CAPÍTULO 4 GRAVIMETRÍA



CONTENIDO:

- Clasificación de los métodos gravimétricos
- Propiedades de los precipitados
- Condiciones de la precipitación
- Condiciones del filtrado
- Instrumentos necesarios para un análisis gravimétrico
- Peso constante
- Métodos experimentales en análisis gravimétrico
- Practicas de laboratorio
- Determinación de níquel en una moneda

INTRODUCCIÓN

El **análisis gravimétrico** o **análisis cuantitativo por pesadas** consiste en la separación y posterior pesada, de un elemento o compuesto de composición química conocida. Esta sustancia debe obtenerse en el mayor estado de pureza posible y debe encontrarse en una relación estequiométrica definida con el elemento o compuesto que se desea determinar. Los resultados se calculan a partir de la medida de la masa de la sustancia separada.

CAPÍTULO 5 GRAVIMETRÍA

En las determinaciones gravimétricas, el analito debe transformarse en una sustancia pura y estable conveniente para poder pesarla, pues el éxito del análisis depende del peso de sólido obtenido al final del procedimiento experimental.

El punto clave de un método gravimétrico es
***MEDIR LAS MASAS CON EXTREMO CUIDADO**.*

CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Los métodos gravimétricos de análisis se pueden clasificar con base en la forma en que se efectúa la separación en: métodos directos o de precipitación y métodos indirectos o de volatilización o desprendimiento.

Los métodos directos o de precipitación directa, son aquéllos en los cuales el analito se transforma, mediante reacciones químicas adecuadas, en un precipitado poco soluble que contiene el elemento a determinar. Se somete a un determinado tratamiento térmico y posteriormente se pesa. Con la masa del precipitado y factores gravimétricos se determina la composición de la muestra original.

Algunas determinaciones de este tipo son: el análisis de cloro o de plata por precipitación como cloruro de plata o el análisis de níquel, precipitándolo como dimetilglioximato de níquel. El componente a determinar se separa por precipitación y filtración. La pesada se puede efectuar de tres maneras:

a) En la misma forma química en que se precipitó.
b) Transformando el precipitado en otro compuesto, que contenga el mismo analito, pero que reúna mejores condiciones para ser pesado.
c) Transformando el precipitado en otro compuesto que no contiene el analito, pero que está ligado a éste por una relación estequiométrica conocida.

La tabla 18 presenta ejemplos de las formas de pesar el producto obtenido en un análisis gravimétrico.

Tabla 18 Forma de pesar el producto obtenido en un análisis gravimétrico

	DETERMINACIÓN DE	PRECIPITADO OBTENIDO	TRATAMIENTO POSTERIOR	SUSTANCIA PESADA
a)	Ion plata Ag^+	AgCl	Secado	AgCl
b)	Ion magnesio Mg^{2+}	Fosfato de amonio y magnesio: $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\ H_2O$	Calcinación para transformar el precipitado	Pirofosfato de magnesio: $Mg_2P_2O_7$
c)	Ion potasio K^+	Hexacloro platinato de potasio: $K_4\ (PtCl_6\ )$	Filtración, redisolución del precipitado y reducción del platino a Pt	Pt

El esquema de un análisis gravimétrico directo se presenta en la figura 12

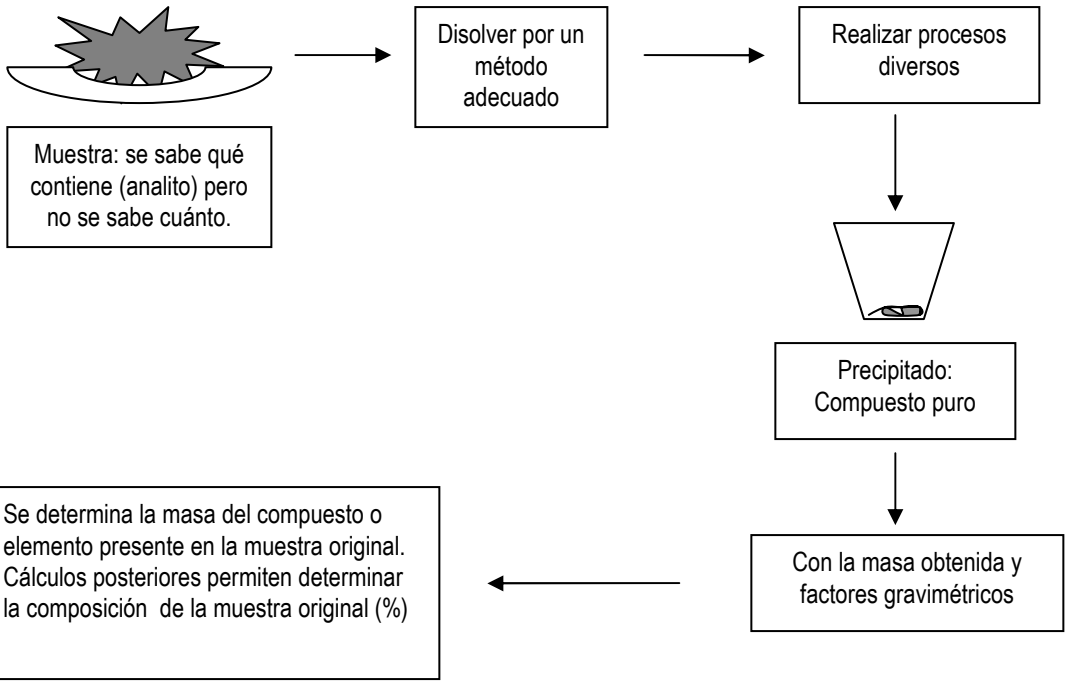


Figura 12 Esquema general de un análisis gravimétrico directo

Los métodos indirectos, de volatilización o desprendimiento consisten en eliminar componentes en forma de compuestos volátiles. El producto volátil se recoge y se pesa o se determina la masa de forma indirecta por diferencia en las masas.

Volatilización: se pesa el precipitado obtenido y luego se calienta o se calcina para volatilizar una de las sustancias y se pesa de nuevo. Por diferencia se determina la masa volatilizada. No ocurre reacción al calentar el precipitado, solamente el precipitado pasa a estado gaseoso: sublimación. Ejemplo: determinaciones de humedad en muestras sólidas, el agua se evapora por efecto del calor y por diferencia se determina la masa de agua evaporada.

Desprendimiento: el precipitado se calienta (o se calcina) y se desprenden gases. Por diferencia se determina la masa del gas desprendido que se relaciona luego con el analito. La diferencia con el anterior consiste en que el desprendimiento de gases implica que ocurrió una reacción química activada por el calor que produjo un compuesto gaseoso. Ejemplo: calentamiento de carbonato de calcio para producir óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso.

La figura 13 muestra un esquema de un análisis gravimétrico indirecto.

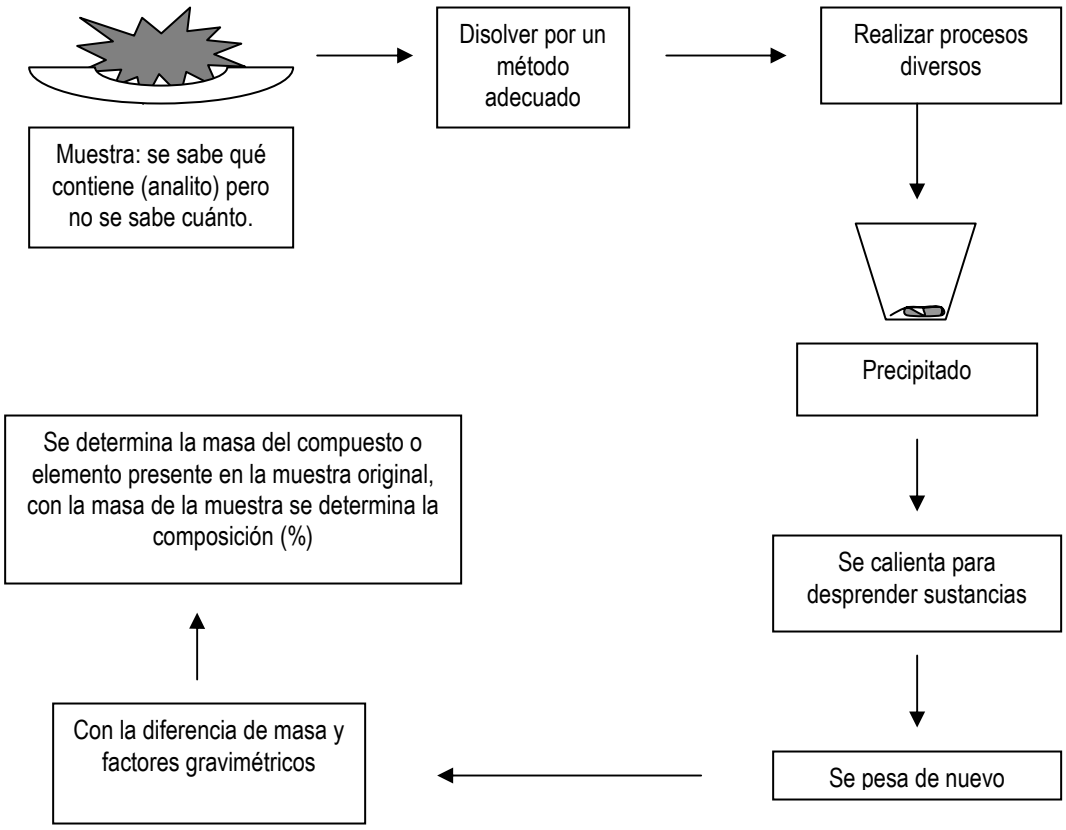


Figura 13 Esquema general de un análisis gravimétrico indirecto

PROPIEDADES DE LOS PRECIPITADOS

Los precipitados obtenidos en un análisis gravimétrico deben reunir las siguientes características:

a) Solubilidad suficientemente baja para que las pérdidas durante la filtración y posterior lavado, no sean apreciables. La masa perdida no debería ser mayor de 0,1 mg
b) Partículas suficientemente grandes para que se pueda filtrar fácilmente y se puedan eliminar las impurezas por lavado, para quedar libre de contaminación.
c) Se debe poder transformar en otra sustancia pura, de composición química definida, estable, no volátil ni giroscópico.
d) Preferiblemente de masa molar elevada.

CONDICIONES DE LA PRECIPITACIÓN

Las mejores condiciones para realizar una buena precipitación son las siguientes:

a) Se debe precipitar en solución diluida, a fin de reducir los errores por co-precipitación
b) Los agentes precipitantes se deben agregar lentamente, con agitación constante para formar cristales grandes
c) Precipitar en soluciones calientes, siempre que la estabilidad del agente precipitante y del precipitado lo permitan. Esto aumenta la solubilidad del precipitado y disminuye la sobresaturación relativa, favorece la coagulación y evita la formación de coloides y aumenta la velocidad de cristalización, obteniéndose cristales mejor formados.
d) Dejar en digestión el mayor tiempo posible, preferiblemente calentándolo en baño de maría.
e) Si el precipitado está muy contaminado, es conveniente disolver en un solvente adecuado y volver a precipitar.

CONDICIONES DEL FILTRADO

Una vez obtenido el precipitado, se deben tener las siguientes precauciones al momento de filtrarlo.

a) Seleccionar el tipo de papel de filtro de tamaño y características adecuadas. Por ejemplo, si se va a calcinar el papel, es necesario elegir del tipo sin cenizas. (Ver en el apéndice los tipos de papeles de filtro).
b) Para lavar el precipitado, no es conveniente utilizar agua pura, es preferible utilizar una solución diluida de un electrolito que tenga un ion en común con el precipitado, PERO QUE NO CONTENGA EL ANALITO. Por ejemplo, al analizar plata por precipitación como AgCl, se pudiera utilizar cloruro de sodio, pero no nitrato de plata.
c) Emplear la menor cantidad posible de solución de lavado. Para un mismo volumen total de líquido, es más efectivo, para eliminar las impurezas, utilizar pequeñas porciones varias veces, que usar volúmenes mayores pocas veces.

INSTRUMENTOS NECESARIOS PARA UN ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

1) Morteros
2) Balanzas Analíticas y Pesas de calibración
3) Recipientes para pesar: muestras y productos finales: pesa muestra, crisoles (porcelana, platino)
4) Papel de filtro
5) Pinzas
6) Desecador
7) Estufa (a presión atmosférica, al vacío)
8) Mufla
9) Muestras Patrón

Morteros: de porcelana o de ágata. Para reducir el tamaño de partícula de las muestras. Los morteros de porcelana son porosos y pueden absorber parte de la muestra, por eso en ocasiones se utilizan morteros de ágata, no absorben y permiten pulverizar muestras muy pequeñas.



Fuente: Instrumental Leone S.R.L. www.instrumentalleone.com.ar/ productos/lavado...

Figura 14 Mortero de porcelana

Balanzas analíticas: tienen una apreciación de 0,0001 g y deben calibrarse periódicamente mediante pesas especiales. Es el instrumento más importante en un análisis gravimétrico, pues el resultado depende de la masa.

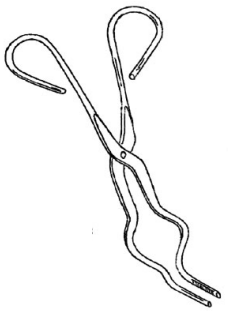


Figura 15 Balanza analítica

Recipientes para pesar: las muestras pueden pesarse en un vidrio de reloj, en papel de pesada (papel parafinado, no absorbente) o en otro instrumento. El recipiente debe estar completamente seco. Para pesar los precipitados obtenidos, se pueden usar crisoles (de vidrio, porcelana o de platino) los cuales deben someterse a un proceso para determinar el "peso constante".

Pinzas: los crisoles deben manipularse con pinzas desde el momento en que se pesan por primera vez, para evitar que se modifique su peso por la manipulación.





Fuente:www.**jipo-desna.cz/kat/Ken106.html**
Fuente**:** **core.ecu.edu/.../equipment/ecrucibletongs.htm**

Figura 16 Crisoles de porcelana y de Gooch y pinzas de crisol

Papel de filtro: se utiliza para filtrar en algunos análisis. En ocasiones interesa el filtrado y se desecha el sólido, pero cuando interesa el precipitado y se desecha el filtrado, es necesario utilizar un tipo de papel que pueda calcinarse sin dejar cenizas que alteren el peso final, ya que es muy difícil separar el sólido del papel. (Ver en anexos los diversos tipos de papel de filtro).

Desecador: Es una cámara donde se colocan los crisoles mientras se enfrían, para evitar que absorban humedad el ambiente. Contienen material desecante en el fondo. Los absorbentes de humedad que se pueden usar en desecadores: cloruro de calcio, perclorato de magnesio óxido de bario, pentóxido de fósforo, ácido sulfúrico concentrado, silica gel con indicador de humedad, entre otros.



Fuente: www.biotech-sl.com/desecadores/

Figura 17 Desecador

Estufa: se utiliza para análisis donde el producto final se somete a un calentamiento a temperaturas entre 80 y 200°C. Si la muestra se descompone con el calor, como sucede con muestras que contienen azúcar, se utiliza una estufa especial a la cual se le hace vacío.

Mufla: en algunos procedimientos se requiere calentar las muestras hasta su calcinación, lo que implica temperaturas superiores a 500°C, para lo cual se usa un horno o mufla que puede alcanzar temperaturas de 1200°C.

Muestras Patrón: a fin de comprobar la exactitud de algunos métodos, se realizan análisis de muestras patrón de composición exactamente conocida. Este tipo de muestras están certificadas por organismos internacionales como el *National Institute of Standards and Technology (NIST)* u otro organismo debidamente registrado para tal fin.

PESO CONSTANTE

El recipiente debe calentarse a la temperatura a la cual se va a someter durante el análisis. El recipiente limpio se calienta al menos cuatro horas, se coloca en el desecador y se deja enfriar a temperatura ambiente, para luego pesarlo. El procedimiento se repite con un tiempo de calentamiento de al menos 30 minutos y el mismo tiempo de enfriamiento. Cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas sea menor a 0,0006 g, se dice que se ha alcanzado el peso constante del recipiente vacío. Al final del análisis se repite este procedimiento para obtener el "peso constante" final. Este procedimiento se realiza para garantizar que el recipiente no es una fuente de error en el análisis, ya que el vidrio y la porcelana pueden absorber humedad del ambiente, lo que hace variar su peso considerablemente. Por otra parte, la masa de estos materiales puede variar con las diferencias de temperatura: el vidrio caliente y frío no pesan igual.

Una sugerencia para obtener peso constante fácilmente, consiste en dejar enfriar en el desecador el mismo tiempo cada vez, a fin de mantener la misma temperatura al pesar.

MÉTODOS EXPERIMENTALES EN ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Determinación de agua

El agua puede estar presente, en una muestra, en dos formas: *agua esencial* y *agua no esencial*.

El ***agua esencial***, está presente en un material como parte de su composición estequiométrica, es decir, forma parte de la formula química de los compuestos. Se encuentra como ***agua de hidratación*** en el caso del sulfato cúprico penta hidratado $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ o como ***agua de constitución*** en aquellos compuestos que, al descomponerse por el calor, forman agua como uno de los productos de la reacción.

Agua esencial: Agua de hidratación

El agua de hidratación se "ve" en la fórmula química; se separa de la fórmula del compuesto mediante un punto.

Ejemplo: *Cloruro de bario di hidratado* $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$

Cloruro de magnesio hepta hidratado $MgCl_2 \cdot 7\ H_2O$

Agua esencial: Agua de Constitución

El agua de constitución no puede "verse" en la fórmula química, se origina en la reacción de descomposición

El ***bicarbonato de sodio*** *se descompone por calentamiento según la reacción:*

$$NaHCO_3\ (s) \longrightarrow Na_2CO_3\ (s) + H_2O\ (liq) + CO_2\ (g) \uparrow$$

Esta propiedad se aprovecha en las recetas de productos de horneado como tortas o galletas, ya que al descomponerse en el horno origina agua (que se evapora por el calor) y dióxido de carbono gaseoso, lo que hace que el alimento se "infle" en el horno.

El ***bicarbonato de amonio*** *es otro compuesto que se descompone con el calor y también se usa como ingrediente de las masas de algunas galletas. Tiene la ventaja de no dejar residuos sólidos en el alimento, pues se volatiliza completamente durante el proceso de horneado.*

$$NH_4HCO_3\ (s) \longrightarrow NH_3\ (g) \uparrow + H_2O\ (liq) + CO_2\ (g) \uparrow$$

*.Estos dos compuestos se conocen comúnmente como "****leudantes****"*

El ***agua no esencial***, se denomina ***humedad***; está retenida en la muestra mediante fuerzas no químicas y puede ser extraída mediante calentamiento. Para las muestras que sufran descomposición con el calor, se pueden utilizar otros métodos.

Uno de los métodos gravimétricos más utilizados es la determinación de humedad, ya que las condiciones ambientales pueden modificar este valor. En Ingeniería Química es usual realizar cálculos y reportar resultados de una muestra "en base seca", ya que de esa forma se eliminan las variaciones de masa producto de condiciones ambientales.

Determinación de humedad

Calentamiento La determinación de humedad por calentamiento, se lleva a cabo en una estufa (horno), plancha eléctrica o con llama directa (mechero). La muestra no debe descomponerse con el calor.

Es un análisis gravimétrico directo que se lleva a cabo mediante un procedimiento como el que se describe en la figura 18

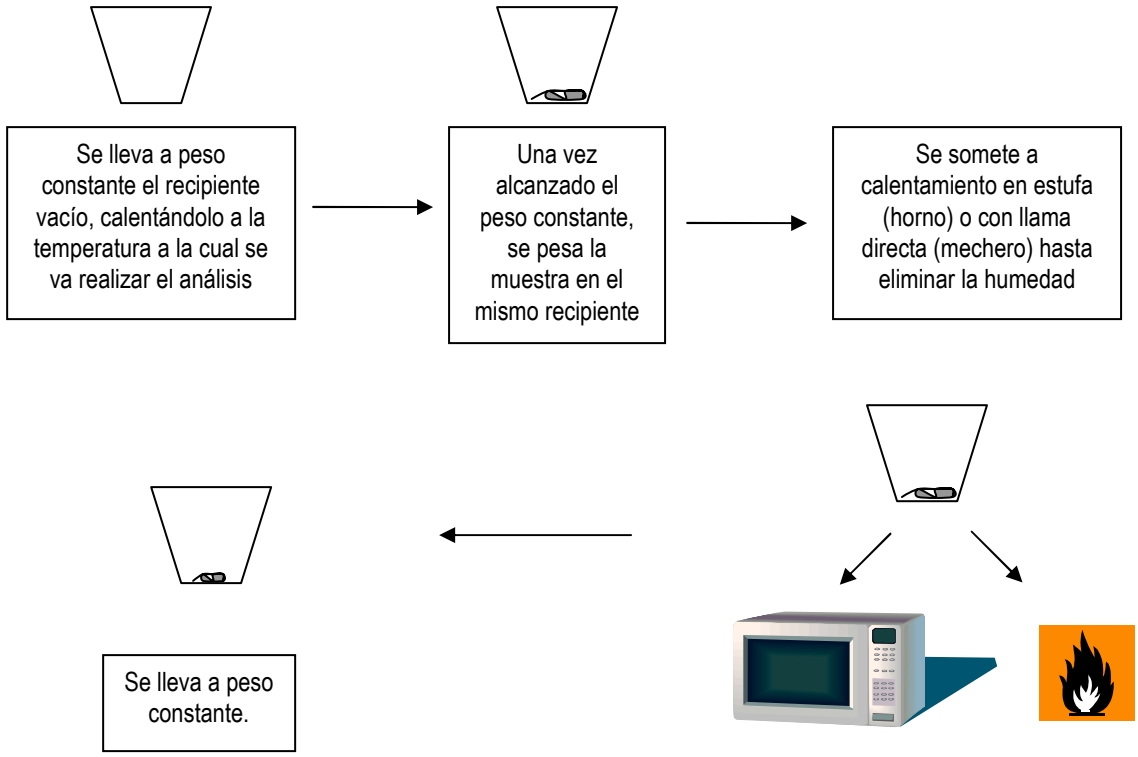


Figura 18 Esquema general de un análisis gravimétrico de humedad por calentamiento

En los análisis de rutina se utilizan materiales que puedan calentarse y enfriarse rápidamente, por ejemplo crisoles de porcelana, cápsulas de aluminio o de porcelana y crisoles de vidrio. El vidrio y la porcelana tardan más tiempo en calentarse y enfriarse, por lo tanto el peso constante será más difícil de determinar. El aluminio se prefiere para análisis rápido pues se calienta y enfría más rápidamente.

Determinación de humedad en materiales que se descomponen por el calor

En alimentos con alto contenido de azúcar no es posible determinar la humedad por calentamiento, ya que tienden a "caramelizarse". Por tal motivo se llevan a cabo en estufas de presión reducida (al vacío) con lo cual la temperatura de ebullición del agua disminuye y se puede evaporar la humedad a una temperatura menor a 100 ^{o}C. El procedimiento es similar al descrito, pero la estufa utilizada tiene un dispositivo que permite evacuar el aire con lo cual la presión interna disminuye por debajo de la presión atmosférica.

Determinación de humedad por extracción con solventes

Este procedimiento se basa en la destilación de un solvente no miscible con agua que, al hervir, arrastra la humedad presente en la muestra. La mezcla de agua + solvente destilada, se condensa y se mide el volumen de agua obtenido. Este método se utiliza para determinar el agua presente en materiales orgánicos como aceites, grasas y productos alimenticios como la leche en polvo, que se descomponen por calentamiento. Es un método que evita la descomposición de la muestra y es más rápido que la determinación al vacío.

Determinación de humedad por absorción

El esquema del equipo necesario se presenta en la figura 19. Se pesa el absorbedor de agua antes de montar el equipo y se pesa después de realizado el análisis. Por diferencia se obtiene la masa de agua desprendida durante el calentamiento. Se debe utilizar una corriente de aire seco, ya que la humedad que pudiese traer el aire, sería absorbida junto con la humedad de la muestra.

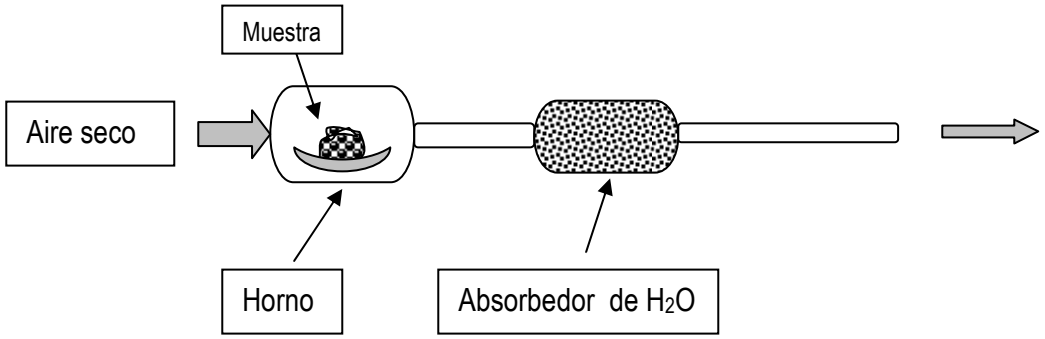


Figura 19 Esquema de un equipo para determinar humedad por absorción

Algunos materiales que se pueden utilizar como absorbedores de agua se presentan en la tabla 19

Tabla 19 Absorbedores de humedad

Fórmula	Nombre químico	Nombre comercial
$CaCl_2$	Cloruro de calcio anhidro	
$CaSO_4$	Sulfato de calcio anhidro	"Drierite" o "Anhydrocel"
$Mg(ClO_4)_2$	Perclorato de magnesio anhidro	Anhydrone

Fuente: Vogel (1961)

Otros métodos de determinación de humedad

Además de los mencionados, existen otros métodos de determinación de humedad (no gravimétricos) como la determinación del índice de refracción para determinar humedad en jaleas y mermeladas, métodos eléctricos para análisis de algunos alimentos como harinas y almidones, método de Karl Fischer basado en titulaciones, entre otros.

En la industria de galletas, el contenido de agua (humedad) es un valor crítico puesto que es parte importante de la textura o el "crunch" del producto. Es necesario un método de determinación de humedad rápido y confiable, para lo cual se desarrolló un procedimiento basado en la medida del color de la galleta: mientras más seca, más tostada y más dorada. Se diseñó un equipo que mide la intensidad del color, el cual se traduce en un valor numérico de unidades de color.

El procedimiento es el siguiente: se determina la humedad por métodos gravimétricos y hace una curva de calibración de humedad vs unidades de color. Con el valor de intensidad de color se ubica en la curva el contenido de humedad.

Determinación de carbono e hidrógeno por absorción

Si se desea determinar el contenido de carbono, se transforma en CO_2 mediante combustión completa en presencia de oxigeno. Por este procedimiento, utilizando un equipo como el del esquema de la figura 20, se puede determinar tanto el contenido de carbono, como el contenido de hidrogeno. Es importante que la corriente de oxigeno esté completamente seca, a fin de que la humedad no sea absorbida durante el análisis.

Mediante factores gravimétricos se determina el contenido de carbono a partir de la masa de CO_2 y el contenido de hidrogeno a partir de la masa de H_2O. Los absorbedores de CO_2 tienen nombres comerciales como "Sofnolite" o "Carbosorb" (Vogel, 1961)

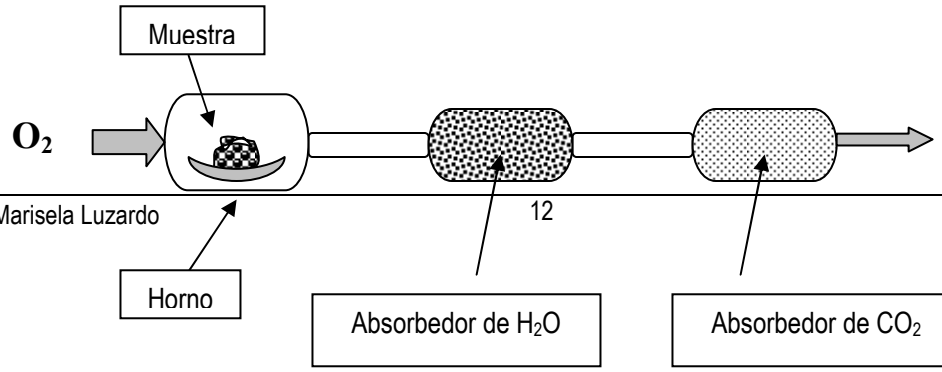


Figura 20 Esquema de un equipo para determinar carbono e hidrogeno por absorción

PRACTICAS DE LABORATORIO

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN UNA MONEDA

PROCEDIMIENTO

Primera parte

1. Con la ayuda de un torno, obtenga virutas de una moneda.
2. Pese 0,5 g de muestra en un vaso de precipitado de 400 mL y agregue 50 mL de HCl 6 mol/L. Caliente en la plancha para acelerar la disolución. ¡En la campana!
3. Mientras la muestra se disuelve prepare, seque y lleve a peso constante un crisol de Gooch.
4. Agregue, por las paredes del vaso de precipitados, 3 mL de ácido nítrico concentrado y deje hervir durante algunos minutos para expulsar los óxidos del nitrógeno. Esto se debe hacer dentro de la campana ya que los vapores son tóxicos.
5. Diluya hasta 100 mL con agua destilada y agregue 5 g de ácido tartárico sólido. Cuando el ácido se haya disuelto, añada unas gotas de rojo de metilo, neutralice con amoníaco concentrado (hasta cambio de color del indicador) y se agregar un exceso de 1 mL (aproximadamente) de amoníaco.
6. Si se observa en la solución algún material insoluble filtre sobre papel y lave con agua caliente.(Normalmente este paso se omite pues no hay residuos insolubles)
7. Acidifique ligeramente (hasta cambio de color del indicador) la solución con HCl, caliente hasta 30 ºC aproximadamente y agregue 20 mL de solución alcohólica de dimetilglioxima al 1%.
8. Agregue amoníaco hasta que el líquido esté levemente amoniacal (hasta cambio de color del indicador y unas gotas de exceso) y deje la solución en reposo hasta la próxima sesión de práctica..

Segunda parte

9. Filtre (por succión) a través de un crisol filtrante (crisol de Gooch) previamente preparado y llevado a peso constante.
10. Lave el precipitado con agua caliente hasta que los líquidos de lavado no den la reacción de cloruros. (En un tubo de ensayos agregue 2 a 3 mL de las aguas de lavado el crisol y agregue unas

gotas de nitrato de plata: si se forma turbidez, indica que todavía debe seguir lavando para eliminar cloruros)

11. Evalúe el filtrado para determinar si la precipitación es completa agregando un poco de la solución de dimetilglioxima.
12. Coloque el crisol con el precipitado en una estufa a una temperatura de 100 a 120 º C durante una hora. Deje enfriar en un desecador y pese el crisol.
13. Repita la operación de calentamiento, enfriamiento y pesada hasta obtener peso constante.

14. Determine el porcentaje de níquel en la moneda.

PREPARACIÓN DEL CRISOL DE GOOCH

1. Lave un crisol de Gooch (crisol de porcelana que tiene agujeros en el fondo) y márquelo en la base utilizando un lápiz de grafito
2. Colóquelo en un soporte o adaptador de Gooch (especie de embudo que tiene un soporte de goma donde calza el crisol)
3. Agregue una suspensión de amianto (asbesto) en agua hasta las dos terceras partes de la capacidad del crisol. Deje reposar por 2 ó 3 minutos para que las partículas mayores sedimenten en el fondo. Aplique suavemente succión hasta que salga toda el agua.
4. El espesor de la capa formada debe ser de unos 2 a 3 mm. Si se coloca al trasluz deben verse levemente los agujeros del crisol. Si la capa queda muy gruesa, el filtrado será demasiado lento y si la capa queda muy delgada, se puede romper al filtrar la muestra de níquel y se pierde el trabajo.

OBTENCIÓN DEL PESO CONSTANTE DEL CRISOL

1. Una vez preparado, coloque el crisol en la estufa a 100 – 120 ^{o}C durante (al menos) una hora.
2. A partir de este momento NO TOQUE EL CRISOL CON LAS MANOS, SE USA UNA PINZA DE CRISOL.
3. Retire el crisol de la estufa de la estufa (con la pinza) y colóquelo en un desecador mientras se enfría. Deje enfriar 15 minutos y pese inmediatamente el crisol en la balanza analítica.
4. Regrese el crisol a la estufa y caliente nuevamente por media hora. Deje enfriar en el desecador por 15 minutos y péselo de nuevo. Se repite este paso (calentar, enfriar, pesar) hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas sea menor a 0,0009 g. NOTA: se obtiene peso constante más fácilmente si los tiempos de enfriamiento son iguales, ya que la temperatura del crisol influye en el peso.

El procedimiento anterior se repite con el precipitado de níquel-dimetilglioxima para poder obtener, por diferencia el peso del precipitado.