TRABAJO PRÁCTICO Nº 1

Determinación de la Alcalinidad en una muestra de agua

Las aguas naturales contienen disueltas diversas sales que le confieren su salinidad.

Los iones más comunes presentes en las aguas son:

-ANIONES : Cloruros (Cl^-); Sulfatos ($SO_4^=$); Nitratos (NO_3^-); Silicatos ($SiO_3^=$); Carbonatos ($\mathbf{CO_3^=}$); Carbonatos ácidos ($\mathbf{CO_3H^-}$); Oxidrilos ($\mathbf{OH^-}$)

-CATIONES : Sodio (Na^+); Potasio (K^+); Calcio (Ca^{++}); Magnesio (Mg^{++}); Armonio (NH_4^+).

Las sales más comunes de las aguas naturales son las de **Calcio** y **Magnesio**, procedentes de las calizas y dolomitas, entre otras.

En las aguas naturales o tratadas pueden presentarse distintas clases de alcalinidad, según se encuentren disueltas en ellas uno o dos de los tres aniones responsables de producir la misma, y que son:

Carbonatos

Carbonatos Ácidos

Hidróxidos

Los tipos de Alcalinidad que pueden darse son los siguientes:

I- Carbonatos Ácidos solamente.
II- Carbonatos y Carbonatos Ácidos.
III- Carbonatos solamente.
IV- Carbonatos e Hidróxidos.
V- Hidróxidos solamente.

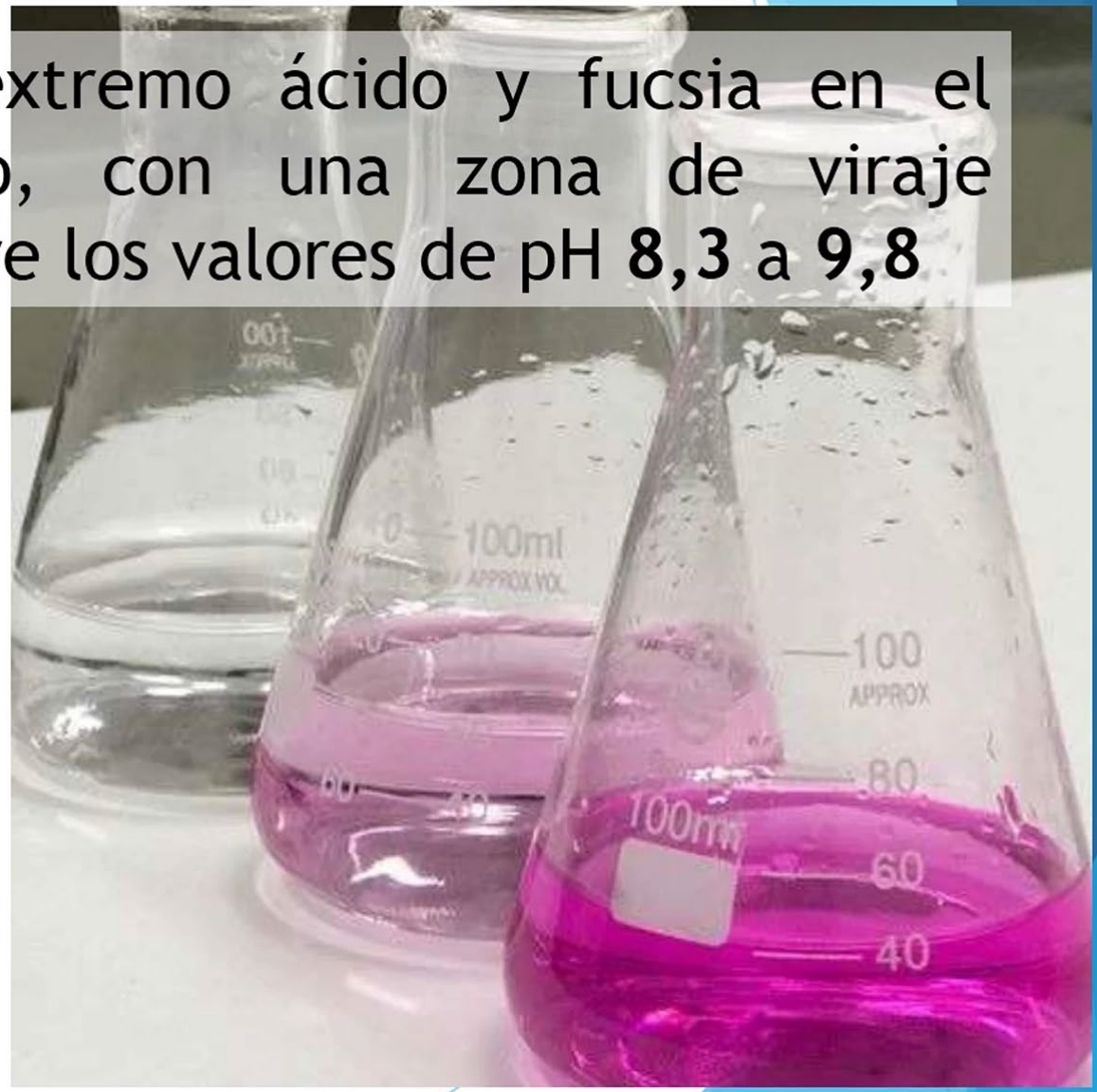
La única incompatibilidad que existe es la de los Carbonatos Ácidos e Hidróxidos, ya que reaccionan dando:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Para la determinación de la alcalinidad se aplica volumetría por neutralización, empleándose **H_2SO_4 N/50** como Titulante y, dos indicadores: **Fenolftaleína** y **Heliantina**

Fenolftaleína

Incolora en el extremo ácido y fucsia en el extremo alcalino, con una zona de viraje comprendida entre los valores de pH **8,3** a **9,8**



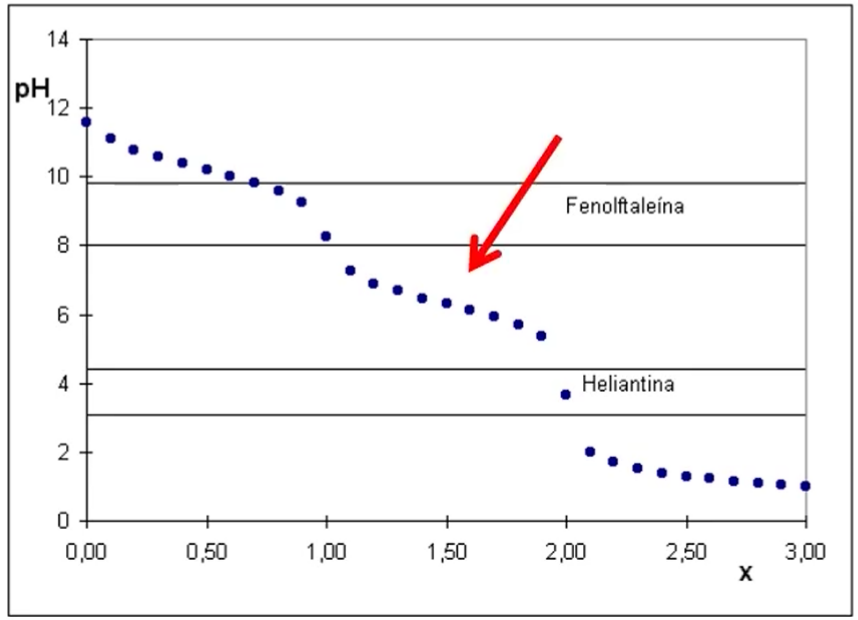
Heliantina o Anaranjado de Metilo

Roja en el extremo ácido y amarillo en el extremo alcalino, con una zona de viraje comprendida entre valores de pH **3,1** a **4,4**.



MUY IMPORTANTE

La **fenoftaleína** no acusa la existencia de alcalinidad debida al ión Carbonato Acido (el pH de la solución esta por debajo del correspondiente a la zona de viraje).



I.- Primer caso alcalinidad: debida a la presencia de ***CARBONATOS ÁCIDOS*** solamente:

Esta alcalinidad es característica de las aguas naturales.

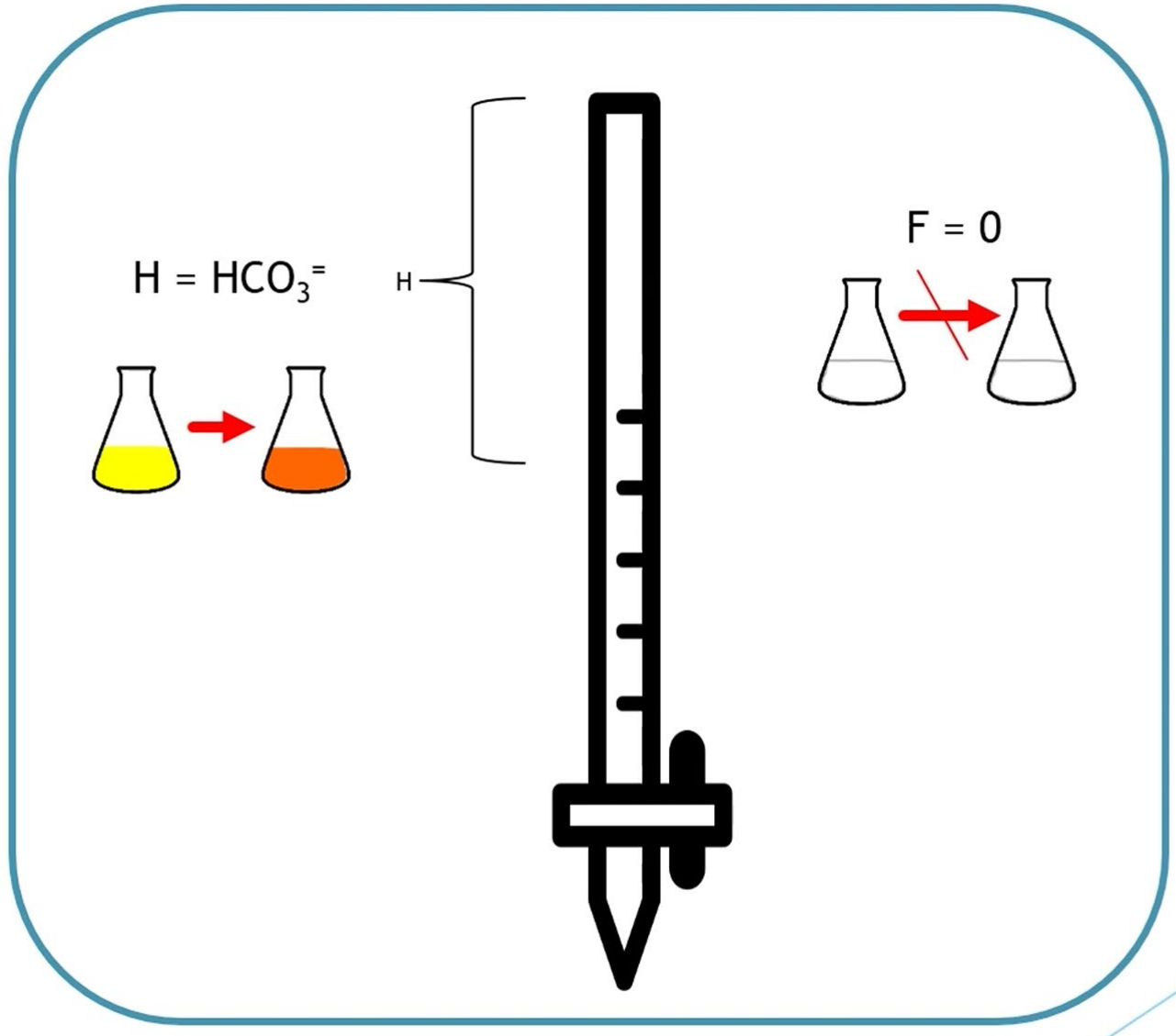
Este tipo de agua es, ácida a la Fenoftaleína y alcalina a la Heliantina.

Al agregarle fenolftaleína a la Muestra, la misma permanecerá INCOLORA.



Si se designa con H los mL de H_2SO_4 N/50 gastados en la titulación, utilizando como indicador Heliantina; el volumen utilizado para los carbonatos ácidos será:

$$H = HCO_3^-$$



F = 0

II.- Segundo caso: Alcalinidad debida a la presencia de ***CARBONATOS*** y ***CARBONATOS ÁCIDOS***

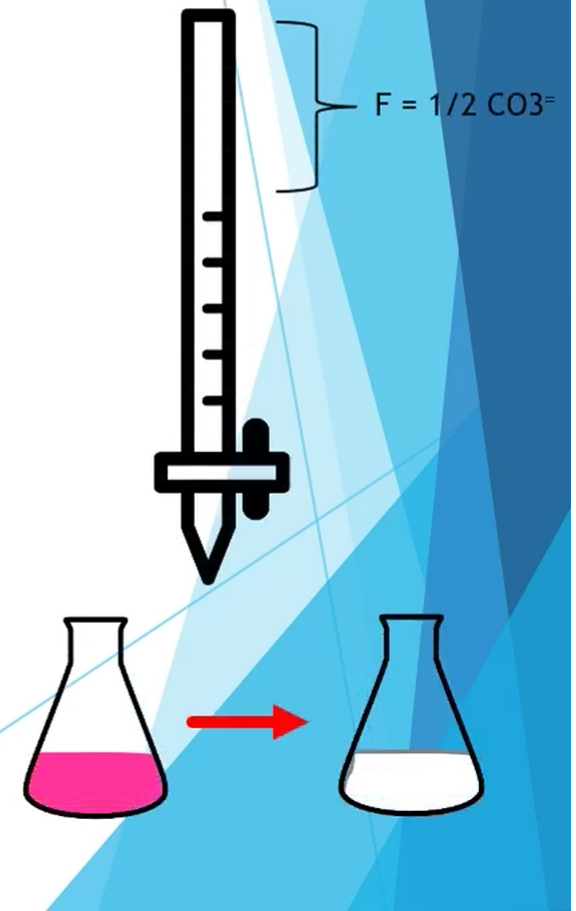
Esta alcalinidad se da preferentemente en algunas aguas naturales subterráneas que contienen pequeñas cantidades de Carbonatos y gran cantidad de Carbonatos Ácidos, o en aguas tratadas con carbonato de sodio.

Efectuando la titulación, con indicador Fenolftaleína, se producirá el viraje cuando los Carbonatos se hayan transformados en Carbonatos Ácidos, determinando así la alcalinidad debida a la mitad de los Carbonatos, según la ecuación:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_4$$

Si se designa con F los mL de H_2SO_4 N/50 gastados:

$$F = 1/2\ CO3^{=}$$



Si una vez virada a incolora la Fenolftaleína, le agrego Heliantina y continúo la titulación; al llegar al punto final se registrará el volumen gastado para los Carbonatos y Carbonatos Ácidos existentes.

Si se designa con H los mL de H_2SO_4 N/50 gastados: $H = CO_3^{=} + HCO_3^{-}$

El volumen para los Carbonatos será:

$F = 1/2\ CO_3^{=}$

$2F = CO_3^{=}$

Para los Carbonatos Ácidos será igual:

$H = CO_3^{=} + HCO_3^{-}$

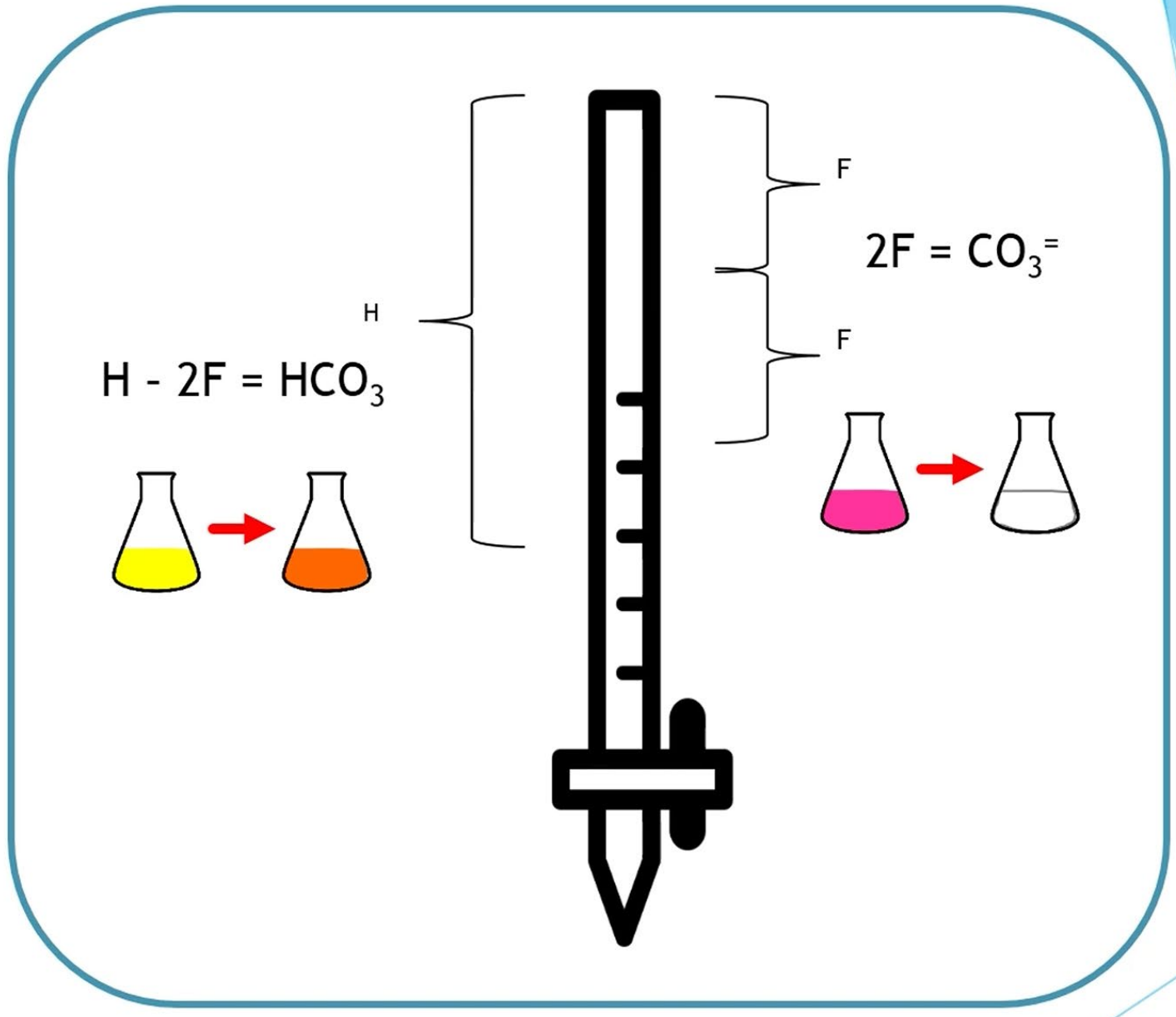
pero como $CO_3^{=} = 2F$, reemplazado

$H = 2F + HCO_3^{-}$

de donde

$H - 2F = HCO_3$

una Muestra de Agua



F < ½ H

III.- Tercer caso alcalinidad: debida a la presencia de ***CARBONATOS*** solamente

Esta alcalinidad se observa en las aguas que han sido tratadas con Soda Solvay (Na_2CO_3), para precipitar parte de los cationes Ca^{++} y Mg^{++}, que se encuentran en aguas duras.

En esta oportunidad el agua es alcalina a la Heliantina y a la Fenolftaleína.
Si la titulación se efectúa con Fenolftaleína como indicador, se producirá el viraje de este cuando los Carbonatos se hayan transformado en Carbonatos Ácidos.

El volumen gastado para los carbonatos será:

$$F = 1/2\ CO_3^{=}$$

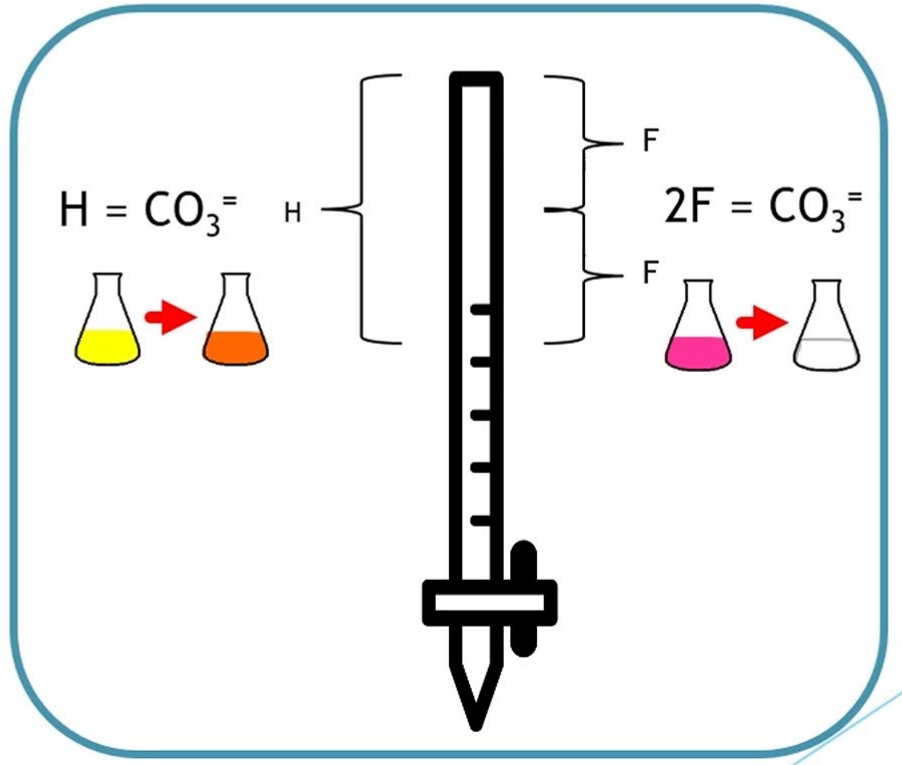
y entonces

$$2F = CO_3^{=} \qquad (1)$$

Al efectuar la titulación de una muestra de agua que contienen Carbonatos solamente, con ácido sulfúrico valorado y con Heliantina como indicador, se tendrá:

$$H = CO_3^{=} \quad (2)$$

De (1) y (2) se cumple que: $H = 2F$



$$F = \frac{1}{2} H$$

IV.- Cuarto caso alcalinidad: debida a la presencia de ***CARBONATOS*** e ***HIDRÓXIDOS***

Esta alcalinidad se observa fundamentalmente en aguas que fueron sometidas a procesos de ablandamiento, por el método Cal-soda (o sea $Ca(OH)_2$ y Na_2CO_3).

El agua es, en este caso, alcalina a la Fenolftaleína y a la Heliantina.

Al producirse el viraje de la Fenoftaleína, se habrá neutralizado toda la alcalinidad debida a los **Hidróxidos** y la **mitad de la alcalinidad debida a los Carbonatos**, según las siguientes ecuaciones:

$$2NaOH + H_2SO_4 \leftrightarrows Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrows NaHCO_3 + NaHSO_4$$

Luego se tendrá:

$F = OH^- + \frac{1}{2} CO_3^=$ (1)

El número de ml de ácido gastado para producir al viraje de la Heliantina será H, y habrán neutralizado toda la alcalinidad debida a los Carbonatos e Hidróxidos.

$H = OH^- + CO_3^=$ (2)

Restando (2) de (1)

$H-F = \frac{1}{2} CO_3^=$ y

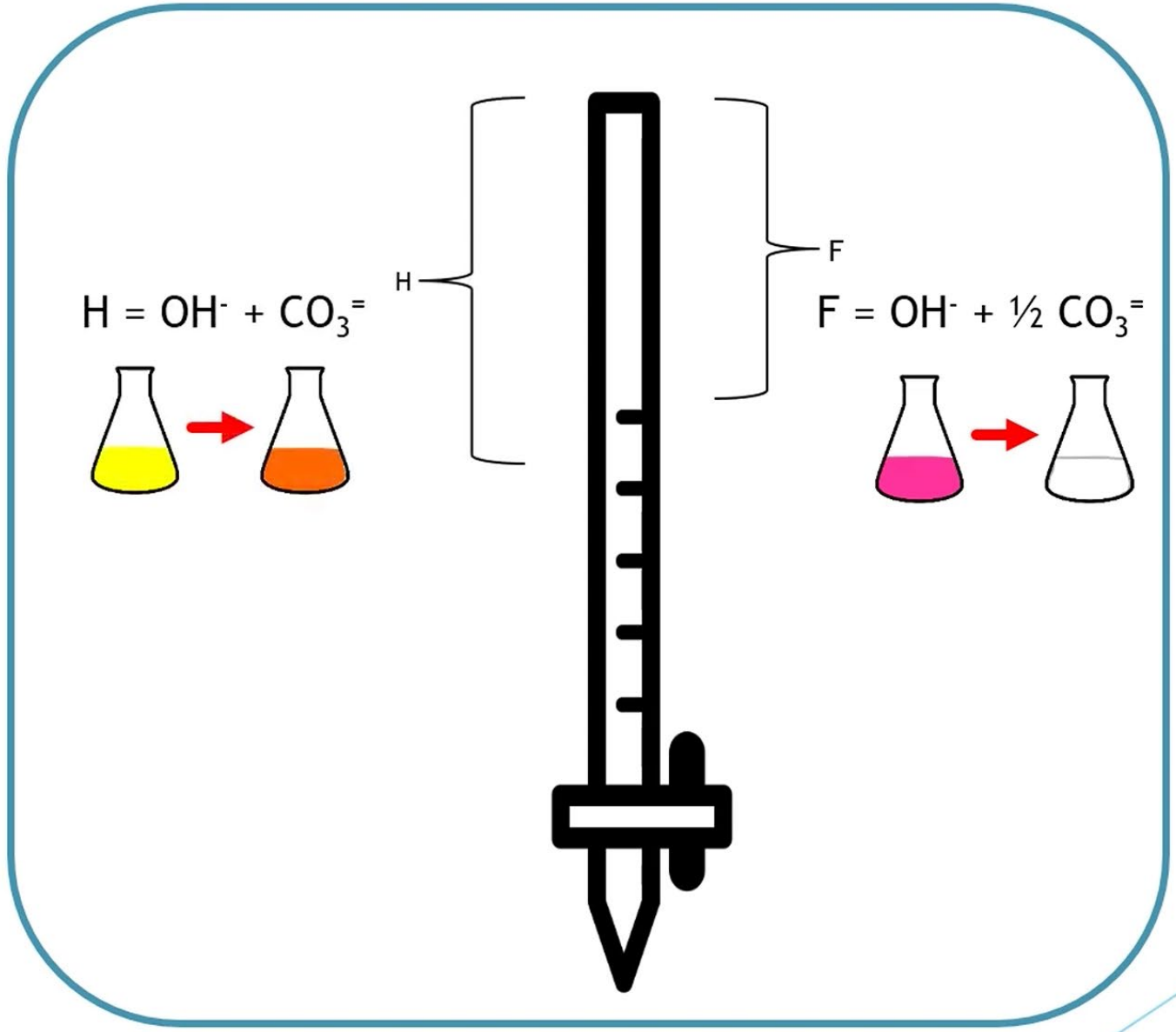
$$2H - 2F = CO_3^=$$

Como $H-F = \frac{1}{2} CO_3^=$, remplazando en (1) queda:

$F = OH^- + (H - F)$

luego

$$OH^- = 2F - H$$



F > ½ H

V.- Quinto caso: Alcalinidad debida a la presencia de **HIDRÓXIDOS** solamente

Esta alcalinidad se presenta cuando las aguas de calderas son tratadas con cal, $Ca(OH)_2$, o sosa cáustica Na(OH). Este tipo de alcalinidad recibe el nombre de “Alcalinidad cáustica”.

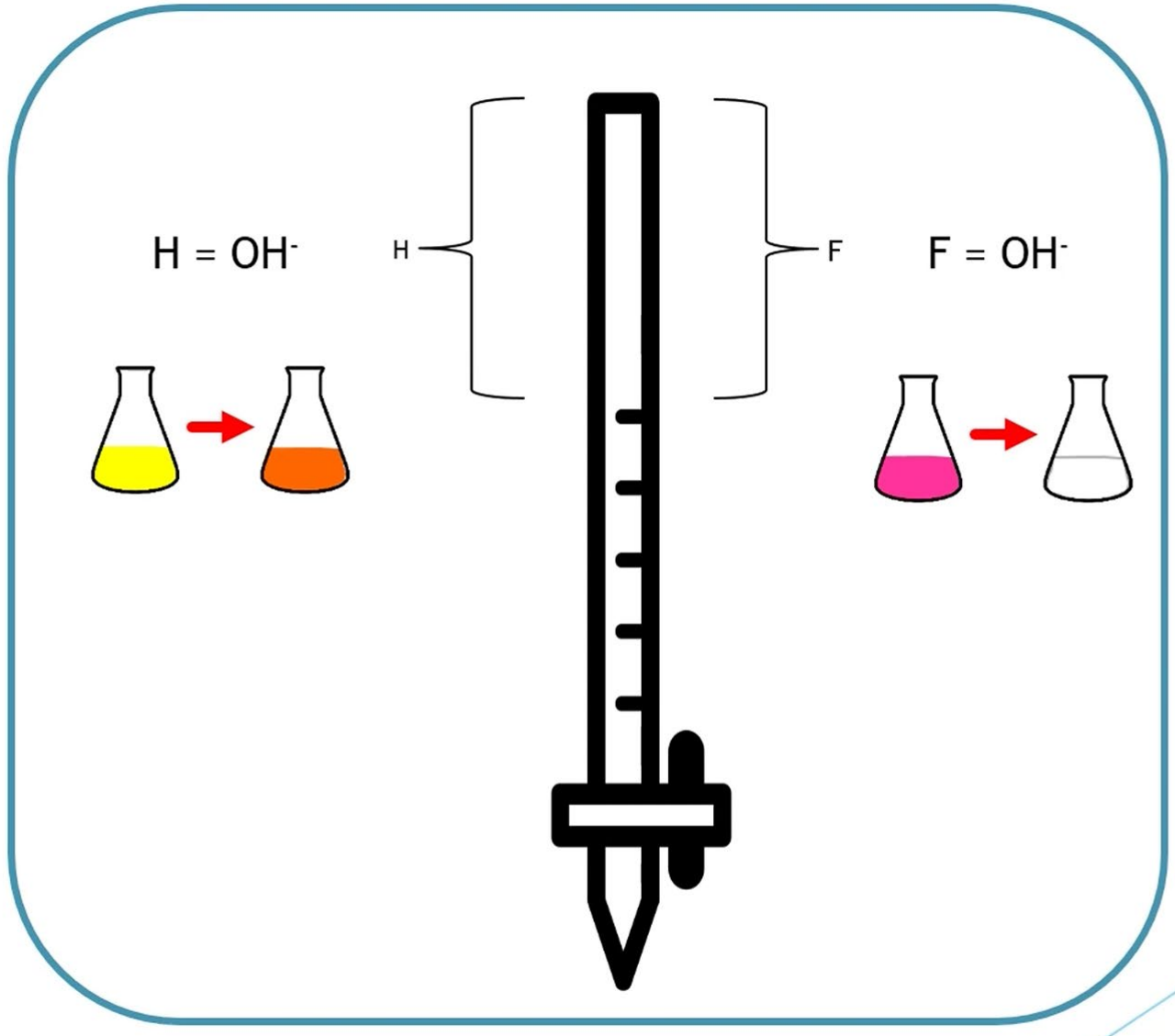
Las muestras de agua incluidas en este caso, son alcalinas a la Fenolftaleína y a la Heliantina.

La muestra titulada con ácido valorado, utilizando como indicador la Fenolftaleína, gastará F mL de ácido; y utilizando Heliantina como indicador, gastarán H mL de ácido, y **los valores F y H serán los mismos**.

Luego del viraje de la fenolftaleína, al agregarle Heliantina a la muestra, ésta se pondrá de color rojo.



$$F = H$$



F = H

Por lo tanto, para saber que tipo de Alcalinidad posee una Muestra de Agua, sólo debo comparar los volúmenes gastados hasta el viraje de la Fenolftaleína y Heliantina:

Resultado de las titulaciones	Volumen gastado por los **Hidróxidos**	Volumen gastado por los **Carbonatos**	Volumen gastado por los **Carbonatos Ácidos**
F = 0	0	0	H
F< ½ H	0	2 F	H - 2 F
F = ½ H	0	2 F	0
F> ½ H	2 F - H	2 (H - F)	0
F = H	H	0	0



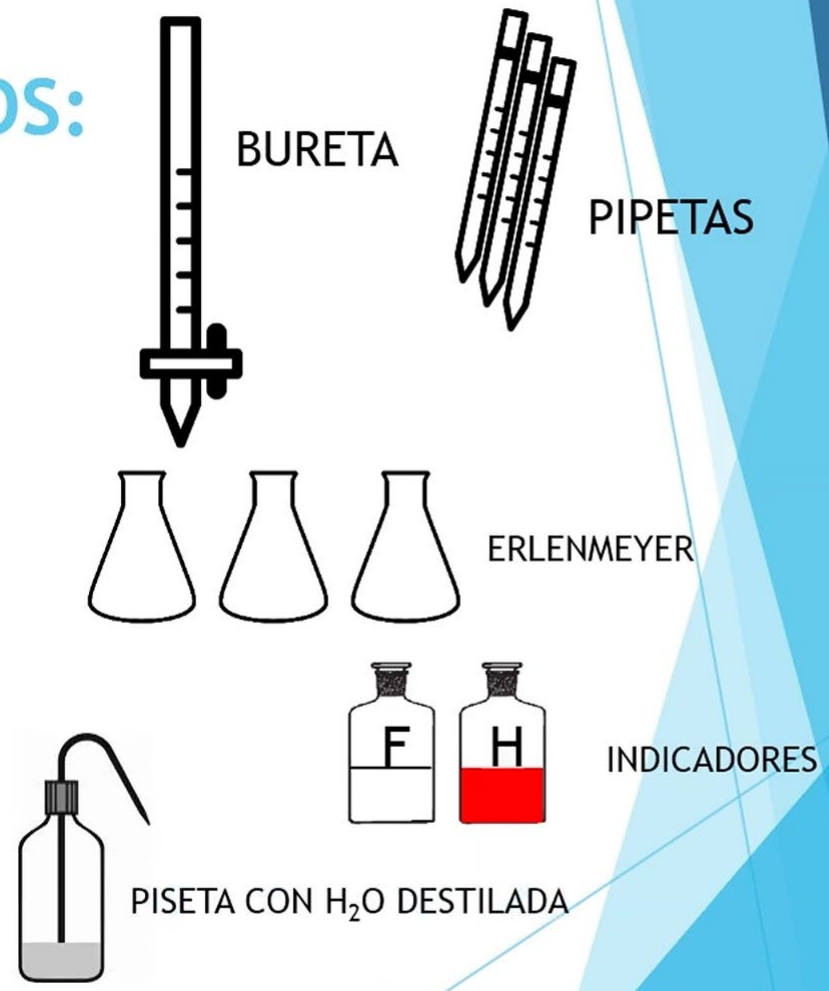
Y estos Volúmenes son los que utilizaremos para realizar los Cálculos

PARTE PRÁCTICA

Trabajo Práctico: Determinación de Alcalinidad en una Muestra de Agua

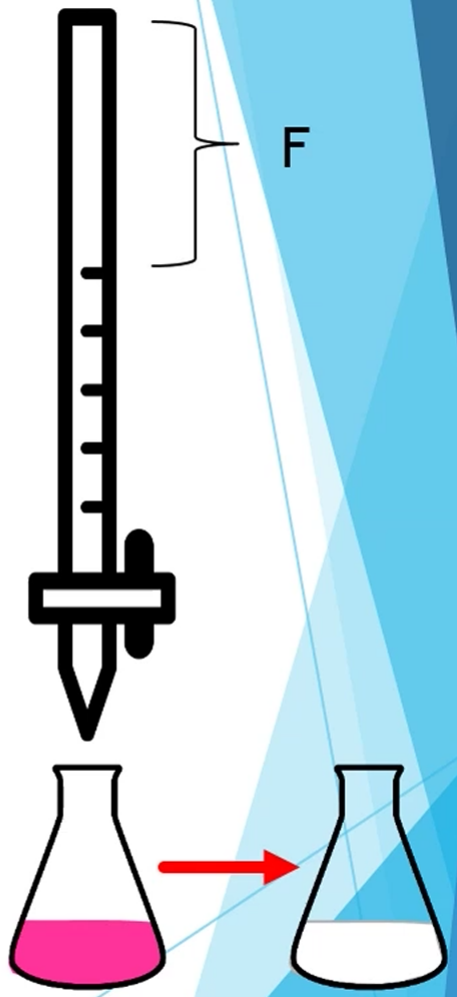
MATERIALES NECESARIOS:

CON ESTOS MATERIALES, ANALIZAREMOS MUESTRAS DE AGUA APORTADAS POR LA CÁTEDRA



La determinación consistirá en medir, para cada muestra de agua, los volúmenes gastados de ácido sulfúrico utilizando primero fenolftaleína y luego **en la misma muestra** agregar Heliantina, como indicadores. Una vez obtenidos los volúmenes de ambos, se establece la relación entre los mismos y se identifica el caso.

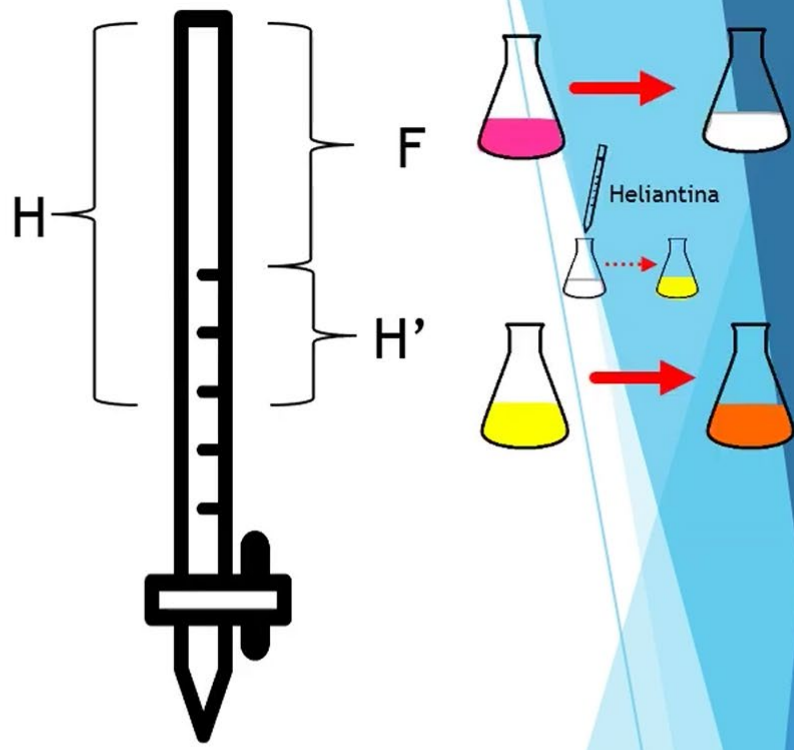
10 mL de una muestra de agua medidos con una pipeta, se vierte en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se le agregan 3 gotas de solución de **Fenolftaleína** y luego gota a gota, desde la bureta, la solución de Ácido Sulfúrico N/50, agitándose constantemente hasta ligera coloración rosada. Se anota el número de mL gastados denominándolos **F**.



A la misma muestra de agua empleada en la determinación anterior, se le agregan 2 o 3 gotas de la solución **heliantina** y se titula con ácido hasta viraje del indicador a rojo. Se anota el número de mL gastados denominándolos **H'**

El número de mL de ácido gastados se designa con **H**. (mL gastados desde el comienzo de la titulación)

H = F + H'



Se determina el valor de la relación entre **F** y **H**, y sobre la base del CUADRO RESUMEN de las distintas posibilidades, se clasifica el caso de alcalinidad que se trata:

Resultado de las titulaciones	Volumen gastado por los **Hidróxidos**	Volumen gastado por los **Carbonatos**	Volumen gastado por los **Carbonatos Ácidos**
F = 0	0	0	H
F< ½ H	0	2 F	H - 2 F
F = ½ H	0	2 F	0
F> ½ H	2 F - H	2 (H - F)	0
F = H	H	0	0

EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Por razones de normalización de los resultados, a los efectos de su comparación, la alcalinidad se expresa en mg/L de CO_3Ca es decir, como si toda fuera debida a la presencia de esta sal.

$$mg\ CO_3Ca / L_{muestra} = \mathbf{V} * 0.02*10^{-3}\ eq\ CO_3Ca * 50\ g/eq * 1000\ mg/g * 1000\ mL/10mL$$

$$mg\ CO_3Ca / L_{muestra} = \mathbf{V} * 1 * 100$$

BIBLIOGRAFÍA

-CHAPMAN, D.H.; PRATT, F.P. 1973. Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas. Pag. 51-54. Editorial Trillas.

-FLASCHKA, H. A.; BARNARD, A. J. Jr.; STURROCK, P.E. 1982. Química Analítica Cuantitativa. Volumen I y II; Cía Editorial Continental, S.A. de C.V., México