



ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

## “DETERMINACIÓN DE LA DUREZA TOTAL DE UN AGUA MEDIANTE VALORACIÓN COMPLEXOMÉTRICA”

AUTORÍA <b>MARÍA FRANCISCA OJEDA EGEA</b>
TEMÁTICA <b>QUÍMICA ANALÍTICA, ANÁLISIS DE AGUAS</b>
ETAPA <b>BACHILLERATO</b>

### Resumen

Una característica importante para el consumo de agua y para analizar sus efectos para la salud es su dureza, que es la cantidad de iones calcio y magnesio presentes en disolución. Se va a determinar la dureza de una muestra de agua del grifo mediante métodos de Química Analítica, a partir de la formación de un complejo tipo quelato que dichos iones pueden formar. Para poder observar cuando se ha consumido todos los iones para formar el complejo se usan indicadores metalocrómicos.

### Palabras clave

Química Analítica, análisis de agua, dureza del agua, complexometría, EDTA, quelatos.

### 1. INTRODUCCIÓN

Se llama dureza de un agua al contenidos de iones calcio y magnesio que contiene en disolución, procedentes de sales binarias (como cloruros), terciarias (sulfatos o carbonatos) o cuaternarias (bicarbonatos).

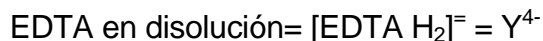
La unidad en que suele expresarse es en partes por millón (ppm ó mg/litro) de carbonato de calcio. Sin embargo, tradicionalmente las unidades que se usan son otras: grados de dureza o grados hidrotimétricos. Estos grados de dureza pueden ser:

- Grados franceses: miligramos de carbonato de calcio por 100 mL de agua.
- Grados alemanes: miligramos de óxido de calcio por cada 100 mL de agua.

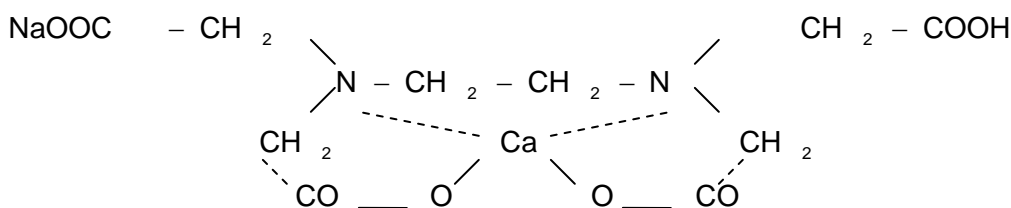
Estos iones de calcio y magnesio presentes en el agua, como el resto de iones de alcalinotérreos, forman un complejo tipo quelato con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Se añadirá un volumen medible de disolución de EDTA para que reaccione con los iones metálicos presentes en la muestra de agua formando el complejo. Sabiendo la estequiometría de dicha reacción podremos saber los moles de iones que había presentes en el agua.



Al añadir la sal a una muestra de agua los iones de sodio pasan a la disolución y también los dos átomos de hidrógeno unidos a los grupos carboxilo, por lo que el EDTA en disolución queda con cuatro cargas negativas, y se representa:

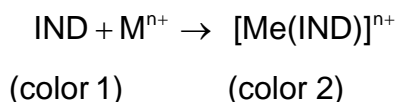
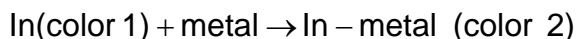


El ion EDTA se puede unir a los iones metálicos presentes en la misma, como el calcio o el magnesio, formándose el quelato correspondiente, que precipita y se va al fondo. Por ejemplo, al unirse al calcio el quelato que se forma tiene la siguiente estructura espacial:



Sabiendo, mediante volumetría, la cantidad de sal añadida, para que se consuma toda la cantidad de iones metálicos y la estequiometría de la formación del complejo con el EDTA, que es 1:1, se puede saber la cantidad de calcio o magnesio presentes en el agua inicial.

Sin embargo, hay una pequeña complicación para saber cuando han reaccionado todos los iones metálicos, pues los complejos que se forman son incoloros. Por eso es necesario añadir a la disolución un indicador "In" que cambie de color según esté unido a un metal (cationes) o no. Ese tipo de indicador es conocido como metalocrómico, que son sustancias formadas por complejos y que a su vez son también indicadores ácido-base. La reacción que sufren al unirse con el metal en disolución les hace cambiar de color:



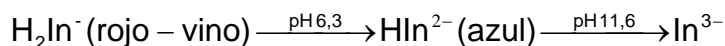
Los indicadores de metales son agentes quelantes que contienen un grupo cromóforo, formador de color. Para que de verdad puedan usarse como indicador, el quelato formado con los cationes por el EDTA debe ser más estable que el complejo que forman los cationes con el indicador.

Se pueden usar indicadores que pueden tener hasta tres átomos de hidrógenoreemplazables, como el negro de eriocromo T (NET) o la calceína. Así, pueden representarse como  $\text{H}_3\text{In}$ . Según cual sea el pH de la disolución, en ausencia de iones metálicos el indicador puede estar en las formas:  $\text{H}_3\text{In}$ ,  $\text{H}_2\text{In}^-$ ,  $\text{HIn}^{2-}$  ó  $\text{In}^{3-}$ . Según sea los valores de pK se tendrá una forma del indicador u otra y por tanto mostrará un color diferente. Por eso, el uso de los indicadores metalocrómicos requiere el uso de un tampón que regule el pH de la disolución y poder observar el viraje en su color.



ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

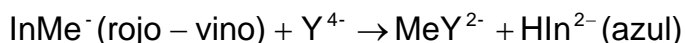
En el caso del NET, los respectivos valores del pK son 1,6, 6,3 y 11,6. En consecuencia, a menos que la solución sea fuertemente ácida, lo que no es usual en las titulaciones complexométricas, sólo se necesita considerar las especies:



Así, en principio se añade el indicador al agua donde están los iones metálicos y el agua muestral tomará una tonalidad rojo-vino si se usa NET, pues el indicador se une a cationes presentes en la disolución:

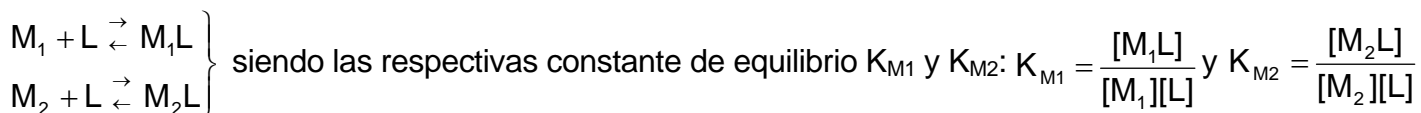


Si se va añadiendo EDTA poco a poco, cuando no haya más cationes en disolución, el EDTA robará el átomo metálico al complejo que forma con el indicador. En el punto final de la valoración se observará el cambio de color rojo-vino a azul, que nos dirá que ya no queda ion metálico ni en disolución ni unido al indicador, pues todo se habrá ido con el EDTA: cuando ya no queda metal, no existe  $InMg^-$  y el indicador vuelve a la forma  $HIn^{2-}$  de color azul.



En principio, el procedimiento es así de sencillo cuando se tiene una única clase de catión en la disolución. Sin embargo, nuestra muestra de agua contiene inicialmente dos cationes  $M_1$  y  $M_2$ , como son el calcio y el magnesio. En este caso no se puede saber de forma directa la cantidad de cada ion, sino que se determinará en primer lugar la cantidad total de ambos. Posteriormente hay que “ingeniárselas” para determinar la cantidad de uno de los dos iones  $M_1$ , haciendo que el segundo  $M_2$ , precipite. La cantidad que se tiene del segundo  $M_2$  será la diferencia entre el total y la cantidad del primero  $M_1$ .

Cuando se agrega un agente quelante L, como el EDTA, a una mezcla de iones metálicos  $M_1$  y  $M_2$ , como el ion de calcio y el ion de magnesio, con quienes el agente quelante reacciona en una relación molar 1:1, los iones metálicos compiten con dicho agente, mediante los procesos:



Si dividimos una constante por la otra,, como la concentración del agente quelante [L] es la misma en los dos equilibrios simultáneos, podemos escribir:

$$[L] = \frac{[M_1L]}{[M_1]K_{M_1}} = \frac{[M_2L]}{[M_2]K_{M_2}} \text{ con lo que podemos escribir: } \frac{[M_1L]}{[M_1]} = \frac{K_{M_1}[M_2L]}{K_{M_2}[M_2]}$$

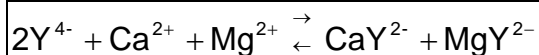
Si la constante  $K_{M_1}$  es mucho mayor que  $K_{M_2}$ , el agente quelante L reacciona cuantitativamente con el ion  $M_1$  antes de que se produzca una reacción apreciable con  $M_2$ .



ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

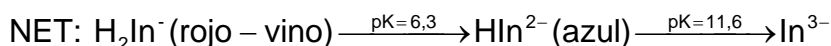
En nuestro caso eso es lo que ocurre con el calcio, por lo que al añadir al agua el EDTA, la primera reacción que se produce es:

$Y^{4-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-}$  y a continuación  $Y^{4-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgY^{2-}$ , con lo que la reacción global es:



En este caso, para conocer el final de la valoración y de que el EDTA ha consumido tanto el calcio como el magnesio se usa indicador metalocrómico, que es el negro de ericromo T. Previamente a la adición del NET, se fijará el pH del agua en un valor adecuado al intervalo de viraje del indicador (pH=10), añadiendo unos mililitros de una disolución tampón.

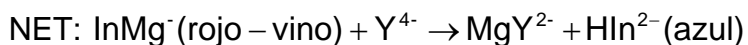
Este indicador tiene 3 átomos de hidrógeno reemplazables, por lo que puede representarse como  $H_3In$ . Según cual sea el pH de la disolución, en ausencia de iones metálicos el indicador puede estar en las formas:  $H_3In$ ,  $H_2In^-$ ,  $HIn^{2-}$  ó  $In^{3-}$ . Los respectivos valores del pK son 1,6, 6,3 y 11,6. En consecuencia, como se dijo anteriormente, a menos que la solución sea fuertemente ácida, lo que no es usual en las titulaciones complexométricas, sólo se necesita considerar las especies:



Al adicionar este indicador a la disolución, mientras hay cationes en la disolución, estos se unen al indicador metalocrómico:



Cuando el EDTA ha hecho reaccionar todo el calcio empieza a reaccionar con el magnesio disuelto. Cuando ya no queda más magnesio disuelto el EDTA empieza a “robar” el magnesio al indicador. Cuando ha terminado de reaccionar todo el magnesio, el punto final de la reacción de valoración, no hay ya nada de magnesio unido al indicador In. Así, cuando cambie el color de la disolución sabremos que tenemos el punto final de la valoración, pues ésta cambia del color rojo-vinoso de la unión del indicador con el magnesio  $InMg^-$  al color azul que tiene el indicador al quedar libre  $HIn^{2-}$ .



### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental consta de cuatro etapas:

- 1º Preparación de la disolución patrón de EDTA.
- 2º Procedimiento para la determinación de la dureza total.
- 3º Procedimiento para la determinación de la cálcica.
- 4º Procedimiento para la determinación de la dureza magnésica.



ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

### 3.1. Preparación de la disolución patrón 0,01 M de EDTA-Na<sub>2</sub>.

Se toma un matraz aforado de 500 cm<sup>3</sup>. Se introducen 1,886 gramos de sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratado y se añade agua destilada, primero para diluir la sal y posteriormente hasta enrasar el volumen que marca el matraz. Se agita para homogeneizar la mezcla y se guarda la disolución preparada, colocándole una etiqueta con su contenido, concentración y fecha de preparación de la disolución.

El sal sódica de EDTA dihidratada tiene la estructura especificada anteriormente, por lo que la fórmula simplificada de la sal sin hidratar es C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. La masa molar de la sal dihidratada será, usando las masas atómica C= 12 u, H= 1 u, O= 16 u, N= 14 u, Na= 23 u:

$$m(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2) = 10 \cdot 12 \text{ u} + 18 \cdot 1 \text{ u} + 10 \cdot 16 \text{ u} + 2 \cdot 14 \text{ u} + 2 \cdot 23 \text{ u} = 372 \text{ u}$$

Por tanto, la masa un mol de EDTA-Na<sub>2</sub> es de 372 g.

La molaridad real de la disolución obtenida para esta sal, será:

$$M_{\text{sal}} = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{1,886 \text{ gramos}/372 \text{ gramos/mol}}{0,5 \text{ litros}} = 0,010 \text{ M}$$

Como cuando la sal se disuelve se disocia la sal, los moles del EDTA en disolución es igual a los moles de la sal que se disolvió, así que la molaridad de la disolución de EDTA con la que se va a valorar es:

$$M_{\text{EDTA}} = 0,010 \text{ M}$$

### 3.2. Determinación de la dureza total.

Al tener dos cationes en disolución, calcio y magnesio, tenemos que determinar primera la cantidad total de ambos iones. Se usa como indicador metalocrómico de que se agota la existencia de cationes en disolución, cuando el EDTA ha reaccionado totalmente con ambos, el negro de ericromo T (NET). Para usar el intervalo de viraje del indicador que interesa se fija el pH en 10.

1º.- Se toman 100 mL del agua que se quiere analizar y se colocan en un matraz erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>.

2º.- Se añaden 5 mL de disolución reguladora de pH 10 y 0,2 gramos de la mezcla indicadora NET, quedando el agua a analizar de color rojo-vino, pues cationes presentes en la disolución se unen al indicador.

3º.- Se comienza a añadir la disolución patrón de EDTA con la que se va a valorar. Al principio, como hemos analizado, reacciona con el calcio, de modo que hay magnesio disuelto y fijado con el indicador, por lo que la disolución tiene un color rojo-vino, que es el que corresponde al indicador unido con el metal. Cuando se haya todo el calcio, si se sigue añadiendo disolución valorante empieza a consumirse el magnesio disuelto. Cuando ya no queda más magnesio disuelto el EDTA se lo va arrebatando al indicador. Cuando ya no queda nada de magnesio unido al indicador, porque el EDTA ya se lo ha



ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

arrebatado todo, el indicador cambia a color azul. En ese momento ha terminado la valoración, pues ya no quedan cationes para reaccionar con el EDTA. Se anota el volumen consumido de disolución patrón.

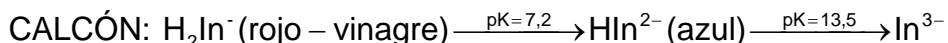
4º.- Se realizó tres veces la valoración, para determinar el volumen necesario de disolución de EDTA para que se consuman todos los cationes y se toma como valor exacto su valor medio:

Nº medida	Volumen de agua a analizar (mL)	Lectura bureta (mL)		Volumen disolución EDTA consumido (mL)
		Inicial	Final	
1	100	0	13,0	13,0
2	100	0	13,5	13,5
3	100	0	13,4	13,4

Volumen disolución valorante de EDTA= 13,3 mL.

### 3.3. Determinación de la dureza cálcica.

Para determinar la dureza de solo el calcio lo que se va a utilizar como indicador metalocrómico de calcio es el calcón. El calcón tiene los siguientes cambios de color con los correspondientes pK:



Para trabajar en el intervalo de viraje que interesa, antes de iniciar la valoración se fija un pH de entre 12 y 12,3. Para ello se añade hidróxido de sodio NaOH, de modo que así se consigue que precipite el magnesio y sólo hay presentes iones de calcio en la muestra de agua, que será lo que valoraremos en este caso añadiendo la disolución de EDTA.

1º.- Se toman 100 mL del agua que se quiere analizar y se colocan en un matraz erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>.

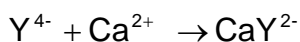
2º.- Se añaden 5 mL de disolución de hidróxido de sodio al 40%, apareciendo un precipitado, en el que está todo el magnesio y que deja al calcio como el único metal alcalinotérreo. Queda un pH de entre 12 y 12,3.

3º.-Se añaden 0,3 g del indicador a utilizar que es calcón y se agita hasta que se disuelve. El indicador va a actuar en su forma InH<sup>2-</sup>, puesto que es la forma estable en el pH de trabajo (12-12,3) y la reacción que tiene lugar es:

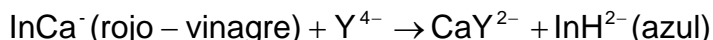


Así, antes de iniciarse la valoración hay calcio fijado al indicador, teniendo el agua color rojo-vinagre.

4º.- Se comienza a añadir la disolución patrón de EDTA con la que se va a valorar. Poco a poco el EDTA va reaccionando con el calcio presente en la disolución, formándose precipitado:



Cuando ya no hay calcio disuelto, el EDTA empieza a arrebatarse el calcio al indicador, al complejo calcón-calcio. Cuando se termina de gastar todo el calcio con el EDTA añadido ya no hay nada de indicador unido con calcio y pasa a tomar el color azul, que nos indica que la valoración ha terminado:



Se anota el volumen consumido de disolución patrón.

5º.- Se realizó tres veces la valoración, para determinar el volumen necesario de disolución de EDTA para que se consuma todo el calcio y se toma como valor exacto su valor medio:

Nº medida	Volumen de agua a analizar (mL)	Lectura bureta (mL)		Volumen disolución EDTA consumido (mL)
		Inicial	Final	
1	100	0	8,5	8,5
2	100	0	8,6	8,6
3	100	8,6	17,6	9,0

Volumen disolución valorante de EDTA= 8,7 mL.

### 3.4. Determinación de la dureza magnésica.

De la segunda parte se determina la concentración total entre calcio y magnesio. De la tercera se obtiene la concentración de calcio. La concentración de magnesio es la diferencia.

## 4. TRATAMIENTO DE DATOS.

### 4.1. Cálculo de la dureza total.

Como el EDTA añadido reacciona en proporción de moles 1:1 con los iones metálicos, podemos asegurar que los moles añadidos de EDTA coinciden con los moles totales de los cationes. Por tanto podemos igualar dicho número de moles determinado como el producto de la molaridad y volumen respectivos:

$$M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = M_{\text{cationes}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$$

De la tabla de la parte correspondiente del procedimiento sustituimos para calcular la concentración de cationes en el agua a analizar:

$$M_{\text{cationes}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,010 \text{ M} \cdot 0,0133 \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ moles/litro}$$





ISSN 1988-6047 DEP. LEGAL: GR 2922/2007 N° 33 AGOSTO DE 2010

#### 4.2. Cálculo de la dureza cálcica.

Como el EDTA añadido reacciona en proporción de moles 1:1 con el calcio, al haberse eliminado el magnesio, podemos asegurar que los moles añadidos de EDTA coinciden con los moles totales de calcio. Por tanto podemos igualar dicho número de moles determinado como el producto de la molaridad y volumen respectivos:

$$M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = M_{\text{Ca}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$$

De la tabla de la parte correspondiente del procedimiento sustituimos para calcular la concentración de cationes en el agua a analizar:

$$M_{\text{Ca}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,010 \text{ M} \cdot 0,0087 \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

#### 4.3. Cálculo de la dureza magnésica.

A Partir de los resultados anteriores, como hemos indicado, podemos obtener la molaridad de magnesio del agua analizada:

$$M_{\text{cationes}} = M_{\text{Ca}} + M_{\text{Mg}}$$

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{cationes}} - M_{\text{Ca}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ moles/L} - 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ moles/L} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles/L}$$

### 5. RESULTADOS

Como indicamos en la introducción se usan como unidades las partes por millón (ppm) de carbonato de calcio o mg/L. También la podemos expresar en grados de dureza:

- Grados franceses (°F): miligramos de carbonato de calcio por 100 mL de agua.
- Grados alemanes (°A): miligramos de óxido de calcio por cada 100 mL de agua.

Como la masa molar del carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  es 100 gramos, y la masa molar del óxido de calcio  $\text{CaO}$  es 56 gramos, podemos pasar las respectivas concentraciones de moles a miligramos de carbonato y óxido de calcio. Teniendo en cuenta si la unidad es por litro o 100 mL (0,1 L) tenemos los siguientes resultados finales:

	Molaridad	Dureza		
		Ppm (mg $\text{CaCO}_3$ /L)	°F (mg $\text{CaCO}_3$ en 100 mL)	°A (mg $\text{CaO}$ en 100 mL)
Total	$1,33 \cdot 10^{-3}$	113	13,3	7,45
Cálcica	$8,7 \cdot 10^{-4}$	87	8,7	4,87
Magnésica	$4,6 \cdot 10^{-4}$	46	4,6	2,58



ISSN 1988-6047    DEP. LEGAL: GR 2922/2007    Nº 33 AGOSTO DE 2010

## BIBLIOGRAFÍA.

- Gutiérrez, E. (1989). *“Química inorgánica”*. Barcelona: Reverté.
- Skogg, D., West, D., Holler, J., Crouch, S. (2000). *“Química analítica”*. México: McGrawHill.
- Rodríguez, J.J. (2006). *“Química y Análisis Químico”*. Barcelona: Ceysa.
- Higson, S. (2007). *“Química analítica”*. México: McGraw-Hill.
- Miller, J. (2004). *“Estadística y quimiometría para química analítica”*. Madrid: Prentice-Hall.
- Harvey, D. (2002). *“Química analítica moderna”*. Madrid: McGraw-Hill.
- Rubinson, K., Rubinson, J. (2000). *“Química analítica contemporánea”*. México: Prentice Hall International.
- Bermejo, F. (1991). *“Química analítica general, cuantitativa e instrumental”*. Madrid: Paraninfo.
- Day, R. (1989). *“Química analítica cuantitativa”*. México: Prentice Hall International.
- Fritz, J., Schenk, G. (1979). *“Química analítica cuantitativa”*. México, D.F.: Limusa.
- Ringbom, A. (1979). *“Formación de complejos en química analítica”*. Madrid: Alhambra.

## Autoría

---

- Nombre y Apellidos: María Francisca Ojeda Egea.
- Centro, localidad, provincia: IES Ángel Ganivet, Granada (Granada).
- E-mail: francisojedaegea@gmail.com