

The background is a composite image. On the left side, there is a detailed ball-and-stick molecular model with various colored spheres (yellow, red, blue, white) representing atoms, connected by grey rods. On the right side, there is a cosmic scene featuring a bright blue and white spiral galaxy, a colorful nebula with green and blue hues, and a bright yellow and orange comet or meteor streaking across the dark space. The title text is overlaid on the left side of the image.

ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Salvador Camacho Garrido

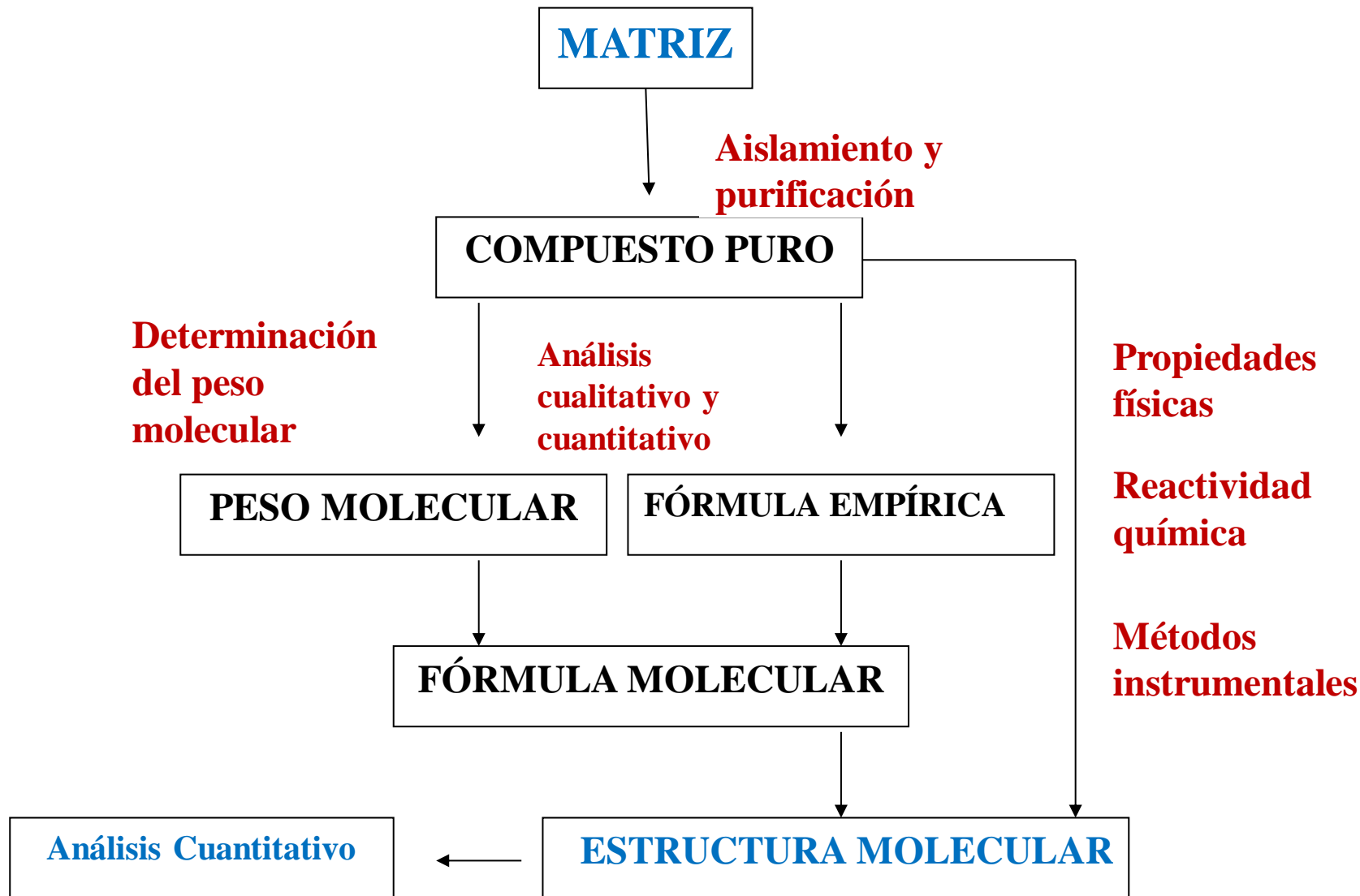
ANÁLISIS ORGÁNICO CLÁSICO

- Solamente por el **número** de combinaciones del carbono conocidas hasta la fecha, que sobrepasa en mucho mas de 50 veces, a la suma de todas las demás sustancias inorgánicas, **justifica** y casi exige el que el **análisis de estas sustancias** se haga por **separado**
- Por otro lado, sólo estudiaremos las denominadas **técnicas analíticas clásicas** aplicadas a estas sustancias
- Las técnicas instrumentales se desarrollarán de forma conjunta en el próximo curso

ETAPAS ANALÍTICAS

- ⊙ Las etapas necesarias para la identificación de un compuesto orgánico desconocido pasan por las siguientes fases:
 1. Aislamiento del compuesto puro
 2. Determinación de la fórmula empírica
 3. Determinación del peso molecular
 4. Determinación de la fórmula molecular
 5. Determinación de la estructura molecular
- ⊙ Cada una de estas etapas conllevan una serie de técnicas que resumimos más adelante, en el siguiente cuadro

ESQUEMA



AISLAMIENTO Y PURIFICACIÓN

- Un compuesto no se puede estudiar (ni utilizar) de forma apropiada si no es **puro**
- Como la pureza **no** suele ser algo **espontáneo** en la naturaleza, debemos separar los componentes de las mezclas complejas
- Las técnicas:
 - **Destilación**
 - **Cristalización:**
 - Precipitación
 - Fusión
 - Sublimación
 - Recristalización
 - **Extracción**
 - **Cromatografía:**
 - Columna
 - Papel
 - Capa fina
 - Cromatografías instrumentales preparativas

TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS

Las mezclas están formadas por dos o más componentes

Éstos se pueden separar por métodos físicos

Técnicas de separación



Para **mezclas heterogéneas**
(aspecto no uniforme)

FILTRACIÓN

Útil para separar suspensiones

Ejemplo

Arena + agua

DECANTACIÓN

Consiste en dejar reposar la mezcla para que el componente más denso vaya al fondo

útil para separar mezclas

sólido + líquido
(arena + agua)

líquido + líquido
(aceite + agua)

TAMIZACIÓN

Útil para separar dos sustancias sólidas formadas por partículas de diferentes tamaños al pasarlas por tamices o cribas

IMANTACIÓN

Separación de dos sustancias sólidas al ser una de ellas atraídas por un imán

Ejemplo

Arena + limaduras de hierro

Para **mezclas homogéneas**
o disoluciones
(aspecto uniforme)

DESTILACIÓN

Separación de los componentes de una disolución aprovechando que poseen diferentes puntos de ebullición.

Ejemplo

Destilación del alcohol en un vino

CRISTALIZACIÓN

Separación de una disolución formada por un sólido + un líquido gracias a la volatilidad del líquido (facilidad para pasar de líquido a gas)

Ejemplo

Obtención de sal en las salinas

CROMATOGRAFÍA

Ejemplo: cromatografía en papel de una tinta

CRISTALIZACIÓN / RECRISTALIZACIÓN

- En líneas generales, la cristalización tiene por objeto **obtener un compuesto en la forma de sólido, puro y cristalino a partir de su disolución, fase fundida (fusión) o vapor (sublimación)**
- Generalmente, su principal interés analítico es la obtención de cristales **a partir de su disolución**, y para ello la **condición requerida es que su solubilidad en un determinado disolvente varíe grandemente con la temperatura**
- En el caso de la **química orgánica se pueden utilizar mezclas de disolventes** y se utiliza generalmente como método de aislamiento de una sustancia a partir de una mezcla compleja. **Recristalización:**
 1. Se disuelve el producto a recrystalizar en la mínima cantidad de un disolvente de polaridad adecuada a ebullición
 2. Aún a ebullición, adición de un segundo disolvente más apolar
 3. Cuando aparecen puntos de precipitación, se tapa el matraz de Erlenmeyer donde se efectúa la operación y se deja enfriar lentamente
 4. Posteriormente separar la fase sólida de la fase líquida por filtración a vacío
 5. El lavado de los cristales se efectúa siempre con el segundo disolvente y en frío

Cristalización y precipitación

Se utilizan para separar un soluto sólido disuelto en un disolvente.

Se disuelve
en caliente
todo el
disolvente
posible.



concentración



filtración

Se eliminan
las impurezas.

Se deja
evaporar el
disolvente.

Se obtienen
cristales
muy puros.



cristalización

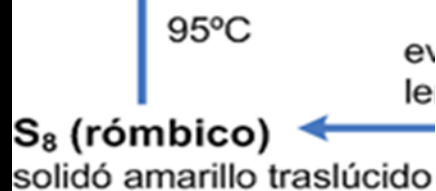
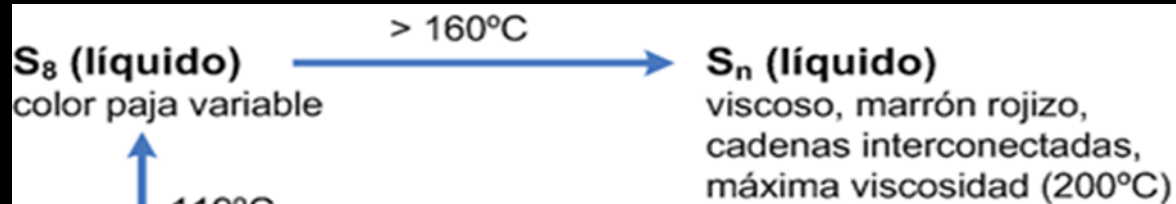
Ebullición
Evaporación rápida



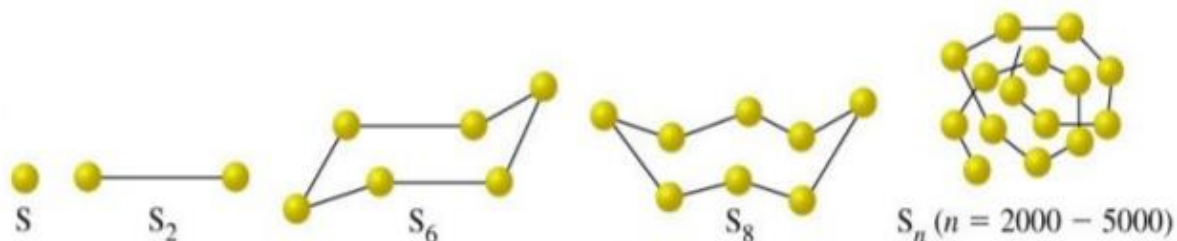
Precipitación



Precipitado



Alotropía



(a)



(b)




(c)



(d)

RECRISTALIZACIÓN



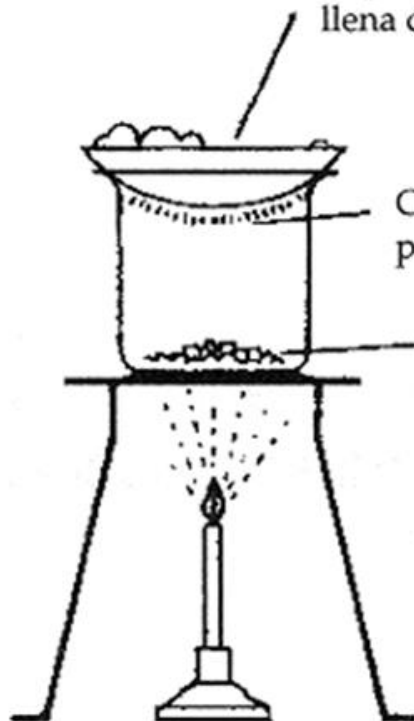
**Bosque de
Aspirina**

**cristales
aciculares**

Cápsula de porcelana
llena de agua

Cristales de yodo
purificados

Yodo impuro



DESTILACIÓN / RECTIFICACIÓN

- La destilación es la separación térmica de los componentes de una mezcla líquida por vaporización y posterior condensación de la fase de vapor
- Un líquido comienza a destilar (hervir y condensar) cuando la presión de sus vapores (que es función de la temperatura) iguala la presión atmosférica
- Se diferencia en esencia de la evaporación en que se alcanza siempre el punto de ebullición (aunque a veces a más baja temperatura de lo normal)
- Lo que interesa es la fase evaporada (que se vuelve a condensar) y no el residuo

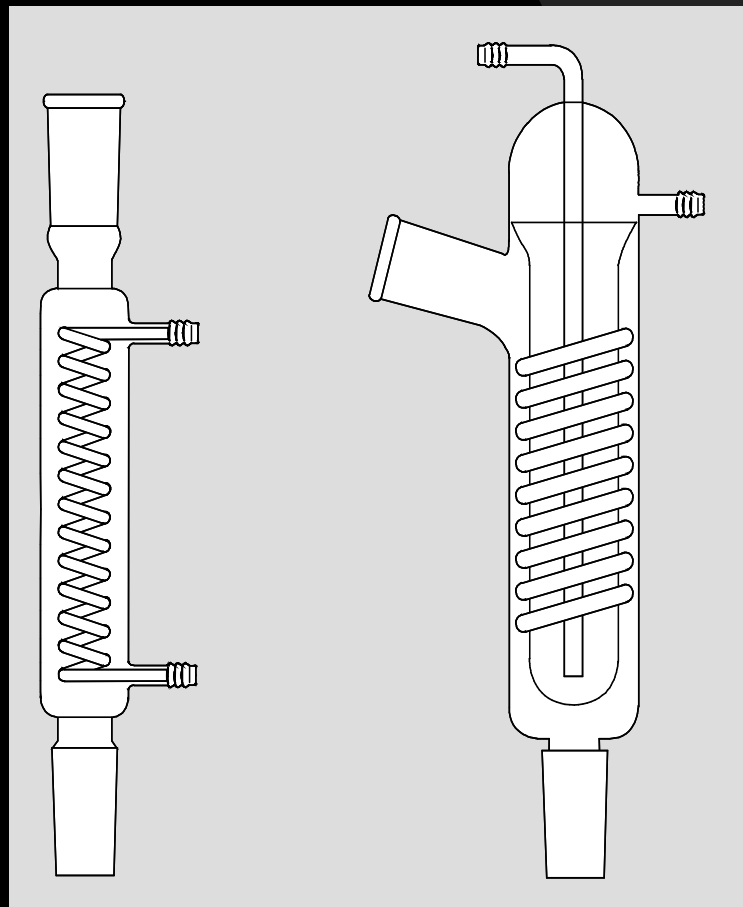
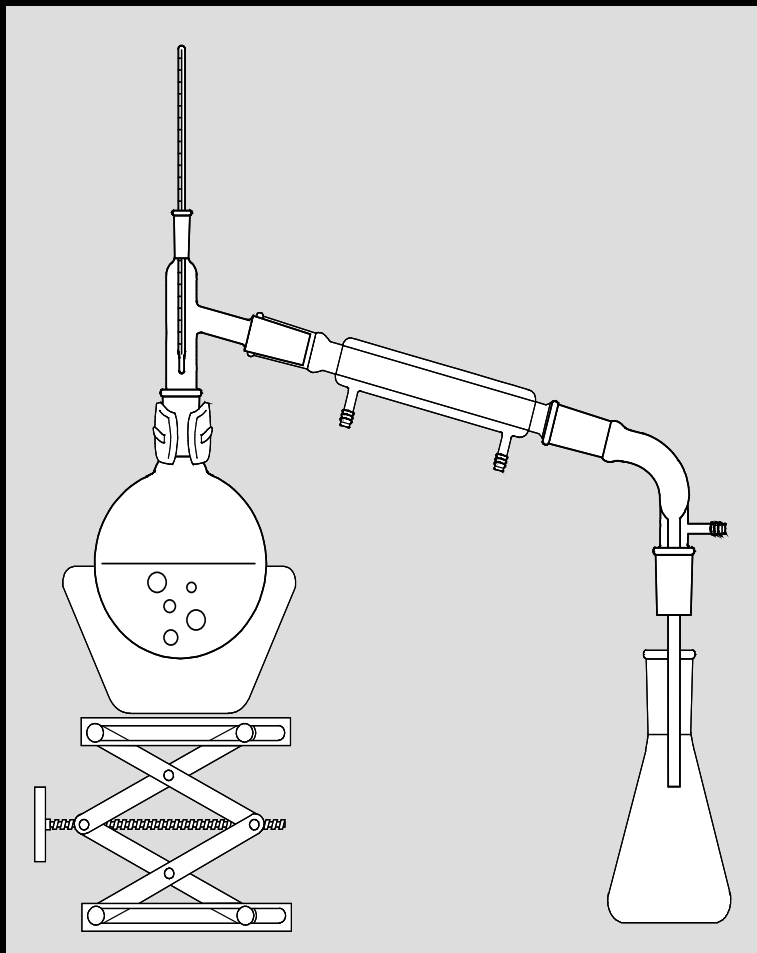
TIPOS DE DESTILACIÓN

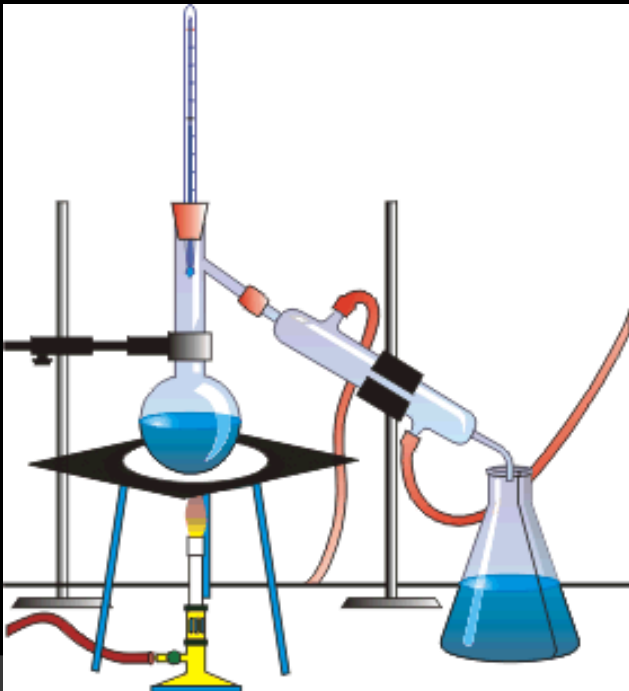
Los sistemas más empleados en el laboratorio para la destilación son:

- ⊙ A presión normal o simple
- ⊙ A presión reducida
- ⊙ Por arrastre de vapor
- ⊙ Fraccionada o rectificación

DESTILACIÓN SIMPLE

- ⊙ Es el sistema a emplear cuando se desea separar un líquido volátil de otro menos volátil, por condensación de los vapores obtenidos por ebullición, dejando atrás el resto de componentes
- ⊙ Para que sea efectivo, la diferencia de las temperaturas de ebullición del componente a separar del resto debe ser elevada
- ⊙ Al destilador simple se le suele denominar en conjunto alambique
- ⊙ Se denomina punto azeotrópico, a la temperatura en que destilan conjuntamente 2 sustancias
- ⊙ Así el azeótropo etanol-agua ocurre a los 78 °C con un 96 % de etanol y un 4 % de agua





DESTILACIÓN A BAJA PRESIÓN

- ◉ Al vacío se destilan:
 - Aquellas **sustancias inestables** a sus temperaturas de ebullición
 - Aquellas sustancias de **punto de ebullición muy alto**
- ◉ Esta **disminución de la temperatura** es lógica al tener que alcanzar la presión de vapor la presión del sistema
- ◉ Conectada a una **línea de vacío** es menor que la presión atmosférica

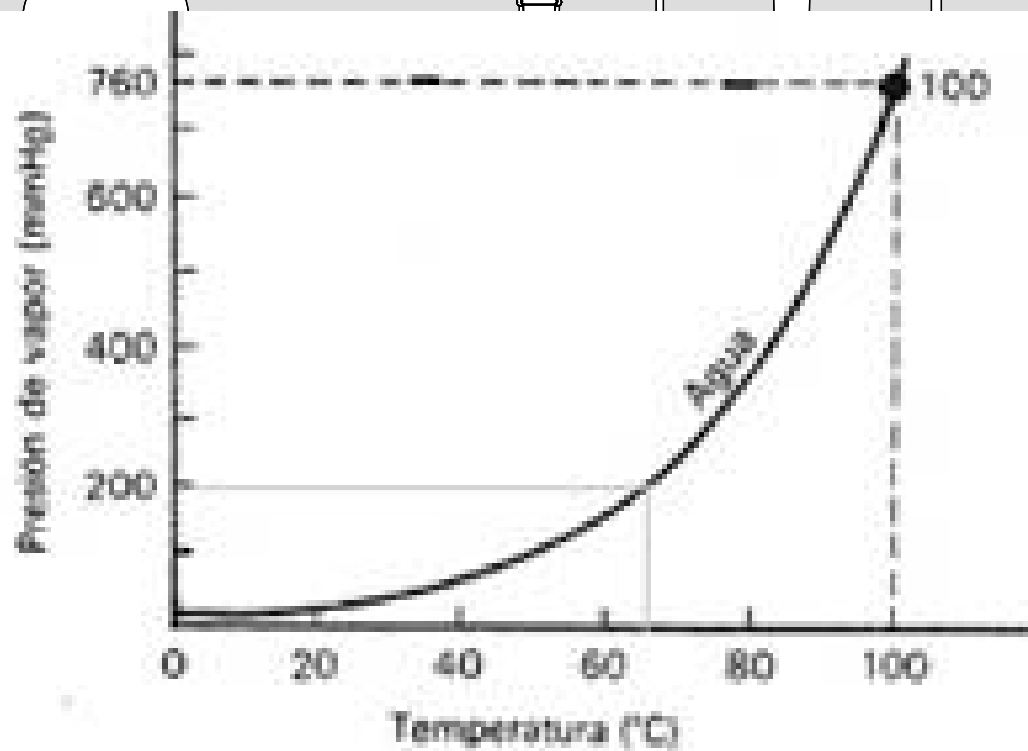
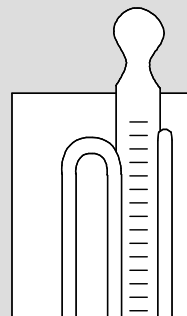
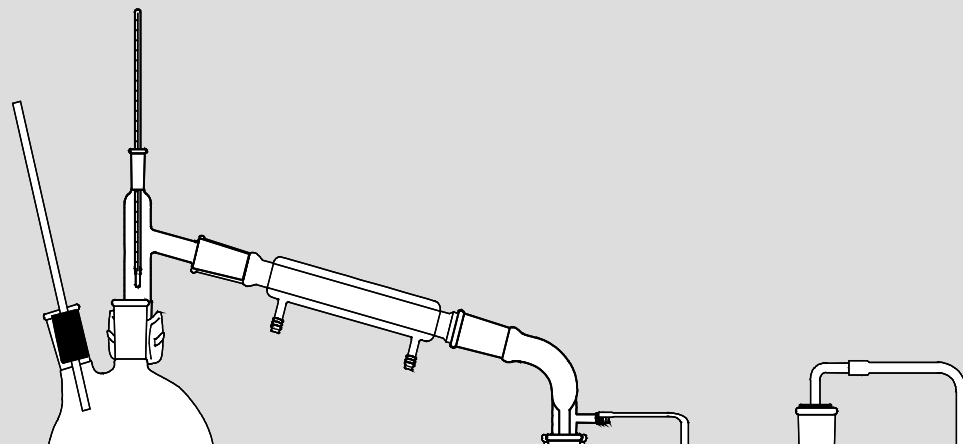
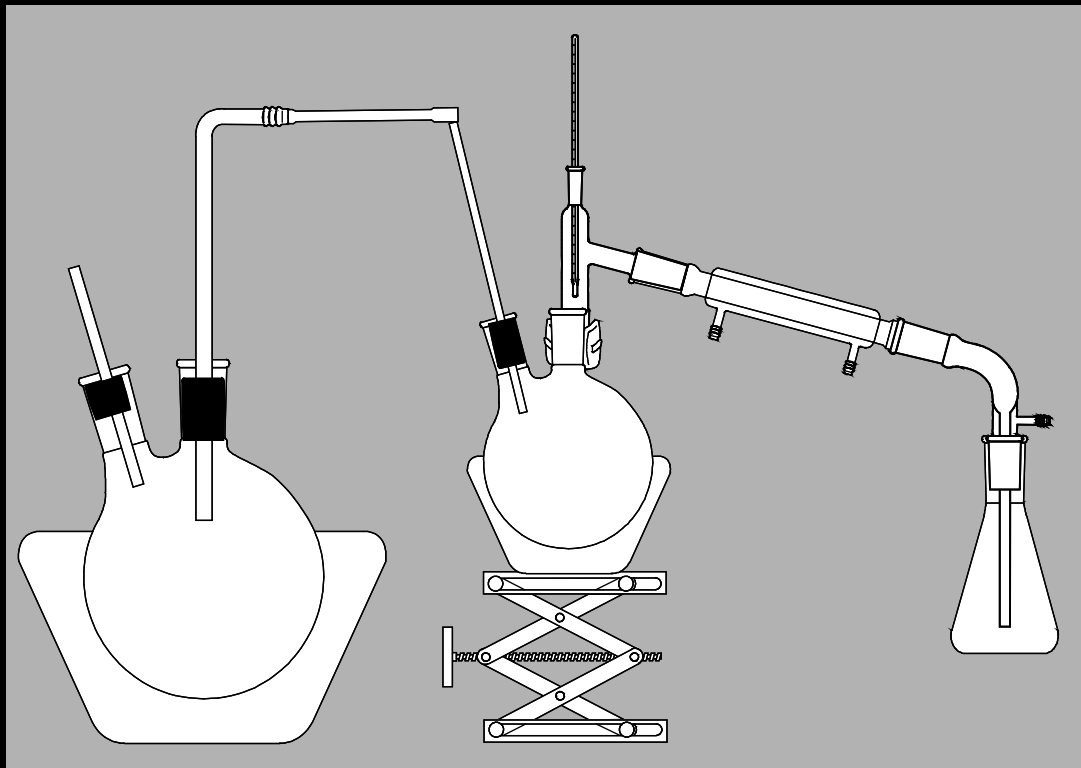


FIGURA 1



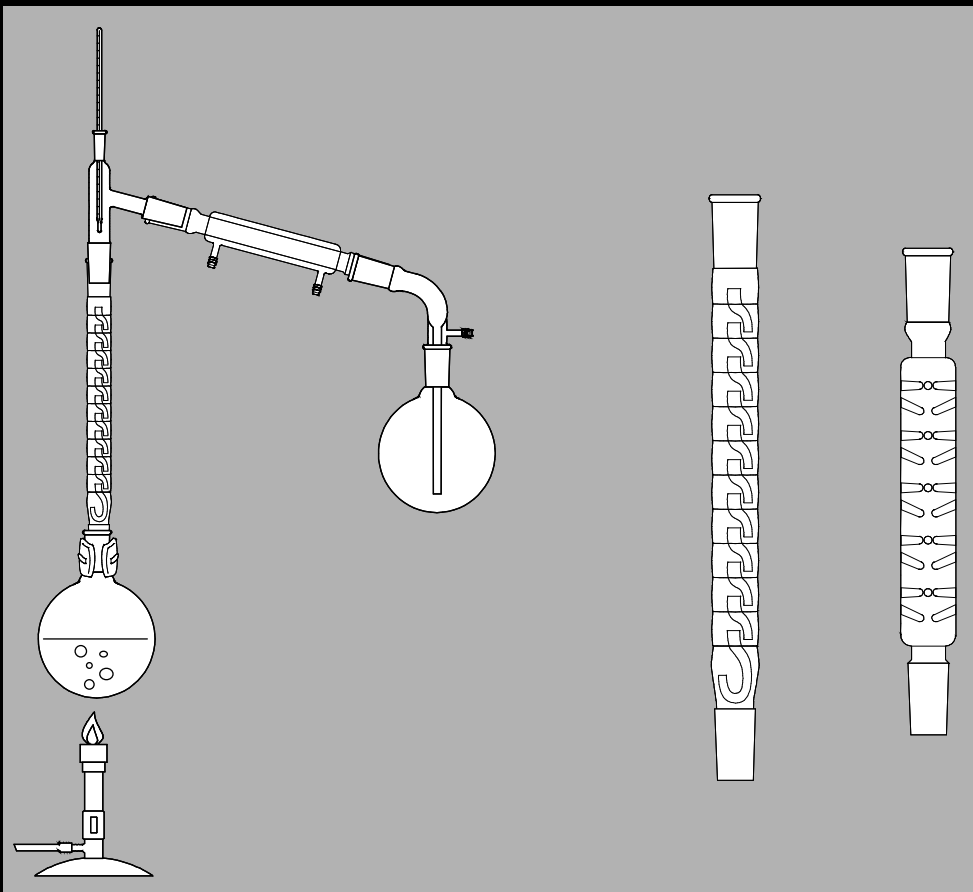
DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR

- ⊙ Se utiliza para la separación de sustancias:
 - Insolubles en agua
 - De elevado punto de ebullición
 - Termolábiles
- ⊙ Se destila a menor temperatura
- ⊙ La presión atmosférica se alcanza por la suma de las presiones de vapor del líquido a destilar mas la del agua



RECTIFICACIÓN

- Es el proceso de separación térmica de líquidos miscibles entre sí, cuyos puntos de ebullición son relativamente próximos, consiguiendo la separación de productos puros
- Es una destilación en la que se intercala una columna de rectificación
- El vapor recircula en contracorriente a través de una serie de compartimentos, reales o ideales, denominados platos, con el condensado
- Este íntimo contacto, entre el vapor ascendente, y el condensado descendente, en cada uno de los platos, hacen que lleguen a un equilibrio, del que asciende un vapor más rico en el componente más volátil, y desciende un condensado más rico en el componente menos volátil
- Este proceso, repetido n veces, conduce a la perfecta separación de líquidos que difieren poco en sus puntos de ebullición



EXTRACCIÓN

- ⊙ La extracción es una operación que **consiste en transferir a un líquido, llamado disolvente, alguno o algunos de los constituyentes de una muestra compleja**, ya sea sólida o líquida
- ⊙ La extracción por tanto puede ser en función del estado de agregación de la sustancia a tratar:
 - **Sólido-líquido**
 - **Líquido-líquido**
- ⊙ En cualquier caso, se debe tener en cuenta el principio de que **semejante disuelve a semejante**

LEY DEL REPARTO

- Para líquidos
- Dice que si se añade un soluto a un sistema formado por dos líquidos inmiscibles, se agita, y luego se deja en reposo para que se separen, la cantidad de soluto que va a cada fase, es directamente proporcional a la solubilidad, y depende de una constante termodinámica denominada constante o coeficiente de reparto.

$$K = \frac{S_1}{S_s} = \frac{C_1}{C_2}$$



Ley de reparto

- Se cumple en muchos casos siempre que la sustancia disuelta tenga el mismo peso molecular en ambos disolventes.
- Cuando la sustancia disuelta no tiene el mismo PM en ambas fases, la forma simple de la ley deja de ser válida.
- La ley solo es aplicable a especies moleculares que sean comunes a ambas fases.

TIPOS DE EXTRACCIÓN

- **Simple:** El líquido extractor total tiene una sola etapa de contacto con la sustancia a extraer
- **Múltiple:** El líquido extractor se divide en porciones, cada una de las cuales dan una etapa de contacto diferente con la sustancia a extraer
- El rendimiento de la extracción es muy superior según este método

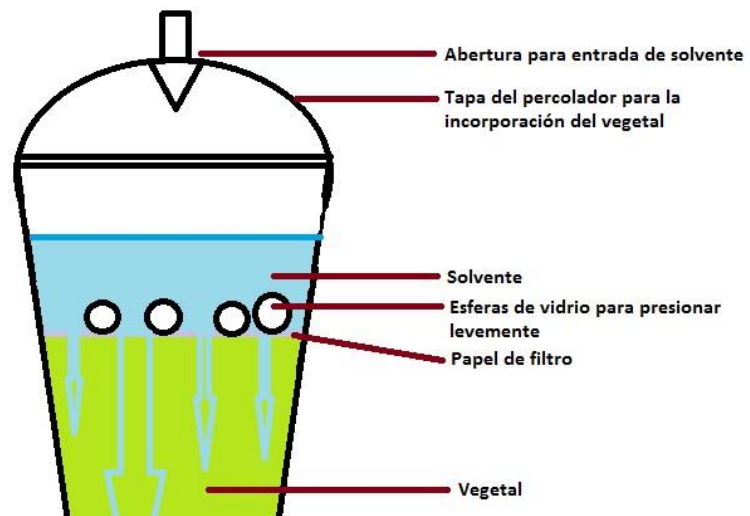
EXTRACTORES

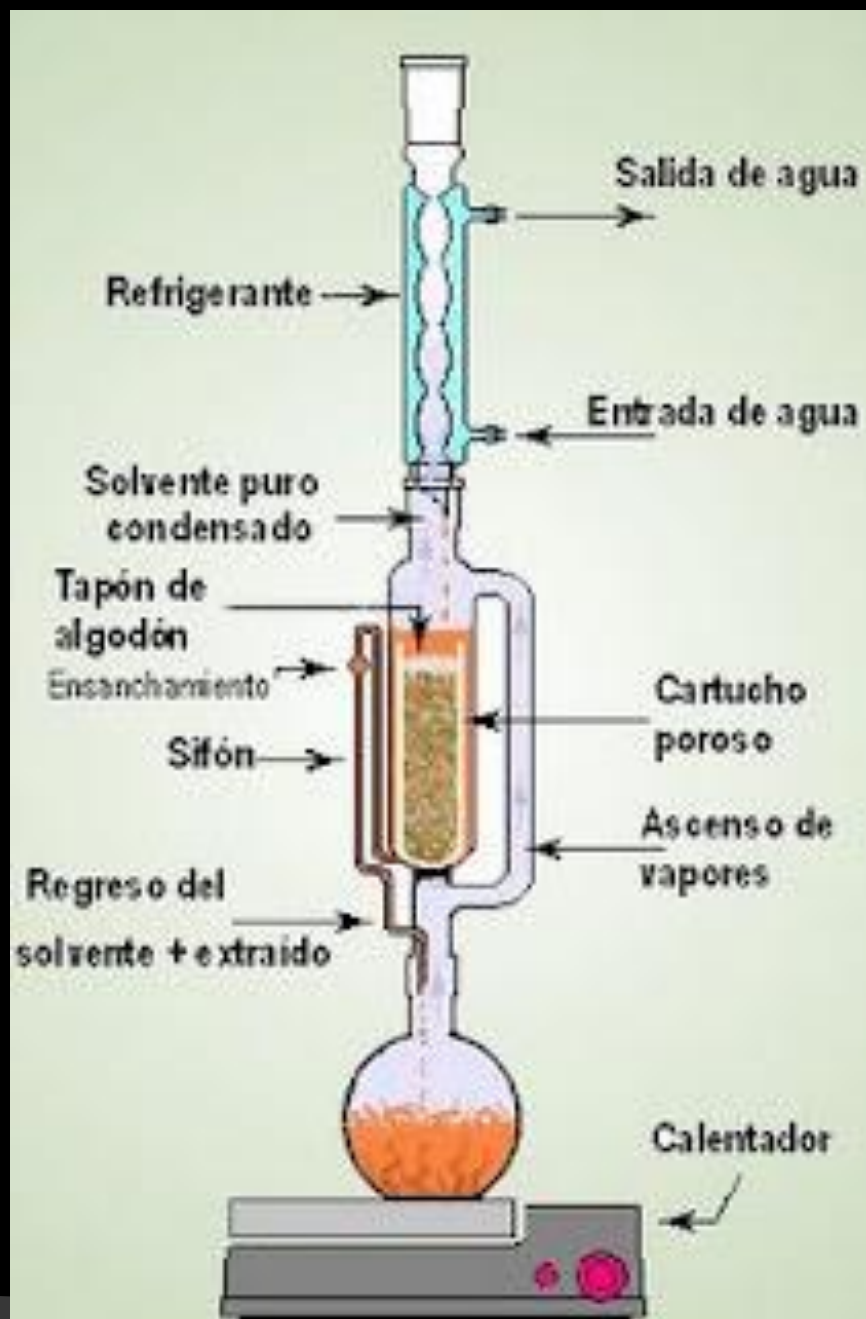
◎ EXTRACCIÓN DE SÓLIDOS

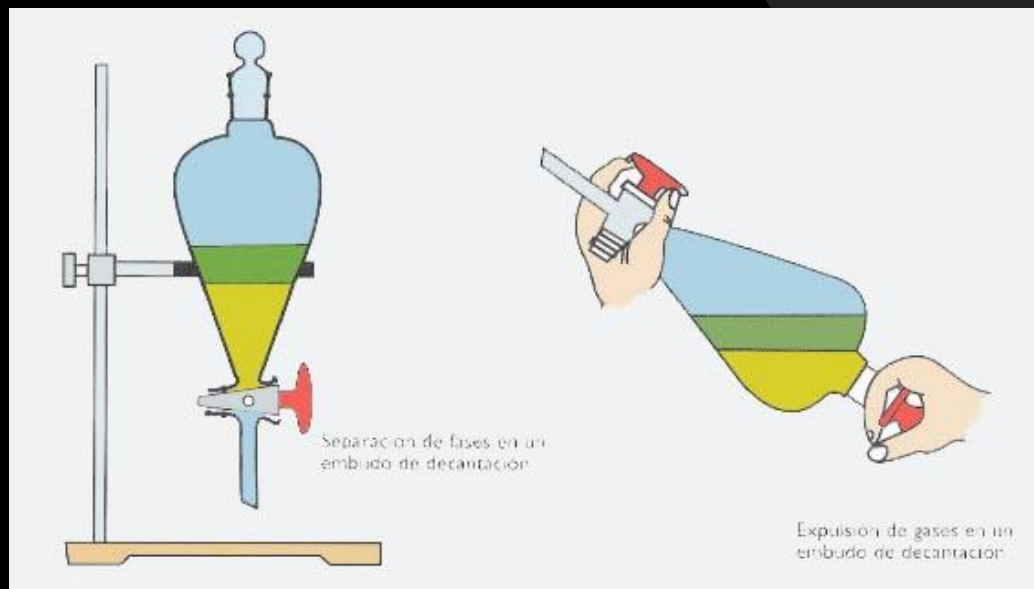
- Con percolador a temperatura ambiente
- Proceso continuo en caliente con Soxhlet

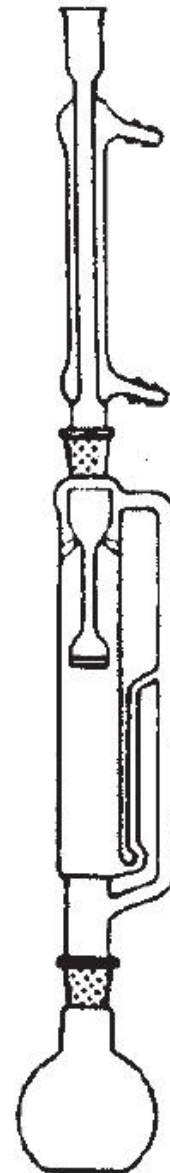
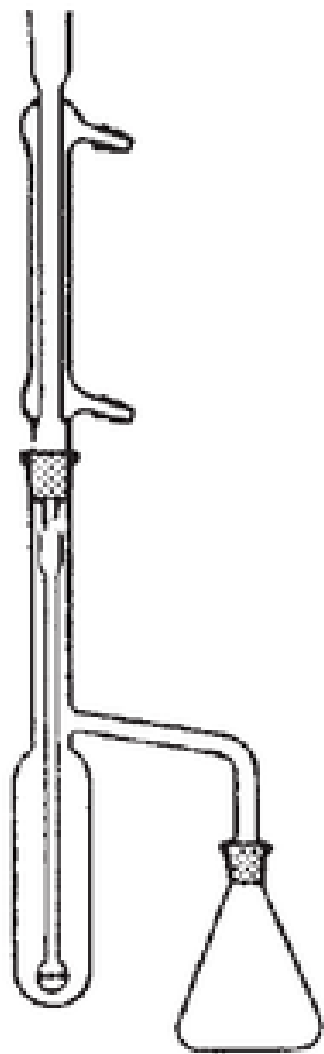
◎ EXTRACCIÓN DE LÍQUIDOS

- Embudo de decantación o de bromo
- Extractor continuo para líquidos más densos que el líquido extractor
- Extractor continuo para líquidos menos densos que el líquido extractor





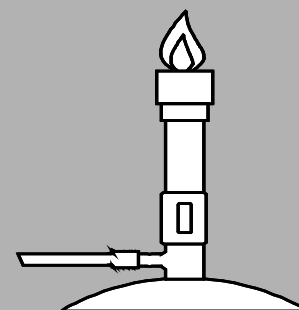
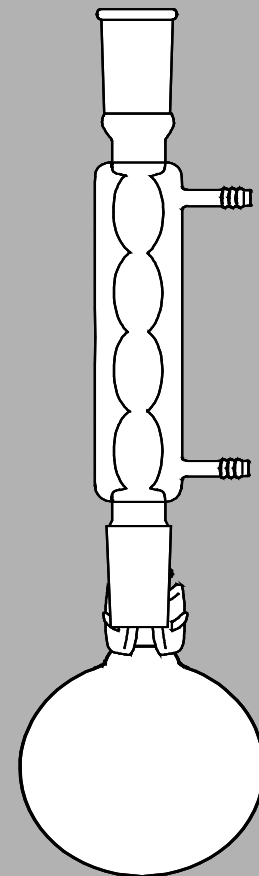


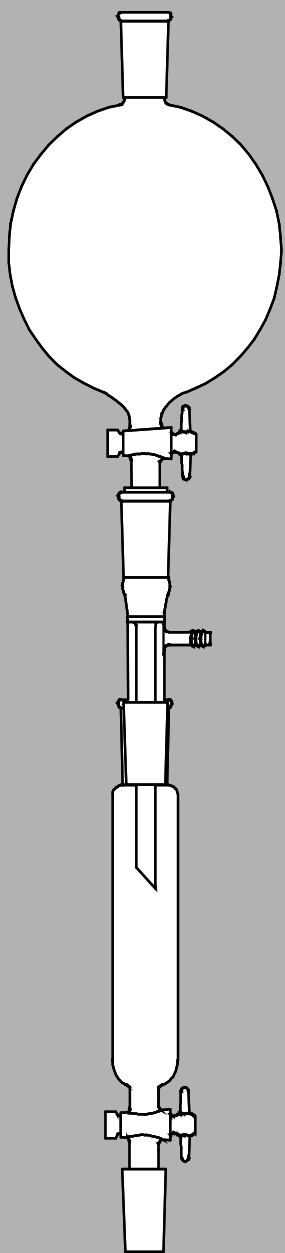


TÉCNICAS AFINES

- ◉ **Maceración:** Consiste en dejar el material a extraer en simple contacto con el disolvente a temperatura ambiente
- ◉ **Digestión:** las sustancias solubles del material se extraen calentando el disolvente a elevada temperatura. Cuando la temperatura alcanza la de ebullición del líquido, y para evitar su pérdida, se recurre a colocar un refrigerante de reflujo (o de bolas)
- ◉ **Lixiviación:** El disolvente se hace circular lentamente agotando el material. A nivel práctico, se comprime el material, se cubre con el disolvente, se deja en reposo el tiempo suficiente y se escurre el líquido gota a gota
- ◉ **Infusión:** el disolvente hirviendo se añade sobre el material a extraer, dejando enfriar antes de separar el líquido









Una manera curiosa
de preparar una infusión

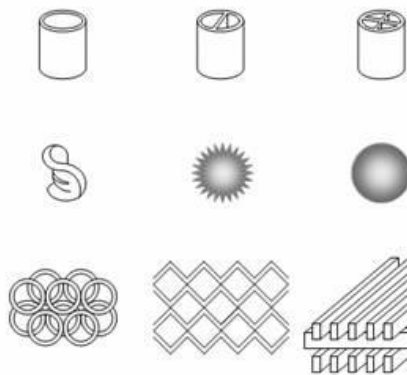
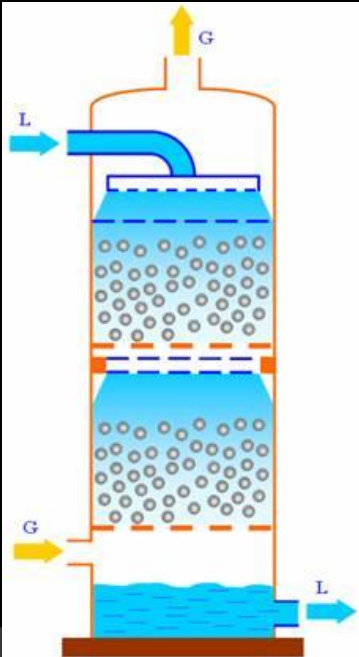
INFUSIONES	TEMPERATURA DEL AGUA	TIEMPO DE INFUSIÓN
Té Blanco	70 °C	5 a 8 min
Té Verde	85 °C	3 min
Té Oolong	95 °C	5 a 7 min
Té Rojo	95 °C	2 a 5 min
Té Negro	95 °C a 100 °C	3 min
Tés Aromatizados	95 °C a 100 °C	3 min
Infusiones de Frutas	100 °C	3 a 5 min
Infusiones de Hierbas	100 °C	3 a 5 min
Infusiones con Rooibos	100 °C	5 min

SEPARACIONES DIFUSIONALES

- ◉ ABORCIÓN
- ◉ ADSORCIÓN
- ◉ ÓSMOSIS
- ◉ ÓSMOSIS INVERSA
- ◉ DIÁLISIS

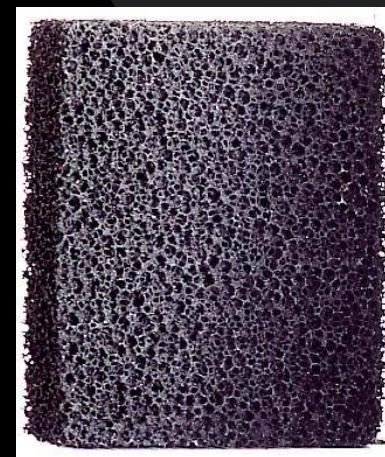
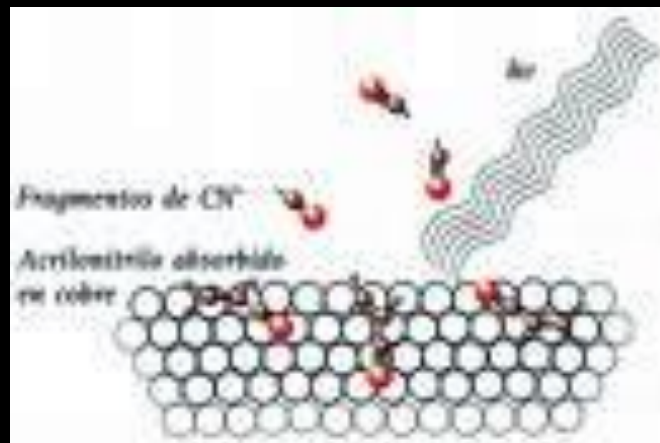
ABSORCIÓN

- ⊙ Es una **separación difusional** que consiste en la **disolución de un gas en un líquido**
- ⊙ En algunos casos, la separación de gases mezclados por absorción de uno de ellos en un líquido
- ⊙ La **operación contraria** se denomina **desabsorción** o **desorción**
- ⊙ La solubilidad de los gases en líquidos sigue la **Ley de Henry**, que dice que **los gases se disuelven** en mayor o menor grado en los líquidos, **dependiendo** de la **solubilidad** del gas en el líquido absorbente, de la **temperatura** y la **presión**
- ⊙ Para un gas y un líquido absorbente dado, la solubilidad **aumenta con la presión y disminuye con la temperatura**
- ⊙ Se suele llevar a cabo en **torres de absorción** o por **barboteo** en el seno de un líquido.



ADSORCIÓN

- ⊙ Es un **método de separación** de sustancias que se realiza **al poner en contacto un fluido con un sólido adsorbente**
- ⊙ Está basado en un **fenómeno superficial**, mediante el cual algunos componentes de un fluido **quedan retenidos en los poros interiores y la superficie del sólido**
- ⊙ El **proceso inverso**, se denomina **desadsorción**, y se lleva a cabo **aumentando la temperatura**
- ⊙ Como sustancias adsorbentes se emplean:
 - Carbón activo
 - Tierras decolorantes
 - Geles activos

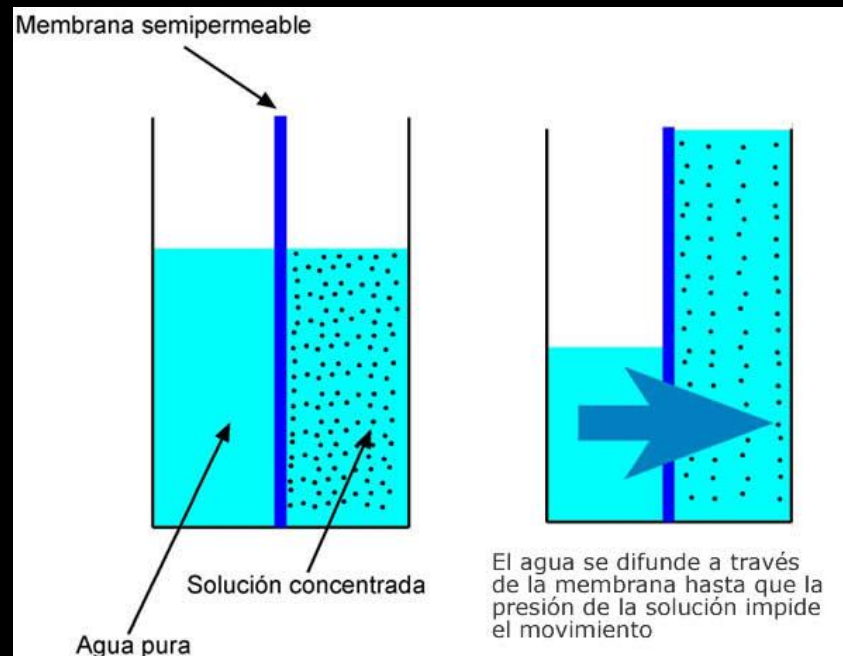


ÓSMOSIS

- Se denomina ósmosis al fenómeno consistente en la **difusión entre dos disoluciones de distinta concentración y realizada a través de una membrana semipermeable**
- Al poder pasar el disolvente, pero no el soluto, existe una **difusión del disolvente desde la disolución de menor concentración a la de mayor concentración, hasta que ambas son isotónicas (igual concentración)**. Se crea **entre ambos lados de la membrana una diferencia de presión** que fue cuantificada por **Van't Hoff** según:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

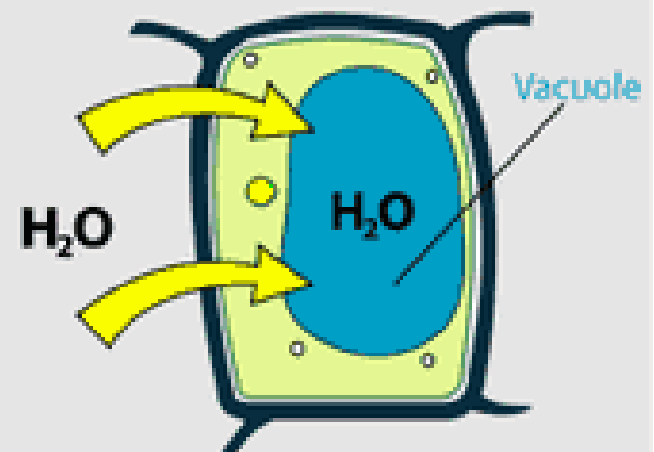
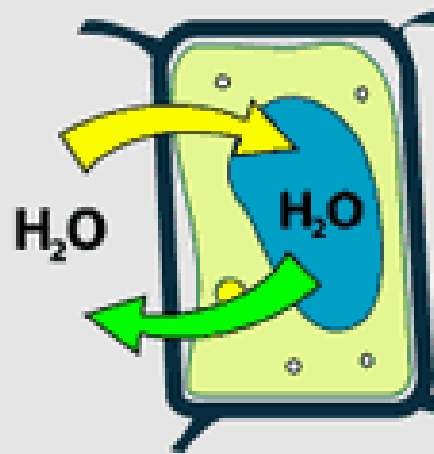
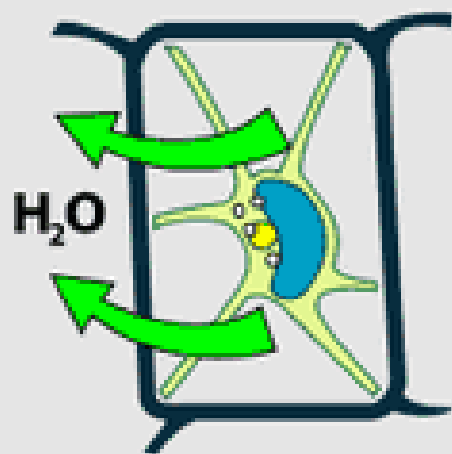
- Ecuación **similar en todo a la ecuación de los gases perfectos**, donde la presión se ve sustituida por la presión osmótica
- Aunque se puede utilizar la técnica de la ósmosis como técnica de separación difusional, lo normal con fines analíticos es utilizarla para la **determinación de la masa molecular media en número, de los polímeros (osmometría)**



Hypertonic

Isotonic

Hypotonic



Plasmolyzed

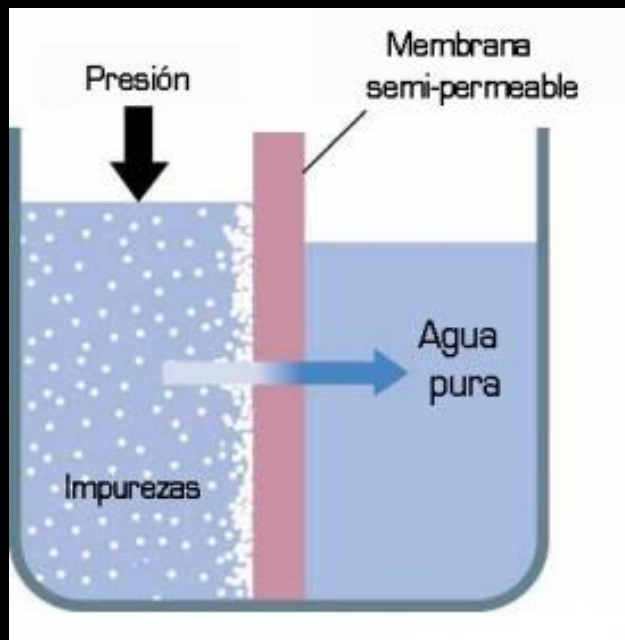
Flaccid

Turgid

ExperimentosCaseros.net

ÓSMOSIS INVERSA

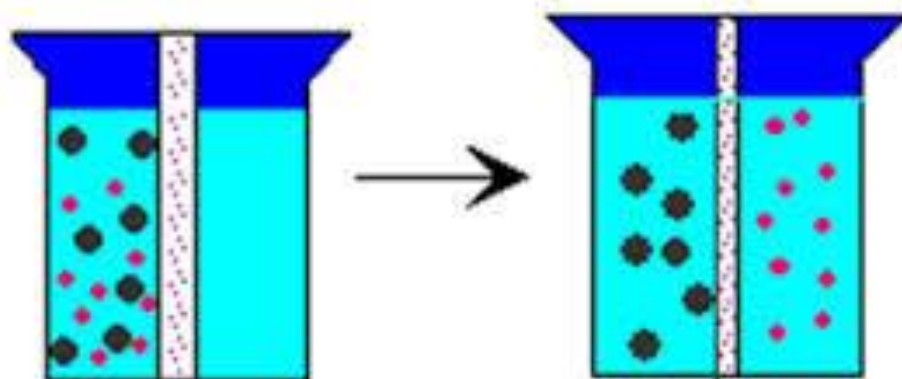
- ⊙ Es el fenómeno **inverso a la ósmosis normal**, que se puede utilizar como separación difusional
- ⊙ **Al ejercer sobre la disolución concentrada una presión superior a la ósmótica, pasa el disolvente de la disolución más concentrada a la más diluida**
- ⊙ Esta técnica es muy utilizada industrialmente para la **desalinización del agua de mar** o para la **concentración de zumos de frutas**



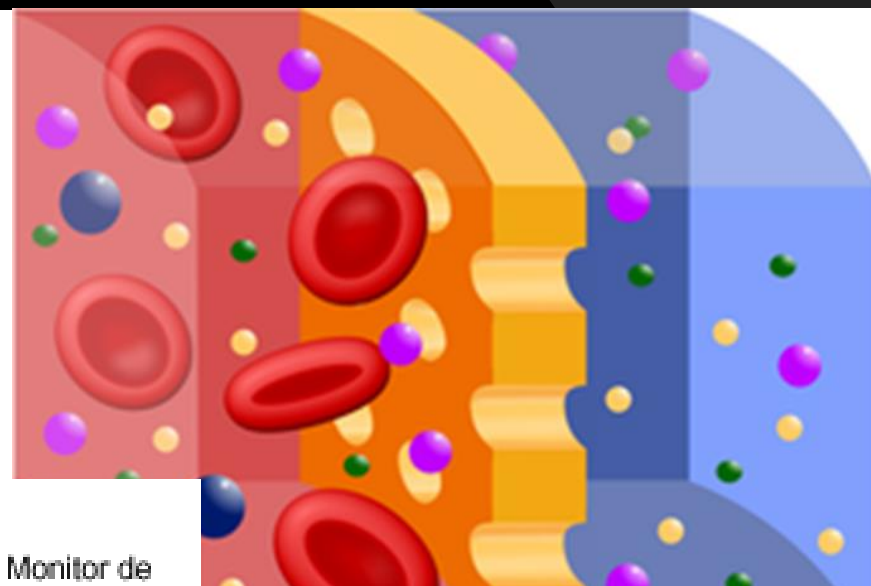
OSMOSIS INVERSA
SOLO 300€
INSTALACION INCLUIDA

DIÁLISIS

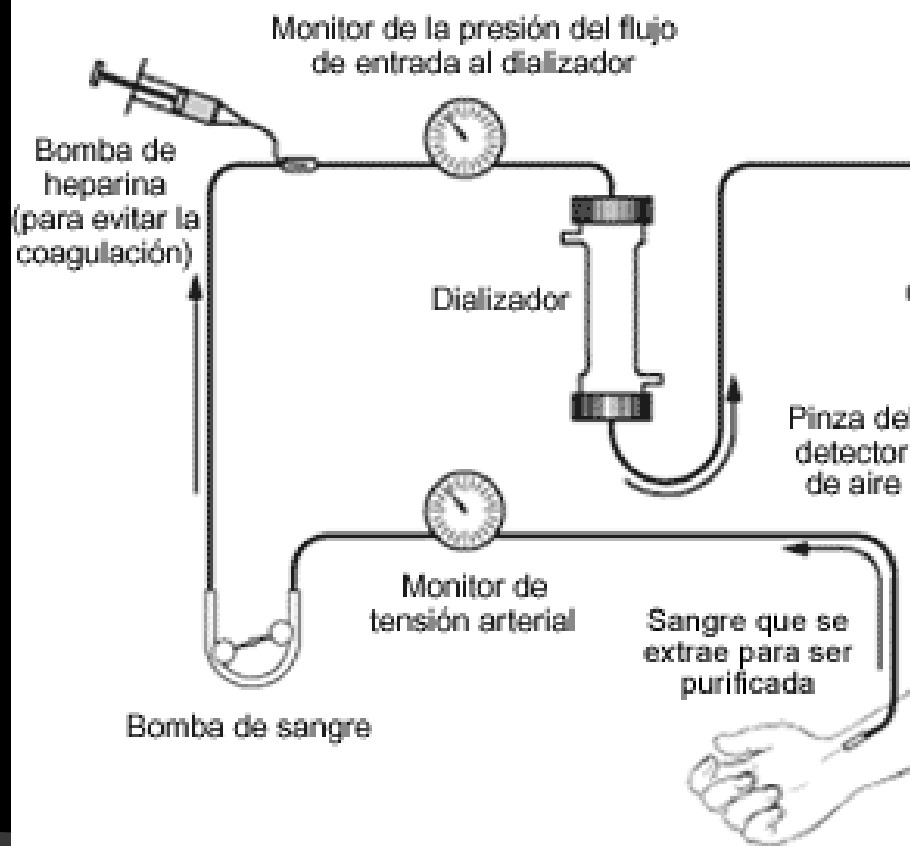
- ⊙ Es un método de separación difusional, basado en las propiedades que poseen ciertos componentes de atravesar más fácilmente las membranas porosas que otros
- ⊙ A las sustancias que fácilmente atraviesan las membranas porosas se las denomina *cristaloides*, mientras que las sustancias *coloïdes* no las atraviesan
- ⊙ La diálisis tiene por objeto, utilizar dichas propiedades para separar dichos productos
- ⊙ Actualmente se utiliza para separar azúcares , gomas, valorar la urea contenida en la orina, investigación de venenos solubles y otras aplicaciones médicas como la *hemodiálisis*



DIÁLISIS



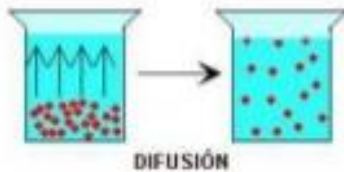
Monitor de



DIFUSIÓN, ÓSMOSIS y DIÁLISIS

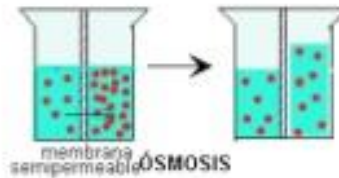
DIFUSIÓN

- Membrana permeable o s/m
- De la + concentrada a la + diluida
- Pasa agua y solutos



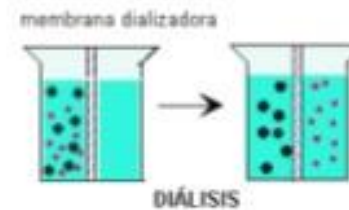
ÓSMOSIS

- Membrana semipermeable
- De la + diluida a la + concentrada
- Solo pasa agua



DIÁLISIS

- De la + concentrada a la + diluida
- Pasa el agua y moléculas de soluto de bajo peso molecular



ANÁLISIS ELEMENTAL

- ◎ CUALITATIVO

Es el que responde a la cuestión de **qué elementos** se encuentran presentes en un compuesto químico, y debe ser previo al análisis elemental cuantitativo

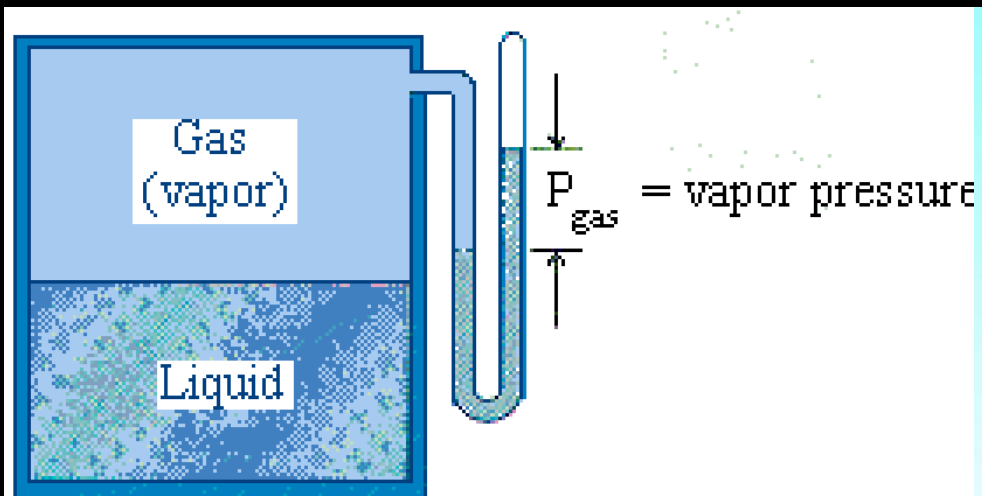
- ◎ CUANTITATIVO

Es imprescindible para la determinación clásica de la fórmula empírica, que nos da la proporción en que están presente los distintos tipos de átomos en una molécula. El análisis elemental cuantitativo responde a la cuestión, **en qué proporción se encuentran cada tipo de átomo** presente en una molécula

DETERMINACIÓN DE P.M.

- **Crioscopía:**
 - Descenso del punto de congelación
 - Descenso del punto de fusión
- **Ebulloscopía:** Aumento del punto de ebullición
- **Densidad de vapor:** Ajustada a la condiciones normales y según el valor del volumen molar
- **Espectrometría de masas:** Método instrumental de gran fiabilidad, que si es de alta resolución nos da directamente la fórmula molecular
- En general, los métodos clásicos son poco exactos, pero si sólo se utilizan para pasar de la formula empírica a la fórmula molecular, su exactitud es más que suficiente. La fórmula molecular es aquella que nos indica el número de cada clase de átomos presentes en una molécula





Gas/vapor

Densidad del vapor

Metano

0,55

Monóxido de carbono

0,97

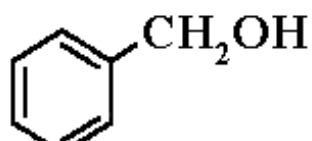
Sulfuro de hidrógeno

1,19

Vapor de gasolina

3,0 aprox.





filament

100
m
n
ar

79

108

Carbofuran
Formetanate

C₁₂H₁₅NO₃
C₁₁H₁₅N₃O₂

M+H⁺ = 222.1125
M+H⁺ = 222.1237

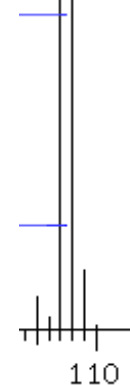
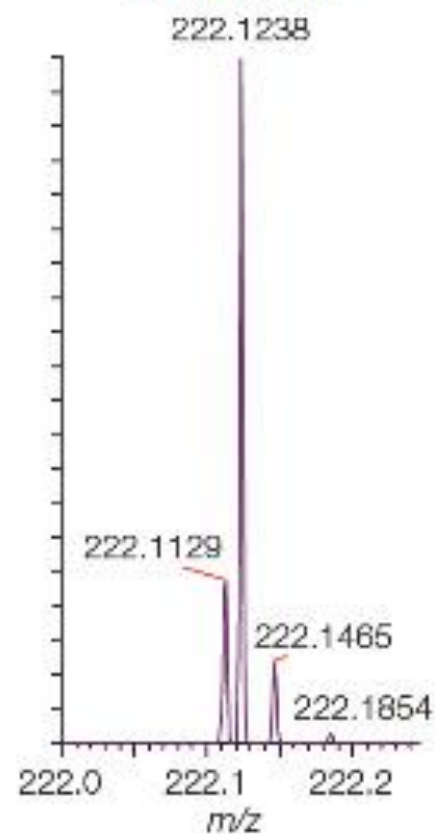
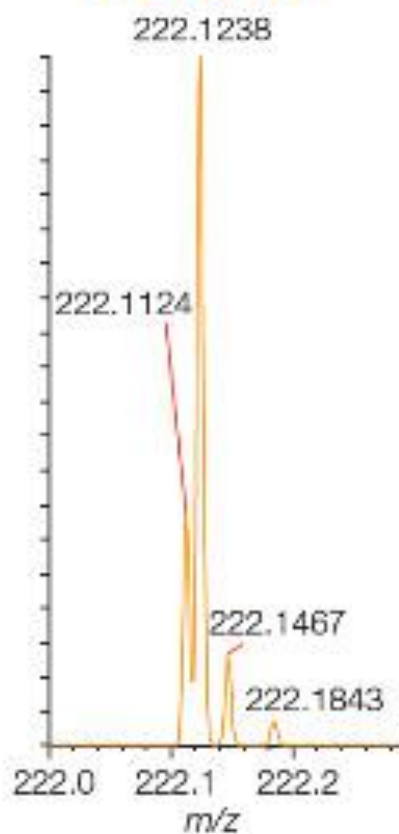
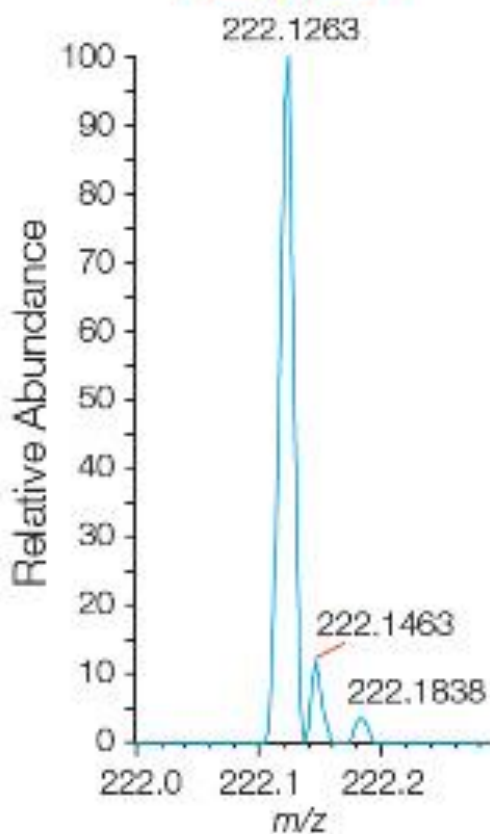


neutral
molecule

R=17,500

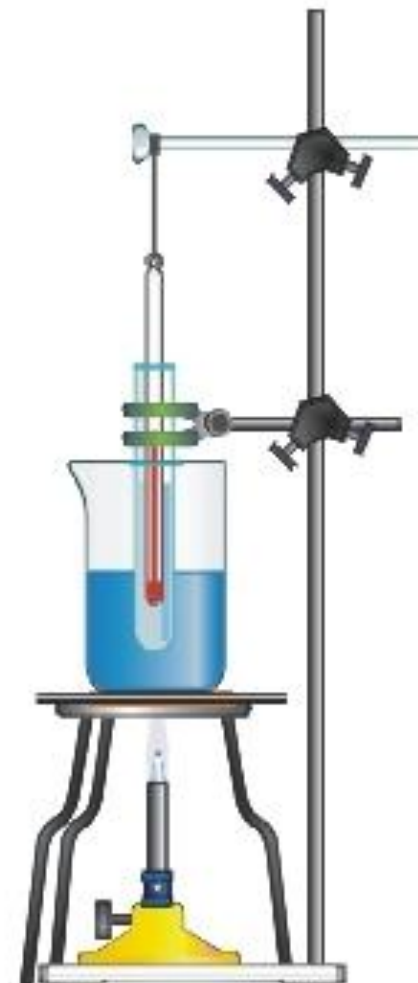
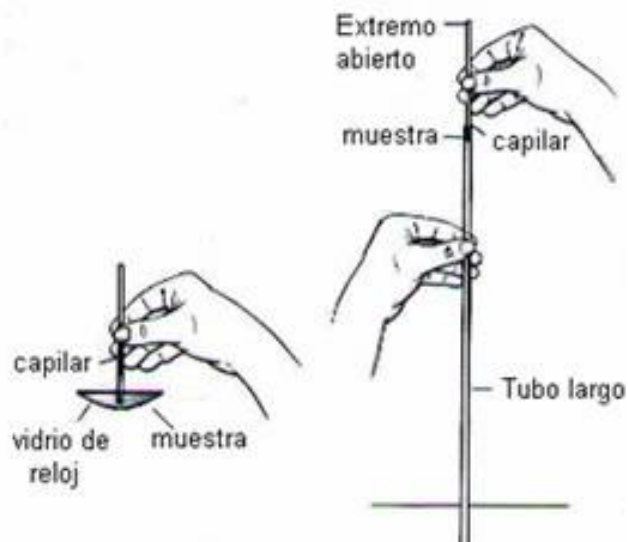
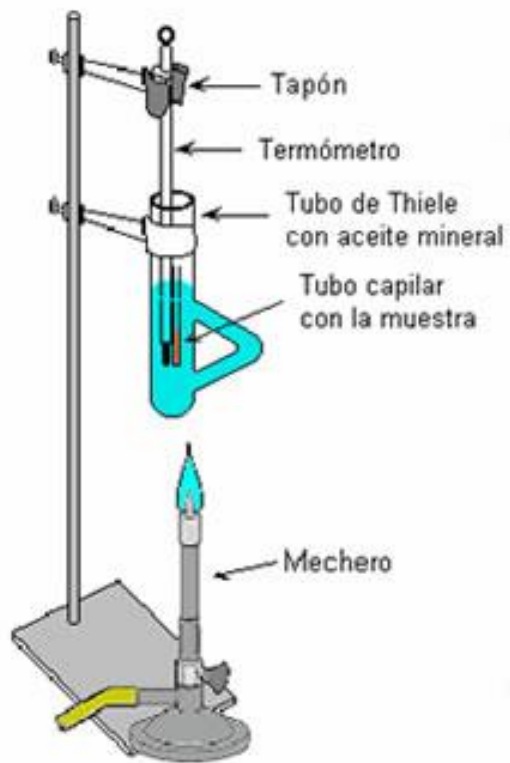
R=35,000

R=70,000



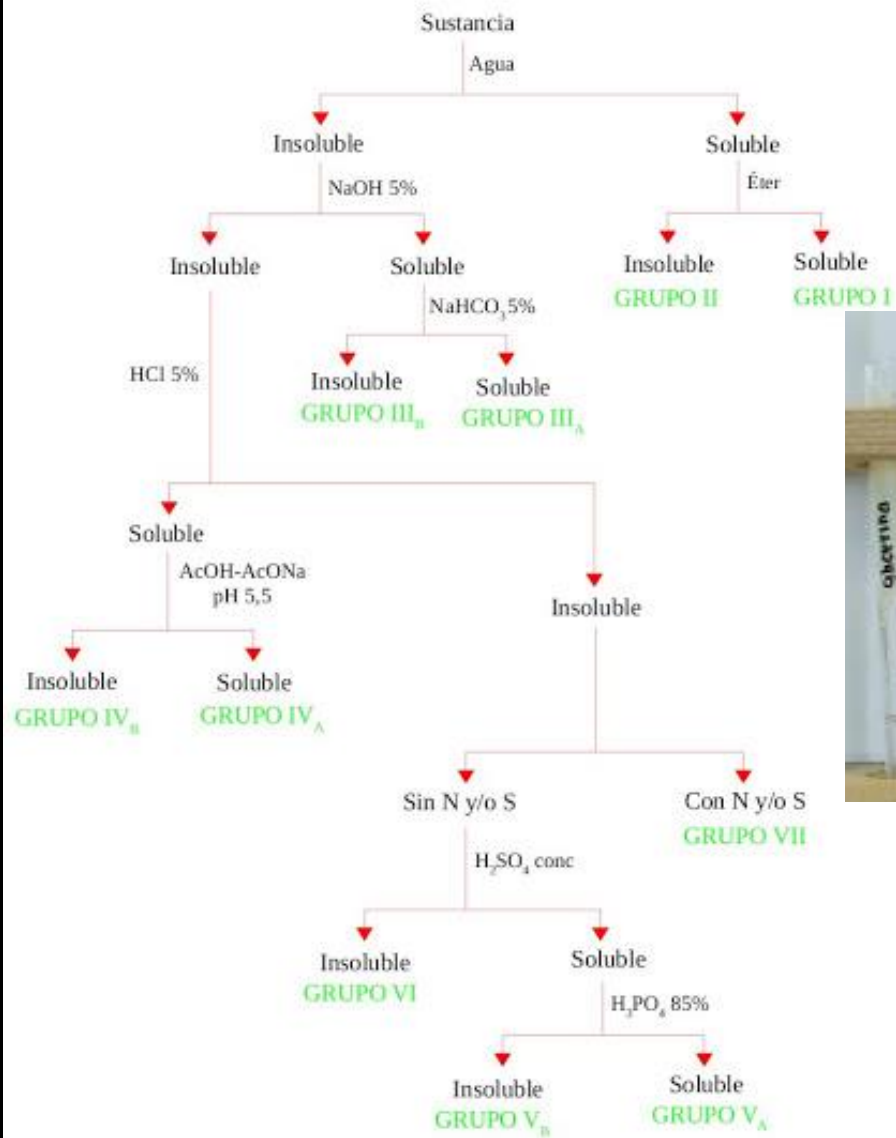
PROPIEDADES FÍSICAS

- Las propiedades físicas son aquellas que se pueden **observar y medir sin que tengan que producirse cambio estructural** alguno
- Pueden dividirse en **extensivas** e **intensivas** y dentro de estas:
 - **Propiedades globales**, que son aquellas que sólo **las dan los agregados moleculares** (punto de fusión)
 - **Propiedades intrínsecas**, que se pueden **medir en presencia de otras sustancias** por **pertenecer a cada molécula** (rotación específica)
- Punto de fusión
- Punto de ebullición
- Rotación específica
- Índice de refracción
- Solubilidad





ESQUEMA DE GRUPOS DE SOLUBILIDAD.



REACTIVIDAD QUÍMICA

- ⦿ Puesto que la reactividad química de un compuesto orgánico va a venir **definida por los grupos funcionales que posee**, su estudio se realiza de **forma clásica** mediante el denominado **Análisis Orgánico Funcional**
- ⦿ Se encuentra totalmente **desplazado por las técnicas instrumentales**

MÉTODOS INSTRUMENTALES

- ◎ Los métodos instrumentales aportan **actualmente** la información más valiosa para **determinar la estructura molecular** de una sustancia orgánica, es decir, en que forman se unen los átomos presentes en una molécula
- ◎ Los más usuales los podemos visualizar en la siguiente tabla

MÉTODOS INSTRUMENTALES

Método	Fundamento	Coste	Información
Espectroscopía U.V.-V.	Absorción ultravioleta-visible. Excitación electrónica.	Bajo	Presencia de sistemas insaturados. Concentraciones exactas.
Espectroscopia I.R.	Absorción infrarroja. Excitación vibracional.	Bajo	Presencia y contorno de grupos funcionales. Prueba de Identidad. Criterio de pureza.
Espectroscopia R.M.N.	Absorción de radiofrecuencia. Transición de espín nuclear en campos magnéticos.	Alto	Número y contornos de los núcleos, especialmente de los H. Configuración. Conformación.
Espectrometría de masas	Impacto electrónico que produce fragmentos positivos separables por campos magnéticos.	Alto	Peso molecular. Fórmula molecular. Grupos funcionales. Esqueleto, etc.
Cristalografía de rayos X	Dispersión de R-X debido a los electrones de los átomos.	Alto	Estructura completa y estereoquímica. Longitudes y ángulos de enlace.
Dispersión óptica rotatoria	Variación de rotación específica con la longitud de onda.	Moderado	Conformación. Configuración absoluta y relativa de los centros quirales.
Momento dipolar	Polarización permanente de la molécula.	Bajo	Configuración y conformación de moléculas pequeñas.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

- **Métodos clásicos:**

- Volumetrías
- Gravimetrías

- **Métodos espectroscópicos:**

- U.V.-V.
- I.R.

- **Métodos cromatográficos:**

- Cromatografía de gases
- Cromatografía de líquidos
- Cromatografía de fluidos supercríticos
- Cromatografía de permeación en gel

- **Otros métodos:**

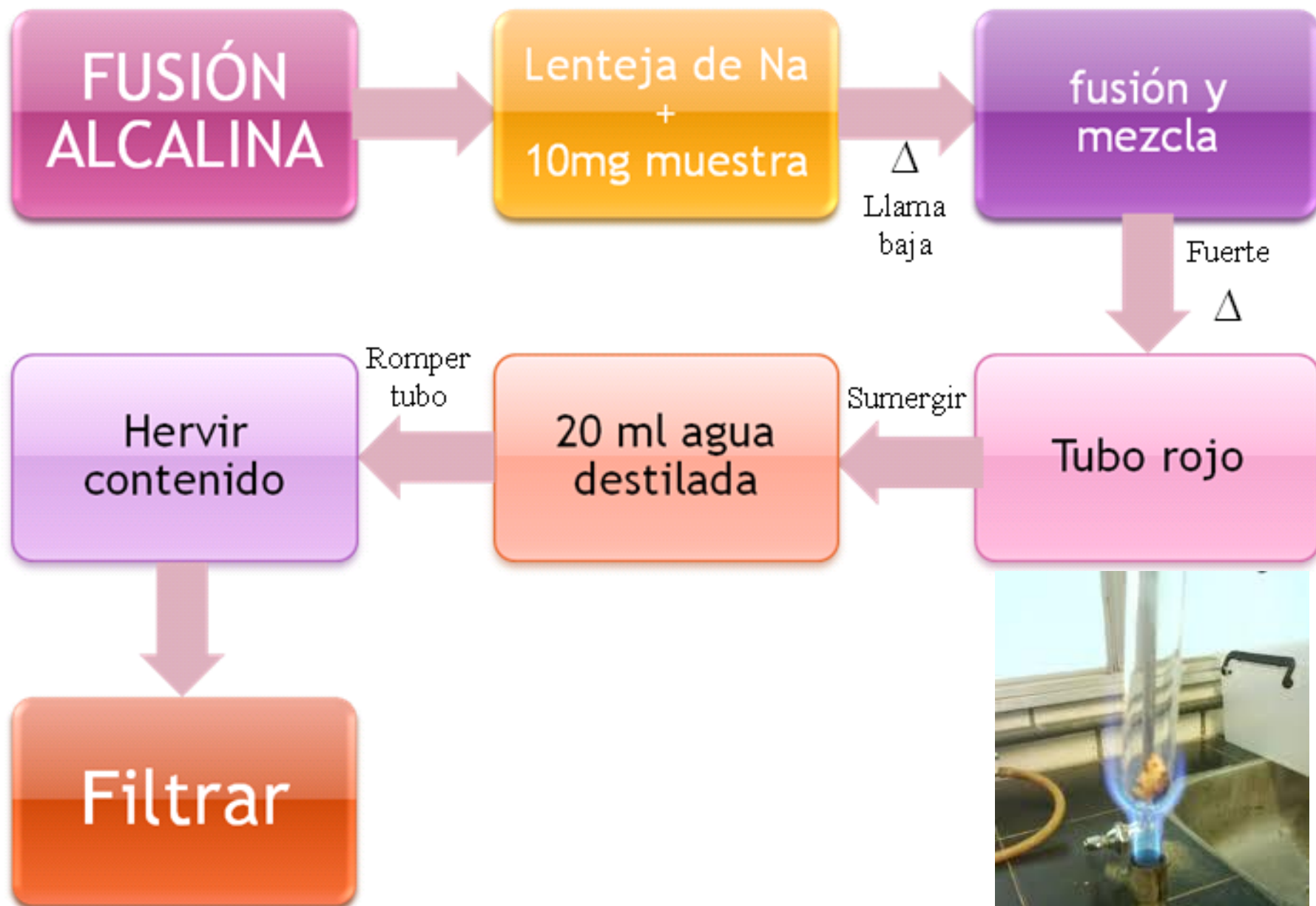
- Cinéticos
- Enzimáticos
- Polarimétricos, etc.

ANÁLISIS ELEMENTAL CUALITATIVO

- ⦿ Después del aislamiento y la purificación de una sustancia, el primer problema a abordar es el **determinar qué elementos están presentes en el compuesto**
- ⦿ **Posteriormente** obtener sus **cantidades relativas**
- ⦿ Puesto que en los compuestos orgánicos **además** de **C** (todos) e **H** (casi todos), pueden existir otros elementos comunes, como el **O**, el **N**, el **S** y los **haluros**, y otros menos comunes como el **P**, el **As** y algunos **metales**, estos se deben determinar según diferentes métodos

FUSIÓN ALCALINA

- ◎ Este procedimiento implica la fusión de la sustancia orgánica con sodio, mediante el cual:
 - El nitrógeno se convierte en cianuro
 - El azufre en sulfuro
 - Los halógenos en halogenuros
- ◎ Pueden ser ya estudiados según las técnicas del análisis cualitativo inorgánico:
 - Ensayo del azufre
 - Ensayo del nitrógeno
 - Ensayo de los halógenos



ENSAYO DEL AZUFRE

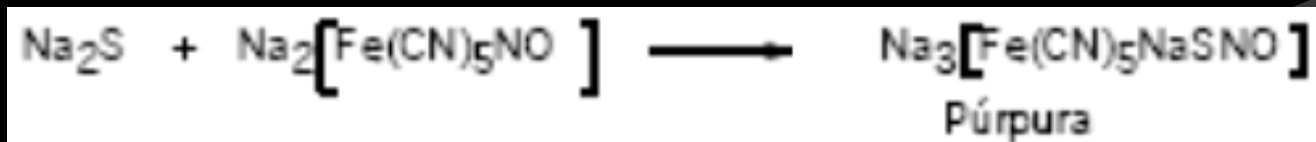
◉ Con acetato de plomo:

A una alícuota de la fusión alcalina, acidulada con ácido acético, se le **adiciona acetato de plomo**. Caso de existir el sulfuro se obtendrá un **precipitado negro** de sulfuro de plomo



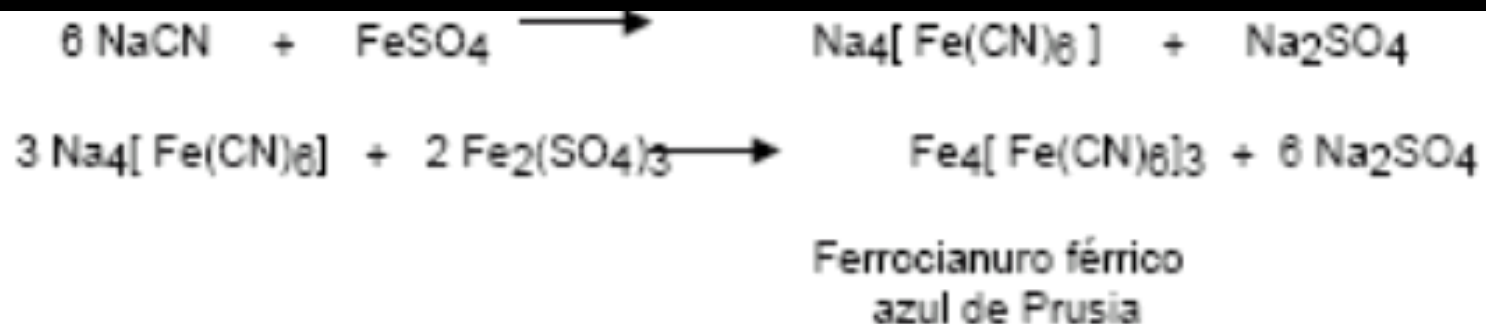
◉ Con nitroprusiato sódico:

A una alícuota de la fusión alcalina se le añade disolución diluida y reciente de **nitroprusiato sódico**. En presencia de sulfuro aparece un **color violeta** que evoluciona con el tiempo.



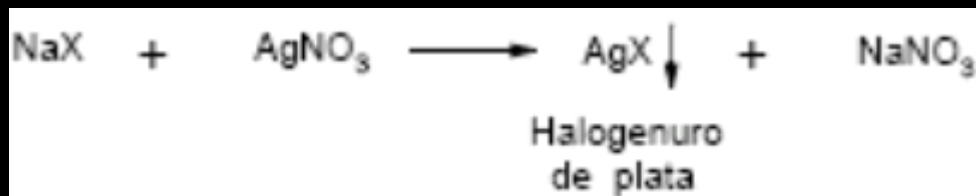
ENSAYO DEL NITRÓGENO

- También denominado **Ensayo de Lassaigne**.
- A una alícuota de la disolución de la fusión alcalina, se le añade un cristal de **sulfato ferroso** pudiendo aparecer un precipitado oscuro de hidróxido ferroso o negro de sulfuro ferroso (si hay sulfuro)
- Al **hervir la disolución**, parte del hierro (II) se oxida a hierro (III)
- Al acidular con **ácido sulfúrico**, si existe cianuro se formará un **precipitado azul prusia** debido al ferrocianuro férrico.



ENSAYO DE LOS HALÓGENOS

- ◉ El ensayo general de los halógenos se verifica con una alícuota de la disolución alcalina acidulada con ácido nítrico
- ◉ Se hierve para expulsar los posibles ácidos sulfhídrico y cianhídrico
- ◉ Añadir en frío solución de **nitrato de plata**, formándose el **halogenuro de plata correspondiente**



- Blanco y soluble en amoníaco, implica Cl^-

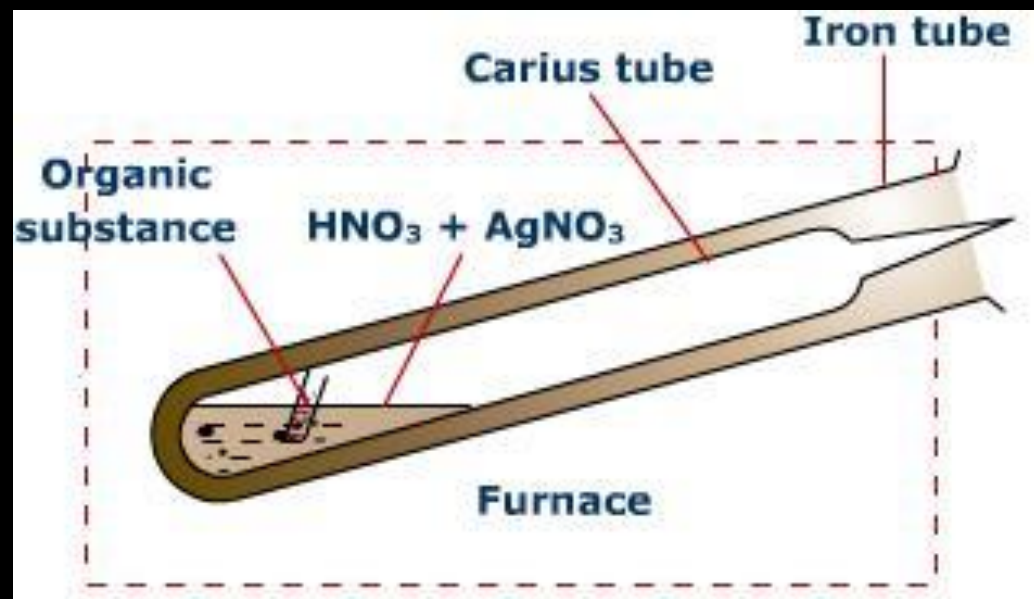
- Amarillento y soluble lentamente en amoníaco, implica Br^-

- Amarillo e insoluble en amoníaco, implica I^-

Elemento a reconocer	Reacción	Resultado Positivo
<ul style="list-style-type: none"> • Nitrógeno 	<ul style="list-style-type: none"> • 1ml filtrado + 10mg sulfato ferroso sódico. Δ a ebullición 1' Enfriar y acidular (H_2SO_4 c) 	<p>Azul Prusia</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Azufre 	<ul style="list-style-type: none"> • 1ml filtrado + gotas de <u>nitroprusiato de sodio</u> 5% 	<p>Violeta</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Halógenos 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 ml filtrado + <u>H_2NO_3</u> <u>diluido</u> + gotas de <u>AgNO_3</u> 	<p>Color y solubilidad de precipitados en amoníaco dependen del halógeno</p>

TUBO CARIUS

- ◉ La descomposición completa de una molécula orgánica puede efectuarse mediante tratamiento con ácido nítrico fumante a elevada presión y temperatura
- ◉ Se consigue llevando a ebullición la mezcla de reacción en un tubo cerrado:
 - El carbono y el hidrógeno son completamente quemados
 - El azufre se transforma en ácido sulfúrico
 - El fósforo en ácido fosfórico
 - El arsénico en ácido arsénico
 - Los halógenos en sus respectivos haluros de hidrógeno
- ◉ Ya pueden ser investigados como especímenes inorgánicos



ENSAYOS ESPECIALES

Además de los métodos generales ya vistos, a veces se utilizan otros **ensayos especiales**, para elementos que los otros métodos no contemplan o bien de los mismos elementos ya estudiados:

1. Determinación de C e H
2. Determinación de O
3. Determinación de N
4. Determinación de X por vía seca
5. Determinación de X por vía húmeda

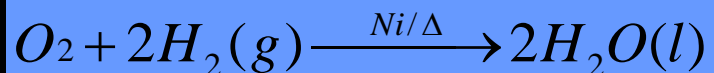
DETERMINACIÓN DE C e H

- ⊙ Aunque casi todas las sustancias orgánicas poseen hidrógeno y todas carbono, a veces **para saber si existe alguna sustancia orgánica se determinan estos compuestos**
- ⊙ Antiguamente se recurría a su **combustión y observación de la llama**
- ⊙ **No** es un método **fiable**, pues algunos compuestos no dan la llama adecuada y otros ni arden (cloroformo)
- ⊙ La investigación analítica se logra por **descomposición térmica en presencia de óxido de cromo y/o cromato de plomo**
- ⊙ Así el **dióxido de carbono** y el **agua** formado **se observan por la condensación del agua en el tubo y por la formación de carbonato de bario al barbotear el gas en agua de barita**



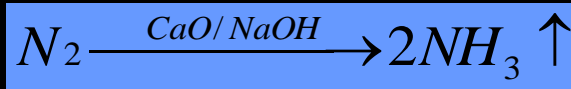
DETERMINACIÓN DE O

- El oxígeno no se suele determinar y su existencia se sabe por la diferencia entre la suma de los demás elementos y la masa total
- Puede efectuarse de forma directa por el Método de Teulen:
 - Se caliente la sustancia en presencia de corriente de hidrógeno puro y seco
 - Conducir los gases de reacción sobre una masa de contacto de níquel, sobre la que se forma el agua a expensas del hidrógeno y del oxígeno, si lo hubiera



DETERMINACIÓN DE N

- ⊙ Muchas combinaciones orgánicas nitrogenadas (pero no todas), ceden su nitrógeno en presencia de álcalis secos (como la cal sodada) en forma amoniaca
- ⊙ Por lo que puede ser detectado por las propiedades de este gas:
 - Olor
 - Papel pH
 - Nitrato mercurioso
 - Reactivo de Nessler
- ⊙ Como no todas las sustancias dan esta reacción, solo tiene valor indicativo la reacción positiva



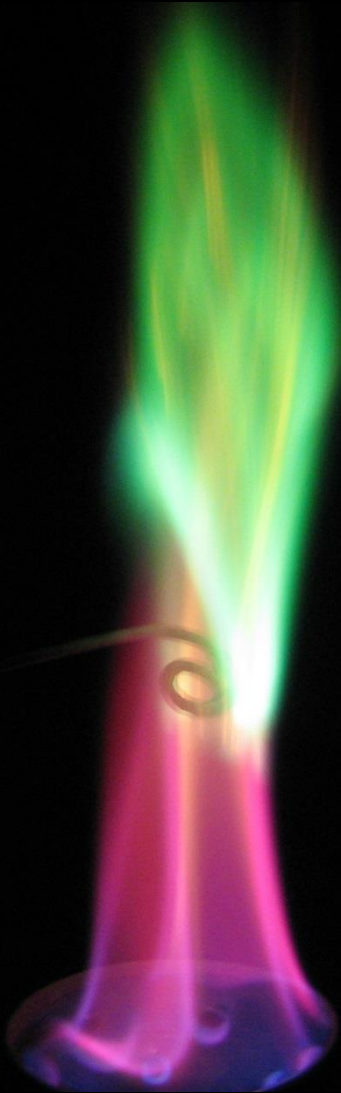
DETERMINACIÓN DE X

POR VÍA SECA:

- Mediante el Ensayo de Beilstein

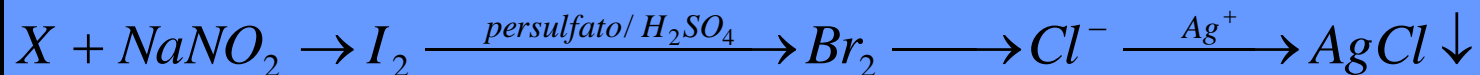
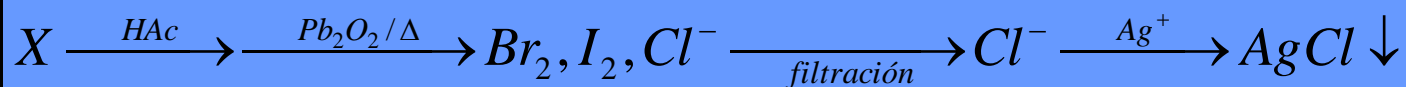
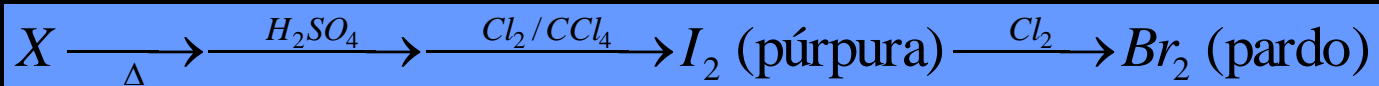
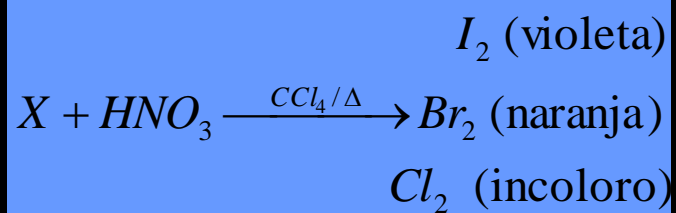
- Basado en que una sustancia con halógenos tocada con un alambre de cobre en la llama da coloración verdosa

- El ensayo tiene más valor como ensayo negativo, que como positivo, puesto que algunos otros compuestos (derivados de piridina, quinoleína, urea y algunos ácidos) también lo dan y no poseen halógenos



DETERMINACIÓN DE X

POR VÍA HÚMEDA:

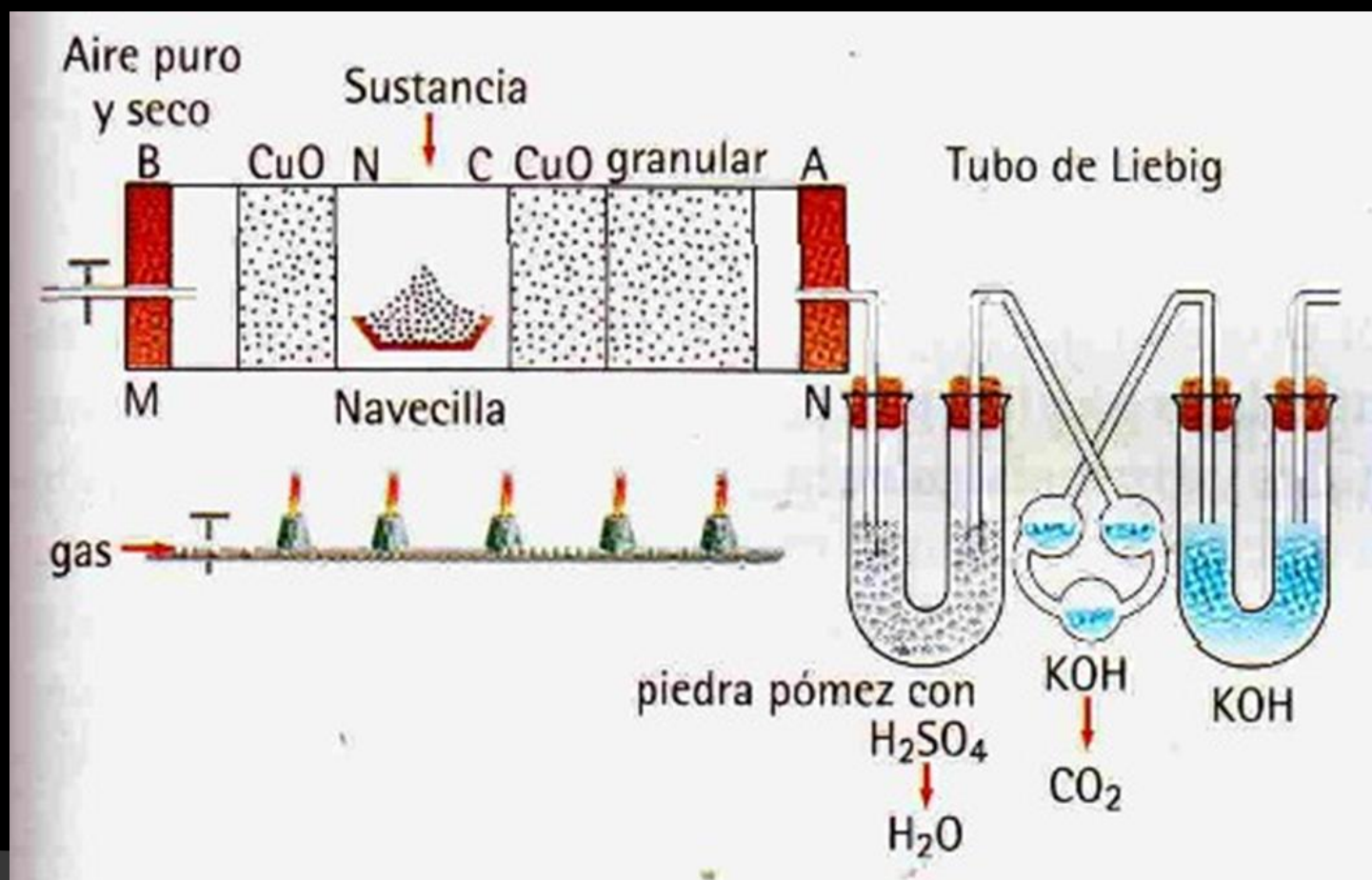
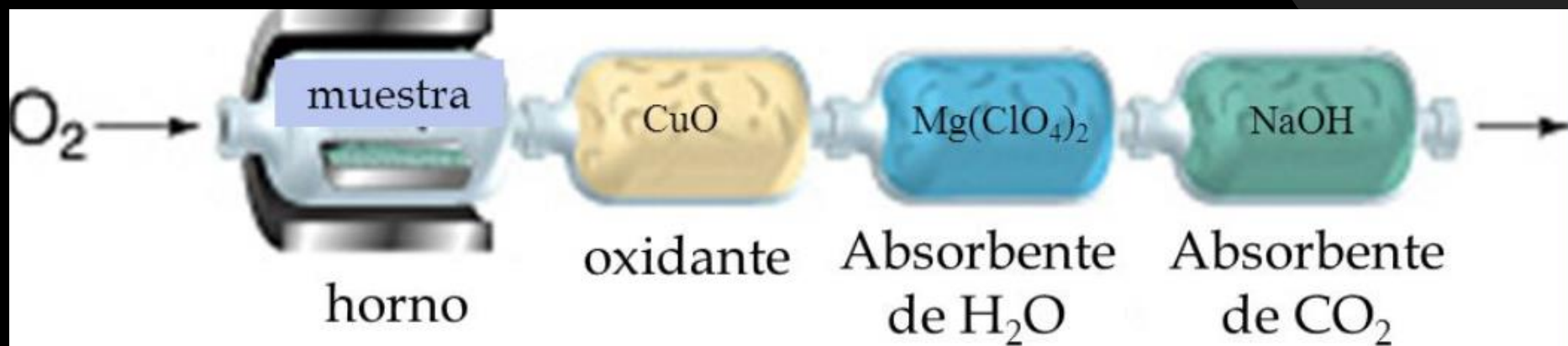


ANÁLISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO

- ⊙ Existen **diferentes alternativas** para el análisis cuantitativo de aquellos elementos, cuya presencia ha sido confirmada por el análisis elemental cualitativo
- ⊙ Los elementos más investigados son el **C**, el **H** y el **N**
- ⊙ El **resto** se hace **en función de su existencia**
- ⊙ El **oxígeno** se suele dar como la diferencia porcentual de la suma del resto de elementos

DETERMINACIÓN DE C e H

- El carbono y el hidrógeno siempre se investigan **juntos** al fundamentarse su determinación en la **combustión completa** de la muestra para dar **dióxido de carbono** y **agua**
- Son **absorbidos en un absorbente adecuado** para ser **determinados de forma gravimétrica**
- Así, la muestra a determinar en una **navecilla de porcelana**, en un **tubo de cuarzo** y en presencia de **óxido de cobre** granulado se **calienta en corriente de oxígeno puro**
- **Absorbiendo el agua en dendrita** (**perclorato de magnesio**)
- **Absorbiendo el dióxido de carbono en ascarita** (**asbesto impregnado con hidróxido sódico**)
- Previamente **tarados** para volver a ser **pesados**



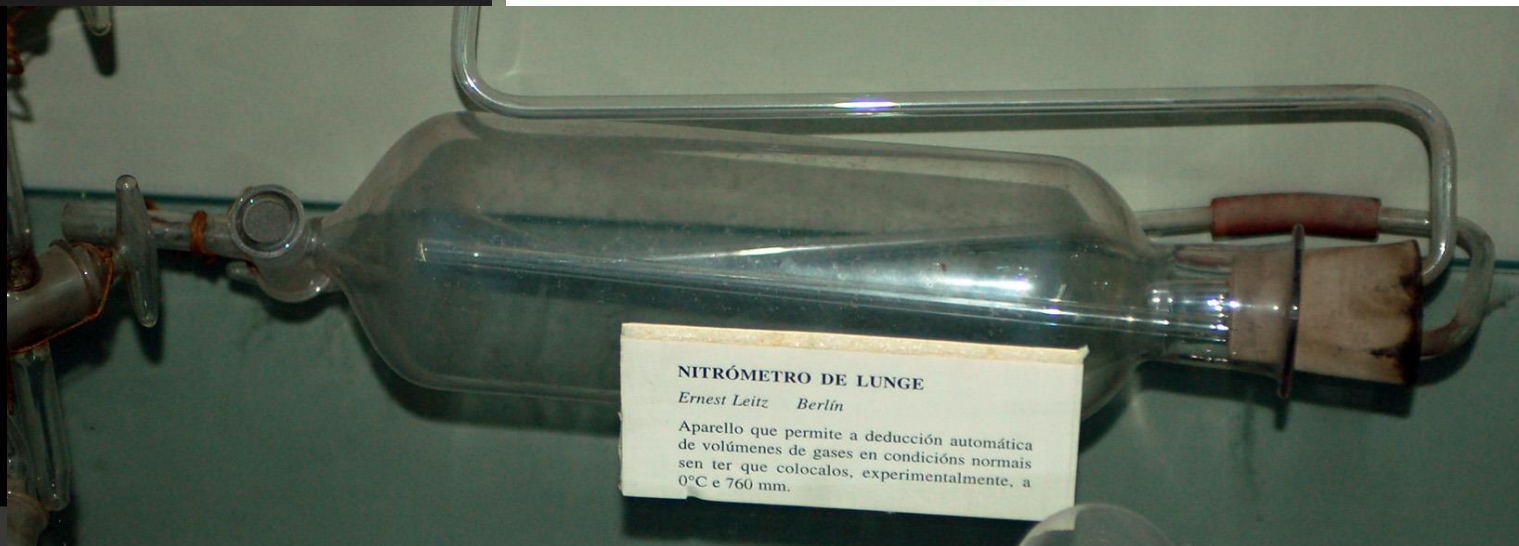
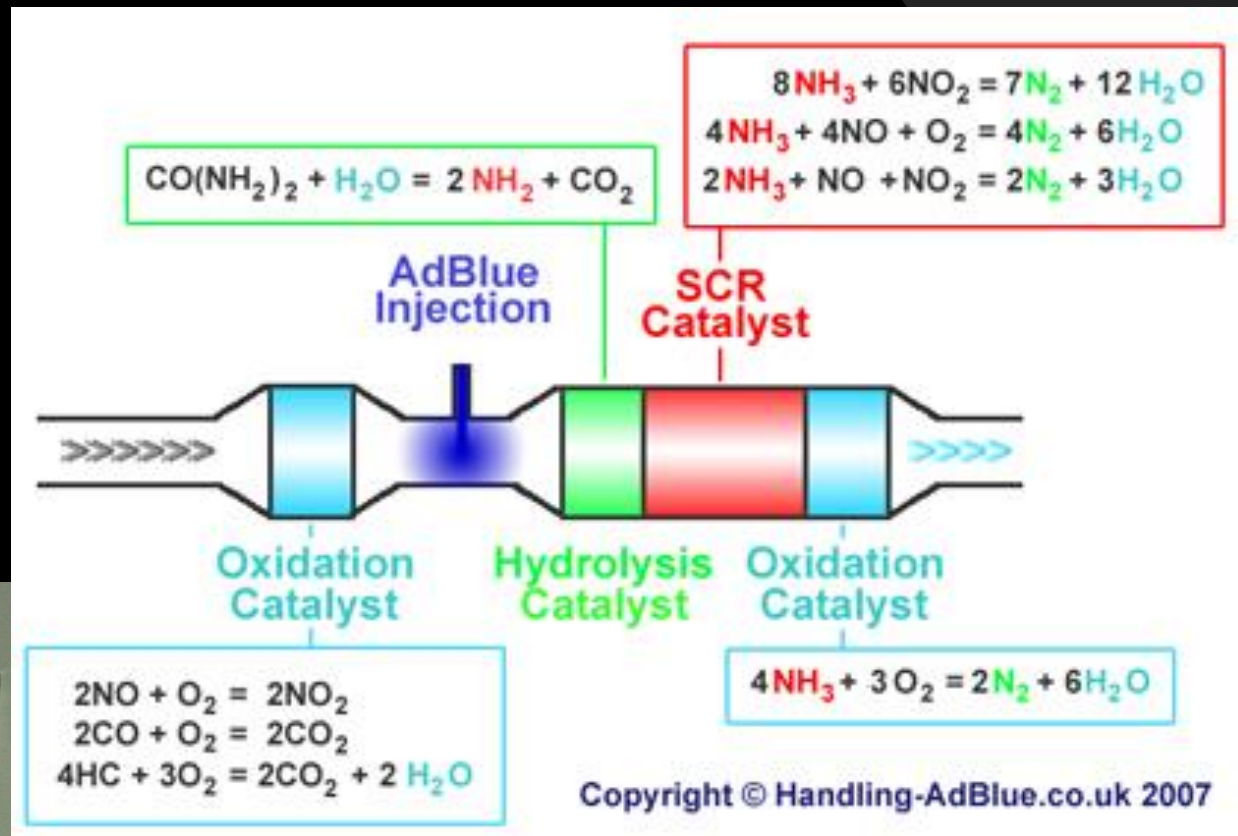
DETERMINACIÓN DE N

○ Método de Dumas:

- Es un método de **volumetría directa**, donde todo el nitrógeno se transforma en **nitrógeno elemental**, para medir su **volumen**
- Se utiliza el **tren de combustión**, si bien en la parte inicial del tubo está conectado un **generador de CO₂**, y al final debe estar una **espiral de cobre reducido al rojo vivo** y conectado a un **nitrómetro** o **eudiómetro**, en donde son recogidos los gases de combustión **sobre lejía de potasa al 40 %**
- Debe de efectuarse la **corrección en función de la presión y la temperatura**

○ Método de Kjeldahl:

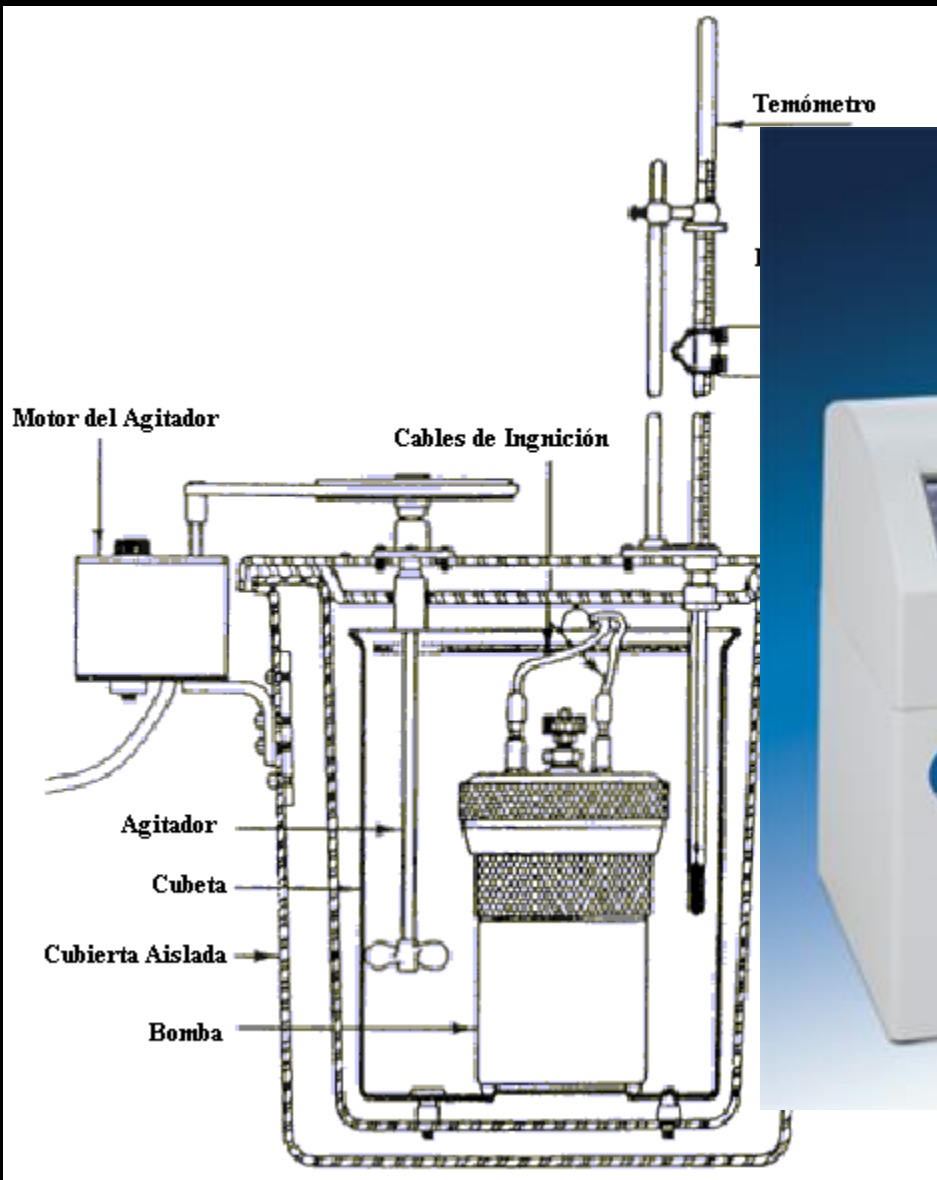
- Es un **método titrimétrico**, basado en que muchas sustancias nitrogenadas orgánicas sometidas a **calefacción con ácido sulfúrico concentrado y en presencia de sus sales y catalizadores** transforma todo el nitrógeno en forma de **sales amónicas**
- Tratadas **con una base fuerte**, se transforma en **amoníaco**
- Se **destila** para ser **recogido sobre un solución de ácido bórico**
- Posteriormente ser **valorada con ácido clorhídrico patrón**
- El problema es que **no es aplicable a algunas sustancias nitrogenadas**, como los **nitro, nitroso y azoderivados**





DETERMINACIÓN DE N y S

- ◉ El azufre y los halógenos se determinan fundiendo la muestra con peróxido de sodio en una bomba de Parr
- ◉ El carbono y el hidrogeno se oxidan a dióxido de carbono y agua
- ◉ El azufre se convierte en sulfato de sodio
- ◉ Los halógenos en halogenuros de sodio
- ◉ Esta disolución previamente acidificada puede ser investigada gravimétricamente
- ◉ El sulfato en forma de sulfato de bario
- ◉ Los haluros en forma de sales de plata



DETERMINACIÓN DE P y As

- ⊙ Algunos de los elementos menos comunes en la química del carbono, se pueden determinar según el **método del tubo de Carius** anteriormente visto
- ⊙ Se somete, en **tubo cerrado**, a la muestra a reacción con **ácido nítrico concentrado**, durante **varias horas a temperaturas elevadas (180-300 °C)**, dentro de un manguito de hierro en un horno
- ⊙ Así podemos determinar a partir del **fosfato** y **arseniato** formados en **medio básico** la determinación del **fósforo por gravimetría** en forma de **fosfomolibdato amónico** o por colorimetría, y el **arsénico** por **gravimetría con plata** o por **titrimetría redox**
- ⊙ Este método es **aplicable a otros elementos**, incluidos el **azufre** y los **halógenos** si cargamos el tubo de **Carius con nitrato de plata**

DETERMINACIÓN DE O

- El porcentaje de oxígeno de un compuesto orgánico se estima generalmente por **diferencia entre el 100 % y la suma del porcentaje del resto de elementos** presentes en la muestra
- pero también puede determinarse de forma directa según el **método de Teulen**
- Consiste en **calentar** la sustancia orgánica oxigenada **al rojo vivo** en **corriente de hidrógeno puro y seco**
- Conducir la mezcla **gaseosa** sobre una masa de **contacto de níquel**
- Tiene lugar la formación de **agua** a expensas del oxígeno y del hidrógeno
- Se recoge en un **aparato de absorción previamente tarado**, para ser posteriormente **pesado**

MICROANÁLISIS ELEMENTAL

- Las investigaciones en el campo de la Fisiología, la Bioquímica y los productos naturales hace que las **muestras de sustancias puras obtenidas sean muy escasas**, por lo que la técnica se hizo de orden **micro**
- Actualmente, se puede realizar el análisis rutinario de los elementos **C**, **H** y **N**, con muestras inferiores a los **5 mg**, según el análisis de **Pregl**
- Y además el **azufre** y todos los **halógenos** si la muestra llega a los **10 mg** según el análisis de **Emich**

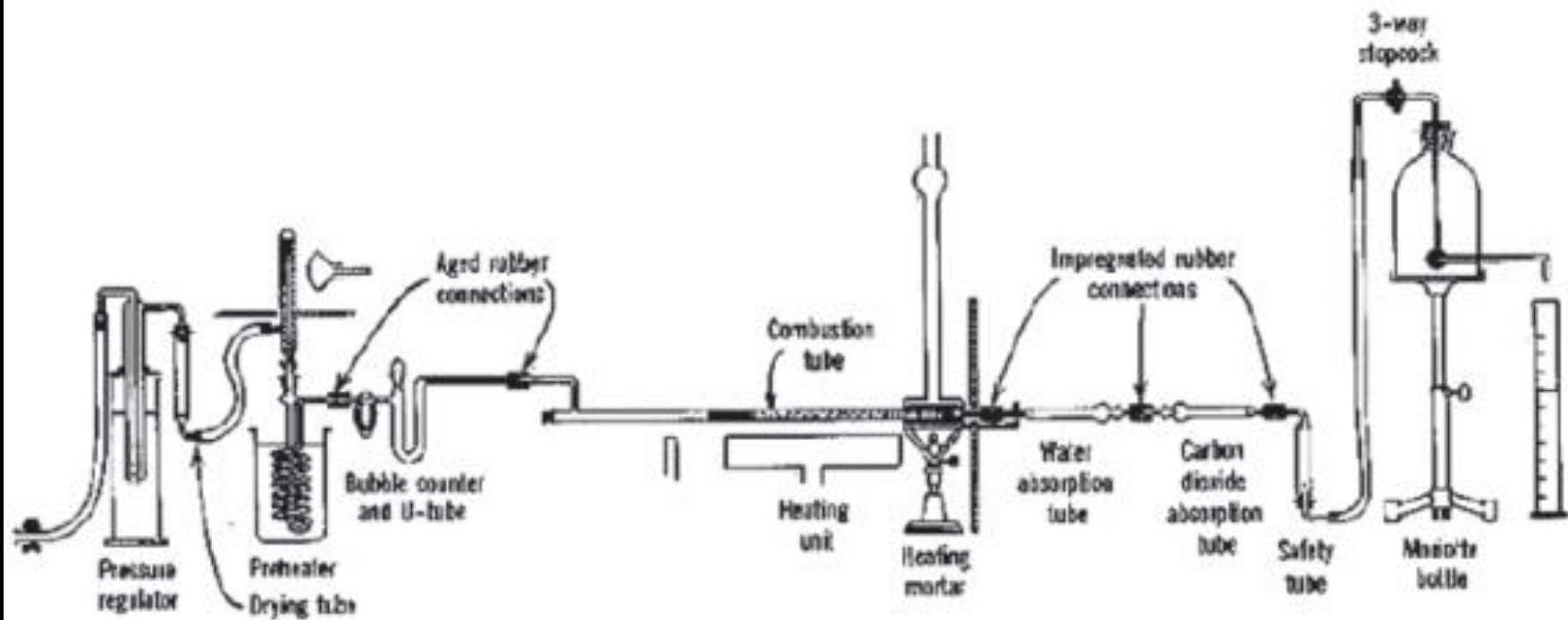


Figura 2. Aparato de combustión de Pregl.

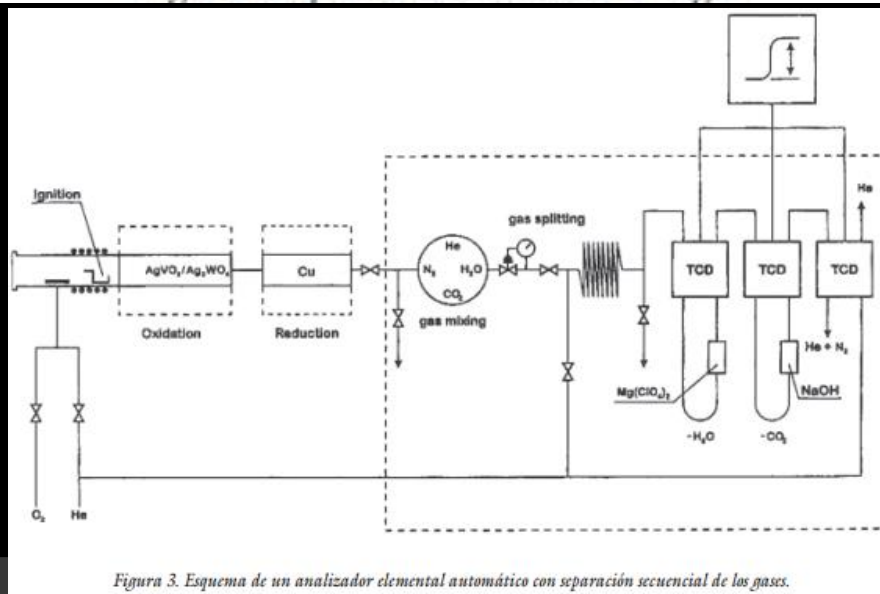
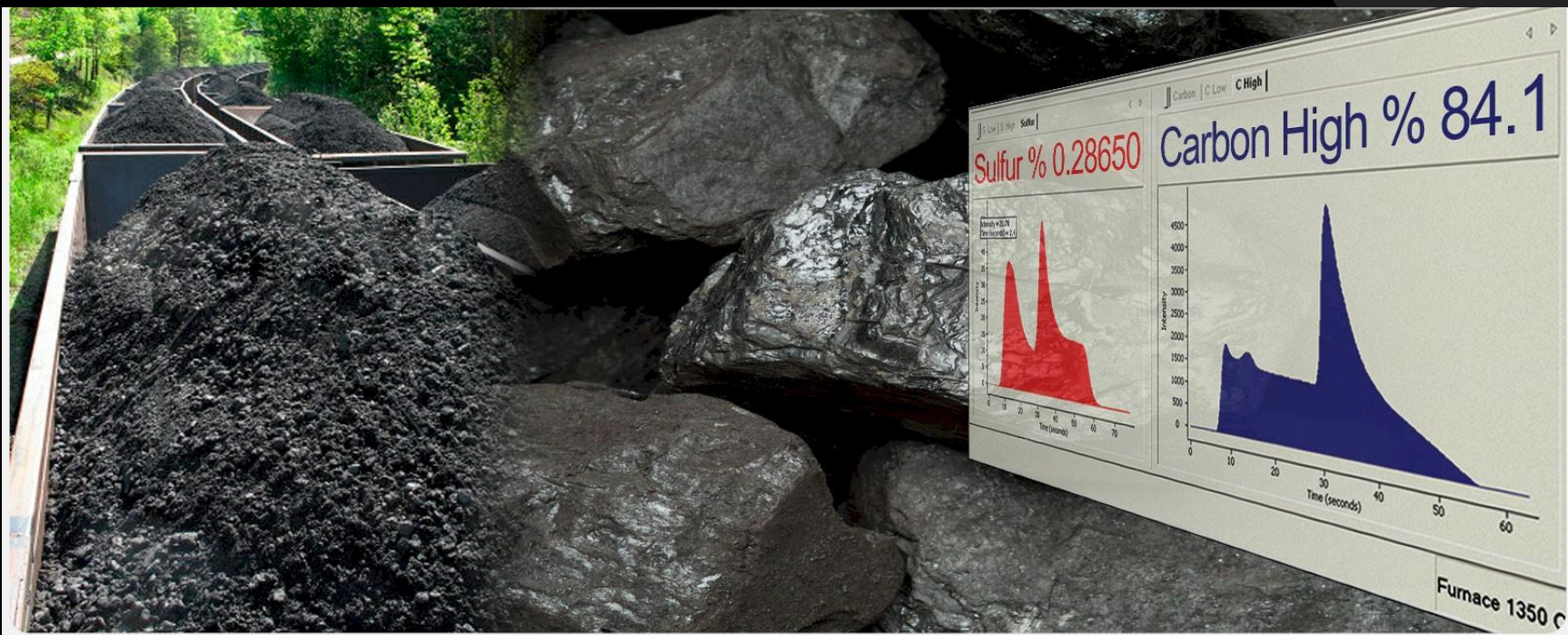


Figura 3. Esquema de un analizador elemental automático con separación secuencial de los gases.

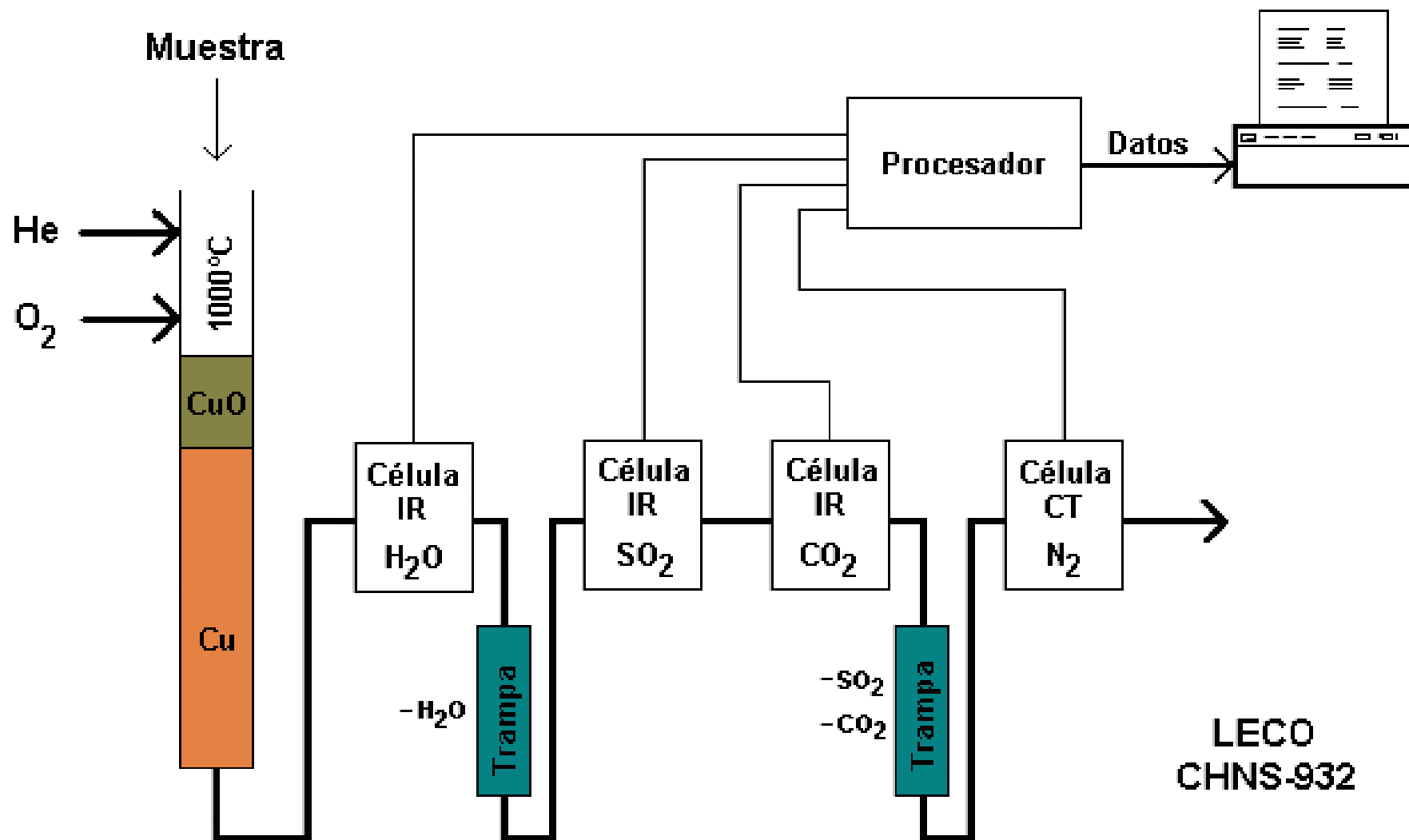


Carbono / Hidrogeno / Nitrogeno / Oxigeno / Azufre



Tecnología de hardware y software para un rendimiento óptimo en C, H, N, S y O determinación elemental en muestras de micro (1 a 10 mg). Los analizadores ofrecen bajo coste por análisis elemental para la determinación precisa de una amplia variedad de muestras sólidas o líquidas en los campos de productos farmacéuticos, polímeros, productos químicos y petroquímicos.





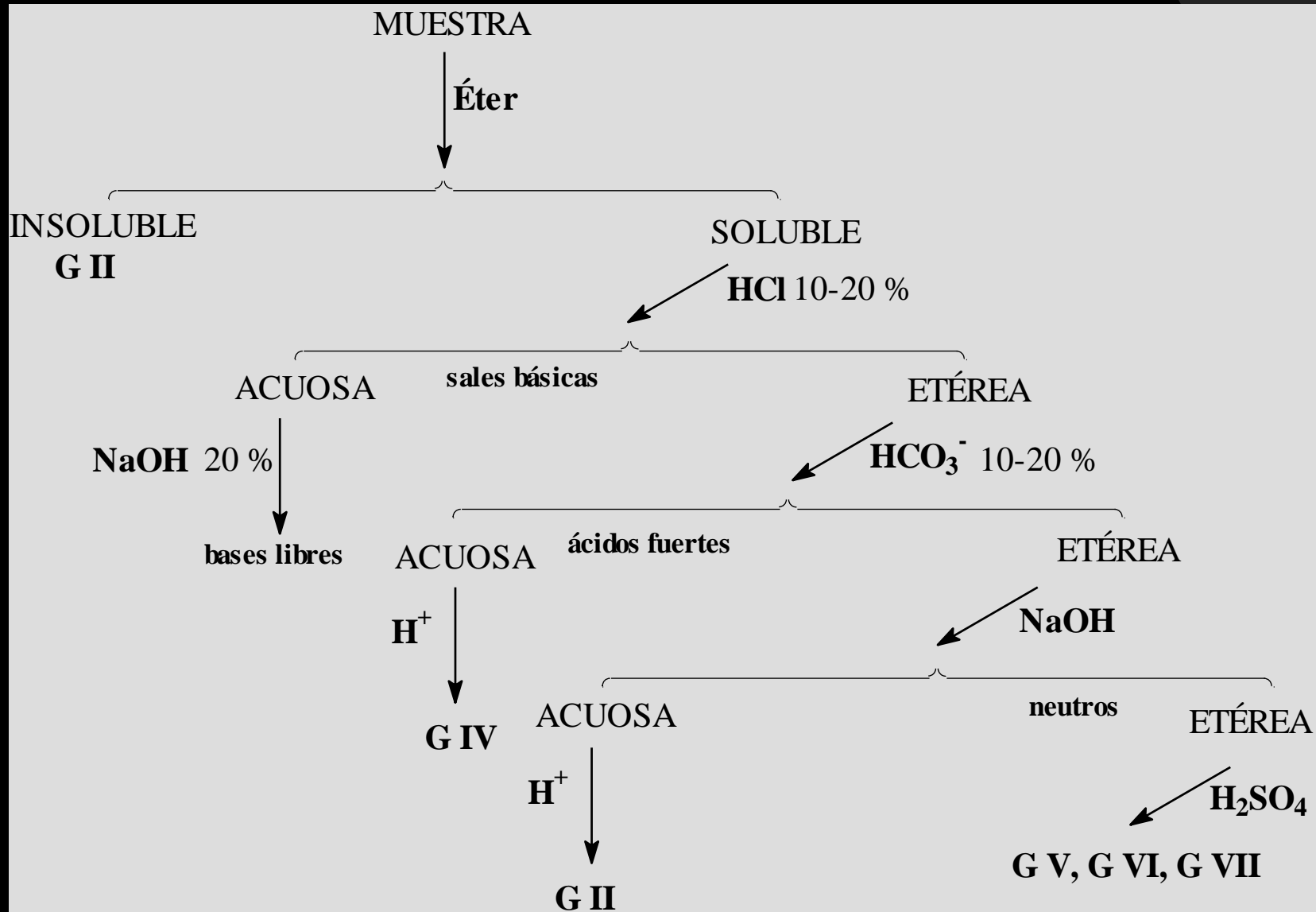


<i>Análisis elemental</i>	<i>(%)</i>	<i>Análisis inmediato</i>	<i>(%)</i>
Carbono	36,6	Volátiles	57,7
Hidrógeno	5,83	Humedad residual	9,3
Nitrógeno	3,31	Cenizas	17,6
Oxígeno	36,65	Carbono fijo	15,4
Azufre	0,01	Poder calorífico superior (MJ/kg)	14,612

SOLUBILIDAD

- ◉ En el análisis orgánico **no existe** al modo de la química inorgánica **una marcha analítica**
- ◉ Si existen varios caminos, basados en **la solubilidad** de las sustancias, que **permite la separación de las mezclas de sustancias de forma gradual en grupos de características semejantes**
- ◉ **Posteriormente** llegar al **aislamiento** de un **compuesto puro** y la investigación de su estructura
- ◉ El método más habitual es la **marcha del éter**.

MARCHA DEL ÉTER

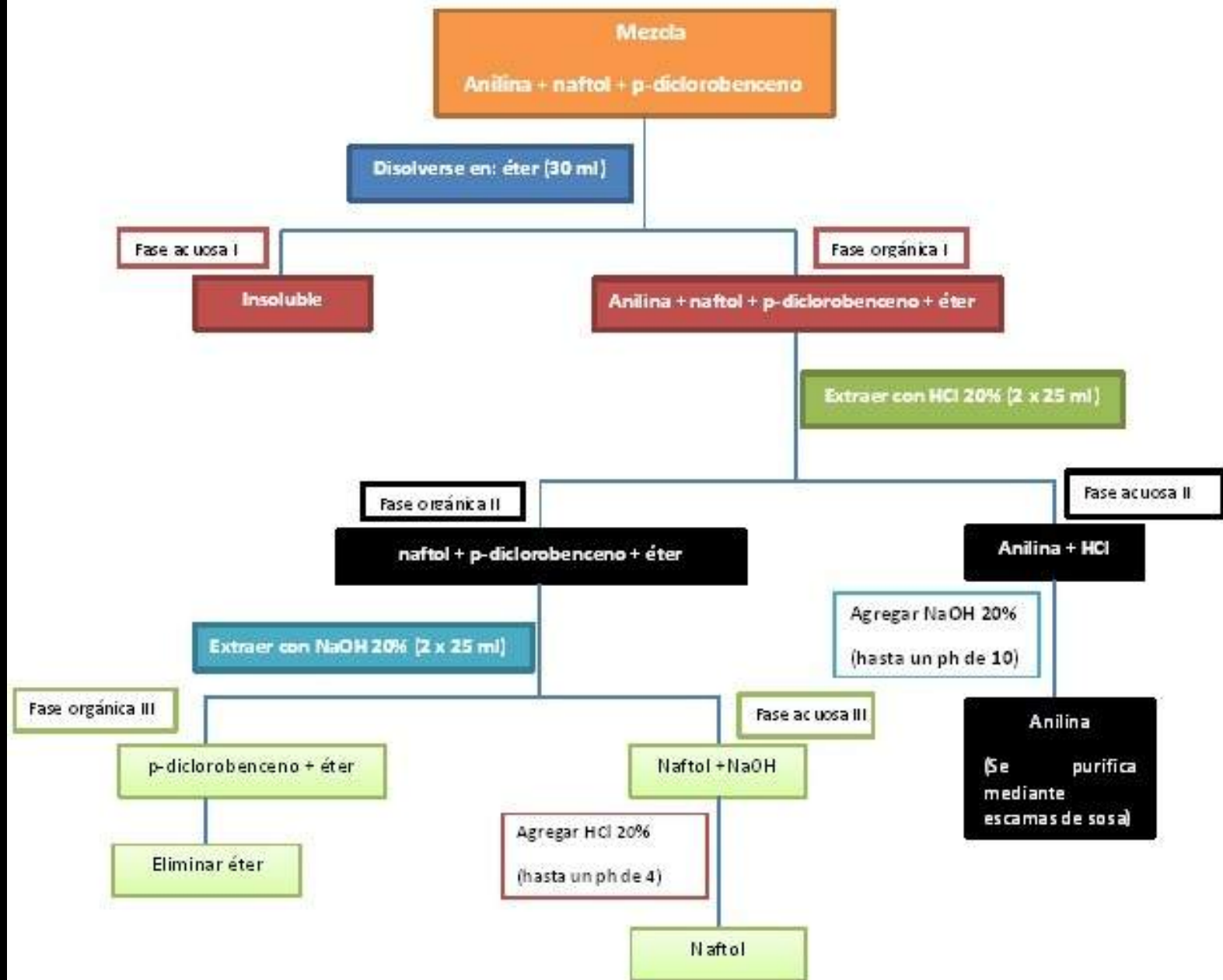


GRUPOS

- ◉ **Grupo I:** Compuestos tanto solubles en agua como en éter, por lo que son de polaridad intermedia
- ◉ **Grupo II:** Compuestos solubles en agua muy polares
- ◉ **Grupo III:** Insolubles en agua, pero solubles en sosa debido a su carácter ácido
- ◉ **Grupo IV:** Insolubles en sosa y solubles en ácido clorhídrico por su carácter básico
- ◉ **Grupo V:** Solubles en ácido sulfúrico por su excasa basicidad
- ◉ **Grupo VI:** Insolubles en ácido sulfúrico, por ser inertes
- ◉ **Grupo VII:** Solubles en sulfúrico pero con nitrógeno y azufre

Grupo 1	Grupo 2
Compuestos solubles en agua y éter:	Compuestos solubles en agua, pero insolubles en éter:
Términos inferiores de las series homólogas de:	<ul style="list-style-type: none"> a. Hidroxiácidos di- y polibásicos. b. Glicoles, polialcoholes, polihidroxialdehidos y cetonas (azúcares). c. Amidas, aminoácidos, compuestos di- y poliaminados, aminoalcoholes. d. Ácidos sulfónicos, etc.
<ul style="list-style-type: none"> a. Ácidos y fenoles b. Aldehidos c. Cetonas d. Anhídridos e. Esteres f. Alcoholes g. Aminas 	
Nitrilos	Sales.

Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7
Compuestos solubles en solución de hidróxido sódico al 5%:	Compuestos solubles en solución de ácido clorhídrico al 5%:	Compuestos que no contienen nitrógeno ni azufre y son solamente solubles en ácido sulfúrico:	Compuestos insolubles en ácido sulfúrico:	Compuestos que contienen nitrógeno azufre y que no están incluidos en los grupos 1º, 2º, 3, ó 4º:
<ul style="list-style-type: none"> a. Ácidos. b. Fenoles c. Algunos Enoles. d. Imidas, etc. e. Nitrocompuestos primarios y secundarios, oximas, etc. <p>Mercaptanos, tiofenoles, sulfonamidas, etc.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Aminas. 	<ul style="list-style-type: none"> a. Hidrocarburos no saturados. b. Algunos hidrocarburos aromáticos muy alquilados. c. Aldehidos d. Cetonas. e. Esteres. f. Anhídridos g. Alcoholes. h. Eteres y acetales. <p>Haluros de acilo y otros derivados halogenados de las clases c), d), e), f), g), h).</p>	<ul style="list-style-type: none"> a. Hidrocarburos y cicloparafinas b. Hidrocarburos aromáticos. c. Derivados halogenados de a) y b). <p>Eteres diarílicos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> a. Nitrocompuestos (terciarios) b. Nitroso, azo, hidrazo, y otros productos intermedios dela reducción de nitrocompuestos. <p>Aminas sustituidas negativamente.</p>



ANÁLISIS FUNCIONAL

- ◉ Clasificada la sustancia dentro de un grupo de solubilidad, es necesario **caracterizar los grupos funcionales** que posee, con el fin de determinar a qué familia de compuestos pertenece
- ◉ Entre otras muchas, parece conveniente destacar los siguientes ensayos:
 - ◉ **Ensayo de acidez:**

En general se determina midiendo el **valor del pH** de la disolución acuosa. Un ensayo más seguro consiste en añadir a la **disolución acuosa** disolución saturada de hidrógenocarbonato sódico o potásico y visualizar el **desprendimiento de dióxido de carbono**

ANÁLISIS FUNCIONAL

- ⊙ **Ensayo de insaturaciones:**
 - Con bromo
 - Con permanganato potásico
- ⊙ **Ensayo de aromaticidad:**
 - Con mezcla nitrante
 - Acilación
- ⊙ **Ensayo de alcoholes:**
 - Ensayo del cloruro de acetilo
 - Ensayo del sodio
 - Ensayo del reactivo de Lucas
- ⊙ **Ensayo de fenoles:**
 - Con cloruro férrico acuoso
 - Con cloruro férrico y piridina en cloroformo

ANÁLISIS FUNCIONAL

◉ Ensayo de éteres:

Se basa en detectar la presencia de oxígeno, por lo que lo pueden dar muchos compuestos con funciones diversas

◉ Ensayo de aldehídos y cetonas:

- Con reactivo Brady
- Formación de combinación bisulfítica

◉ Diferencia entre aldehidos y cetonas:

La diferencia se basa en el carácter reductor de los aldehídos

- Reactivo Tollens
- Reacción de Fehling
- Reacción del yodoformo

ANÁLISIS FUNCIONAL

⊙ Ensayo de azúcares:

- Ensayo de Molisch
- Reactivo de Fehling
- Reactivo de Barfaed
- Formación de osazonas

⊙ Ensayo de ácidos:

Se basan en la reacción de esterificación

⊙ Ensayo de ésteres y anhídridos:

Se reconocen por la acción del ácido hidroxámico sobre el cloruro férrico

⊙ Ensayos de cloruros de acilo:

La hidrólisis alcalina con sosa acuosa y posterior investigación de los ácidos y alcoholes obtenidos

⊙ Ensayo de amidas:

De forma análoga

ANÁLISIS FUNCIONAL

◉ Ensayo de aminas:

En principio todas precipitan al ser tratadas con cloruro de hidrógeno seco en forma de clorhidrato. Además podemos distinguir el tipo de amina:

- Con cloruro de acetilo
- Con ácido
- Ensayo de Hinsberg

◉ Ensayo de nitrilos:

Se efectúa la hidrólisis con ácido sulfúrico

◉ Ensayo de nitroderivados:

- Reducción del cloruro titanoso
- Ensayo de Janowsky

◉ Ensayo de halógenos:

Transformación en haluro libre y tratamiento con plata

REACCIÓN Ó PRUEBA DE LUCAS

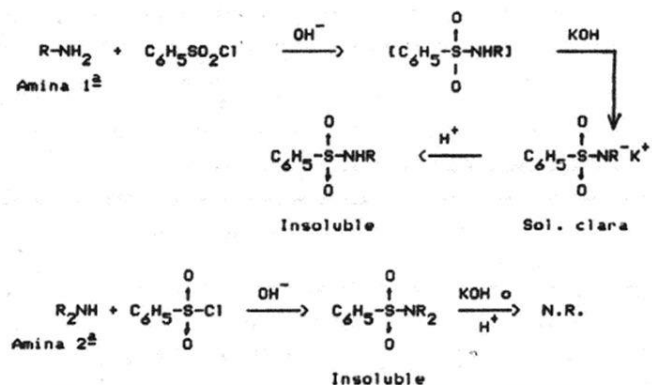
El Reactivo de Lucas contiene: HCl conc. + ZnCl₂
Sustituye al -OH y forma un derivado halogenado

ALCOHOL	REACCION	MANIFESTACION
1o.	$R-CH_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} \text{XXXXX}$	NO REACCIONAN
2o.	$R_2-CH-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_2-CH-Cl + H_2O$ (necesita calentamiento en baño de maria)	MODERADAMENTE RÁPIDA (TURBIDEZ)
3o.	$R_3-C-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_3-C-Cl + H_2O$	MUY RAPIDA (TURBIDEZ)

10

Reactivo de Hinsberg : Mecanismo con aminas 1rias y 2darias

Las aminas primarias y secundarias forman sulfonamidas sustituidas, mientras que las terciarias no, siempre que el ensayo se haga correctamente.

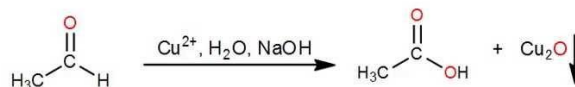


TEORÍA DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

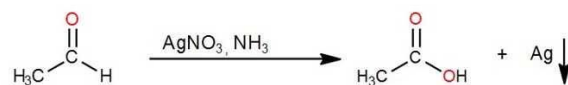
QuímicaOrgánica.net

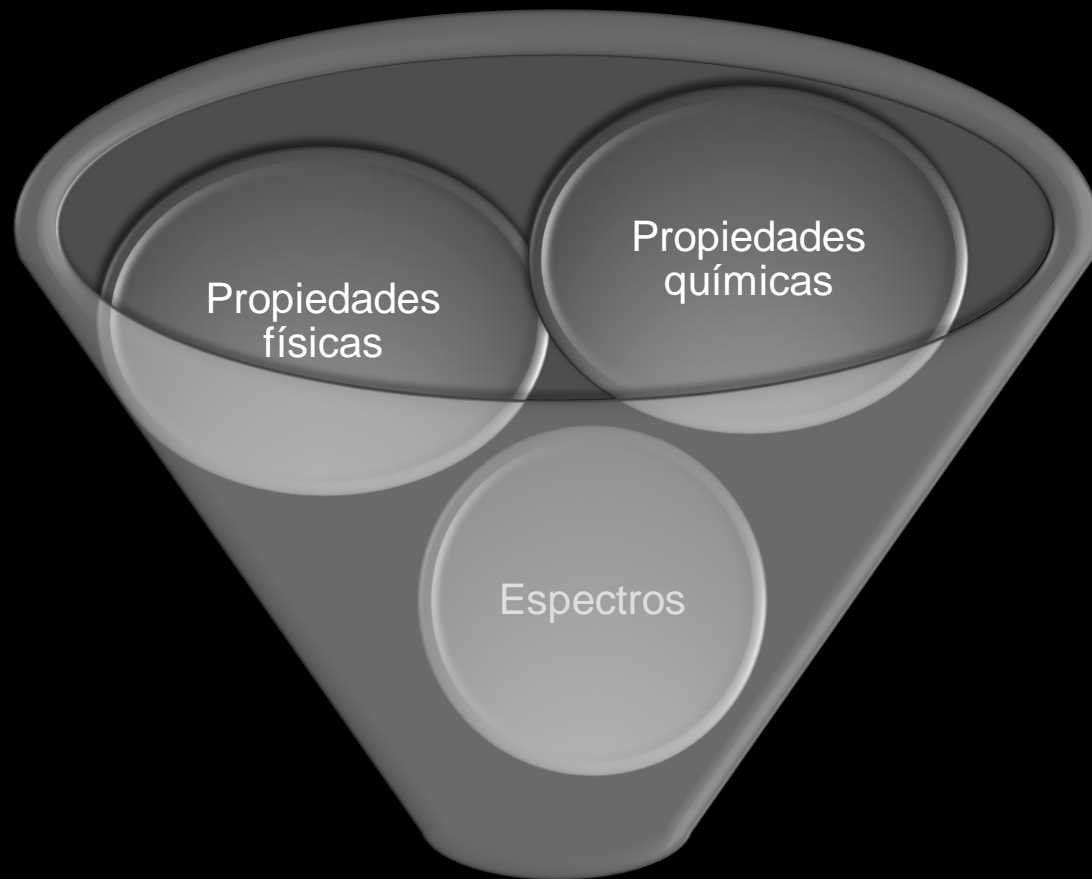
19. ENSAYOS DE FEHLING Y TOLLENS

• Fehling



• Tollens





Clasificación en un grupo funcional

DERIVATIZACIÓN

- ⊙ Una vez determinados los grupos funcionales de nuestro problema, nos debemos basar en las propiedades físicas del compuesto puro para decidir mediante la utilización de la bibliografía adecuada la estructura verdadera del compuesto
- ⊙ Para ellos nos basamos en los datos tabulados de puntos de fusión y ebullición (con mucho los más utilizados), índice de refracción, rotación específica, etc.
- ⊙ Dado que el error en la determinación de los puntos de fusión y ebullición es elevado, puede que puedan corresponder a más de una sustancia si tomamos un intervalo de $\pm 5^{\circ} \text{C}$
- ⊙ El problema se puede soslayar mediante la preparación de derivados, cuyas constantes físicas si difieran grandemente

ELECCIÓN

- ⊙ La **elección** de los derivados a formar debe ser tal que sean:
 - Fáciles de preparar
 - Punto de fusión ni demasiado bajo ni demasiado alto (60-200 °C)
 - Fáciles de purificar
 - Puntos de fusión muy diferentes de los compuestos en duda
- ⊙ Así se transforman algunos productos, en **sólidos cristalinos de punto de fusión bien definido, que recristalizados, permiten la identificación del producto de partida**

DERIVADOS

◉ Alcoholes y fenoles:

- Acetatos
- Benzoatos
- p-toluensulfonatos

◉ Éteres aromáticos:

- Picratos
- Bromuros

◉ Aldehídos y cetonas:

- 2,4-dinitrofenilhidrazonas
- Oximas
- Semicarbazonas

◉ Azúcares:

- β -acetatos
- Benzoatos

◉ Ácidos:

- Amidas
- p-toluididas
- Ésteres p-nitrobencílicos

DERIVADOS

◎ Aminoácidos:

- Benzoílderivados
- 3,5-dinitrobenzoil derivados
- p-toluensulfonil derivados
- Picratos.

◎ Aminas:

- Acetílderivados
- Benzoil derivados
- p-toluensulfonil derivados
- 2,4-dinitrofenil derivados
- Picratos
- Yoduros de alquilo
- Sales cuaternarias de p-toluensulfonilo

ANÁLISIS BIOQUÍMICOS

- ⊙ Los compuestos bioquímicos, no dejan de ser **compuestos de la química del carbono**
- ⊙ No es menos cierto que existen **métodos especiales**, creados y desarrollados por la **biología molecular**
 - PCR
 - Secuenciación de ADN
- ⊙ También existen otros métodos utilizados por la **biología molecular** y que son **casi específicos** de esta ciencia:
 - Análisis enzimático
 - Electroforesis
 - Cromatografía de afinidad
 - Métodos serológicos, etc.
- ⊙ Desde el punto de vista analítico de la química, la **importancia** del estudio de los **compuestos bioquímicos viene determinada por ser los componentes esenciales de los alimentos**
- ⊙ Para ello, emplea todos los **métodos usuales**, tanto **clásicos** como **instrumentales**, y en función del alimento a analizar

LECHE Y PRODUCTOS LÁCTEOS

Parámetro analítico	Métodos
Grasa	Gravimetría de extracción
Proteínas	Volumetría directa (método de Gerber)
Caseína	Titrimetría (método de Kjeldahl)
Lactosa	Titrimetría (método de Kjeldahl)
Sacarosa	Titrimetría (yodometría)
Harina de alfalfa	Gravimetría
Fécula	Polarimetría
Salvado	Microscopía
Sustancia proteicas reductoras	Gravimetría
Índice de acidez	Colorimetría
Índice de refracción	Gravimetría
Esteroles	Espectrofotometría
Fosfatasa	Potenciometría
Ácidos grasos	Refractometría
Ácido cítrico	Espectrofotometría
Aditivos	Cromatografía en capa fina

ANÁLISIS CLÁSICOS

Comments

Aceite oleoso, de color tostado ligero, y olor a amina. Higroscópico, moderadamente soluble en agua y sensible a la luz.

Análisis
Cualitativo

Presencia N

Microanálisis

C 77.38%

H 7.58%

N 15.04%

Molecular Weight

93

Formula

C_6H_7N

NEDE

4

Density

1.02

Melting Point (°C)

-6.2

Boiling Point (°C)

184

Refractive Index

1.586

Vapor Density

3.22

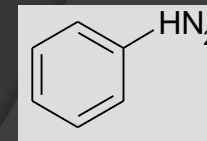
Vapor Pressure

0.6

Análisis Funcional

• Forma complejos coloreados con cloruro férrico.

• Da positiva la reacción de diazotación.



La anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, es una base muy débil, $K_b = 3,9 \times 10^{-10}$, y no podrá ser titulada con HCl . Pero las sales de la anilina con ácidos fuertes ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$, por ejemplo, llamado clorhidrato de anilina o cloruro de anilonio) son ácidos con $K_a = K_w / K_b = 2,6 \times 10^{-5}$, y podrán titularse con NaOH e indicadores.

Valoró también en los mismos disolventes además del amoniaco y de la n-butilamina, que son más fuertes, otras bases débiles como la

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

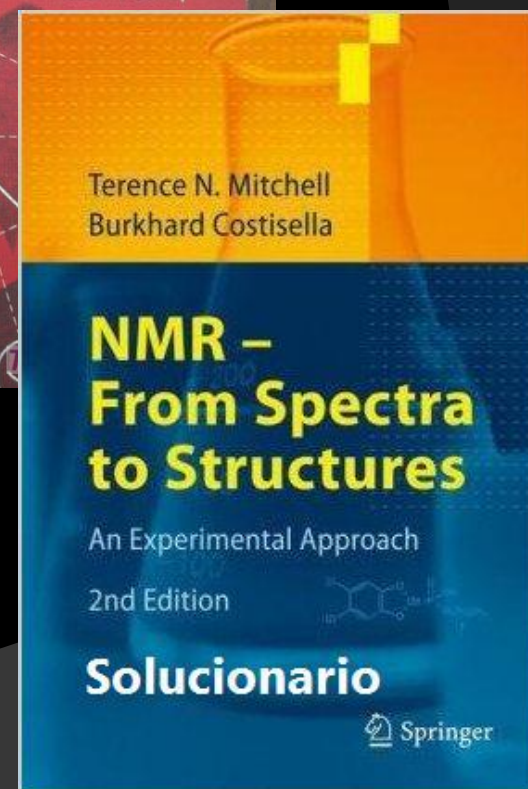
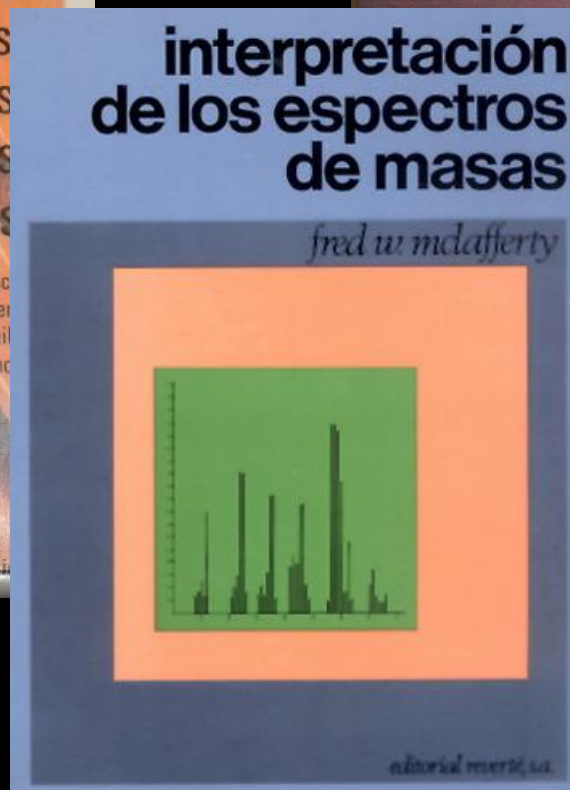
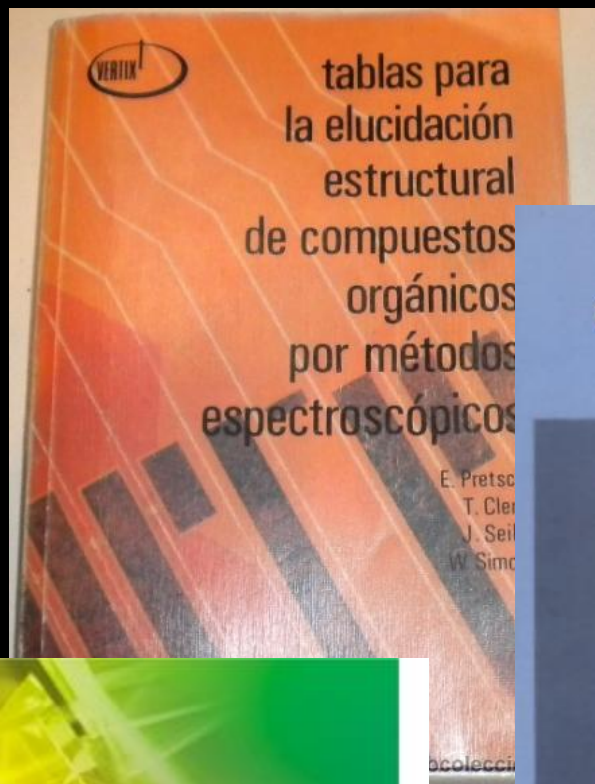


712

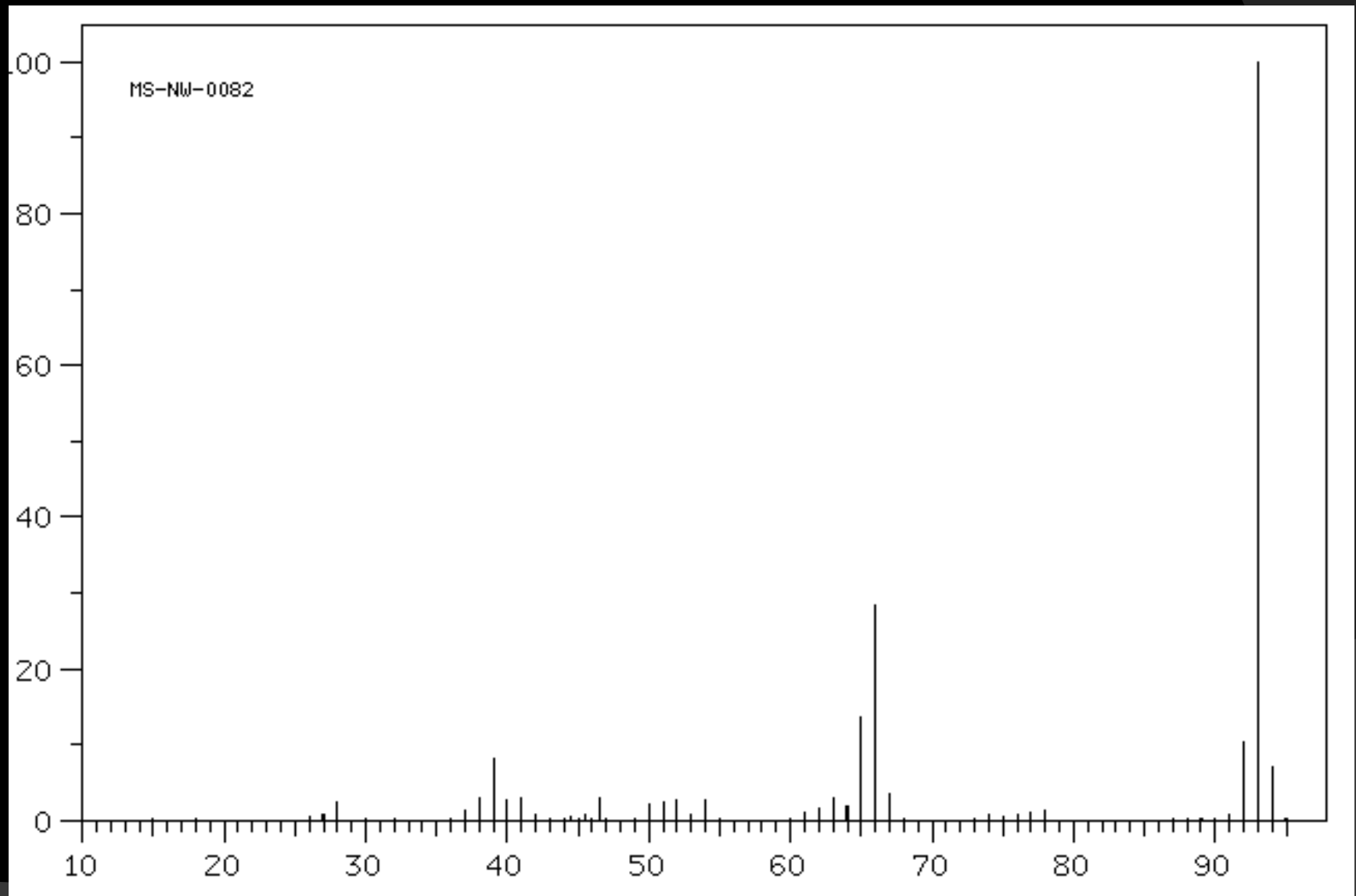
FRANCISCO SIERBA JIMENEZ

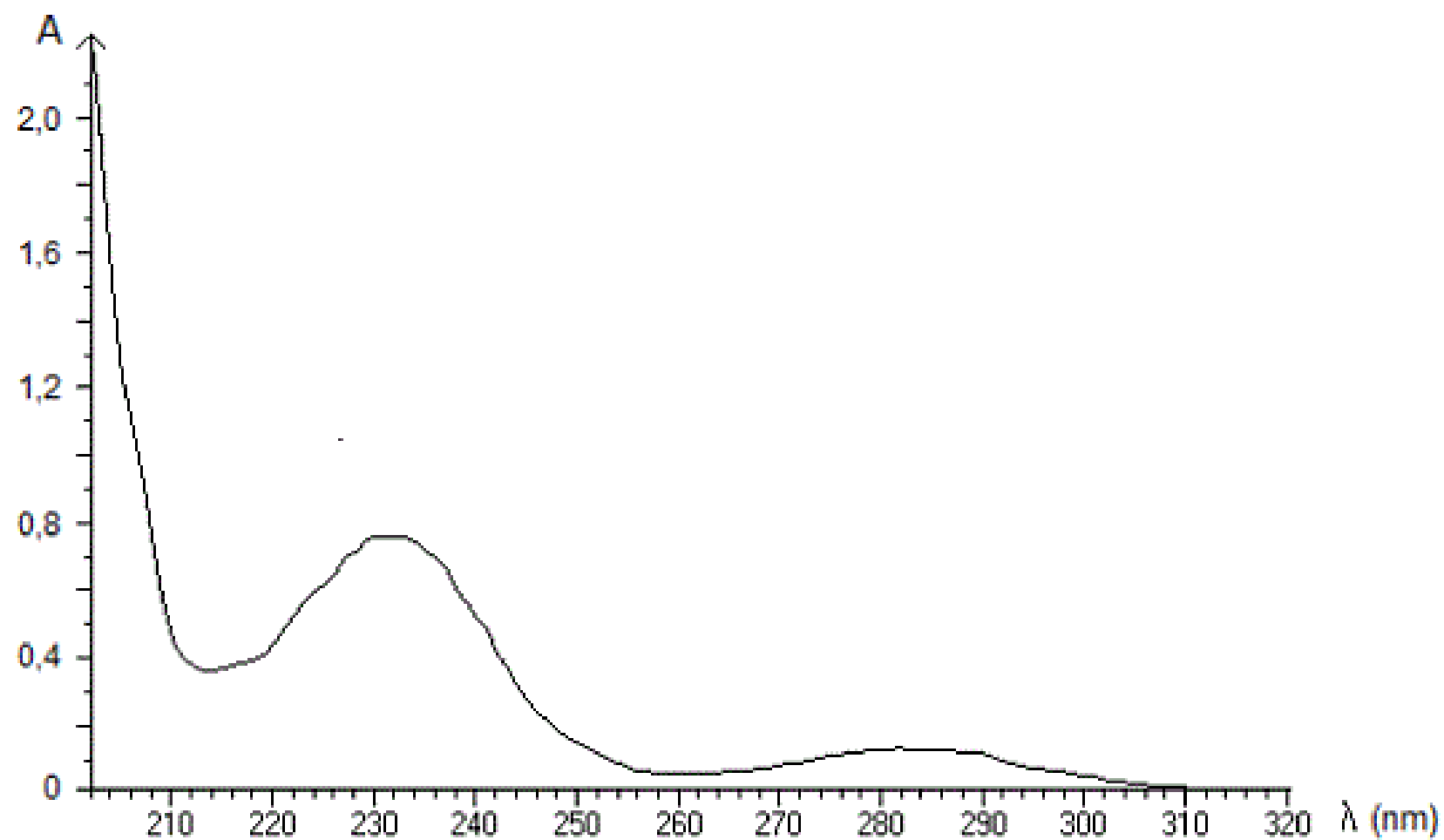
anilina; toda vez que en aquellos medios la reacción que sigue, y otras similares se desplazan hacia la derecha:

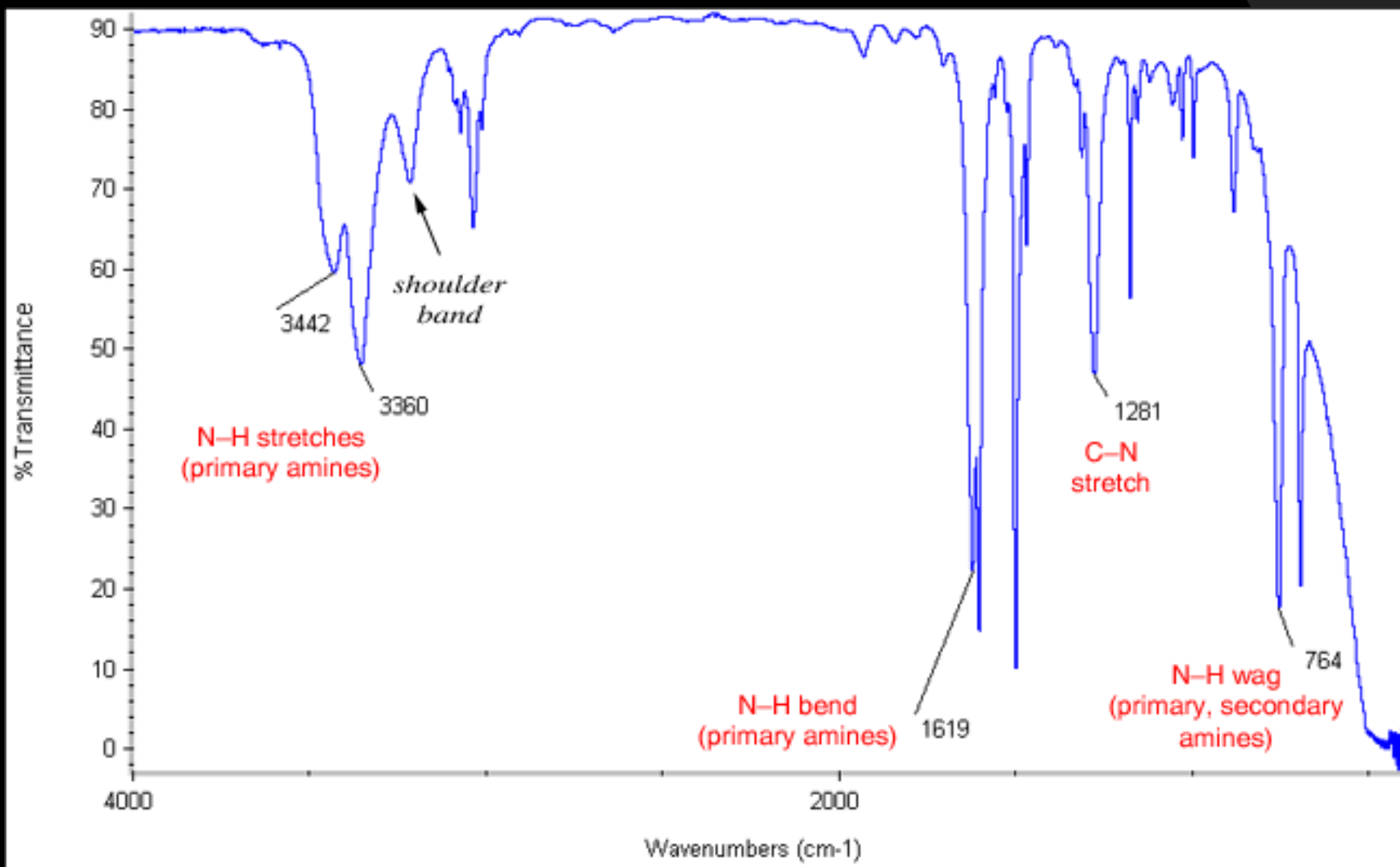


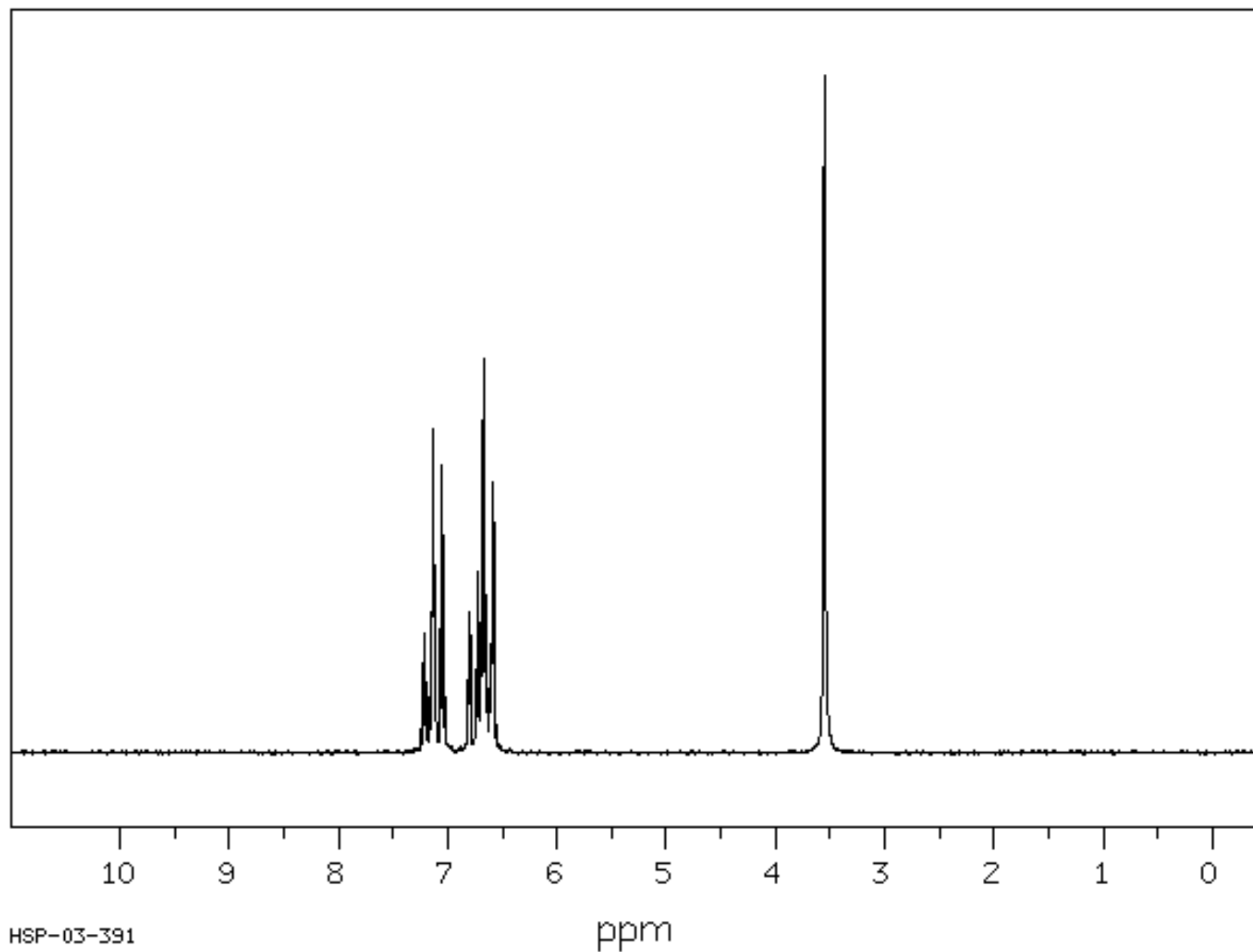


ANÁLISIS INSTRUMENTAL

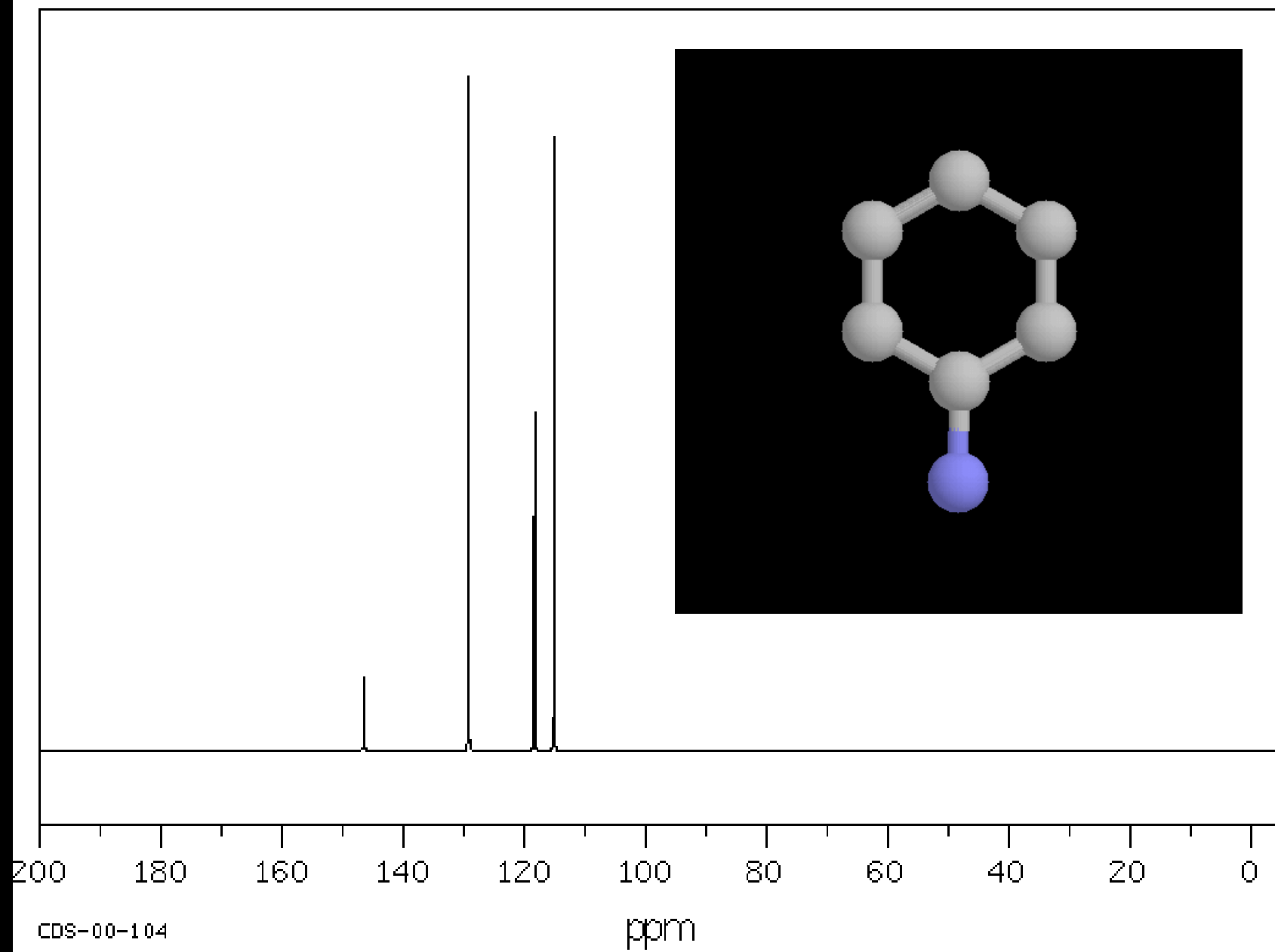








HSP-03-391





NTP 584: Evaluación de la exposición a anilina: control ambiental y biológico

Evaluation de l'exposition à l'aniline: Surveillance de l'environnement et biologique
Aniline exposure assessment: Environmental and biological monitoring

Método NIOSH 2002

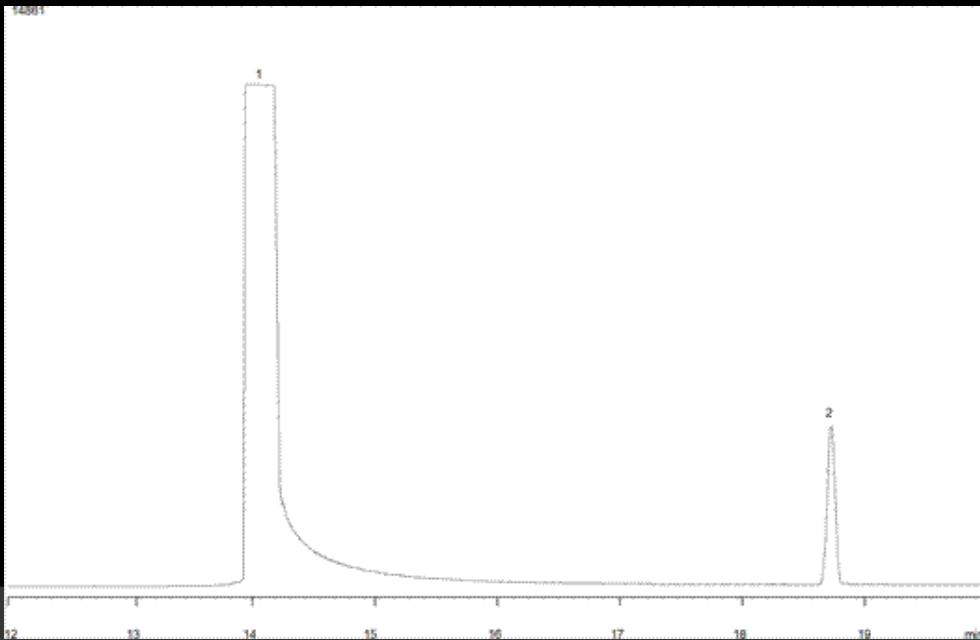
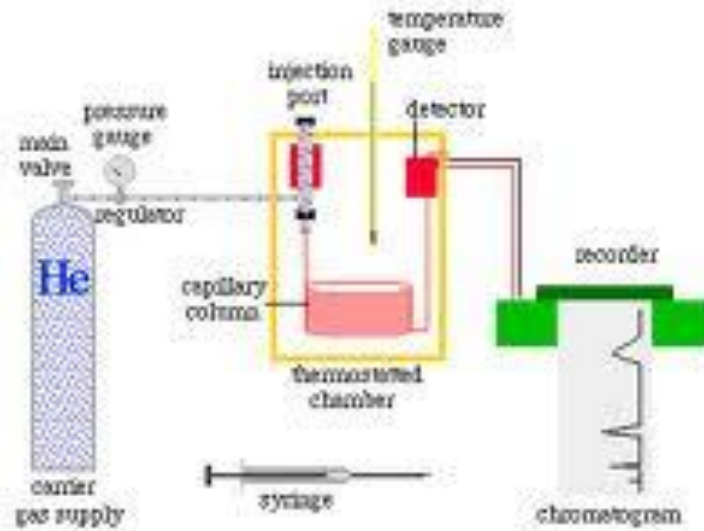
- *Captación de la muestra*

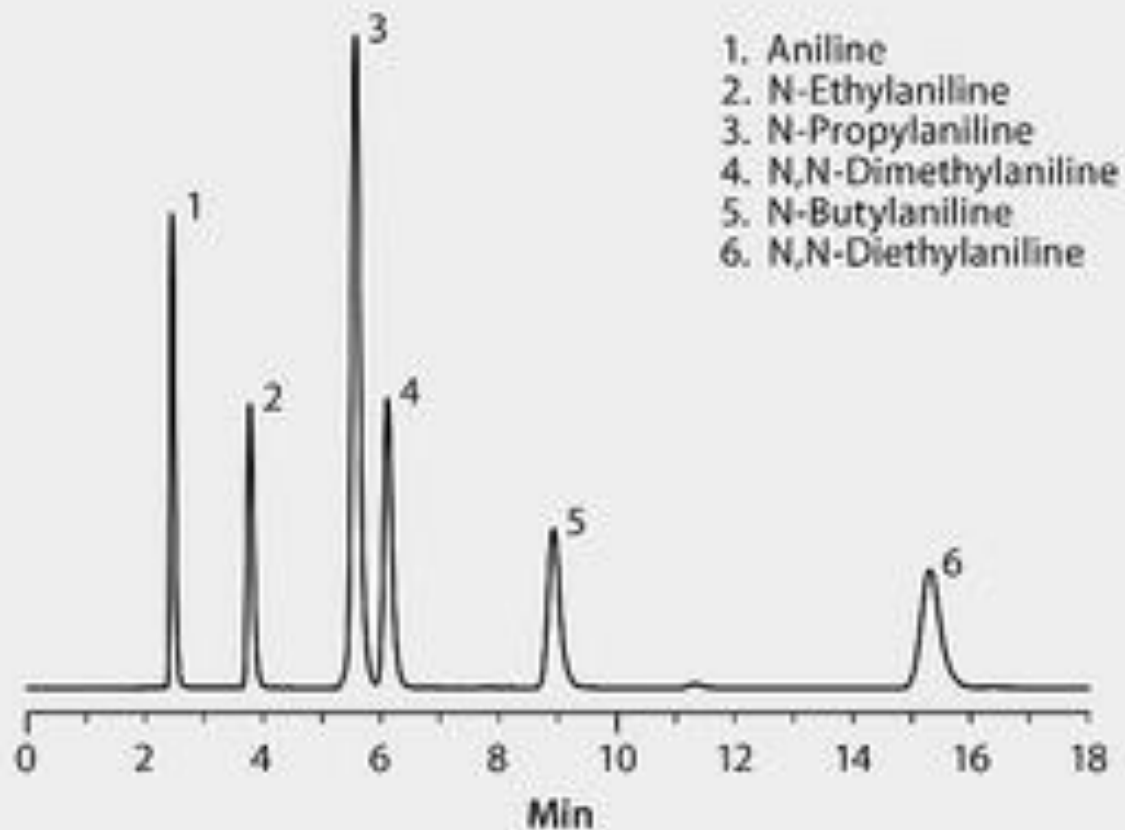
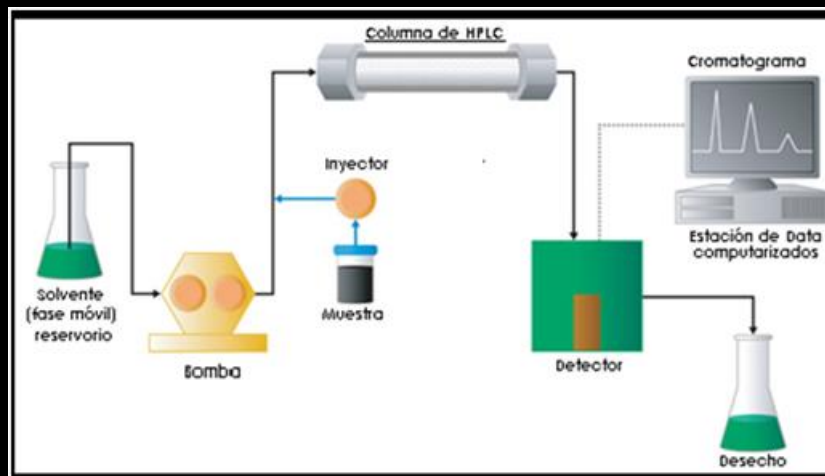
- Toma de muestra: tubo adsorbente de silica gel, 150 mg/ 75 mg.
- Caudal: 0,02 a 0,2 l/min, Volumen: mínimo 5 litros y máximo 30 litros.
- Estabilidad de la muestra: a 25°C al menos 7 días después de la captación.

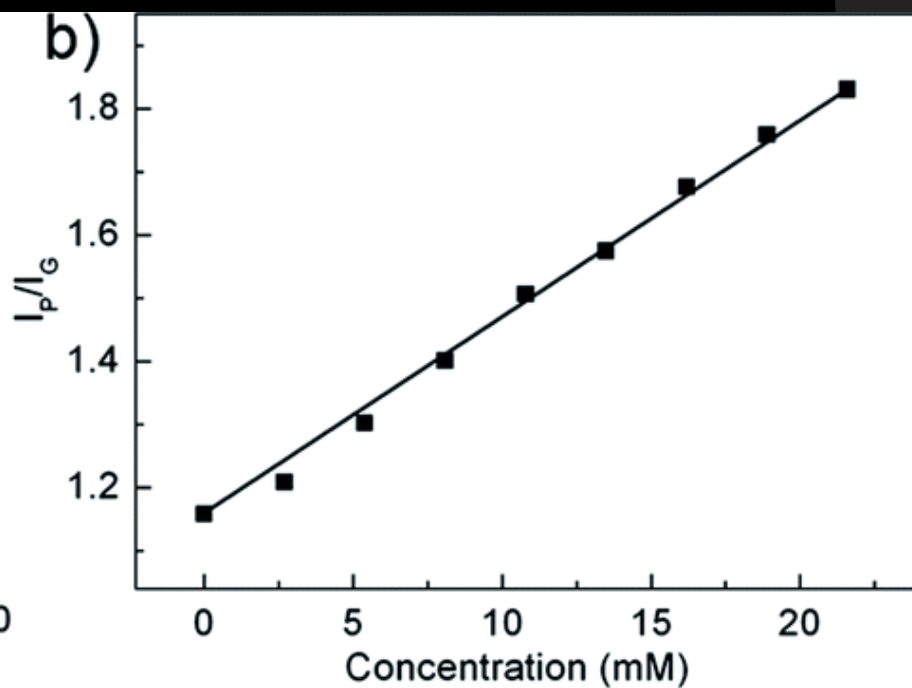
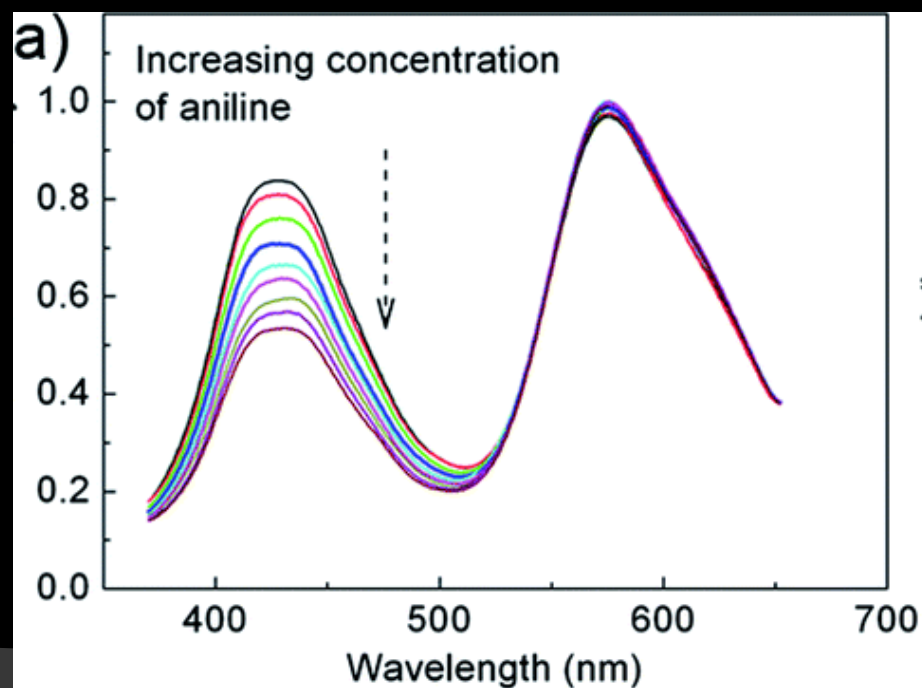
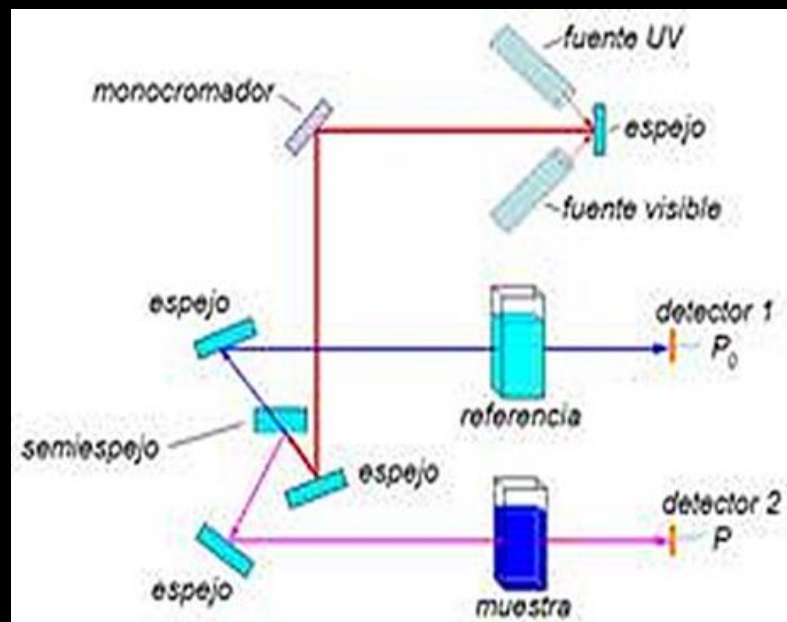
- *Condiciones analíticas*

- Técnica: cromatografía de gases (Detector de Ionización de Llama).
- Extracción: con 1 ml de etanol 95 %, baño ultrasonidos durante 1 hora.
- Volumen de inyección: 5 µl.
- Gas portador: N₂ o He, 25 ml/min.
- Columna: acero inoxidable 0,6 m x 3 mm de diámetro externo; 80/100 mallas Chromosorb 103.
- Temperatura de la columna: 165°C.
- Detector: FID, 245°C.
- Límite de detección: 0,01 mg/muestra
- Intervalo de aplicación: 5 a 60 mg/m³ para un muestreo de aire de 20 litros.

Gas Chromatograph







LOS QUÍMICOS



DOMINAREMOS EL MUNDO