

Práctica 2

DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN AGUAS POR COMPLEXOMETRÍA

1. Objetivo

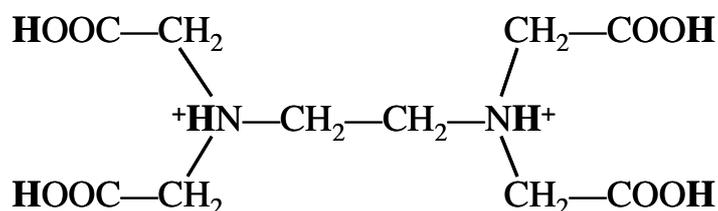
El objetivo de esta práctica es la determinación del contenido de calcio y magnesio de una muestra de agua (**dureza del agua**) empleando una valoración complexométrica.

La dureza del agua indica la cantidad total de iones alcalinotérreos (grupo 2) presentes en el agua y constituye un parámetro de calidad de las aguas de interés doméstico o industrial. En las aguas naturales, la concentración de calcio y magnesio es habitualmente muy superior a la del resto de alcalinotérreos, por lo que la dureza es prácticamente igual a $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. Tradicionalmente, la dureza del agua se ha asociado a la capacidad de los cationes presentes en la misma para sustituir los iones sodio y potasio de los jabones, lo cual da lugar a grumos insolubles que pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en la limpieza. El agua dura deja depósitos sólidos o costras (por ejemplo, carbonato cálcico) en las tuberías pudiendo llegar a obstruirlas. Sin embargo, la dureza del agua es beneficiosa para el riego porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular las partículas coloidales del suelo (es decir favorecen la formación de agregados de dichos coloides) lo cual aumenta la permeabilidad del suelo al agua. La dureza del agua no se considera perjudicial para la salud humana.

2. Fundamento

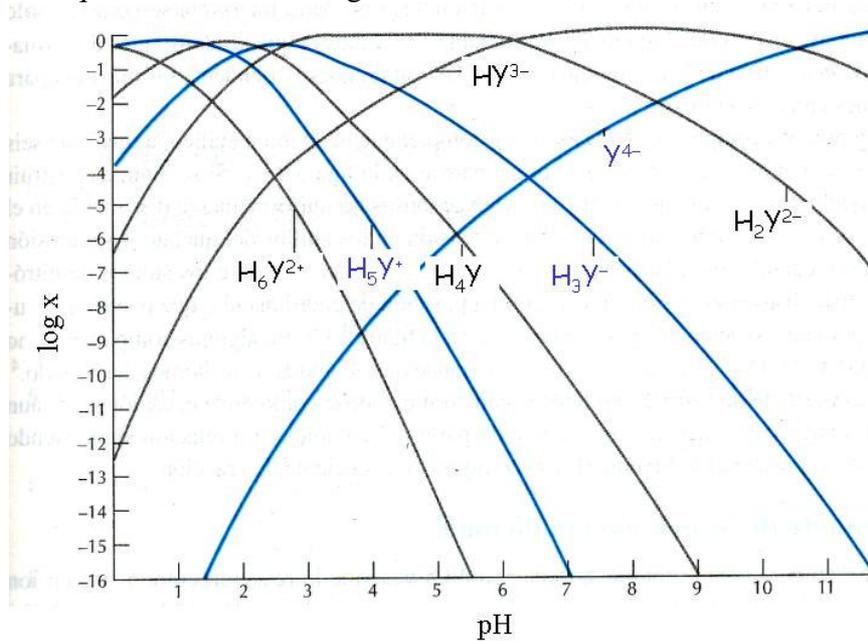
Las reacciones de formación de complejos pueden utilizarse en análisis volumétrico para la determinación de casi todos los iones metálicos. Como agentes complejantes se utilizan con asiduidad algunas aminas con grupos de ácido carboxílico. El **ácido etilendiamino-tetraacético** (abreviado **EDTA**) es el más ampliamente utilizado de esta clase de compuestos. Su estructura se muestra en la figura 1.

Figura 1: Estructura del EDTA. Los átomos de H ácidos se indican en negrita.



Como se puede observar, el EDTA es un sistema hexaprótico. El EDTA es un **ácido débil** para el cual $pK_1=0.0$, $pK_2=1.5$, $pK_3=2.0$, $pK_4=2.66$, $pK_5=6.16$, $pK_6=10.24$. Los cuatro primeros valores se refieren a los protones carboxílicos (que se perderán con mayor facilidad) y los dos últimos a los de amonio. Emplearemos las abreviaturas habituales H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , ..., genéricamente $(H_{4-m}Y)^{m-}$, para referirnos a las especies iónicas del EDTA con distinto grado de disociación (desprotonación). En la figura 2 se representa la fracción molar de estas especies en función del pH de la disolución.

Figura 2: Fracciones molares de los derivados iónicos del EDTA en función del pH. Nótese que las escalas son logarítmicas

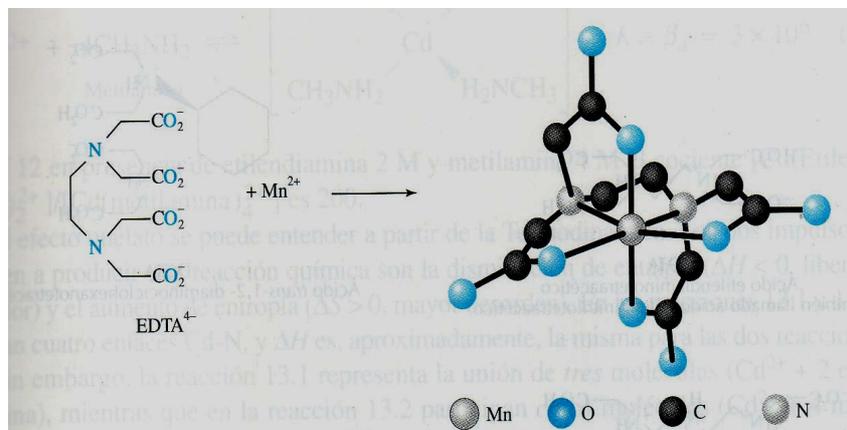


La desprotonación (pérdida de H^+ por hidrólisis) de los grupos carboxílicos y amonio en disolución hace posible la formación de complejos estables **1:1** entre el EDTA y una gran variedad de **iones metálicos multivalentes** M^{n+} ($n > 1$, no se incluyen los metales alcalinos: Li^+ , Na^+ , K^+ , ...). Para $n=2$ (en el caso de los alcalinotérreos) la reacción de complejación se puede resumir como sigue:



Por ejemplo, el EDTA totalmente desprotonado (Y^{4-}) con el manganeso (Mn^{2+}) forma un complejo hexacoordinado (MnY^{2-}) mediante enlaces con los cuatro hidrógenos y los dos nitrógenos, tal y como se representa en la figura 3.

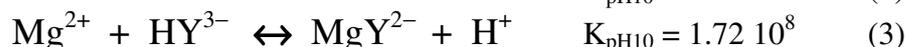
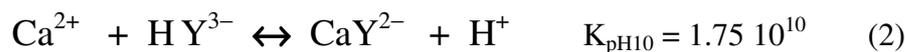
Figura 3: Complejo hexacoordinado EDTA-Mn



Atendiendo a la ecuación (1) y la figura 2, la formación de estos complejos estará condicionada por la concentración relativa de las distintas especies del EDTA y, por tanto, por el

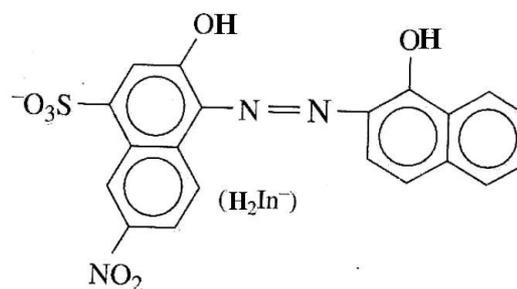
pH. Normalmente, el **control del pH** de la disolución y/o la adición de **agentes enmascarantes** (que impidan la asociación del EDTA con alguno de los cationes) permite controlar las interferencias y aumentar la selectividad en las valoraciones. En el caso del Ca^{2+} y el Mg^{2+} , sin embargo, las constantes de formación de los complejos están demasiado próximas entre sí como para poder valorar independientemente cada uno de ellos por lo que es común realizar la determinación conjunta de ambos (dureza total del agua).

En esta práctica, seguiremos un procedimiento habitual para la determinación de la dureza del agua mediante valoración con EDTA a pH 10 (controlado por un tampón de cloruro amónico/amoniaco) y con negro de eriocromo T como **indicador** (ver más abajo). Las reacciones de complejación con sus correspondientes constantes aparentes de equilibrio son:



ya que a pH 10 la especie del EDTA que predomina es el HY^{3-} (ver figura 2). El pH no debe ser mucho más elevado de 10, ya que se produciría la precipitación de hidróxidos de los metales que se quieren valorar¹ y la reacción con el EDTA sería muy lenta. El magnesio, que de todos los cationes comunes multivalentes en muestras típicas de agua es el que forma el complejo menos estable con el EDTA, no se valora hasta que se ha añadido cantidad suficiente de reactivo para complejar los demás cationes de la muestra.

El punto de equivalencia en una valoración complexométrica se puede determinar mediante la adición de un **indicador** a la muestra que se compleje más débilmente que el EDTA con los cationes que se quieren valorar y que presente un cambio de color al romperse dicho complejo en presencia del EDTA. En la presente práctica utilizaremos como indicador **negro de eriocromo T**, un ácido débil cuyo color depende del pH de la disolución. Su comportamiento como ácido débil se puede describir a partir de las ecuaciones:



Indicador **negro de eriocromo T**

H_2In^- rojo HIn^{2-} azul MgIn^- rojo vino

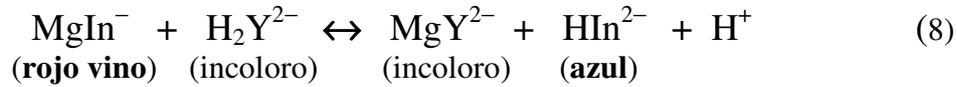


El H_2In^- es rojo (pH < 6), el HIn^{2-} es azul (pH 6 a 12) y el In^{3-} es amarillo anaranjado (pH > 12). Cuando se adiciona una pequeña cantidad del indicador negro de eriocromo T a la disolución de la muestra, ésta reacciona con ambos cationes dando productos de los cuales el más estable es el que origina el Mg^{2+} que da un color rojo vino:



¹ De hecho, si la valoración se realiza a pH 13 sin amoniaco, la concentración de calcio se puede determinar por separado de la de magnesio, ya que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita y no reacciona con el EDTA.

ya que a pH 10 la especie del indicador que predomina es el HIn^{2-} . El EDTA se asocia antes con el Ca^{2+} , destruyendo el complejo CaIn^- . Finalmente, el EDTA se asocia con el Mg^{2+} . La detección del punto final se realiza empleando la siguiente reacción indicadora:



Con el fin de evitar la formación de carbonatos insolubles que retirarían cationes de la disolución, impidiendo su detección, las muestras se pueden hervir en medio ácido para eliminar los aniones carbonato en forma de CO_2 :



La concentración individual de calcio y magnesio (**durezas específicas**) se pueden determinar mediante eliminación por precipitación de uno de los dos cationes. En esta práctica precipitaremos el Ca^{2+} en forma de oxalato cálcico (CaC_2O_4).

3. Aparatos y material

Bureta con pie, pinzas y nueces	Matraz Erlenmeyer de 250 ml
Mechero Bunsen con trípode y rejilla	Matraz aforado 250 ml (por banco)
Vasos de precipitado de 100ml y 400 ml	Matraz aforado 500 ml (por banco)
Pipetas de 2 ml y 10 ml	Probeta 100 ml
Balanza analítica	pH-metro
Vaso de precipitado de 1000ml para enfriar	

4. Reactivos

Ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA)	Hidróxido sódico 1 M
Oxalato sódico	Ácido Clorhídrico 1 M
Cloruro amónico	Amoniaco concentrado
Negro de eriocromo T	Rojo de metilo

5. Procedimiento experimental

Preparación de la disolución de EDTA 0.01 M

Preparar cada pareja 250 ml de disolución aproximadamente 0.01 M de EDTA en forma de sal disódica hidratada ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Pese la cantidad de compuesto necesario y una vez hecha la disolución **calcule su concentración exacta**. Esta sal de EDTA se usa por su estabilidad, pureza y alta solubilidad en agua, y constituye un patrón tipo primario si previamente se deseca a 80°C para eliminar la humedad (no lo haremos en esta práctica).

Preparación de la disolución amortiguadora pH 10

Para compartir todas las parejas, preparar 250 ml de disolución amortiguadora pH=10. Para ello disolver 3.4 g de cloruro amónico en unos 150 ml de agua destilada. A continuación, en la campana extractora, añadir 30 ml de amoniaco concentrado y enrasar finalmente el matraz aforado al volumen final de 250 ml. Compruebe el pH con un pH-metro. El matraz con el tampón debe permanecer cerrado en la campana extractora debido al fuerte olor del amoniaco.

Determinación de la dureza total del agua

1. Monte la bureta y cárguela con la disolución de EDTA 0.01 M preparada previamente. Enrase la bureta abriendo la llave, asegurándose que en la punta inferior no quedan burbujas de aire.
2. Mida en una probeta 100 ml de la muestra de agua y páselos al matraz erlenmeyer.
3. Añada unas gotas de rojo de metilo. La muestra tomará un color amarillo. A continuación, acidifique la disolución con unas gotas de ácido clorhídrico 1 M. La disolución tomará color rojo.
4. Hierva suavemente la muestra para eliminar los carbonatos en forma de CO_2 . El color rojo debe permanecer durante todo el proceso. Si el indicador vira a amarillo, añada un par de gotas más de HCl.
5. Apague el mechero en cuanto empiece la ebullición. Deje enfriar la disolución, bien en reposo o enfriando el erlenmeyer con agua de grifo y neutralícela de nuevo a pH ~ 7 . Para ello, adicione NaOH 1 M gota a gota hasta el viraje del indicador a amarillo.
6. Adicione 2 mL de tampón y unas 4 gotas del indicador negro de eriocromo T. Valore la muestra con el EDTA hasta el viraje de marrón a verde oscuro (**nota:** en realidad el negro de eriocromo vira de rojo vino a azul oscuro pero la presencia del color amarillo del rojo de metilo altera estos colores).

7. Repita los pasos anteriores sobre 3 muestras del agua mineral que pretende analizar. El resultado final y el error se obtendrán a partir del promedio de las 3 medidas.

Determinación de la dureza específica magnésica y cálcica

1. Pase 100 ml de la muestra de agua al matraz erlenmeyer.
2. Añada unas gotas de rojo de metilo y acidifique la muestra con unas gotas de ácido clorhídrico 1 M. Finalmente añada una punta de espátula de oxalato sódico. Caliente la disolución hasta ebullición para eliminar carbonatos. De nuevo, vigile que el rojo de metilo no vira a amarillo. Si es así, añada más HCl.
3. Enfríe y neutralice la disolución añadiendo gotas de amoníaco 1 M hasta el viraje del indicador.
4. Deje la muestra en reposo unos 10 minutos y a continuación filtre la disolución (con papel de filtro y embudo) para retirar el oxalato cálcico que habrá precipitado.
5. Para evitar que se quede magnesio retenido, vierta pequeñas porciones de agua destilada sobre el filtro con el precipitado y recoja el líquido filtrado junto con el filtrado principal.
6. Adicione 5 ml del tampón pH 10 y unas gotas de negro de eriocromo T
7. Valore la muestra con el EDTA como en el apartado anterior
8. Repita los pasos anteriores sobre 3 muestras del agua mineral que pretende analizar.

Cálculos

La dureza del agua se expresa, por lo general, por el número equivalente de mg de CaCO_3 por litro que producen el mismo número de cationes que los totales presentes en la muestra. Así, si $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ mmol/L}$ ($1 \text{ mmol/L} = 10^{-3} \text{ M}$), diremos que la dureza es 100 mg/L de CaCO_3 (1 mmol/L de CaCO_3). Un agua de dureza inferior a 60 mg de CaCO_3 por litro se considera “blanda”. Si la dureza es superior a 270 mg/l el agua se considera “dura”.

1. Calcule la dureza total (promedio del experimento 1), la dureza específica magnésica (promedio del experimento 2) y la dureza específica cálcica (resta de los valores medios de las durezas total y magnésica). Exprese el valor de las 3 durezas (en mg/L de CaCO_3) junto con el error experimental correspondiente. Recuerde que el error de las medidas directas se obtiene a partir de la dispersión de los datos: $\epsilon = t \cdot (s/\sqrt{N})$, donde s es la desviación cuadrática y N el número de medidas realizadas.
2. Convierta los valores de las concentraciones en peso de ambos cationes (mg/L de Ca^{2+} y Mg^{2+}) proporcionados en la etiqueta del agua mineral analizada, en durezas específicas cálcica y magnésica (mg/L de CaCO_3). Compare estos 2 datos con los resultados de su experimento.

6. Gestión de residuos:

Los reactivos de esta práctica no son peligrosos para el medioambiente en bajas concentraciones y se pueden desechar en el fregadero.

7. Bibliografía

Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª edición, Ed. Reverte. **Capítulo 13**