

Sistemas coloidales y tratamiento de aguas

AGUSTÍN BINORA

AGUSBINORA@YAHOO.COM.AR

Objetivos

El objetivo de este trabajo práctico es determinar la dureza de una muestra de agua dura mediante volumetría complejométrica. En la segunda parte, eliminaremos la dureza de la muestra de agua, y observaremos el comportamiento de agua dura y blanda ante el agregado de jabón.

Materiales

- Vasos de precipitados
- Tubos de ensayo
- Bureta
- Probeta
- Matraz de Erlenmayer
- Agarradera
- Pie universal

Introducción teórica

Por empezar definiremos qué es un sistema coloidal: es un sistema material compuesto por una fase fluida continua, y otra dispersa en forma de partículas. Estas partículas no son apreciables a simple vista, pero son bastante más grandes que cualquier molécula o que lo necesario para que el sistema sea homogéneo. Hay varios tipos de sistemas coloidales según el estado de agregación de cada fase. En este trabajo trabajaremos con coloides de sólido en líquido y gas en líquido, es decir que contiene partículas sólidas o gaseosas dispersas en un fluido continuo líquido (compuestos de calcio y magnesio en agua y espuma, respectivamente).

Los sistemas coloidales pueden clasificarse de acuerdo al tipo de interacción que presente con el solvente. Si las partículas son fuertemente atraídas será liofílicas, y si no son atraídas por el solvente, liofóbicas. Si el solvente es agua, se los llama hidrofílicos e hidrofóbicos.

Estos sistemas presentan características particulares, como por ejemplo, que las partículas en suspensión refractan y reflejan la luz (efecto Tyndall); se encuentran animadas por un constante movimiento de rotación y traslación, producto de la transferencia de cantidad de movimiento por parte de las moléculas del solvente (movimiento Browniano), y gozan de una gran estabilidad, a pesar del gran tamaño de las partículas disueltas.

El agua en la naturaleza se encuentra en estado impuro. Puede presentar impurezas físicas, químicas y biológicas. En este trabajo nos dedicaremos a purificar químicamente una muestra de agua dura, que es aquella que contiene un alto nivel de compuestos minerales. En nuestro país, por el tipo de geografía, la dureza se debe principalmente a sales de calcio y magnesio. El agua dura debe ser purificada, ya que su uso puede ocasionar inconvenientes en la industria, como por ejemplo la precipitación de las sales causantes de la dureza en tubos y cañerías, con la consecuente disminución de la capacidad de los mismos. En el ámbito doméstico, uno de sus mayores inconvenientes es el de la dificultad para el lavado, debido a que no produce espuma con el jabón, además de que estropea electrodomésticos y su posible olor desagradable. El ablandamiento químico consiste en eliminar las sales para evitar estos problemas.

Explicaremos con más detalle el motivo por el cual el agua dura no produce espuma, lo cual se denomina cortado del jabón. Éste es una sal de sodio que disuelta en agua, o dispersa coloidalmente, produce espuma. En cambio, las sales de los cationes calcio y magnesio son insolubles en agua, y solo se lograra espuma en agua dura si se agrega jabón en exceso.

La dureza del agua se puede clasificar en dureza permanente o temporaria. La primera es aquella que no puede ser eliminada al hervir el agua, y es causada por cationes de calcio y magnesio asociados a cualquier anión que no sea carbonatos. Por ejemplo, CaSO_4 o MgCl_2 . La dureza temporal se debe al calcio o magnesio asociados a carbonatos (carbonato ácido o bicarbonato), y puede ser eliminada al hervir el agua. Por ejemplo, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ o $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. El bicarbonato de estos cationes se convierte por el calentamiento en dióxido de carbono, agua, y carbonato de catión, que precipitará, dejando al agua menos dura. La ecuación que representa esto es:



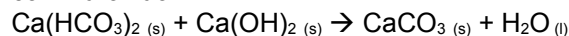
La dureza total es la suma de la temporaria y la permanente.

La dureza del agua se suele medir en miligramos de carbonato de calcio CaCO_3 por litro o kilo de agua (ppm). A pesar que la dureza también se deba al magnesio, como 1 mol de cada reactivo (carbonato de calcio y de magnesio) corta la misma cantidad de jabón (2 moles) se utiliza como parámetro el carbonato cálcico por tener una masa molar de 100 g., lo que facilita las cuentas. Se considera que si la dureza es inferior a 50 ppm, el agua es blanda, si es superior a 200 ppm es muy dura, si la dureza está entre 50 y 150 ppm es media, y entre 150 y 200 ppm, dura.

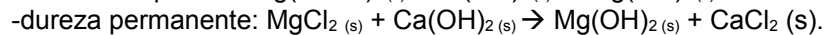
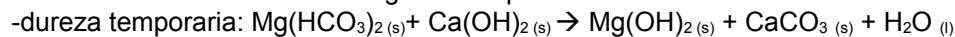
Un método de ablandamiento de agua dura es por intercambio iónico, utilizando resinas. Las resinas son sólidos no cristalinos, porosos, insolubles en agua. Serán catiónicas o aniónicas, ácidas o básicas, de acuerdo a las impurezas que se quieran remover. Una posible ecuación es la siguiente:

$2 \text{R-Na} (\text{s}) + \text{Me}^{2+} (\text{ac}) \leftrightarrow \text{R}_2\text{-Me} (\text{s}) + 2 \text{Na}^+ (\text{ac})$, en donde Me es algún metal. Se ve como el agua se va ablandando a medida que sus iones metálicos se van sustituyendo por iones Na^+ provenientes de la resina, y ésta recibe a su vez los iones metálicos del agua dura que queremos eliminar. Este tratamiento se debe hacer en cadena, utilizando distintas resinas, para desmineralizar completamente el agua.

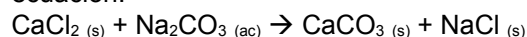
Otro método de ablandamiento muy usado en la industria es el de la cal-soda. Se basa en la obtención de compuestos insolubles de calcio y magnesio usando cal (hidróxido de calcio) y soda (carbonato de sodio). La dureza temporaria debido al calcio se convierte en carbonato si se lo trata con hidróxido:



La dureza debido al magnesio se puede eliminar con cal:



Al eliminar con cal la dureza permanente debida al magnesio se genera dureza permanente debida al calcio, que se elimina tratándola con carbonato de sodio, de acuerdo a la siguiente ecuación:



En el laboratorio, la dureza la determinaremos mediante volumetría complejométrica. Consiste en determinar qué volumen de una solución de concentración conocida se requiere para hacer reaccionar completamente una sustancia contenida en otra solución de concentración desconocida, conociendo la estequiometría de la reacción. La solución de concentración conocida que irá en la bureta será una solución de EDTA. El EDTA contiene cuatro hidrógenos, y se suele representar como H_4Y . Tiene la facilidad de liberar esos cuatro protones, y aceptar en lugar de ellos un catión, formando complejos estables. Independientemente de la carga que tenga el catión, el EDTA sólo admite uno. Para el magnesio y el calcio, las ecuaciones son las siguientes:



Si el catión tiene un número de valencia menor a +4, el complejo que se forma tiene carga negativa.

En la determinación de la dureza mediante volumetría complejométrica, utilizamos además un indicador de color, denominado negro de eriocromo T (NET) que nos facilitará visualizar el punto final de la reacción. Al adicionar EDTA a la muestra de agua dura que contiene iones de calcio y magnesio, reacciona primero con los iones calcio, y luego con el magnesio (en este orden ya que el complejo EDTA-Mg^{2+} es el menos estable de los dos). Mientras hayan iones magnesio libres se combinarán con el NET dando color rojo. Cuando todos ellos estén formando complejos con el EDTA (EDTA-Mg^{2+} es más estable que NET-Mg^{2+}), el NET se presentará solo, sin combinarse con magnesio, dando un color azul. Cabe aclarar que esto se puede realizar a un pH de 10. A pHs mayores, precipitan CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, además cambia la estabilidad de los complejos, con lo cual es más difícil determinar el punto final de la reacción, sumado a que los complejos con NET presentan una diferencia de colores menos evidente.

Procedimiento y resultados

En primer lugar, determinaremos la dureza de una muestra dada de agua dura mediante volumetría complejométrica. Medimos 25 mL de la muestra de agua dura, y la colocamos en un Erlenmayer. Luego adicionamos 10 mL de un buffer de pH 10 una punta de espátula de indicador NET, lo cual hace virar la solución a un color rojo borravino. Colocamos 25 mL de EDTA en una bureta, enrasamos, y comenzamos a titular, cuidándonos de agitar el Erlenmayer a medida que van cayendo gotas de EDTA. Finalizamos cuando el color de la solución del matraz vira de rojo a azul.

Utilizamos un volumen de 2,3 mL. Teniendo como dato que 1 mL de EDTA titula 0,829 mg de dureza, nuestros 2,3 mL fueron usados para titular 2,05 mg de dureza. Éstos están contenidos en los 25 mL, así que la dureza de la muestra de agua es de 82 ppm. De acuerdo a la clasificación por dureza que hicimos previamente, esta agua tiene dureza media.

1 mL EDTA ----- 0,829 mg de dureza
2,3 mL EDTA ----- 2,05 mg de dureza

25 mL agua ----- 2,05 mg de dureza
1000 mL agua ----- 82 mg de dureza = 82 ppm

Esta dureza es la total. En este caso en particular coincide con la dureza permanente, puesto que sabemos no hay en esta muestra de agua dura impurezas temporarias debido al calcio o magnesio (bicarbonato de calcio o bicarbonato de magnesio).

En segundo lugar, ablandaremos el agua por intercambio iónico. Para eso, vertimos una muestra de agua dura por la parte superior de la columna de resina, y por la parte inferior recogemos el agua tratada. El agua se va ablandando a medida que los iones metálicos se van sustituyendo por los iones provenientes de la resina, y ésta recibe a su vez los iones metálicos del agua dura que queremos eliminar.

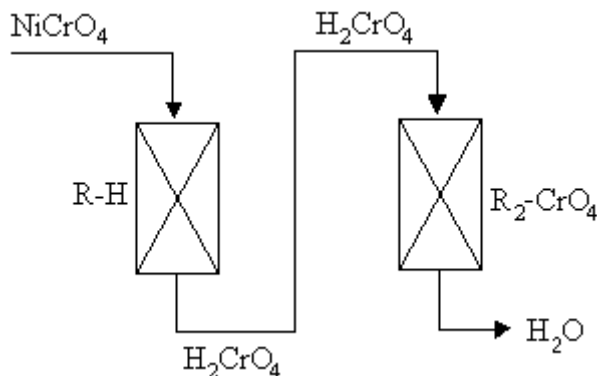
Finalmente, colocamos en un tubo de ensayos agua dura sin tratar y en otro agua blanda, y agregamos en ambos unas gotas de solución jabonosa, para observar las diferencias. El tubo que contiene el agua blanda forma espuma de la forma que conocemos (dispersión coloidal de gas en líquido), mientras que el tubo con el agua dura no, sino que se observa una turbiedad debido a las partículas de calcio y magnesio.

Ejercicios de aplicación

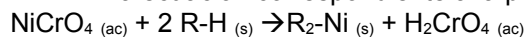
Los problemas 1 a 5 están ya resueltos en la introducción teórica.

6) De gastar toda una bureta de EDTA no tenemos que seguir titulando con el mismo volumen de solución en el matraz. Puesto que no sabemos cuántas buretas de EDTA necesitaremos, más lógico sería utilizar un volumen de la solución del matraz menor. Además, así se ahorran costos, y disminuimos las incertezas.

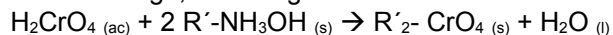
7) El esquema de la instalación es el siguiente:



La ecuación correspondiente a la primera parte es:



Luego, en la segunda columna:



c) Como la carrera es de 100 hs, pasarán 9000 L

1 L -----150 mg

9000 L---- 1350000 mg, que equivalen a 7728 milimoles de NiCrO₄.

Cada molécula de cromato de níquel necesit 2 protones, por lo tanto, 2 moléculas de la resina ácida. Con lo cual, utilizaremos 7728 * 2 = 15455 mmoles de R-H.

Como la primera resina puede dar un mol de protones por cada mol de moléculas, un mol es igual a un equivalente.

950 mmoles -----1 L

15455 mmoles ----- 16, 27 L

Para la segunda resina, el planteo es el mismo:

1150 mmoles -----1 L

15455 mmoles ----- 13, 44 L

d) Necesitamos regenerar 15455 mmoles de resina, entonces vamos a necesitar esta cantidad de moles de HCl y NaOH:

8 moles NaOH-----1 L de sc.

15,455 moles -----→ 1,93 L de sc. NaOH 8M.

6 moles HCl -----1 L sc.

15,455 moles -----→ 2,58 L sc. HCl 6 M.

8) Una molécula de EDTA se lleva un solo catión. De acuerdo a los datos, consumimos 0,0001 mol de EDTA = 0,0001 mol Ca²⁺.

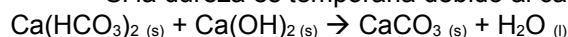
0,0001 mol Ca²⁺ * 100 g/mol * 1000 mg/g = 10 mg de Ca²⁺ en nuestra solución.

50 cm³ ----- 10 mg Ca²⁺

1000 cm³-----→ 200 ppm.

b) Lo que nos importa sacar es el catión calcio.

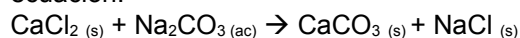
Si la dureza es temporaria debido al calcio, utilizaremos cal, de acuerdo a la ecuación:



50 cm³ ----- 0,0001 moles de Ca(HCO₃)₂ = 0,0001 moles Ca(OH)₂

1000000 cm³----- 2 moles de Ca(OH)₂. Entonces, necesitamos 148 gramos de Ca(OH)₂.

Si la dureza es permanente debido al calcio, utilizaremos soda, de acuerdo a la siguiente ecuación:



El planteo es el mismo: vamos a necesitar 2 moles de soda, que son 212 gramos de Na₂CO₃.

9) El bicarbonato de magnesio da dureza temporaria. El sulfato de calcio y el cloruro de magnesio dan dureza permanente. El nitrato de sodio no da dureza al agua, porque no contiene sodio o magnesio.

a) 12,5 mg de Mg(HCO₃)₂ = 0,0854 mmoles

7,5 mg de CaSO₄ = 0,055 mmoles

9,5 mg de MgCl₂ = 0,099 mmoles.

Dureza temporaria: (0,000854 * 100 * 1000) / 0,05 L = 170,8 ppm

Dureza permanente: ((0,055 + 0,099) * 100 * 1000) / 50 cm³ = 308 ppm

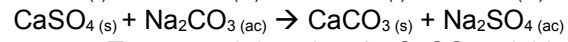
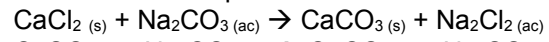
b) Luego de someterlo a ebullición queda la dureza permanente, ya que la temporaria se va al hervir el agua.

c) Luego de hervir, queda sulfato de calcio y cloruro de magnesio. Para eliminar este último, agregamos cal: MgCl₂(s) + Ca(OH)₂(s) → Mg(OH)₂(s) + CaCl₂(s).

50 cm³ ----- 0,099 mmoles MgCl₂

1000000 cm³ → 1,98 moles MgCl₂ = 1,98 moles Ca(OH)₂ = 146,52 g de cal.

Para eliminar la dureza debido al calcio vamos a tener que eliminar con soda el CaSO₄ y también el CaCl₂ que se formó de eliminar la dureza debido al magnesio.



Tenemos 1,1 moles de CaSO₄ y 1,98 moles de CaCl₂, así que vamos a necesitar 1,1 + 1,98 moles de Na₂CO₃ = 3,08 moles = 326,5 gramos de Na₂CO₃.