

4. Práctica 2: Análisis de aguas (I)

4.1. Introducción.

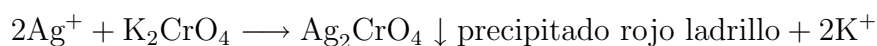
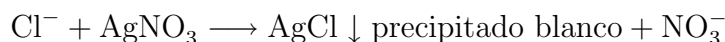
4.1.1. Determinación de cloruros

El ion cloruro (Cl^-), es uno de los aniones inorgánicos principales en el agua natural y residual. Los contenidos de cloruros de las aguas son variables y se deben principalmente a la naturaleza de los terrenos atravesados. Habitualmente, el contenido de ion de cloruro de las aguas naturales es inferior a 50 mg/l. En el agua potable, el sabor salado producido por el Cl^- es variable y depende de la composición química del agua.

Se determinan mediante volumetrías de precipitación, en las cuales se mide el volumen de solución patrón, necesario para precipitar completamente un catión o anión del compuesto que se analiza.

El método del Mohr es un ejemplo de volumetría de precipitación que se utiliza para determinar iones cloruro y bromuro de metales alcalinos, magnesio y amonio.

La valoración se hace con solución patrón de AgNO_3 . El indicador es el ion cromato CrO_4^{2-} , que comunica a la solución en el punto inicial una coloración amarilla y forma en el punto final un precipitado rojo ladrillo de cromato de plata, Ag_2CrO_4 . Las reacciones que ocurren en la determinación de iones cloruro son:

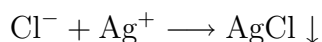


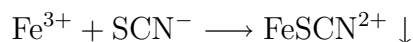
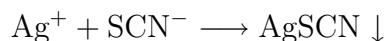
La solución debe tener un pH neutro o cercano a la neutralidad. Un pH de 8.3 es adecuado para la determinación.

Otro método utilizado en la determinación de cloruros es el método de Volhard que se usa para la determinación de plata y compuestos de plata y aniones que se precipitan con plata como Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- y AsO_4^{4-} .

Para el caso de determinación de un anión, se acidula con HNO_3 , se agrega un exceso de solución tipo de AgNO_3 para precipitar el anión y se valora por retroceso el exceso de Ag^+ , con solución patrón de tiocianato de potasio; el indicador es el Fe^{3+} , que proporciona color rojo a la solución.

Las reacciones que ocurren en la determinación de iones cloruro son:





4.1.2. Dureza del agua.

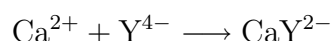
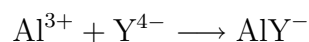
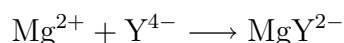
La dureza del agua se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, expresadas como CaCO_3 en mg/l. El rango de dureza varia entre 0 y cientos de mg/l, dependiendo de la fuente de agua y el tratamiento a que haya sido sometida.

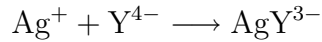
Para determinar la cantidad de iones calcio y magnesio se utilizan la volumetrías complejométricas, en ellas se mide el volumen de solución patrón, necesario para formar un complejo con un catión metálico del compuesto que se analiza. Muchos cationes metálicos reaccionan con especies dadoras de electrones llamadas ligandos, para formar compuestos de coordinación o complejos. El ligando debe tener por lo menos un par de electrones sin compartir. Los complejos llamados quelatos, se producen por la coordinación de un catión y un ligando, en los que el catión (metálico) es parte de uno o varios anillos de cinco o seis miembros.

Los compuestos orgánicos más conocidos que forman quelatos utilizables en análisis cuantitativo son el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la sal disódica del EDTA; estos compuestos se conocen comercialmente con los nombres de Titriplex I, II, y III respectivamente; también se utilizan los nombres de Complexonas, Vercenos o Secuestrenos.

El más empleado de los anteriores compuestos es la sal disódica del EDTA, por la facilidad de disolución en agua; la solución se prepara por el método directo dado el carácter de reactivo tipo primario de la sal disódica.

El ácido etilendiaminotetraacético EDTA contiene cuatro hidrógenos ácidos; por esa razón se representa también como H_4Y . El EDTA forma complejos estables con la mayoría de los cationes y entra siempre en relación molar 1:1 en la fórmula del complejo, independiente de la carga del catión, como se muestra en las siguientes reacciones:





Los iones formados en las reacciones anteriores son incoloros, de tal manera que para determinar el punto final se emplean indicadores llamados metalcrómicos. Estos tienen la propiedad de formar complejos con cationes como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , de distinto color al que presenta el indicador libre. Estos indicadores son ácidos débiles que representaremos por Hin

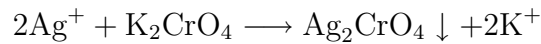
4.2. Procedimiento experimental

4.2.1. Determinación de cloruros

1. Echamos $V_1 = 100$ ml de agua del grifo (*agua problema*) en un matraz Erlenmeyer. Añadimos 3 gotas de cromato potásico al 5% y la muestra toma color amarillo.
2. Valoramos la muestra con una disolución de nitrato de plata (AgNO_3) de concentración 5 g/l. Al agregar el nitrato de plata, los iones Ag^+ y Cl^- forman AgCl , muy poco soluble en agua, por lo que se forma un precipitado de color blanco (aunque parecerá amarillo al ser enmascarado por el color de la disolución).



3. Cuando hayan precipitado todos los iones Cl^- del agua problema, los iones Ag^+ siguientes y los iones CrO_4^{2-} añadidos inicialmente, formarán un precipitado rojo, Ag_2CrO_4 .



4. Un matiz rojizo persistente en la superficie del líquidos señala el final de la valoración. Anotamos el volumen gastado (V_2) de AgNO_3 .
5. Realizar la valoración dos veces y calcular el volumen medio.

4.2.2. Determinación de la dureza total

Decimos que un agua es dura cuando disuelve mal el jabón y no cuece bien los alimentos, esto es debido principalmente a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en ella.

Dureza	Debida a
total	Todas las sales de Ca y Mg disueltas (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ...)
temporal	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, al hervir el agua $\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
permanente	Sales de Ca y Mg que hay en disolución tras hervir el agua

La dureza total se puede determinar por un método complexiométrico, usando EDTA (sal disódica del ácido etilén diamino tereaacético).

En el cálculo de la dureza del agua, los componentes de magnesio se computan globalmente como sustituidos por una cantidad equivalente de compuestos de calcio. Los resultados se expresan en miligramos de CaCO_3 o CaO por litro, o bien en grados hidrométricos:

Grados franceses	$\longrightarrow 1^\circ \text{hF} = 1 \text{ g } (\text{CaCO}_3) / 100 \text{ l (agua)}$	(Boutron y Bauder)
Grados alemanes	$\longrightarrow 1^\circ \text{hA} = 1 \text{ g } (\text{CaO}) / 100 \text{ l (agua)}$	(método de Clark)
Grados ingleses	$\longrightarrow 1^\circ \text{hI} = 1 \text{ mg } (\text{CaCO}_3) / 1 \text{ (agua)}$	

1. Llenamos la bureta de EDTA, cuya concentración es $M_2 = 0,01 \text{ mol/l}$.
2. Echamos $V_1 = 25,0 \text{ ml}$ de agua problema (agua del grifo) en un erlenmeyer, añadiendo 5 ml de disolución tampón ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) para mantener el pH en el intervalo 9–10.
3. Agregamos un poco de Negro de Eriocromo T (NET) y la disolución toma color rojo-vino, debido a un complejo que el indicador forma con los iones Mg^{2+} . Este colorante es triprótico y existe inicialmente como anión divalente de color azul HIn^{-2} a $\text{pH}=10$. La reacción del indicador con los iones M^{+2} ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) presentes en la solución que se valora es del siguiente tipo:



siendo los reactivos de color azul y los productos rojos, de ahí el color rojo-vino.

4. Agitamos la disolución y valoramos con EDTA, que va formando al ser un complejo estable con los iones Ca^{2+} . Cuando se agotan los iones Ca^{2+} , el EDTA formará un complejo similar con los iones Mg^{2+} y deja libre el indicador, tomando la disolución color azul claro. Anote el volumen de EDTA consumido V_2 . Al adicionar EDTA a la disolución que contiene la muestra con el indicador, el EDTA se combina primero con el Ca^{2+} y luego con el Mg^{2+} , ya que el complejo EDTA- Ca^{2+} , es más estable que el complejo EDTA- Mg^{2+} .
5. Calculamos la dureza total, considerando que cada mol de EDTA compleja un mol de Ca^{2+} (o Mg^{2+}).

4.3. Material.

- Agua del grifo.
- Probeta.
- Erlenmeyer.

- Vaso de precipitados.
- K_2CrO_4 al 5 %.
- $AgNO_3$ 5 g/l.
- Bureta.
- EDTA 0.01 M.
- Tampón NH_4OH/NH_4Cl .
- Negro de Eriocromo T (NET).

4.4. Actividades práctica 2: Análisis de aguas (I)

Volumen de agua problema	$V_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ ml}$
Volumen de AgNO_3 medio de las dos valoraciones	$V_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ ml}$
Concentración del AgNO_3	$[\text{AgNO}_3] = 5 \text{ g/l}$
Concentración del AgNO_3	$M_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/l}$
Número de moles de Cl^- valorados	$n = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$
Concentración $[\text{Cl}^-]$	$M_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/l}$
Concentración $[\text{Cl}^-]$	$M_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g/l}$
Concentración $[\text{Cl}^-]$	$M_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/l}$

Peso Molecular del $\text{AgNO}_3 = 166,9 \text{ g/mol}$

Peso Molecular del $\text{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$

Volumen de EDTA consumido	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ ml}$
Moles de EDTA utilizados	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$
Moles de Ca^{2+} en muestra	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$
$[\text{Ca}^{2+}]$	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/l}$
Dureza	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ mg } (\text{CaCO}_3)/\text{l (agua)}$
Dureza	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ }^\circ \text{ hF (g CaCO}_3/100 \text{ ml agua)}$
Dureza	$\underline{\hspace{2cm}} \text{ }^\circ \text{ hA (g CaO/100 ml agua)}$

Peso Molecular del $\text{CaCO}_3 = 100,09 \text{ g/mol}$

Peso Molecular del $\text{CaO} = 56,08 \text{ g/mol}$