

## TRABAJO PRÁCTICO N° 6

### Titulación volumétrica por formación de COMPLEJOS

<b>6.1. Objetivos.....</b>	<b>69</b>
<b>6.2. Marco teórico: Titulación volumétrica por formación de complejos.....</b>	<b>69</b>
6.2.1. Ácido etilendiaminotetraacético.....	69
<b>6.3. Actividad N°1: Determinación de dureza en una muestra de agua.....</b>	<b>70</b>
6.3.1. Introducción.....	70
6.3.1.1. Dureza del agua.....	70
6.3.2. Procedimiento experimental.....	71
6.3.2.1. Problema analítico.....	71
6.3.2.2. Preparación de SPS de EDTA 0.02 mol/L.....	71
6.3.2.2.1. Preparación de una solución de EDTA 0.02 mol/L por dilución de una solución concentrada de EDTA ~0.1 mol/L.....	71
6.3.2.2.2. Preparación de la SPP de CaCO <sub>3</sub> por disolución de spp de CaCO <sub>3</sub> para valoración de la solución de EDTA.....	71
6.3.2.2.3. Valoración por formación de complejos de la solución de EDTA ~0.02 mol/L con la SPP de CaCO <sub>3</sub> .....	73
6.3.2.3. Análisis de una muestra de agua de efluente.....	74
6.3.2.3.1. Dureza total.....	74
6.3.2.3.2. Dureza cálcica o dureza debida a Ca <sup>2+</sup> .....	76
6.3.2.3.1. Dureza magnésica o dureza debida a Mg <sup>2+</sup> .....	77
6.3.2.3.2. Informe de resultados.....	77
<b>6.4. Actividad N°2: Preguntas globalizadoras.....</b>	<b>77</b>
<b>6.5. Manejo de desechos químicos generados durante el trabajo práctico.....</b>	<b>77</b>

## 6.1. OBJETIVOS

- \* Adquirir conceptos teórico-prácticos relacionados con los métodos de titulación volumétrica por formación de complejos para la determinación de iones metálicos.
- \* Adquirir destreza en el análisis de muestras acuosas.
- \* Obtener, informar e interpretar resultados analíticos con criterios de calidad, siguiendo normas o legislaciones establecidas.

## 6.2. MARCO TEÓRICO: TITULACIÓN VOLUMÉTRICA POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Las titulaciones volumétricas por formación de complejos se basan en la formación de un complejo soluble entre un ion metálico y un agente complejante o quelante. En estas valoraciones, el titulante es una solución compuesta por un agente complejante, y el ion metálico es la especie a valorar.

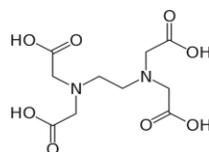
Los agentes complejantes o quelantes son compuestos orgánicos con grupos dadores de electrones que pueden ser monodentados o multidentados. Los ligandos monodentados forman complejos poco estables, pasando por dos o más especies intermediarias, con puntos finales poco definidos o poco precisos. Cuando se utilizan ligandos multidentados, la reacción con el ion metálico es completa y rápida, en una sola etapa, formando un complejo estable, lo que asegura la cuantitatividad de la reacción. Al utilizar este tipo de titulante, las reacciones con los analitos se producen siempre mol a mol y se obtienen puntos finales bien definidos.

Las reacciones de formación de complejos son no selectivas; es decir, el ligando reaccionará con todos los metales polivalentes que estén en solución. Sin embargo, las condiciones de pH del medio brindan cierta selectividad a la valoración, a través del proceso de precipitación fraccionada.

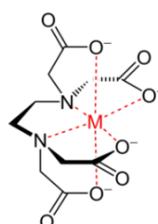
Los indicadores utilizados en estas titulaciones son ligandos capaces de unirse a los metales formando un complejo más débil que el formado por el titulante y el metal. El titulante irá desplazando al indicador del complejo formado con el metal, hasta que se encuentre en su estado libre. Estos indicadores presentan coloración diferente cuando están en su estado libre o complejado con el metal, lo que permite detectar el punto final de la titulación.

### 6.2.1. **ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO**

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, simbolizado como  $H_4Y$ ), es el un ligando multidentado y es el titulante complejométrico más utilizado en las valoraciones por formación de complejos. La forma ácida del EDTA libre presenta la siguiente estructura:



Como puede observarse, presenta 4 grupos dadores de  $H^+$ , lo que lo hace una especie dependiente de pH. Su acción como complejante se obtiene a valores de pH que garanticen la presencia de la especie  $Y^{4-}$ , que es capaz de formar un complejo estable con el catión. El complejo formado entre el  $Y^{4-}$  y el catión puede representarse con la siguiente estructura:



A pH elevados la especie predominante del EDTA es la desprotonada  $Y^{4-}$ . Es muy importante que el pH no sea muy elevado (mayor a 10) ya que se produciría la precipitación de hidróxidos metálicos de los cationes a determinar. Sin embargo, la precipitación fraccionada mediada por pH es utilizada para la determinación selectiva de ciertos metales; por ejemplo, la determinación de calcio y magnesio individualmente.

Para la preparación de soluciones titulantes, es posible adquirir el ácido libre  $H_4Y$  como patrón primario. Sin embargo, es más común y más económica la adquisición de la sal disódica dihidratada de EDTA,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , de grado reactivo. Esta droga se utiliza para la preparación de una **SPS**, cuya concentración exacta se determina por valoración por formación de complejos con una **SPP** de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) o sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ).

### 6.3. ACTIVIDAD N°1: DETERMINACIÓN DE DUREZA EN UNA MUESTRA DE AGUA

#### 6.3.1. INTRODUCCIÓN

##### 6.3.1.1. Dureza del agua

Las aguas provenientes de pozos o vertientes naturales pueden tener cantidades variables de cationes polivalentes disueltos. Los más abundantes son los iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  que tienden a precipitar como carbonatos. El contenido de estos iones disueltos en agua es una medida de la **dureza del agua** y su determinación es un parámetro de calidad de agua para usos industriales y doméstico.

La dureza del agua no presenta ningún riesgo para la salud y puede ser beneficiosa para el consumo. Sin embargo, puede ser un gran problema en otros ámbitos. Por ejemplo, el agua dura genera una significativa reducción de la efectividad de los detergentes, por lo que no puede utilizarse para lavar, como tampoco puede utilizarse en calentadores ni electrodomésticos debido a la generación de depósitos de sales insolubles en tuberías y circuitos.

La **dureza total** se refiere al contenido de iones polivalentes metálicos, principalmente  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , y se expresa como **mg/L de  $CaCO_3$**  (ppm de  $CaCO_3$ ) o **grados franceses (°F)**. Asimismo, puede determinarse la dureza cálcica y magnésica, individualmente, expresándose como **ppm de  $CaCO_3$** , o como **ppm de  $Ca^{2+}$  y ppm de  $Mg^{2+}$** , respectivamente. Según el nivel de concentración de estos iones, las aguas pueden clasificarse según su dureza total como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1. Clasificación de aguas según su dureza total**

Denominación	ppm de $CaCO_3$
Blanda	$\leq 17$
Levemente dura	$17 \leq 60$
Moderadamente dura	$60 \leq 120$
Dura	$120 \leq 180$
Muy dura	$> 180$

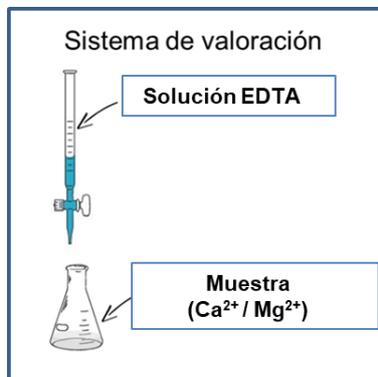
En la provincia de Santa Fe, los límites obligatorios permitidos de dureza de agua están establecidos por la *Ley Provincial N° 112200* del año 1994. Estos límites son:

- \* Dureza total: 100-550 mg/L de  $CaCO_3$
- \* Dureza cálcica: <250 mg/L de  $Ca^{2+}$
- \* Dureza magnésica: < 50 mg/L de  $Mg^{2+}$

## 6.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.3.2.1. Problema analítico

Determinación de dureza total, cálcica y magnésica en una muestra de agua de efluentes mediante titulación volumétrica por formación de complejos.



Para la determinación del contenido de Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> en la *muestra* se requiere de una solución valorada (**SPS**) de EDTA (titulante) que será preparada y valorada frente a una **SPP** de CaCO<sub>3</sub>.

### 6.3.2.2. Preparación de SPS de EDTA 0.02 mol/L

#### 6.3.2.2.1. PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE EDTA 0.02 mol/L POR DILUCIÓN DE UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE EDTA ~0.1 mol/L

##### Material necesario

1. Solución concentrada de EDTA de 0.1 mol/L
2. Agua destilada
3. Pipeta graduada
4. Probeta graduada con tapa

##### Procedimiento

##### \* **Etapa 1: cálculos previos**

Se deben realizar los cálculos a fin de conocer *el volumen* de alícuota de la solución de EDTA 0.1 mol/L que se deberá tomar para preparar 200 mL ( $V_{EDTA,dil}$ ) de solución de EDTA ~0.02 mol/L.

##### \* **Etapa 2: operatoria experimental**

Seguir el procedimiento indicado en la sección **3.4.2.2** del TPN03 (preparación de SPS por dilución)

#### 6.3.2.2.2. PREPARACIÓN DE LA SPP DE CaCO<sub>3</sub> POR DISOLUCIÓN DE spp DE CaCO<sub>3</sub> PARA VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE EDTA

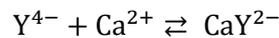
##### Material necesario

1. **spp** de CaCO<sub>3</sub> (almacenado en estufa a 110°C)
2. Pesarustancia
3. Desecador
4. Matraz aforado
5. Balanza analítica
6. Agua destilada
7. HCl (1:1)

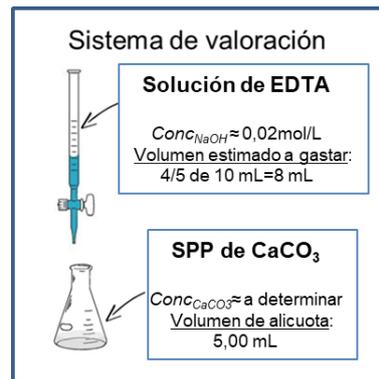
Procedimiento\* **Etapa 1: cálculos previos**

Se deben realizar los cálculos a fin de conocer *la masa de spp* que se deberá pesar para obtener la **SPP** de concentración establecida. Las consideraciones a tener en cuenta son:

1. Equilibrio involucrado en la reacción de valoración:



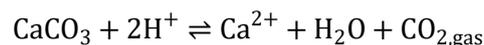
2.  $PF_{CaCO_3} = 100.0869$
3. Concentración de SPP: a determinar según el siguiente sistema experimental



4. Volumen de SPP a preparar: 100.00 mL
5. Masa teórica de spp a pesar: tener en cuenta los conceptos del TP02 para la estimación de la masa teórica de **spp** para la preparación de una **SPP**.

\* **Etapa 2: operatoria experimental**

El  $CaCO_3$  es insoluble en agua, por lo que su disolución debe realizarse en medio ácido. No debe agregarse ácido en exceso ya que dificultará el ajuste de pH necesario para la titulación. La reacción de disolución se representa como:



Entonces, el procedimiento de preparación de la **SPP** de  $CaCO_3$  es el siguiente:

1. Colocar el pesasustancia, limpio y seco en el platillo de la balanza y llevar la balanza a cero.
2. Pesar una masa de **spp** según la masa teórica calculada.
3. Registrar la masa exacta de **spp** pesada.
4. Retirar cuidadosamente el pesasustancia con la **spp** de la balanza.
5. Agregar gota a gota una solución de HCl (1:1) hasta finalizar el desprendimiento de  $CO_2$  gas. Este procedimiento se realiza en campana de extracción en el pesasustancia o un vaso de precipitado pequeño.
6. Transferir la disolución al matraz aforado, enjuagando con agua el pesasustancia o vaso de precipitado a fin de asegurar la transferencia total de la sustancia.
7. Completar el volumen con agua destilada hasta el aforo.
8. Tapar el matraz y *homogeneizar por inversión* al menos 10 veces.

\* **Etapa 3: cálculo de la concentración exacta de la SPP y Etapa 4: obtención y expresión del resultado analítico**

Seguir los pasos indicados en las **etapas 3 y 4** de la **sección 2.3.2** del TP02.

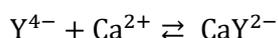
**6.3.2.2.3. VALORACIÓN POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE LA SOLUCIÓN DE EDTA ~0.02 mol/L CON LA SPP DE CaCO<sub>3</sub>**

Material necesario

1. Solución de EDTA ~0.02 mol/L
2. **SPP** de CaCO<sub>3</sub>
3. Solución reguladora (SR) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>4</sub>OH pH=10.0
4. Indicador complejométrico Negro de Eriocromo T (NET, viraje: **rojo vinoso-azul**)
5. Erlenmeyer
6. Pipeta aforada
7. Pipeta graduada
8. Bureta

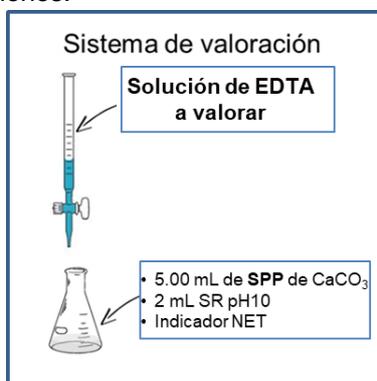
Procedimiento

\* **Etapa 1: equilibrio involucrado en la reacción de valoración:**



\* **Etapa 2: operatoria experimental**

1. Acondicionar la bureta.
2. Tomar la alícuota establecida (5.00 mL) de **SPP** CaCO<sub>3</sub> con pipeta aforada y trasvasarla a un Erlenmeyer.
3. Agregar 2 mL de SR pH=10 con pipeta graduada a la solución a titular.
4. Agregar una pizca de indicador NET.
5. Titular hasta detectar el color **azul** de la solución.
6. Leer el volumen de EDTA gastado en el punto final y registrar.
7. Realizar al menos 4 titulaciones.



\* **Etapa 3: Tabulación de datos experimentales y cálculo de la concentración de la SPS**

Réplica	mmol CaCO <sub>3</sub>		mmol EDTA	
	Vol alícuota (mL)	Conc SPP (mol/L)	Vol gastado (mL)	Conc SPS (mol/L)
1	5.00	Calculada en el paso 6.3.2.2.2		
2	5.00			
3	5.00			
4	5.00			

\* **Etapa 4: obtención y expresión del resultado analítico. Concentración exacta de la SPS de EDTA**

Seguir los pasos indicados en la **etapa 4** de la sección 3.3.2.4 del TPN3.

**Concentración de EDTA: ( $\bar{x} \pm IC$ ) mol/L**

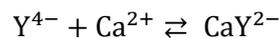
**6.3.2.3. Análisis de una muestra de agua de efluente****6.3.2.3.1. DUREZA TOTAL**Material necesario

1. Muestra de agua a analizar
2. **SPS** de EDTA de concentración exacta conocida (~0.02 mol/L)
3. Solución reguladora (SR)  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$  pH=10.0
4. Indicador complejométrico Negro de Eriocromo T (NET, viraje: **rojo vinoso-azul**)
5. Erlenmeyer
6. Pipeta aforada
7. Pipeta graduada
8. Bureta

Procedimiento\* **Etapa 1: cálculos previos**

Se deben realizar los cálculos previos a fin de conocer *el volumen de alícuota* de **muestra** (sin tratar) que se deberá tomar para llevar a cabo la valoración con el sistema experimental establecido. Para ello se debe considerar lo siguiente:

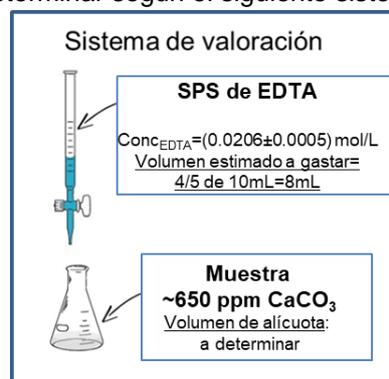
1. Equilibrio involucrado en la titulación:



2.  $\text{PF}_{\text{CaCO}_3} = 100.0869$
3. Concentración informada de la muestra: es la dureza total informada por el cliente.  $C_{\text{muestra}} = \sim 650 \text{ ppm CaCO}_3$ . Para realizar los cálculos, es conveniente convertir la unidad de concentración de *ppm* de  $\text{CaCO}_3$  a *mol/L*; entonces:

$$650 \text{ ppm CaCO}_3 = 650 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \Rightarrow 650 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \times \frac{1}{\text{PF}_{\text{CaCO}_3}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] \times \frac{1 \text{g}}{1000 \text{mg}} \Rightarrow 0.0065 \text{ mol/L}$$

4. Concentración exacta de SPS de EDTA: es la concentración de la **SPS** previamente preparada.  $C_{\text{EDTA}} = (0.0206 \pm 0.0005) \text{ mol/L}$  (valor a modo de ejemplo)
5. Volumen de alícuota: a determinar según el siguiente sistema experimental

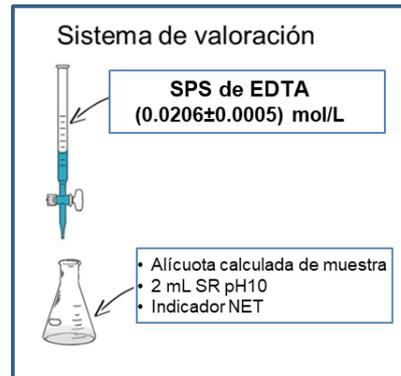


Se debe tener en cuenta que el volumen de alícuota de muestra a utilizar en la valoración debe ser tomado con pipeta aforada de volumen fijo y exacto. Por lo tanto, el volumen calculado de alícuota debe ser reajustado, si es necesario, al volumen más cercano que pueda ser tomado con el material apropiado. Por ejemplo, si el volumen de alícuota calculado es 18.5 mL, se deberá ajustar al volumen

más cercano que pueda tomarse con el material disponible en el laboratorio, en este caso, a 15.00 mL o 20.00 mL.

\* **Etapa 2: operatoria experimental**

1. Acondicionar la bureta con la **SPS** de EDTA
2. Tomar la alícuota establecida de *muestra* con pipeta aforada y trasvasarla a un Erlenmeyer.
3. Agregar 2 mL de SR pH=10 con pipeta graduada a la solución muestra.
4. Agregar una pizca de indicador NET.
5. Titular hasta detectar el color **azul** de la solución.
6. Leer el volumen de EDTA gastado en el punto final y registrar.
7. Realizar al menos 4 titulaciones.



\* **Etapa 3: Tabulación de datos experimentales y cálculo de la dureza total**

Réplica	mmol EDTA		mmol CaCO <sub>3</sub>		Dureza total
	Vol gastado (mL)	Conc EDTA (mol/L)	Vol alícuota (mL)	Conc CaCO <sub>3</sub> (mol/L)	ppm CaCO <sub>3</sub>
1		Calculada en el paso 6.3.2.2.2	Calculada en la etapa 2		
2					
3					
4					

Como se mencionó en la introducción, la dureza de agua se expresa en ppm de CaCO<sub>3</sub>. Por lo tanto, la expresión final de la dureza total se obtiene según la siguiente expresión de cálculo, deducida de la relación estequiométrica en el punto final:

$$\text{mol CaCO}_3 = \text{mol EDTA}$$

$$V_{\text{alícuota}}[\text{mL}] \times \text{Conc}_{\text{CaCO}_3}[\text{mol/L}] = V_{\text{gastado}}[\text{mL}] \times \text{Conc}_{\text{EDTA}}[\text{mol/L}]$$

$$\text{Conc}_{\text{CaCO}_3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = \frac{V_{\text{gastado}}[\text{mL}] \times \text{Conc}_{\text{EDTA}}[\text{mol/L}]}{V_{\text{alícuota}}[\text{mL}]}$$

Entonces,

$$\text{Dureza total [ppmCaCO}_3] = \frac{V_{\text{gastado}}[\text{mL}] \times \text{Conc}_{\text{EDTA}}[\text{mol/L}]}{V_{\text{alícuota}}[\text{mL}]} \times PF_{\text{CaCO}_3} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}}$$

\* **Etapa 4: obtención y expresión del resultado analítico**

Seguir los pasos indicados en la **etapa 4** de la sección 3.3.2.4 del TPN3.

**Dureza total: ( $\bar{x} \pm \text{IC}$ ) ppm CaCO<sub>3</sub>**

### 6.3.2.3.2. DUREZA CÁLCICA O DUREZA DEBIDA A Ca<sup>2+</sup>

#### Material necesario

1. Muestra de agua a analizar
2. **SPS** de EDTA de concentración exacta conocida (~0.02 mol/L)
3. Solución de NaOH 3 mol/L
4. Indicador complejométrico Calcon (CAL, viraje: **rojo vinoso-azul**)
5. Erlenmeyer
6. Pipeta aforada
7. Pipeta graduada
8. Bureta

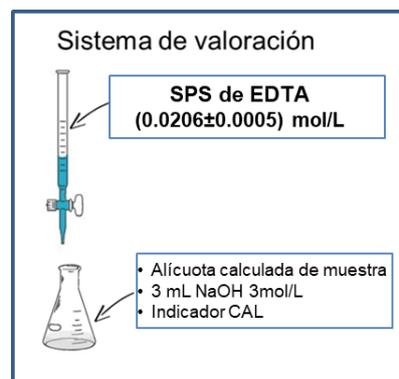
#### Procedimiento

La determinación de la dureza cálcica de una muestra de agua, o dureza debida solo a los iones Ca<sup>2+</sup>, se basa en la titulación por formación de complejos utilizando EDTA como titulante y la muestra ajustada a pH entre 12-13 por agregado de NaOH. A estos valores de pH, los iones Mg<sup>2+</sup>, en caso de estar presentes, precipitan como Mg(OH)<sub>2</sub>, permaneciendo insoluble durante toda la titulación. En consecuencia, el EDTA solo reaccionará con los iones Ca<sup>2+</sup> que se encuentran libres en solución.

Debido a que la información provista por el cliente es solo la dureza total de la muestra, no es posible calcular un volumen de alícuota considerando solo la dureza cálcica. Por este motivo, se utilizará el mismo volumen de alícuota utilizado para la determinación de dureza total.

#### \* **Etapa 1: operatoria experimental**

1. Acondicionar la bureta con la **SPS** de EDTA
2. Tomar la alícuota establecida de *muestra* con pipeta aforada y trasvasarla a un Erlenmeyer.
3. Agregar 3 mL de solución de NaOH 3 mol/L con pipeta graduada a la solución muestra.
4. Agregar una pizca de indicador CAL.
5. Titular hasta detectar el color **azul** de la solución.
6. Leer el volumen de EDTA gastado en el punto final y registrar.
7. Realizar al menos 4 titulaciones.



#### \* **Etapa 2: Tabulación de datos experimentales y cálculo de la dureza total**

Réplica	mmol EDTA <sub>3</sub>		mmol CaCO <sub>3</sub>		Dureza cálcica
	Vol gastado (mL)	Conc EDTA (mmol/mL)	Vol alícuota (mL)	Conc CaCO <sub>3</sub> (mmol/mL)	ppm CaCO <sub>3</sub>
1		Calculada en el paso 6.3.2.2.2	Calculada en la etapa 2		
2					
3					
4					

$$\text{Dureza cálcica [ppmCaCO}_3] = \frac{V_{\text{gastado}}[\text{mL}] \times \text{Conc}_{\text{EDTA}}[\text{mol/L}]}{V_{\text{alícuota}}[\text{mL}]} \times PF_{\text{CaCO}_3} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}}$$

\* **Etapa 3: obtención y expresión del resultado analítico**

Seguir los pasos indicados en la **etapa 4** de la sección **3.3.2.4** del TPN3.

**Dureza cálcica:**  $(\bar{x} \pm IC)$  ppm  $\text{CaCO}_3$

### 6.3.2.3.1. DUREZA MAGNÉSICA O DUREZA DEBIDA A $\text{Mg}^{2+}$

La dureza magnésica de la muestra de agua, o dureza debida solo al  $\text{Mg}^{2+}$ , se determina por diferencia entre la dureza total y la dureza cálcica obtenidas por titulación volumétrica por formación de complejos.

La dureza magnésica se expresa en ppm  $\text{CaCO}_3$  (debido al magnesio), si bien, también puede expresarse como ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Entonces,

$$\text{Dureza total [ppmCaCO}_3] = \text{dureza Ca}^{2+} [\text{ppmCaCO}_3] + \text{dureza Mg}^{2+} [\text{ppmCaCO}_3]$$

$$\text{Dureza Mg}^{2+} [\text{ppmCaCO}_3] = \text{dureza total} [\text{ppmCaCO}_3] - \text{dureza Ca}^{2+} [\text{ppmCaCO}_3]$$

En este caso, el error asociado a la dureza magnésica se obtiene por propagación de las incertidumbres asociadas a cada concentración.

**Dureza magnésica:**  $(\bar{x} \pm IC)$  ppm  $\text{CaCO}_3$

### 6.3.2.3.2. INFORME DE RESULTADOS

Se debe realizar 1 (un) informe mencionando las 3 concentraciones obtenidas: dureza total, cálcica y magnésica en ppm de  $\text{CaCO}_3$ , evaluando y concluyendo acerca de los niveles de dureza del agua.

## 6.4. ACTIVIDAD N°2: PREGUNTAS GLOBALIZADORAS

1. Responda verdadero o falso y justifique:
  - a. La titulación volumétrica por formación de complejos es ion selectiva.
  - b. La determinación de iones polivalentes por formación de complejos se realiza a pH controlado.
  - c. La precipitación de los iones polivalentes afecta a la determinación
2. Discuta cuál es la etapa crítica del proceso experimental para la determinación de dureza total y cálcica por titulación volumétrica por formación de complejos.

## 6.5. MANEJO DE DESECHOS QUÍMICOS GENERADOS DURANTE EL TRABAJO PRÁCTICO

Los desechos químicos generados durante el trabajo práctico deberán ser recolectados en los bidones disponibles en el laboratorio para posterior tratamiento y descarte.