

CAPÍTULO 11

DUREZA TOTAL

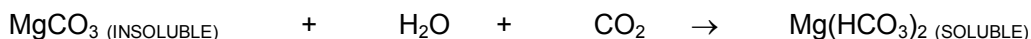
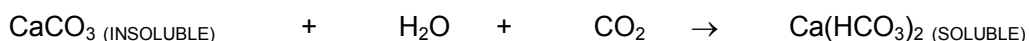
11.1 Aspectos teóricos

La dureza es una propiedad que refleja la presencia de metales alcalinotérreos en el agua. De estos elementos, el calcio y el magnesio constituyen los principales alcalinotérreos en aguas continentales, mientras que el bario y el estroncio se presentan, adicionalmente a los anteriores, en cuerpos de agua con algún tipo de asociación marina.

La dureza en el agua es el resultado de la disolución y lavado de los minerales que componen el suelo y las rocas. Así por ejemplo, el calcio que representa el 3,5 % de la corteza terrestre, se encuentra en la naturaleza bajo la forma de mármol, CaCO_3 , yeso, CaSO_4 , dolomita, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, y apatita, CaF_2 . A su vez, el magnesio que representa el 2,2 % de la corteza terrestre, se encuentra en la naturaleza bajo la forma de magnesita, MgCO_3 , asbesto, $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$ y dolomita.

Aunque los carbonatos de calcio y magnesio son frecuentes en la corteza terrestre, su solubilidad es muy baja, tal como puede deducirse a partir de sus constantes de solubilidad. Sin embargo, en aguas ácidas la solubilidad de estas sales aumenta apreciablemente y eso es precisamente lo que ocurre con las aguas subterráneas en las zonas de recarga: se acidifican con CO_2 , al paso por la zona radicular de los suelos.

CaCO_3	$K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-8,32}$
MgCO_3	$K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-5}$
CaSO_4	$K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-5,92}$
BaSO_4	$K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-10}$
BaCO_3	$K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-8,29}$
MgSO_4	Muy soluble, K_{PS} muy grande



El efecto de la acidez del bióxido de carbono sobre la solubilidad de los carbonatos, consiste básicamente en su transformación a bicarbonatos, los cuales forman sales mucho más solubles. Aunque la dureza en el agua es una de las principales características de las aguas subterráneas, (mayor grado de mineralización) y/o de la afectación de aguas continentales por aguas marinas, ésta también puede estar asociada a los vertimientos de aguas residuales, como por ejemplo, a las aguas residuales agrícolas. Con respecto a la dureza, las aguas pueden clasificarse como:

<u>Clasificación</u>	<u>Dureza, mg CaCO_3/l</u>
Blandas	0--100
Moderadamente duras	101--200
Duras	200--300
Muy duras	> 300

En relación con la salud, la dureza en el agua no suele ser un problema ni para el consumo humano ni para el de muchas otras especies. Sin embargo, tiene efectos adversos para muchos fines industriales, como por ejemplo, para el uso del agua en calderas, debido a que las incrustaciones que ocasiona pueden provocar la explosión de las mismas. También para usos domésticos como el lavado de textiles, las aguas duras presentan inconvenientes debido a que los elementos alcalinotérreos forman sales insolubles con los ácidos carboxílicos que componen los jabones, precipitándolos y reduciendo de esta forma, su acción limpiadora:



FIGURA 11.1 DUREZA E INCRUSTACIONES. FUENTE: AUTOR

Pese a ser la dureza una expresión de la concentración de los elementos alcalinotérreos en el agua, normalmente se toma ésta como una medida casi exclusiva de la concentración de los iones calcio y magnesio; esto, debido a que estos dos elementos son mucho mas abundantes y frecuentes en las aguas naturales, que todos los demás alcalinotérreos.

11.1.1 Jabones y detergentes

Desde el punto de vista químico, un jabón es una estructura molecular formada por una parte orgánica hidrofóbica y una parte inorgánica hidrofílica. Es en virtud de esta estructura dual dentro de una misma molécula, que el jabón ejerce su acción limpiadora: “envuelve las manchas de grasa en su extremo hidrofóbico y las mantiene en suspensión acuosa estable, exponiendo al agua su extremo hidrofílico”.

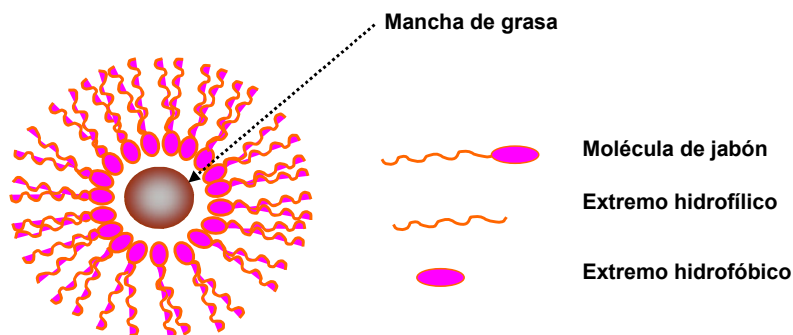
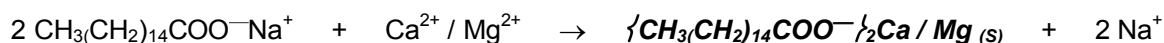


FIGURA 11.2 ACCIÓN LIMPIADORA DE UN JABÓN Y SISTEMA MICELAR. FUENTE: AUTOR.

En síntesis, los jabones “limpian las grasas” envolviendo pequeñas gotas de éstas en sus extremos hidrofóbicos, mediante la formación de agregados moleculares termodinámicamente estables que se conocen como “micelas”. Las micelas, a su vez, se mantienen en suspensión coloidal (tienen carga eléctrica negativa) siempre que en el medio no existan iones positivos polivalentes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , etc.

La mayoría de los jabones suelen ser sales solubles de ácidos grasos de cadena larga, tales como el palmitato, estearato u oleato de sodio. Dichas sales ejercen a la perfección su acción limpiadora, siempre y cuando no existan en el medio, iones alcalinotérreos; cuando estos existen, precipitan los ácidos grasos como sales insolubles:



Por su parte, un detergente es un compuesto que ha sido diseñado y preparado artificialmente para cumplir con las mismas funciones limpiadoras de un jabón y, al mismo tiempo, para evitar su precipitación en las aguas que contienen altas concentraciones de iones alcalinotérreos.

Así, los detergentes son jabones artificiales (figura 11.3) cuyas moléculas poseen en su extremo hidrofílico, una sal sulfónica o amónica, ambas solubles en presencia de iones calcio y magnesio y mucho más solubles en agua que las correspondientes sales de ácidos carboxílicos de cadena larga.

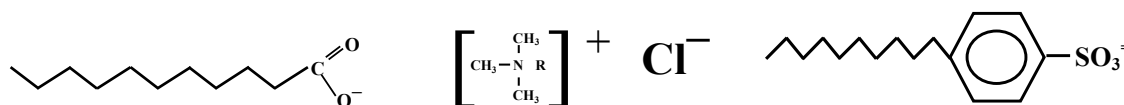


FIGURA 11.3 JABONES ANIÓNICOS, CATIÓNICOS Y DETERGENTES, ESTRUCTURA MOLECULAR. FUENTE: AUTOR

Como “compensación a su excelente acción limpiadora”, hemos pasado del uso de jabones, fácilmente biodegradables, al uso de detergentes, difícilmente biodegradables, para resolver un problema de calidad de aguas, (dureza). Los detergentes se acumulan en forma de espuma sobre la superficie de los ríos y cuerpos de agua receptores, impidiendo su oxigenación y causando con ello, la descomposición anaeróbica de la materia orgánica presente.

11.2 Método volumétrico

En este texto se presenta la determinación de la dureza por el método complejométrico basado en el uso del reactivo “sal sódica del ácido etilendiamin teracético, EDTA” (figura 11.4). No obstante, existen otros métodos, tales como la medición directa de iones calcio y magnesio mediante electrodos de “ion selectivo” o la medición de dichos elementos por espectrofotometría de absorción atómica. Éste último es particularmente útil para el análisis rutinario de grandes cantidades de muestras.

La medición volumétrica se fundamenta en la propiedad que tiene el EDTA de formar complejos estables con muchos de los metales y en el uso de indicadores apropiados. Ya que el EDTA también forma complejos estables con iones de manganeso, hierro, cobre, plomo, cobalto, cinc, níquel y plata, el método no es aplicable a aguas residuales que contengan apreciables cantidades de estos elementos.

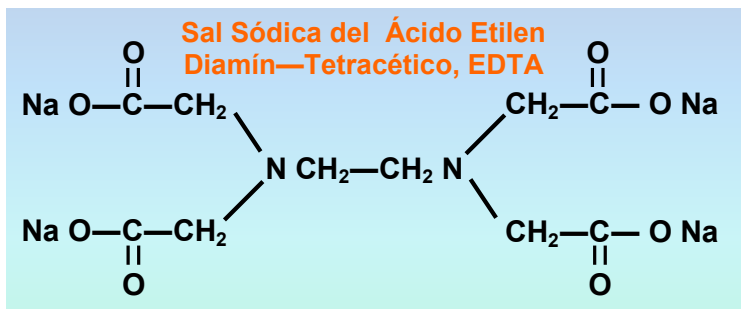


FIGURA 11.4 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL EDTA. FUENTE: AUTOR

La medición de dureza se realiza en dos etapas. En una primera etapa se mide el calcio a pH 12, utilizando indicador Murexida y en una segunda etapa se mide conjuntamente el calcio y el magnesio a pH 10, utilizando indicador Negro de Eriocromo T, “NET”. Las ecuaciones que rigen el proceso son:

Para la determinación del Calcio:

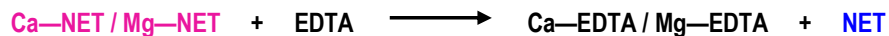
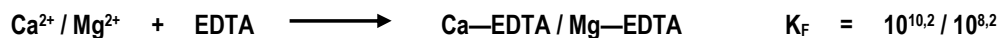


Así, el EDTA desplaza la Murexida porque su tendencia a formar complejos con el ion calcio, es aproximadamente un millón de veces mayor que la tendencia de la Murexida a formar complejos con este mismo ion. Los colores en las ecuaciones, indican el viraje en la titulación, figura 11.5.



FIGURA 11.5 VALORACIÓN DE DUREZA CÁLCICA. FUENTE: AUTOR

Para la determinación del calcio más el magnesio:



El EDTA desplaza al indicador “NET” porque su estabilidad con el ion calcio es aproximadamente un millón de veces mayor que la del complejo Ca-NET y porque su estabilidad con el ion

magnesio es aproximadamente mil veces mayor que la del complejo Mg—NET. Al igual que en el caso anterior, los colores en las ecuaciones indican el viraje en la titulación, figura 11.6.

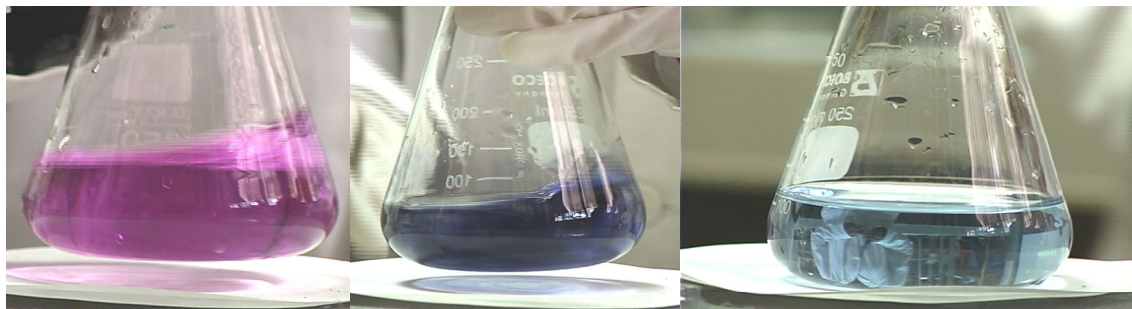


FIGURA 11.6 VALORACIÓN DE DUREZA TOTAL. FUENTE: AUTOR

11.3 Instrumental

- Agitador magnético.
- Bureta de 25 mls.
- Erlenmeyers
- Pipetas aforadas de 25, 50 y 100 mls

11.4 Reactivos

Solución buffer pH = 10,0. Disuelva 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 143 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado. Añada 1,25 g de sal de magnesio de EDTA y diluya hasta 250 ml con agua destilada. Si no se dispone de sal magnésica de EDTA, disuélvase 1,179 g de sal disódica de EDTA y 780 mg de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Ajuste el pH a 10,0 mediante adición de gotas de soda o ácido con la ayuda de un potenciómetro.

Indicador “Negro de Eriocromo T”. Pese separadamente 0,5 g de “negro de eriocromo T” (figura 11.7) y 100 g de cloruro de sodio NaCl . Pulverice ambos compuestos en un mortero hasta distribuir uniformemente el colorante oscuro en la sal blanca y almacene en un recipiente bien tapado.

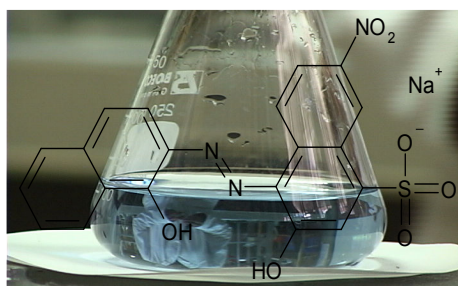


FIGURA 11.7. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL NEGRO DE ERIOCROMO T. FUENTE: CHEMDAT

Solución titulante estándar de EDTA 0,01M. Pese 3,723 g de $\text{EDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y disuelva a 1 l con agua destilada. Normalice esta solución frente a una solución patrón de calcio, rotule y almacene adecuadamente.

Solución estándar de Patrón de calcio: Pese 1,00 g de polvo de CaCO_3 en un erlenmeyer de 500 ml. Con la ayuda de un embudo transfiera el sólido cuantitativamente, con la mínima cantidad

posible de HCl diluido, hasta disolver totalmente el CaCO_3 . Añada 200 ml de agua destilada y haga hervir durante unos minutos para expeler el CO_2 . Enfríe y añada unas gotas de indicador rojo de metilo y ajuste al color naranja, ($\text{pH} \sim 5,8$), mediante adición de NH_4OH 3N o HCl 1:1, según se requiera. Transfiera cuantitativamente y diluya a 1 l, con agua destilada; esta solución es 0,01 M en CaCO_3 y/o en calcio.

Solución de Trietanolamina 30%.

Hidróxido de Sodio 1N.

Indicador Murexida (Purpurato de Amonio): Mezcle 200 mg de murexida con 10 g de NaCl sólido y triture la mezcla hasta 40 o 50 mallas.

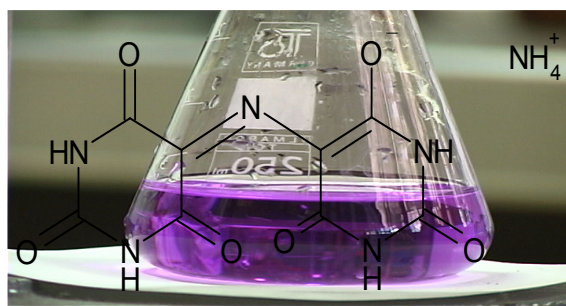


FIGURA 11.8. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA MUREXIDA. FUENTE: CHEMDAT

11.5 Materiales para Digestión de Muestra

- Pipetas volumétricas
- Erlenmeyers
- Matraz volumétrico
- Vasos de precipitados
- Vidrio de reloj
- Plancha de calentamiento

11.6 Rutina

Cuando se trata de muestras de aguas residuales o con algún tipo de contaminación, realice una digestión previa con ácido nítrico / ácido sulfúrico o bien nítrico / perclórico según su complejidad.

Determinación de Calcio

1. Seleccione y tome un volumen de muestra adecuado en un erlenmeyer de 250 ml de capacidad y adicione 2,0 ml de solución de $\text{Na}(\text{OH})$, 0,1 N, para ajustar la muestra a un pH entre 12 y 13. Cerciérese del pH con ayuda de papel indicador. Adicione 3 gotas de trietanolamina para evitar la interferencia de otros metales.
2. Agite y añada 0,05 g de indicador Murexida.

3. Titule lentamente con EDTA 0,01M, agitando continuamente hasta el cambio de color de rosa a púrpura. Titule cuidadosa pero rápidamente porque el indicador es inestable en medio fuertemente alcalino.

Determinación de Calcio + Magnesio

1. Seleccione un volumen de muestra similar al anterior en un erlenmeyer de 250 ml de capacidad y tenga en cuenta que debe realizar la titulación antes de cinco minutos, después de la adición del buffer.
2. Adicione 3 gotas de trietanolamina para evitar la interferencia de otros metales.
3. Adicione 1 ml de solución buffer, para ajustar el pH entre 10,0 a 10,1 y cerciórese de este valor con la ayuda de un papel indicador.
4. Añada ~ 0,05 g de indicador “negro de eriocromo T”.
5. Titule gota a gota con EDTA estándar agitando continuamente hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos y se adquiera una coloración azul.

NOTA: En ambas titulaciones y particularmente si se carece de experiencia, titule con luz natural sobre fondo blanco, o en su defecto, con una lámpara fluorescente de luz día. Las lámparas de incandescencia (bombillos corrientes) tienden a enmascarar los colores.

11.7 Cálculos

Los cálculos se realizan con base en la ecuación $V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} = V_{\text{MUESTRA}} \times M_{\text{MUESTRA}}$. Por ejemplo, para la primera titulación, en la que se mide el Ca, tendríamos:

$$M_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}}}{V_{\text{MUESTRA}}} \quad \text{Luego,}$$

$M_{\text{Ca}} \times 40000 =$ Concentración de calcio en la muestra, como mg/l de Ca

$M_{\text{Ca}} \times 100000 =$ Concentración de calcio en la muestra, como mg/l de CaCO_3 .

Del mismo modo, para la segunda titulación, en la que se miden conjuntamente el calcio y el magnesio,

$$M_{\text{Ca} + \text{Mg}} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}}}{V_{\text{MUESTRA}}}$$

Y como $M_{\text{Ca} + \text{Mg}} - M_{\text{Ca}} = M_{\text{Mg}}$, entonces:

$M_{Mg} \times 24312$ = Concentración del magnesio como mg/l de Mg

$M_{Mg} \times 100000$ = Concentración del magnesio como mg/l de $CaCO_3$

$M_{Ca + Mg} \times 100000$ = Dureza Total como mg/l de $CaCO_3$.

11.8 Practica de Laboratorio

Como ejercicio de aplicación se ha diseñado una practica de laboratorio en la que cada grupo de estudiantes debe medir la dureza cálcica y magnésica de las siguientes muestras:

- Agua de la llave.
- Una muestra artificial que contiene calcio, más no magnesio.
- Una muestra artificial que contiene magnesio, más no calcio.
- Una muestra artificial de color oscuro que contiene calcio y magnesio.
- Adicionalmente, se intentará medir la concentración de calcio en suero de leche y la de magnesio en un antiácido.

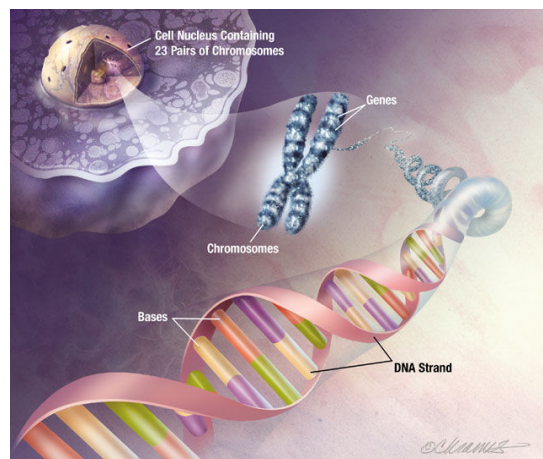
11.9 Epílogo

VIAJEROS DEL TIEMPO

Los genes son los viajeros de la evolución, que van cambiando de compañeros, vida tras vida, aliento tras aliento,... Ellos son los verdaderos caminantes del tiempo, que marchan haciendo su propio camino, según sus designios. Nosotros somos simplemente sus instrumentos temporales de supervivencia; una vez que hemos cumplido con sus propósitos egoístas, nos desechan y siguen su camino...

Los genes son los habitantes del tiempo geológico....Si comprendiésemos lo que se proponen nuestros genes, entonces tendríamos al menos la oportunidad de intentar modificar sus designios, algo a lo que ninguna otra especie a aspirado jamás...

Trozos y adaptaciones de aquí y de halla...



TOMADO DE: WWW.ALZHEIMERS.ORG/UNRAVELING/09.HTM