectral muy cercana al máximo de absorbancia en el espectro, la relación entre absorbancia y concentración es lineal mientras que, con longitudes de onda alejadas del máximo de absorbancia, se observan desviaciones de la ley de Beer (figura IX.9).

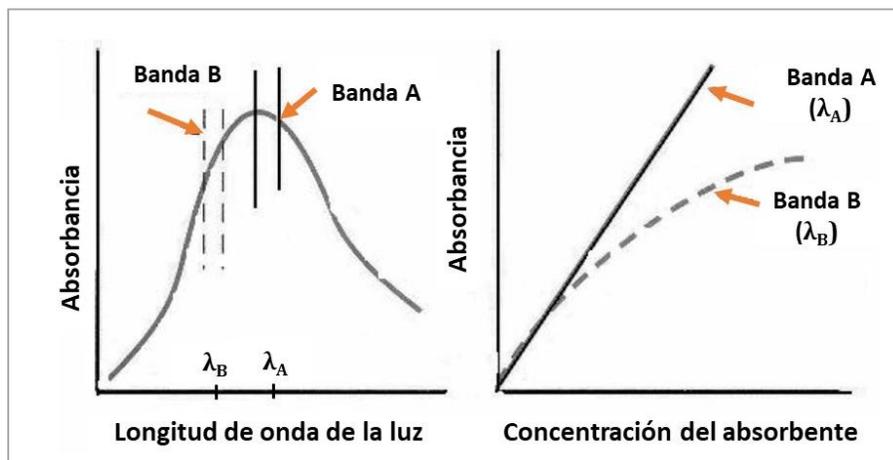


Figura IX.9- A la izquierda se observa un espectro de absorción genérico, con dos rangos seleccionados de banda estrecha de longitud de onda, banda A (señalada con línea llena) en las proximidades del máximo de absorbancia y banda B (señalada con líneas cortas) alejado del máximo de absorbancia. A la derecha se observa el gráfico de absorbancia frente a concentración del absorbente en el rango de longitud de onda de banda A y banda B,

respectivamente; dicho gráfico es lineal para el caso de la banda A mientras que exhibe desviación de la linealidad para el caso de la banda B.

Las desviaciones químicas ocurren por disociación o asociación de la especie absorbente o interacción con el solvente u otro componente de la solución. Por ejemplo, el caso de una solución que contiene un indicador ácido-base, que estará involucrado en un equilibrio químico entre su forma disociada In^- y su forma molecular HIn : para cualquier longitud de onda, la absorptividad de la especie In^- es diferente a la de HIn y la absorbancia total dependerá de la proporción entre ambas concentraciones; dicha proporción se modificará ante cambios de pH. Así, para el caso de análisis de soluciones de compuestos involucrados en equilibrios ácido-base, se trabaja en condiciones tamponadas, que permiten fijar la proporción de concentraciones de ambas especies químicas.

Problemas

1- La radiación electromagnética interacciona con la materia y de esta interacción se definen absorbancia y transmitancia. a) Revisa estos conceptos y completa la siguiente tabla

T	% T	A
	73,6	
0,325		
		0,240

b)- Analiza la veracidad de los siguientes enunciados:

- i-** La absorptividad molar de una solución depende de la sustancia y de su concentración
- ii-** La absorptividad molar de una solución depende de la sustancia y la longitud de onda de la luz
- iii-** La absorptividad molar de una solución depende de la sustancia y del camino óptico

2- Una solución 4,90 ppm de Fe (III) se trata con exceso de sulfocianuro de potasio (KSCN) para formar el complejo rojizo sulfocianuro férrico (FeSCN^{2+}), cuya absorptividad molar a 580 nm es $7 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

a) Predice cuál sería el valor de absorbancia (A) y el de porcentaje de transmitancia (%T) de la solución en una celda de 1,00 cm, suponiendo que se cumple la ley de Beer

b) ¿Cuál sería la A y el %T para el caso de una dilución 1:10 de la solución de Fe (III) manteniendo iguales las demás condiciones?

c) Con los resultados obtenidos en los incisos a) y b), analiza las relaciones entre concentración, absorbancia y transmitancia.

3- Se determina la concentración de una solución cuyo soluto tiene masa molar 180 g/mol. La lectura espectrofotométrica de la absorbancia es 0,531 en una celda de 1,00 cm de espesor. Una solución estándar de concentración $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de esta sustancia da una lectura de 17 % de transmitancia en la misma celda. Las lecturas espectrofotométricas se realizaron a 735 nm.

a) ¿Cuál crees que es la función de la solución estándar en este ensayo?

b) Con los datos experimentales calcula el coeficiente de absorptividad molar de la sustancia

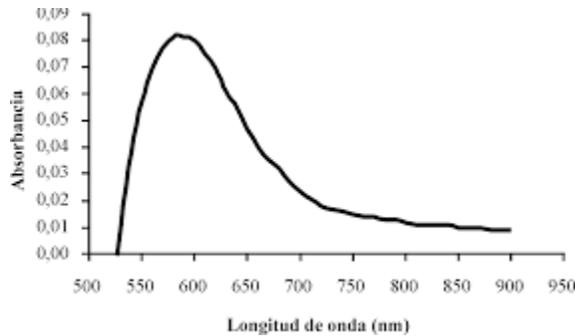
c) Averigua la concentración de la solución incógnita expresada en ppm

4- Se estudia el contenido de Co y Ni en un suelo. Una muestra de suelo de 0,425 g se disuelve y diluye a 50,0 ml. Una alícuota de 25 ml es tratada con 2,3 ditiolquinoxalina para eliminar interferencias y se afora a 50,0 ml: esta solución a 510 nm tiene una absorbancia de 0,446 y a 656 nm una absorbancia de 0,326, ambas en una cubeta de 1,0 cm. Los datos de absorptividades molares para los complejos de cobalto y níquel con 2,3 ditiolquinoxalina a los respectivos máximos de absorbancia se muestran en la tabla siguiente:

λ (nm)	ϵ del Co	ϵ del Ni
510	36400	5520
656	1240	17500

- a) ¿Cómo se expresa la absorbancia para el caso de mezclas de sustancias en espectroscopía? ¿Cuáles son las suposiciones que se hacen?
- b) Calcula las concentraciones molares de Co y Ni en la celda de medida
- c) Calcula los porcentajes de Co y Ni en el suelo

5- Dado el siguiente gráfico, para la sustancia X, responde:



- a) ¿Cómo se denomina?
- b) ¿Cuál sería la longitud de onda de medida de absorbancia útil para el análisis cuantitativo? Argumenta tu respuesta
- c) Según el rango de longitudes de onda y las absorbancias medidas, ¿cuál será el color observado y cuál el absorbido para la sustancia X?

IX.7- Instrumentos para medir absorbancia molecular en visible-uv

Los principales componentes de un instrumento que mide absorbancia de la luz son: 1-Una fuente continua de luz; 2-Un selector de longitud de onda de la luz incidente - monocromador o filtro-; 3-Un recipiente para la muestra -celda o cubeta; 4-Un detector de la radiación que emerge una vez que atravesó la muestra y 5- Un procesador y detector de la señal. (Figura IX.10).

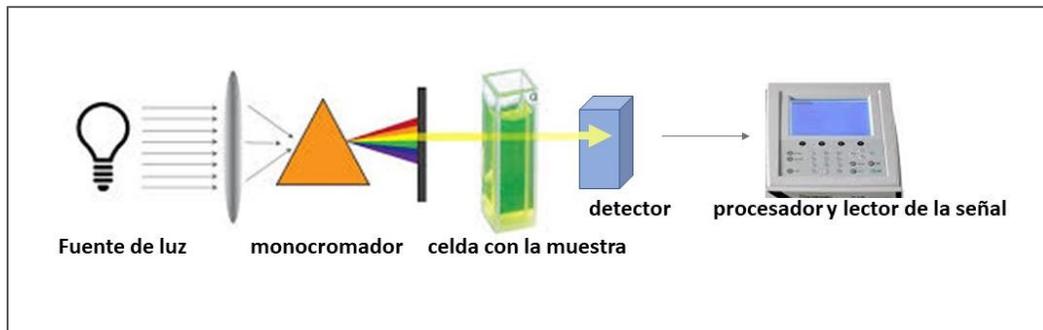


Figura IX.10- Esquema que muestra los componentes básicos de un instrumento para medir absorbancia de la luz en moléculas.

La luz procedente de la fuente continua pasa a través de un selector de banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz atraviesa la muestra, en un trayecto de camino óptico y detecta la irradiancia del haz que emerge y la traduce en una señal generalmente eléctrica, que es procesada y leída en un dispositivo digital (Absorbancia) o gráfico, dependiendo del diseño del instrumento.

Fuentes de radiación

Las fuentes de radiación deben generar un haz de radiación suficientemente potente para que sea detectado y su potencia de salida debe ser estable durante toda la medida. La estabilidad de las fuentes de radiación suele mejorarse con diseños de doble haz, en el que la luz se divide por un motor que hace girar un espejo (figura IX), de esta manera la luz pasa alternadamente por la celda muestra y la del blanco que contiene sólo el solvente. Estos diseños permiten medir en forma continua ambos haces de luz y se disminuyen las fluctuaciones de la señal de salida de la fuente. Las lámparas de deuterio e hidrógeno se utilizan para espectroscopía de absorción en UV, con emisión de longitudes de onda entre 160 a 375 nm. Las lámparas de filamento de tungsteno son utilizadas para absorción en visible e infrarrojo cercano, con emisiones entre 350 a 2500 nm.

Selectores de longitud de onda

Los selectores de longitud de onda tienen la función de dejar pasar sólo una banda estrecha de longitudes de onda del haz que proviene de la fuente de luz. Los selectores de longitud de onda pueden ser filtros o monocromadores. Hay dos tipos de filtros, de absorción y de interferencia. Los de absorción constan de una placa de vidrio de color que elimina parte de la radiación incidente por absorción, son más económicos, se utilizan solamente en la región de visible y tienen un ancho de banda entre 30 y 250 nm; un segundo filtro puede disminuir el ancho de banda.

Los instrumentos que contienen filtros se denominan fotómetros de filtro; el filtro puede ser removido por el operador o bien, se colocan los filtros en un carrusel y el operador selecciona el filtro girándolo. Los monocromadores antiguamente tenían un prisma como elemento dispersante de la radiación y actualmente tienen redes de difracción. Los monocromadores permiten seleccionar la longitud de onda de trabajo

y además permiten variar en forma continua y en un amplio intervalo la longitud de onda de la radiación, este último proceso se denomina barrido espectral.

Los filtros de interferencia se basan en la propiedad de interferencia óptica para proporcionar bandas estrechas de 10 nm y se emplean en región UV-visible. Están formados por una capa delgada de material no conductor -dieléctrico- ópticamente transparentes, revestida interna y externamente por una película de metal, de manera tal que, al incidir la radiación, la mitad es transmitida y la otra mitad reflejada.

Celdas o cubetas de muestra

Están construidas con materiales transparentes a la radiación UV-visible. Para longitudes de onda menores a 300 nm se utilizan las de cuarzo o sílice fundida, para longitudes mayores puede utilizarse vidrio o plástico. Los caminos ópticos de las celdas van desde 0,1 cm a 10 cm, los más comunes son de 1 cm, como la que se aprecia en la figura IX.10. La muestra debe ser líquida o en solución. Para muestras de solución muy diluida se utilizan celdas de mayor camino óptico.

La calidad de los datos de absorbancia depende fuertemente de la limpieza y el buen uso de las celdas. Las huellas dactilares, manchas de grasa en la celda o rayaduras del material interfieren en la transmisión de la radiación a través de la cubeta. Es necesario realizar una limpieza profunda, antes y después de su uso; no tocar con las caras de la celda por donde atravesará la radiación durante la medida (ventanas); eliminar las burbujas que pudieran quedar dentro de la celda; antes de insertar la celda en el instrumento, secar las paredes exteriores con papel especial para instrumentos ópticos.

En los fotómetros el detector de señal puede emplear fotocelda o fototubo mientras que los espectrofotómetros pueden emplear como detector fototubo o fotomultiplicadores (diodo).

Algunos espectrofotómetros están diseñados para medir sólo en la región de visible y otros en las regiones UV y visible, estos últimos cuentan con dos tipos de lámparas. Dependiendo del diseño del instrumento, se pueden encontrar fotómetros o espectrofotómetros, cuyas características principales y ventajas y limitaciones se pueden ver en la tabla IX.3.

Tabla IX.3- Tipos de instrumentos para absorbancia molecular en UV-Visible. Ventajas y desventajas.

Tipo de instrumento	Selector de longitud de onda	Tipo de haz	Ventajas	desventajas
Fotómetro de filtro	filtro	Un haz	Relativamente económicos, resistentes, fácil mantenimiento, puede transportarse (portátiles y a batería) y hacer medidas en campo. Por ejemplo, existen fotómetros para medir color de la miel y existen fotómetros multiparámetros, para medir nutrientes de las plantas (Ca, Mg, K)	No es posible medir espectro de absorción. El ancho de banda efectivo es relativamente grande y limita la linealidad de la curva de calibración. Suelen tener menor sensibilidad comparado con los instrumentos de dispersión.
Espectro-fotómetro	Monocromador	Un haz	Existen equipos portátiles que funcionan con baterías.	No es práctico realizar espectros de absorción porque implica ajustar el equipo y recalibrar a cada longitud de onda. La precisión está limitada por la estabilidad de la fuente y el detector a lo largo del tiempo.
		Doble haz	Permite el registro de espectros de absorción. Más versátiles, pudiendo realizar análisis cualitativos y cuantitativos.	Costosos. No son portátiles.

Procedimientos para manipular espectrofotómetros

Para realizar mediciones en instrumentos de único haz, como el esquema que se mostró en figura IX.10, se procede de la siguiente manera:

- 1- Se cierra el paso de radiación de la fuente con un obturador y se calibra a 0%T.
- 2- Se abre el obturador y con un blanco adecuado se calibra a 100 %T.
- 3- Se reemplaza el blanco por la muestra y se mide T.

Las tres operaciones deben repetirse para cada longitud de onda seleccionada, ya que tanto la salida de la fuente como la respuesta del detector cambia con la longitud de onda y también cambia la absorbancia del blanco.

En instrumentos de doble haz, cuyo diagrama esquemático se muestra en la figura IX.11, el procedimiento es más sencillo:

- 1- Se coloca el blanco en el medio de ambos haces de luz y se calibra a 100 %T.
- 2- Con el blanco colocado en el haz de referencia se calibra a 0 %T.

Una vez calibrado el instrumento se puede medir la transmitancia de la muestra a cualquier longitud de onda, sin que sea necesario repetir la calibración, ya que la señal del haz de referencia es permanentemente referida a la señal de solvente, y es registrada la diferencia entre ambas señales; de esta manera, la medida no dependerá de la variabilidad de salida de la fuente ni de la sensibilidad del detector.

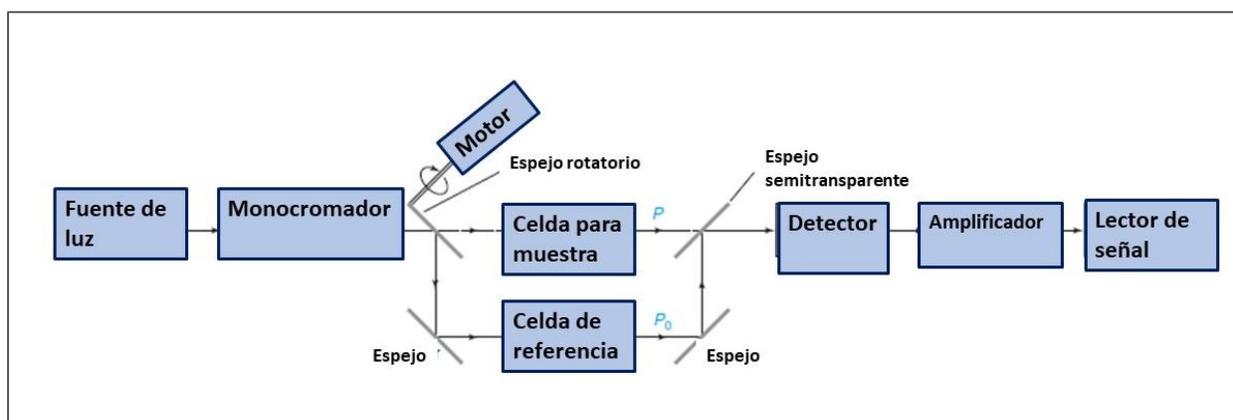


Figura IX.11- Diagrama de bloques de un espectrofotómetro de doble haz. El haz incidente se hace pasar en forma alternada a través de las celdas de muestra y de referencia mediante un espejo rotatorio obturador del haz. Modificado de Harris (2010).

Más allá de las generalidades básicas descritas en este capítulo sobre los instrumentos para realizar mediciones en espectroscopía, se pueden profundizar consultando libros de química analítica de autores clásicos como Harris y Skoog. Al momento de tener oportunidad de utilizar un instrumento, es recomendable leer las especificaciones del equipo en particular, los cuidados de uso y mantenimiento.

IX.8- Análisis cuantitativo a través de mediciones de absorción molecular

Hasta aquí hemos descrito la radiación electromagnética (sección IX.1) y el proceso de absorción por parte de la materia (secciones XI.2 y IX.3) y hemos explicado la relación entre dicha absorción y la concentración del analito que se enmarca en el uso de la Ley de Beer (sección IX.6), cuya ecuación matemática recordamos:

$A = a \cdot b \cdot c$ (donde a es absortividad, b es camino óptico y c es la concentración de la especie absorbente)

Además, se explicaron las cuestiones por las que aun cuando se contara con el valor de absortividad "a", se debe encontrar experimentalmente la relación entre la absorbancia A para dicho analito en determinadas condiciones de longitud de onda, y la concentración del analito en solución, a la vez de verificar el cumplimiento de la ley de Beer en dichas condiciones para un rango de concentraciones. Es decir, para realizar el análisis cuantitativo de un analito en la muestra no basta con medir la absorbancia de la solución muestra y del blanco; resulta necesario encontrar la relación entre la señal de medida (absorbancia) y la concentración, mediante estandarización. La estandarización puede realizarse con una única muestra de concentración conocida de analito, se mide su absorbancia y se realiza el cociente A/c para conocer la constante que se aplicará a la muestra; sin embargo cualquier error en la determinación de la constante, se trasladará a la concentración de la muestra y por otro lado, asumir que esa constante es la misma para otras concentraciones, puede incurrir en un error; aun así, este método de estandarización de punto único se utiliza en los analizadores automáticos.

El mejor método para estandarizar el equipo es utilizar una serie de soluciones conocidas (estándares). Este método de múltiples puntos consiste en construir una serie de patrones -estándares- para obtener el gráfico de Absorbancia contra concentración, el cual se denomina curva de calibración y cuya ecuación de recta corroborará la relación matemática de proporción directa entre estas variables a una longitud de onda particular. Es decir, el proceso de determinación gráfica de la relación (tabulada) entre la señal medida y la concentración de cada solución se

denomina estandarización. La señal medida para una muestra incógnita podrá interpolarse en el gráfico proporcional y dar el valor de la concentración del analito.

Etapas del análisis cuantitativo

La secuencia de procedimientos a realizar es la siguiente: 1- Construir una serie de patrones o estándares; 2- Realizar un espectro de absorción; 3- Construir la curva de calibración y 4- Calcular la concentración del analito en la muestra como punto de intersección entre la absorbancia y la pendiente del gráfico.

- 1- **Construir una serie de patrones o estándares** con soluciones de concentraciones conocidas y crecientes de una sustancia estándar que tenga el analito a estudiar. Al menos deben incluirse tres concentraciones diferentes para una *estandarización de puntos múltiples*⁴, aunque es preferible que sean más (dos puntos en un gráfico de Absorbancia vs concentración no aseguran una región de concentraciones con proporcionalidad directa). Para la preparación de soluciones estándar, debe seleccionarse una droga de calidad garantizada. El estándar debe ser similar globalmente a la composición de la muestra. A cada solución estándar de cantidad medida de analito se le agrega igual cantidad de un reactivo que dará color con dicho analito; la cantidad del reactivo que revelará color estará en exceso para que reaccione todo el analito presente. Analito y reactivo revelador producirán el compuesto coloreado (absorbente) cuya absorbancia se medirá (figura IX.12). El volumen en todos los tubos estandarizados debe ser el mismo, por lo que se ajusta el volumen final de todos los tubos agregando la cantidad necesaria de solvente. Las soluciones suelen prepararse en matraces aforados, pero en algunos casos, cuando se utilizan muy pequeños volúmenes, para facilitar la manipulación se utilizan tubos de laboratorio. Para aumentar la confiabilidad de los datos se incluye un primer tubo que sólo tiene los reactivos de colorimetría, tubo *blanco*,

⁴ La estandarización de puntos múltiples se aplica cuando se utilizan más de una concentración de estándar, en contraposición con la de único punto, que utiliza los datos de una única concentración. La estandarización de puntos múltiples tiene la ventaja de que un error determinado en un estándar introduce error determinado en la medida, pero globalmente se ve disminuido por los estándares restantes; otra ventaja es que, al medir absorbancia para más de una concentración, no estamos asumiendo que el cociente Absorbancia/concentración sea independiente para cada estándar, y esto permite encontrar una relación de calibración más real entre las variables.

se utiliza para verificar que no hay desarrollo de color apreciable, da idea de que no hay contaminación (analito que es aportado por una fuente externa) ni interferencias (sustancia que da la misma reacción que el analito) que causarían error en la determinación. Los "blancos" son los tubos con analito puro, en solución sin agente revelador, y revelador puro en solución sin analito, ambos blancos no deben evidenciar absorbancia; los "testigos" son los tubos con soluciones estandarizadas.

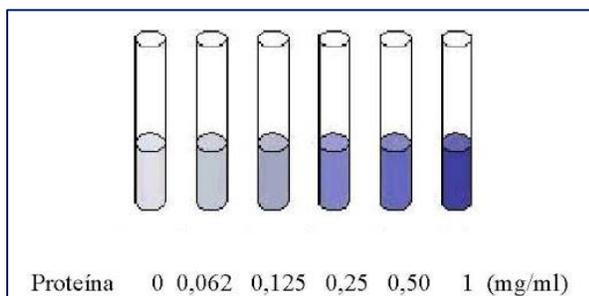


Figura IX.12: Dibujo de serie de estándares para medir proteína por espectroscopía de absorción molecular, construida a partir de soluciones de proteína estándar de concentración creciente y la misma cantidad de reactivo de colorimetría -mezcla de ácido fosfotúngstico y ácido fosfomolibdico- en todos los tubos. En cada tubo se conoce perfectamente la concentración de proteína. Se observa macroscópicamente que el color azul desarrollado por la sustancia absorbente aumenta en intensidad desde el primer tubo al último, siendo esto acorde a la concentración del absorbente formado por reacción con el analito presente.

Al mismo tiempo, se construye un "tubo muestra" colocando una alícuota determinada de la solución muestra o incógnita, la misma cantidad de reactivo que los tubos de la serie de patrones y se completa el volumen final con solvente. Con el dato de Absorbancia de esta muestra incógnita y la curva de calibración, se calcula la concentración del analito en dicha muestra.

- 2- **Construir un espectro de absorción.** Para esto se selecciona un tubo de concentración media de la serie de patrones -por ejemplo, el tubo que contiene 0,25 mg/mL de proteína para el caso de la figura IX.12-, y se mide la absorbancia, en el espectrofotómetro, a diferentes longitudes de onda en un rango amplio en donde se conoce que la sustancia absorbente tiene picos de

absorción. La longitud de onda de trabajo será aquella en la que se muestra un pico de absorbancia (ver sección IX.6).

- 3- **Construir la curva de calibración.** Se mide en el espectrofotómetro la absorbancia del blanco y de cada mezcla estándar-reactivo de la serie de patrones a la longitud de onda determinada en el paso. Con los datos obtenidos se grafica Absorbancia contra concentración de analito en el estándar para obtener el gráfico de la curva de calibración. Si los puntos del gráfico o la mayoría de ellos están alineados, se puede afirmar que el sistema cumple con la ley de Beer en las condiciones de trabajo. El valor de la pendiente de la recta será la constante que relacione absorbancia con concentración para ese caso.
- 4- **Calcular la concentración del analito en la muestra con la absorbancia y la pendiente del gráfico.** Para esto se mide en el espectrofotómetro la absorbancia de la mezcla muestra más reactivo de revelación (o reactivo colorante) a la longitud de onda seleccionada en 2⁵. Con la absorbancia medida y la pendiente calculada en el paso 3, se obtendrá la concentración de analito proveniente de la muestra.

Los pasos 1 a 4 corresponden al análisis cuantitativo propiamente dicho y se realizan en cualquier determinación espectrofotométrica, pero las especificaciones dependerán de cada analito y técnica en particular; por ejemplo, para estudiar nitrato en agua, fósforo en suelo, proteína en un vegetal, etc.

Otra cuestión es que para el análisis espectrofotométrico el analito debe estar en solución, por esto, cualquier muestra que se presente sólida o en matrices complejas requerirá una preparación previa a su determinación cuantitativa, como podremos ver en ejemplos que presentaremos más adelante.



Retomando el paso 3 del análisis, en el siguiente enlace podrás visualizar cómo se utiliza el espectrofotómetro para medir absorbancia en cada solución patrón y en la muestra, para el caso de cuantificar nitrito. En este ejemplo no se muestra el

⁵ En la práctica de laboratorio, se construyen los tubos blanco, patrones y muestra al mismo tiempo y siempre por un único operador. De esta manera se minimizan errores que pueden derivarse de diferencias en el tiempo de reacción en las mezclas reactivas entre todos los tubos.

espectro de absorción y cómo se estableció la longitud de onda para este sistema de trabajo. Presta atención a los cuidados tenidos en cuenta en la manipulación. *Determinación de nitritos en agua: Medida de absorbancia.* (Universidad Politécnica de Valencia, 2011) <https://www.youtube.com/watch?v=d1L9QKr8t-M>

Curva de calibración

Una vez obtenidas las absorbancias (señal de medida) para las concentraciones de la serie de estándares, un problema a resolver es cómo estimar la mejor recta que represente al conjunto de puntos. Una forma es construir el gráfico en papel milimetrado, y una vez que ubicas cada punto podrás trazar la línea recta en la que el número de puntos que quede hacia arriba y hacia abajo sean iguales y que dicha línea pase por la mayor cantidad de puntos posible. En general, debido a errores experimentales, los puntos del gráfico obtenido hacen dudar sobre cuál es la mejor recta que los contendría... ¡habría más de una recta posible para cada conjunto de datos! Otra forma simple es realizar el cociente Absorbancia/Concentración para cada punto y luego obtener el promedio; sin embargo, para un tratamiento más riguroso se aplica el método de mínimos cuadrados o se utiliza un programa de hoja de cálculo, como se detalla a continuación.

Método de cuadrados mínimos para el ajuste de la curva de calibración

Este método se basa en dos suposiciones: que los errores en los valores "y" (las absorbancias en este caso particular) son sustancialmente mayores que los errores en los valores "x" (concentraciones), y que las incertidumbres (desviaciones) de todos los valores "y" son similares entre sí. El método busca minimizar el cuadrado de las desviaciones verticales entre los puntos y la línea recta. En este libro simplemente utilizaremos las ecuaciones matemáticas finales que nos permitirán obtener la pendiente y la ordenada al origen para la recta más satisfactoria para el conjunto de datos.

Veamos la aplicación del método de mínimos cuadrados al siguiente conjunto de datos extraídos de la cuantificación de fósforo: llamamos "x" a la concentración de fósforo (ppm) e "y" a la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

x_i	y_i
0,00	0,000
0,10	0,037
0,20	0,084
0,30	0,141
0,40	0,220
0,50	0,253
0,60	0,324
0,80	0,425
1,00	0,544

Buscamos encontrar la mejor recta de ecuación $y = b_0 + b_1 \cdot x$

En donde b_0 es la mejor estimación para la intersección en el eje y mientras que b_1 es la mejor estimación para la intersección para la pendiente, respectivamente.

El método de cuadrados mínimos requiere realizar las siguientes sumatorias que incluye todo el conjunto de datos:

$$\sum x_i ; \sum y_i ; \sum x_i \cdot y_i ; \sum x_i^2$$

Completamos la tabla con estas operaciones.

x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2
0,00	0,000	0,000	0,000
0,10	0,049	0,0049	0,010
0,30	0,151	0,0453	0,090
0,50	0,253	0,1265	0,250
0,80	0,425	0,3400	0,640
1,00	0,544	0,544	1,000
1,50	0,763	1,1445	2,250
$\sum x_i = 4,20$	$\sum y_i = 2,185$	$\sum x_i \cdot y_i = 2,2052$	$\sum x_i^2 = 4,240$

Las ecuaciones matemáticas que resultan del método de cuadrados mínimos correspondientes a las estimaciones de la pendiente y la intersección en y , respectivamente son:

$$b_1 = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad \text{y} \quad b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}$$

En donde n es la cantidad de puntos tomados en cuenta.

Aplicamos las ecuaciones al caso dado:

$$b_1 = \frac{2,2052 - \left(\frac{4,20 \times 2,185}{7}\right)}{4,240 - \left[\left(\frac{4,20}{7}\right)^2\right]} = 0,5199$$

$$b_0 = 2,185/7 - (0,5199 \cdot 4,20/7) = 0,0002$$

La ecuación de la recta con el ajuste de cuadrados mínimos resulta:

$$y = 0,5199 \cdot x + 0,0002$$

Se pueden estudiar las incertidumbres en los parámetros hallados mediante este modelo, para esto se puede consultar el texto online Analytical Chemistry, sección 5.4 (Harvey, 2021).

El método de cuadrados mínimos implica realizar numerosos cálculos que pueden resultar tediosos; en este sentido resulta práctico utilizar hojas de cálculo.

Uso de Excel para el ajuste de la curva de calibración

Hay diversas formas de utilizar el programa Excel para realizar el análisis de datos; una de ellas es realizar el gráfico de dispersión, obtener la línea de tendencia y analizar la pendiente y el coeficiente de correlación lineal R^2 .

En primer lugar, se copian los datos de x e y en dos columnas, respectivamente. Con el cursor se selecciona el conjunto de datos y en la solapa superior, se selecciona *insertar*, y luego *gráfico de dispersión* (figura IX.12). Como resultado aparece la dispersión de puntos.

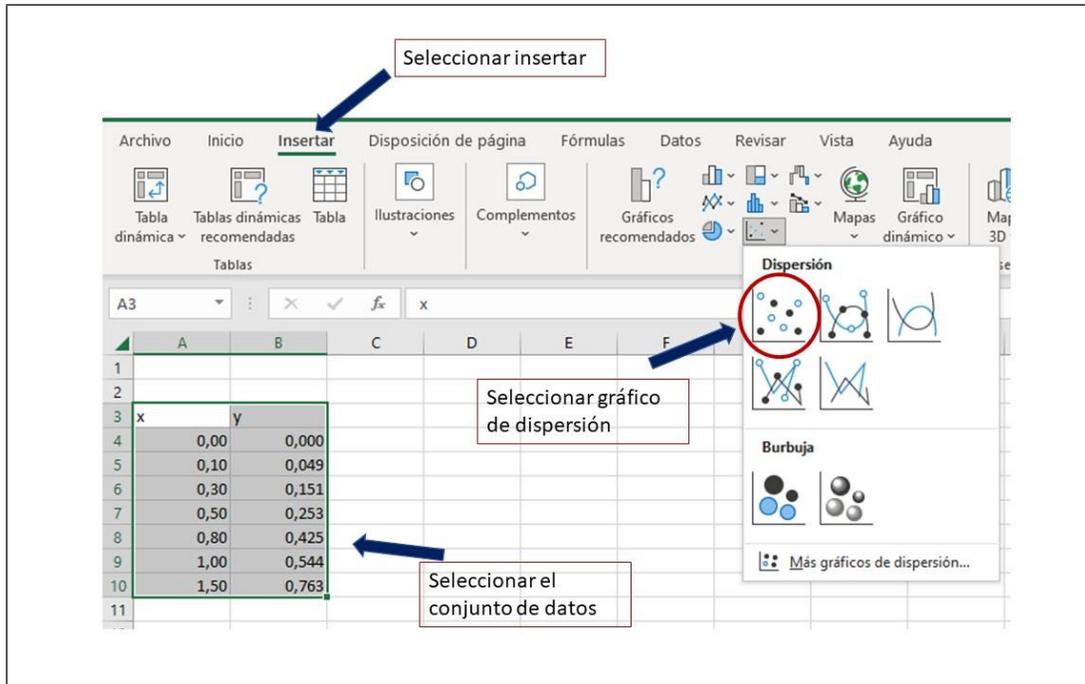


Figura IX.12: Captura de pantalla de la hoja de cálculo Excel y las primeras acciones para realizar el gráfico de dispersión para un conjunto de datos.

A continuación, colocado el cursor en cualquiera de los puntos, se acciona el botón derecho del mouse y se selecciona *línea de tendencia*; en la ventana que se despliega se opta por opción *lineal* y se hace clic en *presentar ecuación en el gráfico* y *presentar R cuadrado* (figura IX.13).

El coeficiente de correlación lineal es una medida descriptiva de la asociación lineal entre las variables x e y; son deseables valores próximos a 1, mientras que valores cercanos a cero indican que la relación entre variables no es lineal.

La ecuación de la recta obtenida para el conjunto de datos experimentales es:

$$y = 0,15999 \cdot x + 0,0002$$

Con un coeficiente de correlación 0,9978 el cual indica una relación lineal entre las variables.

Estos cálculos permiten la resolución algebraica para el cálculo de una concentración incógnita, reemplazando en y por la absorbancia y utilizando la ecuación.

Excel permite insertar la función *estimación lineal* que brinda información acerca de otros parámetros estadísticos adicionales.

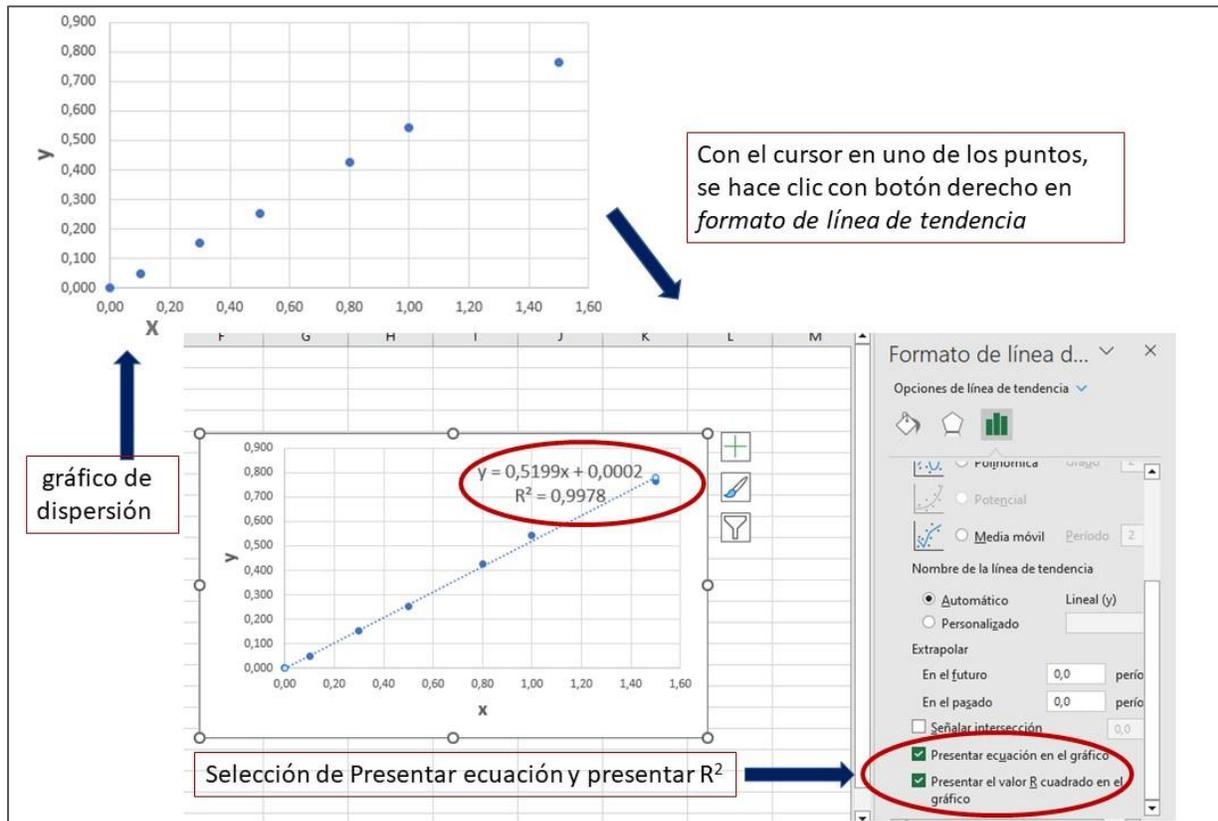


Figura IX.13: Captura de pantalla de la hoja de cálculo Excel. En la parte superior se muestra el gráfico de dispersión obtenido a partir de los datos experimentales (puntos de color azul) y en la parte inferior se observa, hacia la derecha el panel para seleccionar de la línea de tendencia, la presentación de la ecuación de la recta y el valor de R cuadrado; hacia la izquierda, se observa la inclusión de la línea de tendencia (línea con puntos azules) y los datos obtenidos.

En la calibración con estándar externo se supone que cuando se mida la muestra, en concentraciones similares a la de los estándares, la señal de medida tendrá la misma relación con la concentración que la encontrada para con los estándares. Así para el caso del extracto de fósforo de una muestra de agua, la absorbancia medida por el espectrofotómetro guarda la misma relación que para el estándar. Una cuestión controversial es el uso del blanco: un blanco ideal es igual a la muestra, pero sin analito; esto es prácticamente imposible en casos en los que la muestra es compleja.

Ante esta situación hay que decidir si el blanco a considerar es el solvente en el cual se disolvió el analito o el blanco lo constituyen el solvente más los reactivos utilizados en la preparación de la muestra. En las determinaciones de bajas concentraciones de analito, se suele calibrar el equipo con el solvente y se mide el blanco de reactivos; en estos casos, las absorbancias medidas de los estándares y las muestras deben ser corregidas restando la absorbancia del blanco de reactivo.

Otro factor que puede ser fuente de error en la calibración con estándar externo es la imposibilidad práctica de que el estándar tenga la misma composición que la muestra. La matriz de la muestra puede contener especies químicas que no están presentes en el estándar, provocando que una misma concentración de analito en la muestra no dé la misma respuesta que en el estándar. En algunos casos especiales es necesario disminuir los efectos de matriz⁶. Otros errores pueden deberse a contaminaciones durante la preparación de la muestra.

Durante el procedimiento de preparación de estándares es necesario seleccionar drogas de alta calidad y preparar las soluciones con la mayor exactitud posible, mediante selección de material adecuado, limpio y la manipulación acorde a un procedimiento cuantitativo.

La exactitud y precisión globales del análisis no dependen tanto de los errores de la medición como del muestreo, preparación de estándares y calibración.

Problemas

6- Para una determinación espectroscópica se realizó una estandarización de múltiples puntos para Fe III. Para ello, se prepararon 6 soluciones estándares de concentración creciente del ion; posteriormente se tomó un alícuota dada de cada una de las soluciones y se hicieron reaccionar con exceso dado de sulfocianuro de potasio en respectivos tubos de ensayo. Con un espectrofotómetro y en celdas de 1 cm se midieron las absorbancias del complejo formado, cuyos datos se registraron en la tabla.

⁶ Aplicando el método de estandarización de adición de estándar, que no estudiaremos porque excede el tratamiento de este libro.

Fe III (% m/v)	0,002	0,003	0,004	0,005	0,007	0,008
Absorbancia (508 nm)	0,190	0,270	0,300	0,455	0,644	0,590

- a)** ¿Cómo prepararías en el laboratorio 100 mL de cada una de las soluciones estándar a partir de la solución madre de 0,5% m/v de Fe III?
- b)** Averigua la ecuación de la recta utilizando el método de cuadrados mínimos.
- c)** Utiliza Excel para realizar el gráfico de dispersión y trazar la línea de tendencia.
- d)** Observa cómo se realizó la estandarización y elabora una crítica acerca de la confiabilidad de los resultados y propone una recomendación.

7- Dos soluciones A y B de CuSO₄ de concentración desconocida son analizadas por espectrofotometría. Se construyó una serie de patrones a partir de soluciones estándares de CuSO₄ y se midió Absorbancia a 660 nm en una celda de 1,0 cm. Se muestran en la tabla los datos de concentraciones y absorbancias medidas en los estándares y las absorbancias medidas en las soluciones incógnita A y B.

Concentración (ppm CuSO₄)	0	10	20	30	40	50	Sol A	Sol B
Absorbancia (660nm)	0,000	0,251	0,510	0,745	1,004	1,260	0,629	1,567

- a)** Traza el gráfico de absorbancia en función de la concentración y verifica el cumplimiento de la ley de Beer
- b)** Averigua la ecuación de la curva de calibración, utilizando un programa de hoja de cálculo.
- c)** Calcula las concentraciones correspondientes a las soluciones incógnitas A y B
- d)** En el caso de la solución B, ¿podrías informar con certeza el resultado? ¿Por qué? ¿Cómo resolverías esta situación en la práctica de laboratorio?

IX.9- Aplicaciones de espectroscopía de absorción molecular al análisis de muestras de interés agronómico

Los métodos de absorción molecular en el rango del uv-visible tienen numerosas aplicaciones en estudios de interés agronómico. Te propongo resolver cinco casos: desde el área vitivinícola, la determinación del contenido de Fe en vinos; desde el análisis de suelos agrícolas, la evaluación del contenido de Carbono orgánico en suelo; desde el sector de investigación en producción animal, la determinación del contenido proteico en verdes para evaluación de calidad en producción animal; desde el área frutihortícola, la cantidad de nitrato acumulado en rúcula y por último, la verificación de calidad respecto al contenido de fósforo en un fertilizante comercial.

Problemas

8- Para el control de calidad de vino, se cuantifica Fe (III) por espectrofotometría. El origen del hierro en un vino se debe a la propia composición de la uva, pero también podría provenir de las tierras de cultivo tratadas con sulfato ferroso como fitosanitario o un origen accidental que proviene de los contactos del mosto con los recipientes metálicos. Un vino es de buena calidad si su contenido en Fe es de 0,5 a 5 mg/L. El Fe III se hace reaccionar con NaSCN para dar un complejo de color rojo: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}$ cuya absorbancia puede medirse.

I- Procedimiento para la serie de estándares. Se realizan diluciones de solución estándar con el reactivo: en sendos matraces aforados de 25 mL se agregan 5 mL de etanol 20° y alícuotas de 0; 1; 2; 3; 4 y 5 mL de solución FeCl_3 que contiene $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/L de Fe III, 1 mL de NaSCN 20% m/v y agua hasta el aforo.

II- Procedimiento para la muestra. Se colocan 10 mL de vino en un matraz aforado de 25 mL y se agregan los reactivos tal cual se procedió con los estándares.

III- Lecturas espectrofotométricas. Se mide absorbancia del complejo coloreado a 510 nm en cubeta de 1 cm de cada matraz de calibración y de la muestra. La recta del gráfico Absorbancia contra concentración de Fe (III) en g/L es: $y = 130 \cdot x$. La absorbancia de la muestra fue 0,219.

a) Identifica en este análisis: analito, reactivo, sustancia absorbente, muestra, estándar

b) Completa las primeras filas del protocolo de colorimetría de acuerdo con el procedimiento experimental, tanto para la serie de estándares como para el caso de la muestra; en la última fila, registra el valor calculado de la concentración de Fe III en cada matraz aforado de la serie de estándares, desde B (Blanco) a 5.

	B	1	2	3	4	5	muestra
Vol de Sol estándar (ml)							
Vol de muestra (mL)							
Vol de Reactivo (mL)							
Vol final							
Concentración de Fe III en el matraz (g/L)							

c) Calcula el contenido de Fe en el vino y determina si cumple el criterio establecido.

d) ¿Cómo influiría en la medida espectrofotométrica y en el resultado del análisis si se toma una alícuota de 5 mL de muestra? Argumenta la respuesta

f) Según los datos experimentales, ¿cuál es el valor de absortividad (**a**) del complejo?

9- En un laboratorio agropecuario se analizó el contenido en carbono oxidable de un suelo por espectrometría de absorción. El carbono orgánico del suelo reacciona con $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido⁷; como resultado se produce ion Cr^{+3} de color verde cuya concentración se determina realizando lecturas de absorbancia a longitud de onda apropiada. Para la serie de estándares se utiliza solución estándar 0,25 % m/v de ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$) como fuente de carbono orgánico. En la imagen se observa el tubo blanco de reactivos (tubo B) y la serie de 10 tubos de colorimetría

⁷ La ecuación química de óxido-reducción que fundamenta la espectrofotometría es la empleada en el método de Walkley Black; la podés ver en la sección VII.6 del capítulo VII.

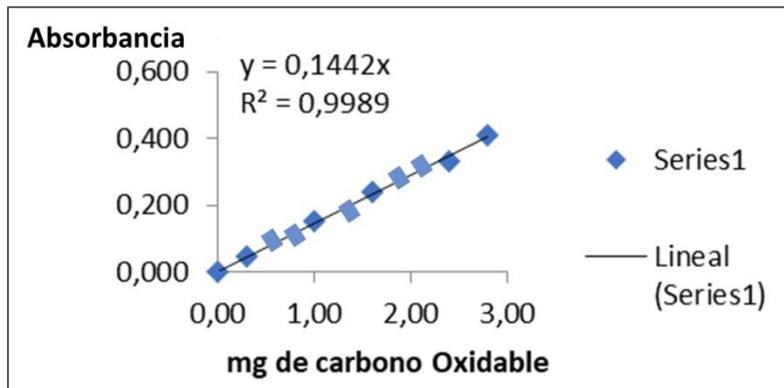
(1 a 10) resultante de tomar diferentes alícuotas de cada estándar con la mezcla reactiva.



Con el tubo 5 se realizó un barrido espectral; y los datos obtenidos son:

λ	490	510	530	550	570	590	610	630	650	670	690	710
A	0,130	0,133	0,140	0,170	0,215	0,219	0,215	0,180	0,120	0,110	0,100	0,100

Con la lectura de las absorbancias (A) de la serie de estándares a la longitud de onda seleccionada se obtuvo el siguiente gráfico:



El tubo "muestra" contenía 53,8 mg de suelo y la absorbancia corregida del filtrado dio 0,311.

a) En este ensayo, identifica: analito, muestra, estándar, reactivo y especie absorbente.

- b)** ¿Qué componentes tendrá el blanco de reactivos? ¿Cómo se explica su color anaranjado?
- c)** A partir de los datos del barrido espectral, ¿Cuál habrá sido la longitud de onda seleccionada? Argumenta la respuesta.
- d)** De acuerdo con el gráfico de la curva de calibración, analiza el cumplimiento de la ley de Beer.
- e)** Con los datos obtenidos, averigua el porcentaje de Carbono oxidable del suelo.

10- Los verdeos diferidos de invierno son una valiosa herramienta en la cadena forrajera ya que permiten disponer de una gran cantidad de pasto en momentos en que las pasturas perennes presentan baja disponibilidad de forraje. Se caracteriza un verdeo diferido de avena que se utilizará como concentrado proteico para alimentar vacas en el último tercio de gestación. Para esto se determina el % de proteína: el fundamento de la metodología es digerir el verdeo con H_2SO_4 (c) y determinar el NH_4^+ producido por reacción con fenol e hipoclorito de sodio en medio alcalino, generando un compuesto coloreado cuya absorbancia se mide a 660 nm. Para el procedimiento se pesan 150 mg de verdeo, se digiere y diluye a 100 mL. Se toma una alícuota de 2 mL de dilución del digesto y se agrega reactivo de colorimetría y agua destilada hasta 50 mL de volumen final. La ecuación de la recta de calibración fue $y = 3,716.x$, siendo x la masa de N expresada en mg en la mezcla de colorimetría. La absorbancia del digesto resultó ser 0,330.

- a)** Supone dos diluciones de estándar que estén en el rango de concentraciones recomendado para la serie de patrones y describe cómo procederías experimentalmente para su preparación.
- b)** Calcula el % de N en el verdeo.
- c)** Calcula el % de proteína en el verdeo sabiendo que $\% \text{ prot} = \%N \times 6,25$

11- El nitrato se puede aplicar al suelo en forma de compost, enmiendas, fertilizantes sintéticos. Si bien es un nutriente esencial para los cultivos, un exceso de éste puede ser perjudicial para la salud debido a que las hortalizas de hoja verde suelen acumular nitrato en sus hojas, que, al ser consumidas pueden causar efectos tóxicos, entre

ellos la metahemoglobinemia⁸ en niños pequeños. Una de las hortalizas que más acumulan nitrato es la rúcula, por lo cual su evaluación es de interés. Se cuantificó nitrato en una muestra de rúcula por espectrometría de absorción molecular. Con la finalidad de extraer nitrato, se trataron 500 mg de muestra con 50 mL de agua. El extracto se filtró, se midió 0,2 mL para el tubo de colorimetría y se agregaron los reactivos para desarrollar color. La lectura de absorbancia fue 0,459 después de llevar a volumen final de 20 mL. Simultáneamente y trabajando en idénticas condiciones a la muestra, se construyeron una serie de estándares de nitrato cuyas absorbancias en función de la concentración fueron:

	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4	Tubo 5	Tubo 6
Absorbancia	0,004	0,367	0,458	0,550	0,733	0,917
Sol estándar ($\mu\text{gNO}_3^-/\text{ml}$)	0	20	25	30	40	50

- a)** Identifica el tubo blanco, explica por qué se considera así y calcula el porcentaje de transmitancia.
- b)** Los estándares utilizados para la curva de calibración se preparan a partir de una solución madre 1,6 mM de NO_3^- . ¿Cómo prepararías 1 litro de solución madre a partir de 1,6 mM de la sal de potasio?
- c)** Según normas de calidad el nivel máximo de nitrato en vegetales debe ser de 2000 mg/Kg de hortaliza. A partir de los datos experimentales realiza los cálculos necesarios y decide si la rúcula analizada es apta para el consumo.

12- Se verificó la concentración de un fertilizante líquido cuyo rótulo indica 25 % m/v de P_2O_5 . Se preparó una dilución de fertilizante: 0,2 mL de alícuota y se completó el volumen a 200 mL con agua destilada. Se tomó una alícuota de 0,05 mL de fertilizante diluido y se agregó reactivo de Murphy y Riley para desarrollar color. El

⁸ Metahemoglobinemia, también denominada síndrome del bebé azul, es una enfermedad provocada por la oxidación del hierro II unido a la hemoglobina contenida en los glóbulos rojos de la sangre, de esta forma, la hemoglobina con Fe III -metahemoglobina- dificulta el transporte de oxígeno. Esta enfermedad puede producirse por una ingesta elevada de ion nitrato, el cual se metaboliza en el cuerpo formando nitrito, ion responsable de la metahemoglobinemia.

volumen final en cada tubo fue 6 mL. La tabla muestra los datos de absorbancia de cada tubo de calibración y de la muestra a 810 nm.

Tubo (estándares y muestra)	1	2	3	4	5	muestra
ppmP(tubo de colorimetría)	0	0,2	0,4	0,6	1,0	
Abs	0,034	0,150	0,265	0,381	0,609	0,540

- a) ¿Qué volumen de solución estándar 3 ppm P se necesita para preparar el tubo 3 de la serie de estándares?
- b) Con las mediciones obtenidas, encuentra la ecuación de la recta que representa la curva de calibración.
- c) Calcula el contenido de fósforo del fertilizante e indica la veracidad del rótulo

IX.10- Determinación de fósforo en suelo agrícola. El método Bray Kurtz

El fósforo en el suelo.

El fósforo, elemento fundamental para el crecimiento de las plantas, es adsorbido por las raíces en formas inorgánicas HPO_4^{-2} y $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$. En el suelo el fósforo se encuentra bajo formas orgánicas (inositol fosfatos, fosfolípidos y ácidos nucleicos), e inorgánicas con diferentes proporciones dependiendo de las características del suelo y factores ambientales, pero también de prácticas agrícolas, como el laboreo y la fertilización. Si bien el fósforo orgánico puede mineralizarse, este proceso es extremadamente lento. El fósforo inorgánico, a diferencia de nitrógeno y azufre, es poco móvil, pues tiende a reaccionar con componentes del suelo dando formas inorgánicas no disponibles (sales que se inmovilizan). Así, en suelos ácidos precipita como fosfatos de hierro y aluminio, o se adsorbe (precipita en las superficies) en oxi-hidróxidos de hierro y aluminio o en arcillas aluminosilicatadas; mientras que en suelos alcalinos precipita como fosfato de calcio o se adsorbe en carbonato de calcio o en arcillas aluminosilicatadas. Así, el fósforo soluble disponible para las plantas aplicado en un primer tiempo en fertilizantes disminuye su solubilidad a mediano y largo plazo y deja de tener valor nutricional; este proceso se denomina retrogradación. Como

consecuencia, es necesario elevar los niveles de fósforo con alta capacidad de retención y biodisponibilidad en suelos. Características del suelo tales como humedad, textura, cantidad de arcilla y de materia orgánica y pH influyen en la disponibilidad del fósforo.

Fundamentos del método Bray Kurtz

En análisis de suelos puede determinarse cuantitativamente la fracción de fósforo disponible o extractable (Pe)⁹, el cual resulta una buena estimación de fertilidad de suelo.

Bray y Kurtz, en 1945, propusieron un método rápido, conocido actualmente como Bray 1. Utilizaron un extractante formado por solución de fluoruro de amonio (NH₄F) en medio ácido (HCl), que agitada en el suelo durante un tiempo solubiliza el P. La solubilización del P ocurre porque el ácido clorhídrico disuelve fosfatos de calcio y algunos de Al y Fe, mientras que el ion F⁻ disminuye la actividad del Al⁺³ y en menor medida la de Ca⁺² y Fe⁺², evitando la readsorción de los fosfatos en el sistema de extracción. En la figura IX.14 se representa el proceso químico entre fosfatos de aluminio de la fase mineral y el extractante.

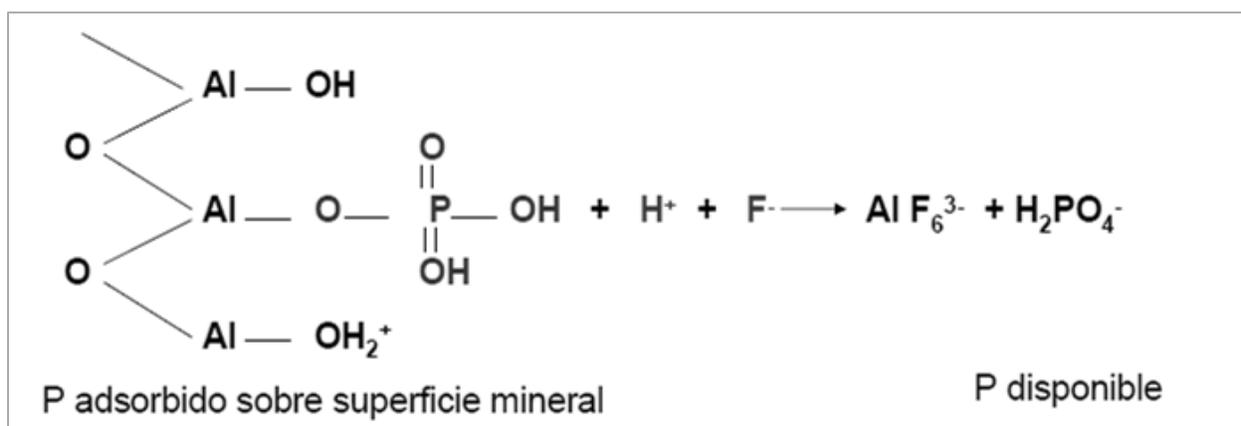


Figura IX.14: Representación de la reacción entre P adsorbido sobre la superficie mineral del suelo y el extractante, que extrae y solubiliza al P para su posterior determinación. Vale aclarar que no es una ecuación química. Modificado de Boschetti, 2012.

⁹ Existen diversos métodos para extraer el fósforo del suelo. El más difundido en Argentina es el de Bray Kurtz, que utiliza HCl. Otro método es el de Olsen, aplicado preferentemente en suelos alcalinos y calcáreos; el extractante de Olsen utiliza NaHCO₃ para disminuir la actividad del ion Ca⁺², ya que en suelos calcáreos el P se encuentra como fosfatos de calcio.

El fósforo extraído de la superficie mineral y solubilizado se determina espectrofotométricamente mediante el método de Murphy y Riley (1962)¹⁰. La colorimetría se basa en la reacción de los iones fosfato con molibdato en solución sulfúrica, con la consecuente formación de ácido fosfomolibdico, molécula compleja de color amarillo y poco soluble en agua que se forma por reacción de los fosfatos con una solución ácida de molibdato; posteriormente se reduce con ácido ascórbico dando como productos complejos reducidos de heteropolimolibdato que se forman mediante la coordinación de grupos de molibdato con grupos fosfato; estos complejos tienen Mo V y Mo VI, son de color azul y se denominan **Azules de Molibdeno**. Estos productos coloreados pueden medirse a 660 nm o a 820 nm, siendo estables durante varias horas.

Alcances y limitaciones del método Bray Kurtz

En ciertas condiciones se pueden formar complejos de molibdato con arsénico (V), silicio (IV), germanio (IV) o boro (IV), los que pueden resultar interferentes de la reacción si están presentes.

La presencia de Fe (III) en la muestra genera un error por defecto en la cuantificación porque forma un complejo incoloro con el fosfato.

Aniones orgánicos como oxalato ($C_2O_4^{2-}$) reaccionan con molibdato y forman complejos que impiden la reacción del molibdato con el fosfato. El tartrato de antimonio y potasio utilizado en la mezcla reactiva impide la reacción de arseniatos y silicatos con el molibdato, sin interferir en la reacción del molibdato con el fosfato. La sensibilidad del método está entre 0,02 mg/L y 2 mg/L.

El método de Bray Kurtz ha sido el elegido como referencia en los ensayos metodológicos de análisis de laboratorios agropecuarios y es continuamente actualizado con algunas modificaciones, la última revisión está incluida en la Norma IRAM-SAGPyA 29570-1 de 2020. Las variables que se ajustan según las correlaciones de ensayos de laboratorios que participan del Programa de Interlaboratorios para

¹⁰ Este método es denominado método del ácido ascórbico. Otros métodos colorimétricos para determinar los fosfatos solubles son el método del ácido vanadomolibdato fosfato y el método del verde de malaquita.

Suelos Agropecuarios¹¹ (PROINSA) se relacionan principalmente con el acondicionamiento de la muestra y la etapa extractiva: el modo de secado previo de la muestra (al aire o en estufa), el tamaño de partícula de la muestra (tamiz 2 mm o 5 mm), la relación suelo:extractante m/V (1:7 ó 1:8), el tiempo de agitación (1 o 5 min), el tamaño y tipo de tubos utilizados para la extracción (tubos 40-50 mL, tubos 10-15 mL)

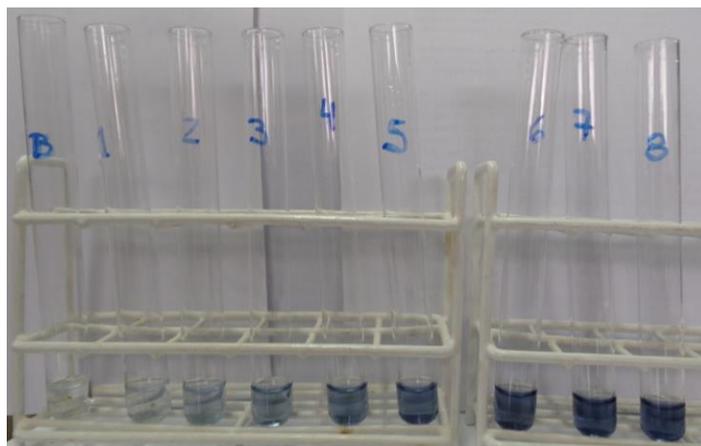
Problemas

13- Se quiere determinar fósforo disponible en suelo mediante el método de Bray Kurtz que se basa en la extracción previa de fósforo disponible y posterior reacción con el reactivo de Murphy y Riley para la formación del **azul de molibdeno**, el cual se mide por espectrometría de absorción molecular. Se construye una serie de estándares con solución estándar 3 ppm de P siguiendo el protocolo detallado en la tabla. Para la muestra, se pesan 0,978 g, se tratan con 7 mL de solución extractiva y se filtra, tomando una alícuota de 1 mL para la colorimetría. La absorbancia de la muestra fue 0,157.

Tubo	blanco	1	2	3	4
mL sol.3 ppm P	0	0,2	0,4	0,8	1,6
mL de mezcla reactiva	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
mL agua	5,2	5,0	4,8	4,4	3,6
mL ác. Ascórbico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Absorbancia	0,022	0,082	0,141	0,262	0,506
Absorbancia corregida (Abs _x - Abs blanco)					
Concentración de P en el tubo (ppm)					

¹¹ El Programa de Interlaboratorios para Suelos Agropecuarios tiene como objetivo general propender a mejorar la calidad de los resultados analíticos de los ensayos de los laboratorios de suelos del país, públicos y privados.

Nota: la mezcla reactiva está formada por: H_2SO_4 , molibdato de amonio y tartrato de antimonio y potasio. La cantidad de agua agregada desde el blanco al tubo 4 disminuye a fin de que el volumen de la mezcla total en cada tubo sea la misma.



Ejemplo de serie de estándares para fósforo disponible en suelo, en este caso se observa el tubo B (blanco, sin muestra) y 8 tubos conteniendo concentraciones conocidas y crecientes de P. Observa que el color azul formado luego del agregado de reactivo de colorimetría es más intenso a mayor concentración de fósforo.

- a) Agrega al protocolo una columna que corresponda al "tubo extracto de suelo" y completa los datos de qué cantidades de muestra y reactivos colocarías.
- b) Calcula la concentración de P en cada tubo de la serie de estándares (B a 4) y con estos valores completa la última fila del protocolo
- c) Escribe la ecuación de la recta de calibración.
- d) Calcula el contenido de P del suelo en ppm.



En el siguiente enlace tendrás disponible la resolución de este problema. En este caso, los datos experimentales están alineados, por esto se obtuvo la ecuación de la recta a través de la pendiente promedio resultante de las calculadas punto a punto. Puedes resolver el problema mediante el uso de programas de hoja de cálculo y comparar resultados. <https://youtu.be/YRJQ4dLoHM8>

IX.11- Determinación experimental de fósforo

Veremos el caso del método del ácido vanadofosfomolibdico para determinación de fósforo en agua y a continuación te presento la determinación de fósforo extractable en suelo. Ambos métodos pueden cuantificar el fósforo inorgánico, es decir en forma de fosfatos. Para evaluar el contenido de fósforo total (incluye fósforo orgánico) en cualquiera de las muestras es necesario una etapa previa de digestión.

IX.11-A-Determinación de fósforo en agua- El método del ácido vanadofosfomolibdico.

El ion fosfato (PO_4^{-3}) se forma a partir del fósforo inorgánico que existe como mineral y contribuye directamente en el ciclo de este elemento en el ambiente. También puede existir en solución como partículas, como fragmentos sueltos o en los cuerpos de organismos acuáticos. El agua de lluvia puede lavar y escurrir excesivas cantidades de fosfatos provenientes de la fertilización indiscriminada que se filtran de los suelos agrícolas a los cursos de agua próximos. El ion fosfato suele operar como un nutriente del crecimiento de algas, una concentración desmedida de fosfatos ocasiona una proliferación no deseada de algas que afectan la cantidad de oxígeno presente en el agua y trae aparejado un proceso de eutrofización. Se admite un valor máximo permisivo de fosfato hasta 25 mg/L para garantizar la calidad del agua que mantenga el equilibrio ambiental.

El análisis cuantitativo de fósforo en agua se puede realizar por el método del ácido vanadomolibdofosfórico, que consiste en hacer reaccionar el fósforo inorgánico presente en el agua con reactivo vanadomolibdico para dar un complejo soluble color amarillo que químicamente es el ácido vanadomolibdofosfórico, cuya absorbancia puede medirse a longitud de onda 420 nm. El color es estable durante varios días.



En el siguiente enlace un grupo de estudiantes universitarias te muestran cómo realizan en el laboratorio la determinación de fósforo en agua. Más allá de los reactivos particulares para esta determinación, observa con atención el procedimiento de la serie de patrones, cómo realizan las medidas espectrofotométricas y el tratamiento de los datos experimentales para hallar la

concentración de fósforo en la muestra.

<https://www.youtube.com/watch?v=Ch2eCZTB3SI&t=325s->

IX.11-B-Determinación de fósforo extractable en suelo-

Procedimiento

La muestra de suelo debe estar previamente acondicionada y tamizada por 2 mm. El material de laboratorio de vidrio utilizado en esta técnica debe estar previamente lavado con detergente no iónico, y luego enjuagado con agua potable y por último con agua desionizada; esto se debe a que los detergentes de uso habitual tienen fósforo en su composición y podrían contaminar el material de laboratorio y dar resultados erróneos en el análisis.

- Reactivos

- **Solución extractiva (solución de Bray y Kurtz):** Se prepara una solución NH_4F 0,03 M en HCl 0,025 M. Se almacena en envase de plástico y puede conservarse hasta 1 año.
- **Solución estándar de fósforo madre:** Se prepara una solución madre que contenga 100 ppm de P, para ello se utiliza el sólido KH_2PO_4 calidad analítica, que se seca en estufa durante 4 horas a 100°C . Se deja enfriar en desecador y se pesa exactamente la cantidad necesaria, se disuelve en agua destilada y se estabiliza con 25 ml de ácido sulfúrico 7 N por litro de solución patrón.
- **Solución estándar 3 ppm P.** Se prepara a partir de la solución madre. Esta solución es inestable, conviene prepararla cada vez que se necesite
- **Reactivo para colorimetría (reactivo de Murphy y Riley):** Se mezclan: 50 mL de H_2SO_4 5 N, 5 mL de solución de tartrato de antimonio y potasio 0.3% ($\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 15 mL de solución de hepmolibdato de amonio 4% ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 30 mL de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 1.8 % m/v. El reactivo así preparado es estable entre 2 y 4 horas. Es conveniente preparar la mezcla reactiva sin la solución de ácido ascórbico y agregar ésta en forma separada. El ácido ascórbico se guarda en heladera y en estas condiciones es estable unos pocos días.

-Extracción del fosfato del suelo

- Pesar 1,00 g de suelo (previamente acondicionado y tamizado por 2 mm) en un tubo de ensayo con tapa.
- Agregar 7,00 mL de solución de Bray y Kurtz.
- Agitar los tubos durante 5 minutos en posición horizontal en un agitador vaivén, 180 golpes/minuto.
- Filtrar a través de papel Whatman 42 libre de fósforo y recoger el filtrado ó centrifugar 5 minutos a 5000 rpm y separar el sobrenadante.

-Preparación de serie de estándares y muestras de extracto de suelo

- Rotular sendos tubos de ensayo según lo indicado en el protocolo experimental (B,1,2...) y los tubos para las muestras de extracto de suelo. Colocarlos en orden en una gradilla.
- Seguir las indicaciones del protocolo y paralelamente preparar los tubos con las muestras de extracto de suelo.

Protocolo para la serie de estándares¹² y la muestra de extracto de suelo, para la cuantificación de Pe

Tubo Volumen (mL)	B	1	2	3	4	5	6	7	Extracto de suelo
Solución 3ppm P	0,0	0,2	0,4	0,6	1,0	1,4	2,0	3,0	
Extracto de suelo	--	--	--	--	--	--	--	--	1,0
Mezcla Reactiva	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	5,2	5,0	4,8	4,6	4,2	3,8	3,3	2,2	4,2
Ácido ascórbico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

- Verificar que el contenido del tubo B sea prácticamente incoloro o y que el color azul aumente su intensidad hasta el tubo 7. Así mismo, verificar que el

¹² El protocolo para la serie de estándares incluye el agregado de volúmenes crecientes de solución estándar desde el tubo 1 al 7, cantidades iguales de mezcla reactiva y volúmenes menores de agua desde el tubo 1 al 7 tal como se explicó en forma general en la sección IX.8 de este capítulo.

tubo "extracto de suelo" haya desarrollado intensidad de color menor al tubo 7.

Cantidad de P (µg)									
---------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

A partir del dato de concentración de la solución estándar de fósforo y el volumen de ésta en cada tubo de colorimetría, calcula µg de P en los tubos B al 7 y completa la última fila del protocolo.

En el laboratorio, registrar las absorbancias de cada tubo del protocolo leídas en el espectrofotómetro (el color azul es estable por varias horas), corregir con la Absorbancia del blanco y obtener en Excel el gráfico Abs corregida vs µg P. Luego, con la absorbancia del extracto y la ecuación del gráfico, averiguar ppmP en el suelo.

Escala clasificatoria orientativa para Pe en suelos

FÓSFORO EXTRACTABLE (Bray-Kurtz) ppm	
< 5	Muy deficiente
5,0 - 7,5	Deficiente
7,5 - 12	Moderadamente deficiente
12 - 20	Moderadamente provisto
20 - 30	Bien provisto
>30	Muy bien provisto

Problemas

14-Ingresa al siguiente enlace y resuelve las consignas del formulario respecto a la determinación experimental de fósforo https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSdnjLIVwHKNaVoLTJiNDiX54OIItI_IpGWnp18ABg5IT35U3w/viewform?usp=pp_url

15- Tomando como referencia el procedimiento de determinación de fósforo extractable en suelos que consta en este capítulo, elabora el informe de laboratorio para las muestras de suelo S1, S2 y S3. A continuación, tendrás los datos experimentales de masa de muestras pesadas y absorbancias registradas a 820 nm de la curva de calibración y las muestras.

Datos experimentales del método de Bray Kurtz para tres muestras de suelo

	S1	S2	S3
observaciones	Compost proveniente de un establecimiento de producción porcina de la zona centro bonaerense.	Suelo argiudol típico serie Correa (suelo profundo, oscuro, bien drenado, ubicado en áreas onduladas) con agricultura continua durante 16 años	Suelo argiudol ácuico serie Armstrong (suelo oscuro, profundo, moderadamente drenado, ubicado en áreas llanas) con agricultura continua de 22 años
Masa de muestra (g)	1,050	1,023	1,065

Medidas de absorbancia realizadas a 820 nm de los tubos de la curva de calibración y las muestras.

tubo	B	1	2	3	4	5	6	7	S1	S2	S3
Abs 820 nm	0,005	0,060	0,105	0,172	0,285	0,357	0,531	0,790	0,756	0,085	0,250

Incluye en el informe el gráfico de absorbancias corregidas versus microgramos de P y la ecuación de la recta. A partir de esto, calcula la concentración de Pe en la muestra expresada en ppm y discute el resultado.

BIBLIOGRAFÍA

Aristizaval Torres, I.D. (5 de septiembre de 2007) *La Resonancia Magnética y sus aplicaciones en la agroindustria, una revisión*. Revista Facultad Nacional de

- Agronomía – Medellín. 60 (2), 4037-4066.
<https://www.redalyc.org/pdf/1799/179914078012.pdf>
- Baldez, C. (2015) *Determinación de fósforo en agua por el método del ácido vanadomolibdofosfórico mediante espectrofotometría UV-Vis.* (Video) De <https://www.youtube.com/watch?v=Ch2eCZTB3SI&t=325s->
- Balvoa-Caguana, S.I., Heredia Moyano, M.F., Gualapuro-Gualapuro, M.R. y Yanchapanta-Bastidas, V.M. (junio de 2021) *La radiación ionizante gamma y usos actuales en ciencias agrícolas, oportunidades para los cultivos andinos: Breve revisión.* Pol. Con. (Edición núm. 59) 6 (6), 352-375, ISSN: 2550 - 682X
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8017022.pdf>
- Boschetti, G. (23 de noviembre de 2012) *Determinación de fósforo extraíble en suelos por el método de Bray Kurtz 1. Aspectos a tener en cuenta para su evaluación.* Jornadas Cierre PROINSA. Facultad de Ciencias Agropecuarias. UNER.
- Brady, N. y R. WEIL (1999). *The Nature and Properties of Soils.* Prentice Hall.
- Harris, D.C. (2010) *Quantitative Chemical Analysis.* W.H. Freeman and Company.
- Sistema de Apoyo Metodológico de Laboratorios de Análisis de suelos, aguas, vegetales, enmiendas orgánicas. (2021). IRAM-SAGyP 29570-1:2020 2ª ed. Calidad ambiental - Calidad del suelo. Determinación de fósforo extraíble en suelos. Parte 1 Método Bray-Kurtz 1 modificado (extracción con solución de fluoruro de amonio - ácido clorhídrico).
- Murphy, J. y Riley, J. P. (1962). *A modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters.* Analytica Chimica Acta, 27, 31-36.
- Sainz Rosas, H., Eyherabide, M., Larrea, G., Martinez Cuesta, N., Angelini, H., Reussi Calvo, N. y Wingaard, N. (2019) *Relevamiento y determinación de propiedades químicas en suelos de aptitud agrícola de la región pampeana.* Acta Simposio Fertilidad 2019. Conocer más. Crecer mejor. <https://fertilizar.org.ar/wp-content/uploads/2021/02/SAINZ-ROZAS-Fertilidad-2019-acta.pdf>
- Skoog, D.A, West, D.M., Holler, J.F y Crouch, S.R. (2005) *Fundamentos de Química Analítica,* Thomson

Universitat Politècnica de Valencia. (2011) *Determinación de nitritos en agua: Medida de la absorbancia* (video) De <https://www.youtube.com/watch?v=d1L9QKr8t-M>

ANEXO

1-Respuestas a los problemas

1-

T	% T	A
0,736	73,6	0,133
0,325	32,5	0,488
0,575	57,5	0,240

2-a) 0,6125 A y 24,4 %T; b) 0,06125 A y 86,8 %T

3- b) $6692 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; c) 14,27 ppm

4- b) $[\text{Co}^{+2}] = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $[\text{Ni}^{+2}] = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; c) 0,013 % Co y 0,025%Ni

5-a) espectro de absorción b) longitud de onda máxima aproximadamente 585 nm; a esta longitud de onda se verificaria la ley de Beer y se puede relacionar absorbancia con concentración; c) color observado azul y color absorbido naranja

6- a) 0,4 mL; 0,6 mL; 0,8 mL; 1 mL; 1, 4 y 1,6 mL; b) $y = 76,627 \cdot x + 0,0378$ d) A la serie de tubos de la estandarización de múltiples puntos le falta el tubo blanco. Incluiría dicho tubo el cual se construye colocando el mismo volumen de reactivo y un volumen de agua destilada igual a la de alícuota de estándar que tenían los tubos.

7-b) $y = 0,0251 \cdot x + 0,0002$; c) 25,05 ppm A y 62,42 ppm B

8- a) 0; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ g/L Fe}$ c) 4,2 mg/L Fe f) 63,86 L.cm/g

9- c) 590 nm; d) 4,07% Cox

10- b) 2,96%N; c) 18,5% prot

11- a) 0,8 mL; b) $Y = 0,5777 \cdot X$; c) 24 % P_2O_5

13- d) 9,7 ppm P

Acerca de la autora y los colaboradores



Goyeneche, María Alejandra

Bioquímica (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP) y Especialista en Educación de las Ciencias Exactas y Naturales, (FAHCE; UNLP). Profesora de Química y Laboratorio II y de Química y Laboratorio III en Instituto Superior de Formación Docente N° 156 y desde 2004 se desempeña como docente en el curso introductorio de Química, de Química General y Química Analítica, en Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), actualmente es Profesora adjunta de Química Agrícola. Docente del curso Alergias alimentarias, intolerancias y enfermedad celíaca. Es miembro de la Comisión *ad hoc* para el seguimiento de Plan de Estudios de la carrera de Ingeniería Agronómica. Es integrante del Centro Regional de Estudio Sistémico de Cadenas Agroalimentarias, desarrollando actividades de investigación en el Laboratorio de Producción Animal. Autora y coautora de capítulos de libros; artículos en revistas científicas, en congresos nacionales e internacionales y artículos de divulgación científica. Ha dictado talleres sobre enseñanza de las Ciencias Naturales para docentes y ha participado en Proyectos de Extensión Universitaria y de articulación Universidad-Escuela Media.



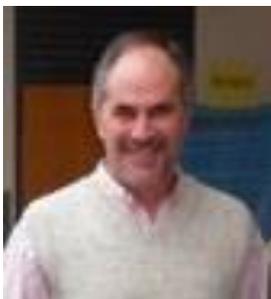
Arias, Sonia

Es Ingeniera Agrónoma (Facultad de Agronomía, UNICEN) y Magister Scientiae en Producción Animal (Facultad de Ciencias Agrarias, UNdMdP). Desde 2013 se desempeña como Profesora Adjunta en Nutrición Animal de la carrera de Ing. Agr. y Producción Agropecuaria II de la Lic. en Administración Agraria, de UNICEN. Forma parte del equipo docente de la Diplomatura Universitaria Superior en Sistemas de Producción ganadera. Actualmente es codirectora del proyecto de investigación Análisis de la integración de sistemas mixtos del centro de la provincia de Buenos Aires. Escribió capítulos de libro y artículos científicos en su área investigativa. Se desempeñó como Secretaria Académica y actualmente forma parte de la comisión de plan de estudios de la carrera de Ingeniería Agronómica. Ha dirigido y codirigido Trabajos finales de grado de la carrera de Ingeniería Agronómica.



Giles, Pamela Yanina

Es Ingeniera Agrónoma (Facultad de Agronomía, UNICEN) y estudiante del doctorado en Ciencias Agrarias (Facultad de Agronomía, UNICEN). Desde 2019 se desempeña como Jefe de Trabajos Prácticos en Nutrición Animal y Bovinos para Carne y Leche en el área de leche de la carrera de Ingeniería Agronómica y Producción Agropecuaria II de la Lic. en Administración Agraria, de UNICEN. Actualmente integra proyectos de investigación acreditados pertenecientes a la UNICEN, proyectos vinculados con otras instituciones e integra un proyecto en la Universidad de la República- Uruguay. Realizó presentaciones en congresos nacionales e internacionales y publicó artículos científicos en su área investigativa. Actualmente es coordinadora de la carrera de Ingeniería Agronómica y tutora docente. Dirigió trabajos de integración y evaluó trabajos finales de grado de la carrera de Ingeniería Agronómica (UNICEN y UdelaR).



Juan, Víctor

Ingeniero Agrónomo, egresado de la Facultad de Agronomía UNCPBA y Magister en Producción Vegetal, del Departamento de Graduados de la Universidad Nacional del Sur. Profesor Titular a cargo de la Cátedra de Terapéutica Vegetal de la Facultad de Agronomía UNCPBA con una destacada trayectoria como docente universitario dictando tanto cursos de grado, como de postgrado. Director de proyectos acreditados, becarios y tesis de grado y postgrado. Autor de numerosos trabajos publicados en revistas científicas a nivel nacional e internacional y contribuciones en reuniones científicas específicas del área de Sanidad Vegetal.



Mestelan, Silvia

Es Ingeniera Agrónoma y Ms. Sc. en Producción Vegetal, en Universidad Nacional de Mar del Plata y Ph D en Ciencia del Suelo, en The Ohio State University. Desarrolla actividades en UNICEN, es Profesora Adjunta en Edafología Agrícola, directora del Laboratorio de Análisis de Suelos y es Subsecretaria de Ciencia, Arte y Tecnología. Tiene formación y experticia en Química de Suelos, aplicada al estudio del comportamiento de fertilizantes fosfatados y nitrogenado-azufrados en el suelo; al estudio del efecto de corto y largo del uso del suelo sobre parámetros que asocian con calidad y comportamiento edáfico; y al estudio de sistemas de compostaje y caracterización del producto final y sus efectos sobre el suelo de materiales como residuos sólidos urbanos, materiales de corrales de encierro de feedlot y residuos de granja porcina. Con formación y experticia en caracterización y clasificación de

suelos, aplicada a descripción de tipos de suelos, suelos como entorno para la producción vegetal, la actividad y diversidad microbiana, suelos como entornos para procesos (captura y emisión de metano, almacenaje de C, por ejemplo). Es integrante de proyectos sobre características, clasificación y química de suelos.



Alonso, Andrea

Ingeniera Agrónoma, graduada en la Facultad de Agronomía, UNCPBA. Se desempeña como Docente investigadora en Edafología Agrícola desde 2013, y codirige el Laboratorio de Análisis de Suelos, de la Facultad de Agronomía- UNCPBA. Es integrante de grupos de investigación y de extensión relacionados con el suelo y con el compostaje. Además, participa en la formación de recursos humanos a través del acompañamiento de alumnos y becarios. Actualmente está trabajando en la cuantificación de Azufre total en diversas matrices en el marco de su tesis doctoral.



Ramos, Noelia Milena

Ingeniera Agrónoma, con un magister en Teledetección y SIG. Desde hace 15 años se desempeña como docente -investigadora en Edafología Agrícola de la Facultad de Agronomía de la UNICEN. Su campo de investigación lo constituye la física de suelos y la cartografía digital tanto de suelos como de propiedades de suelos. Además, participa en proyectos de investigación y extensión relacionados con suelos y sustratos como así también en la formación de recursos humanos. Actualmente se encuentra desarrollando su tesis doctoral que contempla el análisis

de las correlaciones de variables edáficas mediante algoritmos de aprendizaje automatizado.



Bocchio, Verónica

Profesora en Ciencias Biológicas con formación en académica y científica en Ciencias Ambientales y Agrarias. Especialista en Ambiente y Ecología de sistemas agroproductivos, magister en Ingeniería Ambiental y, actualmente en instancias finales del Doctorado en Ciencias Agrarias. Docente en Escuelas Secundarias del ciclo superior de la asignatura Biología. Además, docente en el ciclo Introdutorio (asignatura Introducción a los estudios Universitarios) de las carreras de Ingeniería Agronómica y Licenciatura en Administración Agraria de la de la Facultad de Agronomía (UNCPBA). Complementariamente, con experiencia en el área de investigación en virtud de la formación académica de posgrado y la participación en diferentes proyectos científicos. La línea principal de investigación se centra en la Agroecología y el estudio del suelo, con énfasis al impacto del proceso de agriculturización en la calidad física y química del suelo.



Lencina, Alberto

Se graduó en Física en 2001 en la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina, trabajando en temas teórico-experimentales relacionados con holografía en volumen. Alcanzó su doctorado en Física en 2006 en la Universidade Federal da Paraíba, Brasil,

donde estudió teóricamente la propagación de campos electromagnéticos en medios no lineales. Realizó su posdoctorado en el Grupo de Procesamiento Opto-digital de la Información del Centro de Investigaciones Ópticas, Argentina. En 2009 ingresó a la Carrera de Investigador Científico de CONICET desempeñándose en el mismo grupo y paralelamente se desempeñó como Docente-Investigador del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Sus investigaciones se centraron en el desarrollo de modelos, la simulación y la realización experimental de propagación de luz láser estructurada: speckles, vórtices y cáusticas. Desde 2015 es investigador del Lab. de Análisis de Suelos, de la Facultad de Agronomía, de UNICEN, en temas relacionados con procesamiento de imágenes y espectroscopía láser aplicados a la caracterización física y fisicoquímica de suelos y cultivos. Desde su retorno al país ha dedicado gran parte de su tiempo a la Comunicación de la Ciencia mediante la organización y participación en diversos eventos orientados al público en general. Ha participado en Tecnópolis, en el Programa la Ciencia va a la Escuela de la CICBA, en el Programa VocAr del CONICET y en varias ediciones de la Semana Nacional de la Ciencia del Mincyt. Ha organizado y coordinado las celebraciones por los 50 años del láser en 2010 y fue miembro del Comité Argentino para las Celebraciones del Año Internacional de la Luz en 2015.

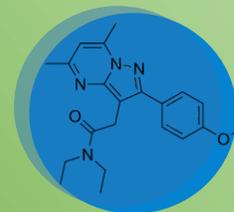


Oliva, Facundo

Se graduó en el año 2021 de Ingeniero Agrónomo, en Facultad de Agronomía de UNICEN. Es docente en la Escuela de Educación Agraria, en la localidad de Azul y se desempeña como docente en Microbiología Agrícola, asignatura de la carrera Ingeniería Agronómica, UNICEN. Uno de los temas de su interés es la hidroponía, es productor hidropónico. Ha organizado y participado en ferias de educación, artes, ciencias y tecnología.



NPK



FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO CON APLICACIONES PRÁCTICAS EN AGRONOMÍA

Autora: María Alejandra Goyeneche. Colaboradores: Sonia Arias, Pamela Yanina Giles, Víctor Juan, Silvia Mestelan, Andrea Alonso, Noelia Ramos, Verónica Bocchio, Alberto Lencina y Facundo Oliva.

¿Qué calidad tiene el agua de uso agrícola?, ¿Por qué interesa determinar la dureza de un agua y cómo se realiza?, ¿Cómo se evalúan las propiedades físicoquímicas de un suelo agrícola?; ¿Qué composición nutricional tiene un forraje?, ¿Por qué no pueden mezclarse ciertos fertilizantes?, ¿Qué revelan los valores de Carbono:Nitrógeno en suelo o residuos para compostaje? Responder estas preguntas requiere del conocimiento y de las herramientas provistas desde las ciencias químicas y en particular de química analítica.

Esta obra didáctica contiene los métodos básicos del análisis cuantitativo contextualizados a las ciencias agrarias. Los contenidos teóricos están intercalados con problemas extraídos de situaciones potencialmente reales, que invitan a pensar y a tomar decisiones criteriosas. El libro utiliza enlaces a recursos explicativos y contextualizados externos que complementan los contenidos teóricos.

Bioq. (Esp) María Alejandra Goyeneche



Con el auspicio de la División Educación de la Asociación Química Argentina y la Facultad de Agronomía-UNICEN