

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA
INFORME PRESENTADO A LA PROF. ANGELA SIFONTE

DUREZA DE AGUA

INFORME N° 4.
PRESENTADO POR EL Br. WILLIAM CHEN CHEN
C.I.: 16.113.714

CARACAS, 12 ENERO DE 2005.

RESUMEN

La determinación de la dureza del agua es útil como una medida analítica de la calidad del agua. La dureza es de particular interés en procesos industriales debido a que el calentamiento del agua dura causa la precipitación del carbonato cálcico, que luego obstruirá calderas y tuberías.


El objetivo principal de esta práctica fue determinar la dureza de una muestra de agua mediante el método complejométrico, el cual envuelve el uso de compuestos como el negro de eriocromo T y murexide, los cuales pueden actuar como indicadores en virtud del cambio de coloración que son capaces de experimentar al combinarse con ciertos iones metálicos causantes de la dureza del agua, para formar complejos quelatos.

Para ello, se realizaron siete titulaciones de una muestra de agua, a la cual se le agregó un buffer ($\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$) para controlar el pH del medio y asegurar que la variación de color en la solución se origina sólo por la presencia de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y se utilizó como indicador el negro de eriocromo T y como titulante EDTA. Con el volumen promedio gastado del EDTA, la molaridad del mismo y otros datos adicionales, se calculó la dureza total del agua. Luego, para la determinación de la dureza cálcica, se realizaron siete titulaciones de la muestra de agua, pero se agregó primero una solución de NaOH para garantizar que el magnesio precipite y queden solo los iones de calcio en la muestra; se utilizó como titulante igualmente EDTA y como indicador murexide. La dureza magnésica se calculó mediante la diferencia entre la dureza total y la dureza cálcica, ya que la dureza total del agua viene dada básicamente por estos dos metales.





A los volúmenes del titulante (NaOH) empleado se les hizo un tratamiento estadístico; media, desviación estándar, desviación estándar relativa y el límite de confianza para 95%; en donde se pudo observar que los datos fueron muy precisos.

OBJETIVOS

1. Generales:

-  Determinar a partir del método de titulación complejométrico, la dureza, en concentración equivalente de carbonato de calcio, de una muestra de agua.

2. Específicos:

-  Determinar la dureza total de la muestra de agua.
-  Determinar la dureza cálcica de la muestra de agua.
-  Determinar la dureza magnésica de la muestra de agua.
-  Evaluar la precisión de los resultados mediante el estudio o tratamiento estadístico de las mediciones obtenidas experimentalmente.

INTRODUCCIÓN

En el mundo actual el agua, es una sustancia, destinada para infinitos fines, debido a que es económico, fácil de conseguir, no tóxico; por lo que es considerado como el solvente universal.

Industrialmente se emplea agua en los procesos de transferencia de calor, los cuales implican el uso de los intercambiadores de energía como los calentadores o calderas. Debido a esto, es de alta importancia conocer sus propiedades, una de estas es su dureza, ya que el agua tiene la peculiaridad de precipitar jabón y de formar sedimentos y costras debido a que se depositan las sales de calcio y magnesio como carbonatos formando en las paredes internas costras pétreas que puede dar lugar a sobrecalentamientos y hasta explosiones en las tuberías y en los equipos.

Por lo anterior las aguas que se consideran duras no pueden ser destinadas al uso industrial ya que origina la disminución de la eficiencia y la pérdida de vida útil del equipo originando pérdidas económicas. La dureza de las aguas naturales es producida sobre todo por las sales de calcio y magnesio, y en menor proporción por el hierro, el aluminio y otros metales. Desde el punto de vista higiénico, la dureza sólo tiene una importancia secundaria, ya que hasta ahora no se ha demostrado que el beber aguas duras afecte a la salud.

Por lo tanto el objetivo principal de la práctica es la determinación de la dureza total, cálcica y magnésica del agua empleando la técnica de titulación complejométrica, el cual es rápido, eficiente y seguro. En este se utilizan sustancias indicadoras capaces

de reaccionar con los iones metálicos responsables de la dureza del agua, formando con ellos complejos quelatos y cambiando de coloración.

Para cumplir con éxito los objetivos, se prepara siete alícuotas de 50 mL de la muestra de agua, a los cuales se les agregan 22 gotas de solución buffer a cada una, para mantener el pH constante, y se titula con una solución de EDTA 0,0167 M utilizando como indicador negro de eriocromo T. El volumen empleado de solución EDTA en cada alícuota se anota, y posteriormente se calcula el volumen promedio de EDTA requerido para la titulación y la dureza total de la muestra de agua. Luego se prepara de nuevo siete alícuotas de 50 mL de la muestra de agua, los cuales se le agregan 22 gotas de NaOH 1M a cada una y se procede a titular la solución con EDTA 0,0167 M empleando como indicador murexide. Se registra cada uno de los volúmenes de EDTA empleado para la titulación de alícuota para calcular el volumen promedio de EDTA y la dureza cálcica de la muestra de agua. Restando la dureza total menos la dureza cálcica se obtiene la dureza magnésica de la muestra de agua.






MARCO TEÓRICO

Se define como dureza de una muestra de agua, la suma de la concentración de todos los cationes metálicos, sin incluir los alcalinos, presentes en dicha muestra, expresando su concentración en equivalentes de carbonato de calcio (CaCO_3).

Una consecuencia de la dureza del agua se refleja de manera crítica en la industria en la formación de incrustaciones y sedimentos en unidades tales como calentadores y caldera, los cuales se ven sometidos a aumentos variables de temperatura. Los iones responsables de esta dureza son primordialmente el Ca^{++} y el Mg^{++} y las aguas que los contienen se denominan aguas duras. De acuerdo a la dureza podemos clasificarlas como:

Denominación	ppm CaCO_3
Muy suaves	0 a 15
Suaves	16 a 75
Medias	76 a 150
Duras	151 a 300
Muy duras	Más de 300

La dureza a su vez puede ser clasificada en los siguientes términos:

-  Dureza total: provenientes de las sales de calcio y magnesio presentes en el agua.
-  Dureza cálcica: Provocada por la presencia del ión calcio (Ca^{++}).
-  Dureza magnésica: provocada por la presencia de los iones magnesio (Mg^{++}).
-  Dureza carbonática: La presenta bajo la forma de carbonatos y bicarbonatos.
-  Dureza permanente o no carbonática: la presente bajo la forma de cloruros, sulfatos y nitratos.

Un complejo es una especie en la cual un ión metálico central esta enlazado covalentemente a uno o más grupos donadores de electrones. Los compuestos que poseen complejos se conocen como compuestos de coordinación. Generalmente el átomo metálico es llamado átomo central, mientras que las moléculas o iones que son grupos dadores de electrones se conocen como ligando.

DATOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los datos recopilados durante el desarrollo de la práctica:

Tabla N° 1. Volúmenes de EDTA empleado en la titulación para la determinación de la dureza total de la muestra de agua.

Ensayo	Volumen de EDTA ($V_{EDTA} \pm 0,05$)mL
1	3,60
2	3,60
3	3,70
4	3,60
5	3,70
6	3,70
7	3,70

Tabla N° 2. Volúmenes de EDTA empleado en la titulación para la determinación de la dureza cálcica de la muestra de agua.

Ensayo	Volumen de EDTA ($V_{EDTA} \pm 0,05$)mL
1	2,10
2	2,10
3	2,10
4	2,10
5	2,10
6	2,10
7	2,00

Tabla N° 3. Concentración de las sustancias empleadas.

Concentración del EDTA ($C_{EDTA} \pm 0,0002$)M	Concentración del NaOH (C_{NaOH})M
0,0167	1

RESULTADOS

Tabla N° 4. Resultados pertinentes al estudio estadístico del volumen de EDTA empleado para determinar la dureza total de la muestra.

Media Aritmética (\bar{X})	3,66 mL
Desviación Estándar ($\bar{\delta}$)	0,05 mL
Desviación Estándar Relativa ($\delta_{RELATIVA}$)	1,36%
Límite de Confianza (L.C.)	[3,61mL - 3,71mL]

Tabla N° 5. Resultados pertinentes al estudio estadístico del volumen de EDTA empleado para determinar la dureza cálcica de la muestra.

Media Aritmética (\bar{X})	2,09 mL
Desviación Estándar ($\bar{\delta}$)	0,04 mL
Desviación Estándar Relativa ($\delta_{RELATIVA}$)	1,91%
Límite de Confianza (L.C.)	[2,05mL - 2,13mL]

Tabla N° 5. Resultados de la Dureza de Agua obtenidos:

Dureza Total	(122,34 ± 2,22) mg CaCO ₃ /L H ₂ O
Dureza Cálcica	(69,86 ± 1,57) mg CaCO ₃ /L H ₂ O
Dureza Magnésica	(52,48 ± 1,57) mg CaCO ₃ /L H ₂ O

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados de volumen necesarios en cada titulación (tabla N° 1 y N° 2) corresponde a la teoría que predice que se necesita más volumen de EDTA en la determinación de la dureza total que en la determinación de la dureza cálcica.

La incertidumbre en las mediciones inherente a las características del equipo o la instrumentación no puede evitarse, sin embargo, el tratamiento estadístico sugiere la ausencia o una minimización de errores grasos capaces de afectar fuertemente el resultado promedio. El error inminentemente asociado a la subjetividad en la determinación del punto final de la titulación es el encargado de desviar los resultados del valor real; el cambio de coloración produce tonalidades más o menos intensas de acuerdo a la cantidad de indicador, y depende de la capacidad de percepción visual de cada analista la cuantificación del volumen desalojado de la bureta. Los pequeños valores numéricos de la desviación relativa de la media y la desviación estándar sugieren una elevada precisión de los volúmenes de titulante requeridos; que se traduce en una buena precisión de los valores de dureza determinados a partir de estos datos. Si se presume que el resultado preciso en la determinación se traduce en un valor próximo al real, es posible emplear los valores de dureza resultantes de la experiencia práctica para clasificar la muestra de agua suministrada.

Los datos presentados en las tablas N° 4 y N° 5 permiten afirmar que las mediciones de volumen de solución de EDTA necesario para alcanzar el punto final de la titulación complejométrica tuvieron un grado de precisión alto para los intereses de este trabajo experimental: la determinación de la dureza total, cálcica y magnésica de una

muestra particular de agua. Los límites de confianza al 95% de los volúmenes son muy bajos, lo que indica que el valor promedio de volumen gastado obtenido experimentalmente es muy semejante al valor verdadero. Cabe señalar que las pequeñas diferencias entre los valores obtenidos pueden ser atribuidas a errores del tipo personal e instrumental, tales como errores al leer los volúmenes empleados o a la apreciación del cambio de tonalidad durante la titulación. Por otra parte, no se puede saber qué exactitud se tuvo al realizar los experimentos pues no se conoce el valor verdadero y por lo tanto no se puede calcular ni el error absoluto ni el relativo.

Los valores calculados de la dureza total permiten caracterizar la muestra de agua como media en términos de dureza, debido a que el valor de dureza total se encuentra dentro del rango comprendido entre 76 y 150 ppm de CaCO_3 . Este hecho limita la utilización de esta agua equipos industriales para los que una obstrucción del paso debida a formación de costras de productos insolubles es un fuerte inconveniente. Se puede decir el agua analizada es apta para consumo humano, ya que según la organización mundial de la salud, el agua de bebida patrón debería contener menos de 500ppm de productos sólidos totales disueltos.

Al realizar la prueba de dureza al agua destilada, se tenía una muestra de agua destilada con la solución buffer, al agregar el indicador, la solución se tornó azul, y no rosa, este hecho puede ser atribuido a que no se formaron complejos quelatos y por lo tanto que el agua destilada no contiene cationes metálicos disueltos en ella, por lo que se dice que es un agua *suave*.

CONCLUSIONES

- ✓ La muestra de agua analizada se clasifica, en términos de su dureza, como poco dura o media.
- ✓ La muestra de agua analizada es apta para el consumo humano debido a que posee menos de 500 ppm de productos sólidos totales disueltos, sin embargo no es adecuada para el uso industrial.
- ✓ Los volúmenes de EDTA empleado para la titulación son muy precisos, sin embargo no se puede afirmar la exactitud que poseen porque no se conocen los valores reales.
- ✓ El agua destilada se clasifica, en términos de de dureza de agua, como suave.
- ✓ La dureza de agua examinada, se debe mayoritariamente a los iones de calcio y minoritariamente a los iones de magnesio.

CALCULOS TIPOS

DUREZA TOTAL

1. Media aritmética del volumen de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) empleado en la titulación para determinar la dureza total de la muestra:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Donde:

\bar{X} : Media aritmética del volumen de EDTA empleado (mL).

X_i : Volumen de EDTA empleado para cada muestra (mL).

n : Número de muestras (adim).

$$\bar{X} = \frac{3,60\text{mL} + 3,60\text{mL} + 3,70\text{mL} + 3,60\text{mL} + 3,70\text{mL} + 3,70\text{mL} + 3,70\text{mL}}{7} = 3,66\text{mL}$$

2. Desviación Estándar:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Donde:

$\bar{\delta}$: Desviación Estándar (mL).

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{(3,60-3,66)^2 + (3,60-3,66)^2 + (3,70-3,66)^2 + (3,60-3,66)^2 + (3,70-3,66)^2 + (3,70-3,66)^2 + (3,70-3,66)^2}{7-1}}$$

$$\bar{\delta} = 0,05 \text{ mL}$$

3. Volumen Promedio de EDTA empleado para la titulación de la muestra:

$$V_{\text{EDTA}} = (3,66 \pm 0,05) \text{ mL}$$

4. Desviación Estándar Relativa:

$$\delta_{\text{RELATIVA}} = \frac{\bar{\delta}}{\bar{X}} \times 100$$

Donde:

δ_{RELATIVA} : Desviación Estándar Relativa (%).

$$\delta_{\text{RELATIVA}} = \frac{0,05\text{mL}}{3,66\text{mL}} \times 100 = 1,36\%$$

5. Límite de Confianza:

$$L.C. = \bar{X} \pm \frac{t \times \bar{\delta}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

L.C.: Límite de Confianza.

t: depende de los grados de libertad y nivel de probabilidad.

El valor de t para un 95% de confianza con (7-1)=6 grados de libertad es (conseguida en la tabla):

$$t = 2,45$$

$$L.C. = \bar{X} \pm \frac{t \times \bar{\delta}}{\sqrt{n}} = 3,66\text{mL} \pm \frac{2,45 \times 0,05\text{mL}}{\sqrt{7}}$$

$$3,71\text{mL} \geq L.C. \geq 3,61\text{mL}$$

ó

el L.C. es entre [3,61mL - 3,71mL]

6. Cálculo de la dureza total de la muestra de agua:

$$D_{TOT} = \frac{V_{EDTA} \times M_{EDTA} \times P_{M_{CaCO_3}} \times 1000\text{mg/g}}{V_{H_2O}}$$

Donde:

D_{TOTAL}: Dureza total (mg CaCO₃/L H₂O)

V_{EDTA}: Volumen de EDTA consumido en la titulación (mL).

M_{EDTA}: molaridad del EDTA utilizado como titulante (mol /L).

PM CaCO₃ : Peso molecular del carbonato de calcio (g/mol)

V_{H₂O}: Volumen de agua (mL).

$$D_{TOT} = \frac{(3,66 \pm 0,05)\text{mL} \times (0,0167 \pm 0,0002)\text{mol/L} \times 100,08\text{g/mol} \times 1000\text{mg/g}}{(50 \pm 0,02)\text{mL}}$$

Incertidumbre de la dureza total o su error:

$$\varepsilon_{D_{TOT}} = D_{TOT} \times \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{V_{EDTA}}}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{M_{EDTA}}}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{H_2O}}}{V_{H_2O}}\right)^2}$$

Donde:

$\varepsilon_{D_{TOT}}$: Error que presenta la dureza total.

$$\varepsilon_{D_{TOT}} = 122,34 \frac{mgCaCO_3}{LH_2O} \times \sqrt{\left(\frac{0,05mL}{3,66mL}\right)^2 + \left(\frac{0,0002mol/L}{0,0167mol/L}\right)^2 + \left(\frac{0,02mL}{50mL}\right)^2} = 2,22 \frac{mgCaCO_3}{LH_2O}$$

Por lo tanto la dureza cálcica es:

$$D_{CAL} = (122,34 \pm 2,22) mg CaCO_3/L H_2O$$

DUREZA CÁLCICA

7. Media aritmética del volumen de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) empleado en la titulación para determinar la dureza cálcica de la muestra:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Donde:

\bar{X} : Media aritmética del volumen de EDTA empleado (mL).

X_i : Volumen de EDTA empleado para cada muestra (mL).

n : Número de muestras (adim).

$$\bar{X} = \frac{2,10mL + 2,10mL + 2,10mL + 2,10mL + 2,10mL + 2,10mL + 2,00mL}{7} = 2,09mL$$

8. Desviación Estándar:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Donde:

$\bar{\delta}$: Desviación Estándar (mL).

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{(2,10-2,09)^2 + (2,10-2,09)^2 + (2,10-2,09)^2 + (2,10-2,09)^2 + (2,10-2,09)^2 + (2,10-2,09)^2 + (2,00-2,09)^2}{7-1}} = 0,04$$

$$\bar{\delta} = 0,04 \text{ mL}$$

9. Volumen Promedio de EDTA empleado para la titulación de la muestra:

$$V_{EDTA} = (2,09 \pm 0,04) \text{ mL}$$

10. Desviación Estándar Relativa:

$$\delta_{RELATIVA} = \frac{\bar{\delta}}{\bar{X}} \times 100$$

Donde:

$\delta_{RELATIVA}$: Desviación Estándar Relativa (%).

$$\delta_{RELATIVA} = \frac{0,04 \text{ mL}}{2,09 \text{ mL}} \times 100 = 1,91\%$$

11. Límite de Confianza:

$$L.C. = \bar{X} \pm \frac{t \times \bar{\delta}}{\sqrt{n}}$$

Donde:

L.C.: Límite de Confianza.

t: depende de los grados de libertad y nivel de probabilidad.

El valor de t para un 95% de confianza con $(7-1)=6$ grados de libertad es (conseguida en la tabla):

$$t = 2,45$$

$$L.C. = \bar{X} \pm \frac{t \times \bar{\delta}}{\sqrt{n}} = 2,09 \text{ mL} \pm \frac{2,45 \times 0,04 \text{ mL}}{\sqrt{7}}$$

$$2,13 \text{ mL} \geq L.C. \geq 2,05 \text{ mL}$$

ó

el L.C. es entre $[2,05 \text{ mL} - 2,13 \text{ mL}]$

12. Cálculo de la dureza cálcica de la muestra de agua:

$$D_{CAL} = \frac{V_{EDTA} \times M_{EDTA} \times P_{MCaCO_3} \times 1000 \text{ mg / g}}{V_{H_2O}}$$

Donde:

D_{CAL} : Dureza cálcica (mg CaCO_3 /L H_2O)

V_{EDTA} : Volumen de EDTA consumido en la titulación (mL).

M_{EDTA} : molaridad del EDTA utilizado como titulante (mol /L).

PM CaCO_3 : Peso molecular del carbonato de calcio (g/mol)

V_{H_2O} : Volumen de agua (mL).

$$D_{CAL} = \frac{(2,09 \pm 0,04) \text{ mL} \times (0,0167 \pm 0,0002) \text{ mol/L} \times 100,08 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g}}{(50 \pm 0,02) \text{ mL}}$$

Incertidumbre de la dureza total o su error:

$$\varepsilon_{D_{CAL}} = D_{CAL} \times \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{V_{EDTA}}}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{M_{EDTA}}}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{H_2O}}}{V_{H_2O}}\right)^2}$$

Donde:

$\varepsilon_{D_{CAL}}$: Error que presenta la dureza total.

$$\varepsilon_{D_{CAL}} = 69,86 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}} \times \sqrt{\left(\frac{0,04 \text{ mL}}{2,09 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0,0002 \text{ mol/L}}{0,0167 \text{ mol/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,02 \text{ mL}}{50 \text{ mL}}\right)^2} = 1,57 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}}$$

Por lo tanto la dureza cálcica es:

$$D_{CAL} = (69,86 \pm 1,57) \text{ mg CaCO}_3/\text{L H}_2\text{O}$$

DUREZA MAGNÉSICA

$$D_{MAG} = D_{TOT} - D_{CAL}$$

$$D_{MAG} = (122,34 \pm 2,22) \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}} - (69,86 \pm 1,57) \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}}$$

Incertidumbre de la dureza total o su error:

$$\varepsilon_{D_{MAG}} = \sqrt{\varepsilon_{D_{TOT}} + \varepsilon_{D_{CAL}}}$$

Donde:

$\varepsilon_{D_{MAG}}$: Error que presenta la dureza magnésica.

$$\varepsilon_{D_{MAG}} = \sqrt{\left(2,22 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}}\right)^2 - \left(1,57 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}}\right)^2} = 1,57 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L H}_2\text{O}}$$

Por lo tanto la dureza cálcica es:

$$D_{MAG} = (52,48 \pm 1,57) \text{ mg CaCO}_3/\text{L H}_2\text{O}$$

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ **Guía de Laboratorio de Química Analítica.**

- ✓ **SKOOG D., WEST.** "Química Analítica". Editorial Mc Graw Hill. Tercera Edición. Madrid, España. 1990.

- ✓ **SKOOG D., LEARY J.** "Análisis Instrumental Química Analítica". Editorial Mc Graw Hill. Cuarta Edición. Madrid, España. 1992.

- ✓ **WHITTEN K., GAILEY K.** "Química General". Nueva editorial Interamericana. Primera edición en Español., México D.F, México. 1987.