63.01 / 83.01 Química

Departamento de Química

EJERCICIO DE DETERMINACIÓN DE DUREZA Y MÉTODO DE CAL - SODA GUÍA 8 : AGUAS











GUÍA DE PROBLEMAS G8

AGUAS

EJERCICIO DE DETERMINACIÓN DE DUREZA Y MÉTODO DE CAL - SODA



AGUAS DETERMINACIÓN DE DUREZA Y MÉTODO DE CAL - SODA

Se determinó la composición química de una muestra de agua extraída de un pozo de petróleo, encontrándose que para evitar el depósito de sarro en los tubos de extracción, es necesario eliminar la dureza presente. Se informó que la cantidad de especies iónicas de la muestra contiene: 8,36 mg de hidrógeno carbonato, 2,17 mg de magnesio, 5,34 mg de cloruro, 2,61 mg de calcio y 1,05 mg de sulfato. Considerando que la muestra tomada del pozo fue de 50 mL:

- a) Clasificar el agua según su dureza.
- b) Determinar los diferentes tipos de dureza que contiene la muestra de agua.
- c) Escribir las ecuaciones de las reacciones que suceden si se somete la muestra a ebullición.
- d) Determinar las masas de reactivos hidróxido de calcio y carbonato de sodio necesarias para eliminar totalmente la dureza presente en 100 L de agua, empleando el método de la cal-soda.
- e) Si la cantidad de hidrógeno carbonato en los 50 mL de muestra fuese de 32 mg, determinar los diferentes tipos de dureza para la muestra de agua.



AGUAS DETERMINACIÓN DE DUREZA Y MÉTODO DE CAL - SODA

DATOS:

❖ V muestra = 50 mL

• 8,36 mg HCO₃
• 2,17 mg Mg²⁺
• 5,34 mg Cl⁻
• 2,61 mg Ca²⁺
• 1,05 mg SO₄²⁻



a) Clasificar el agua según su dureza.

Un agua es dura cuando contiene una gran cantidad de minerales divalentes. Estos minerales pueden incrustarse en los equipos, provocando una disminución en su eficiencia.

La dureza Total de un agua se define como la suma de las cantidades de Calcio $(C_a^{2^+})$ y Magnesio $(M_g^{2^+})$ existentes en ella, expresada en unidades de miligramos por litro de CaCO₃. Se toma el CaCO₃ como base de cálculo ya que la masa molar de dicha sustancia es 100 g / mol = 100 mg / mmol.

$$D_{Total} = \frac{\left(mmol_{Ca^{2+}} + mmol_{Mg^{2+}}\right)}{V_{muestra}\left[L\right]} * 100 \frac{mg}{mmol} = \left[\frac{mg}{L}\right] = \left[ppm_{CaCO_3}\right]$$



Averiguamos *mmoles* de Ca^{2+} :

Como establece el enunciado tenemos en la muestra 2,61 mg de Ca^{2+} , dividimos por la masa molar del Calcio (40 mg/mmol):

mmoles de
$$Ca^{2+} = \frac{2,61 \, mg \, Ca^{2+}}{40 \, mg/mmol} = 0,06525 \, mmoles de \, Ca^{2+}$$

Averiguamos *mmoles* de Mg^{2+} :

Como establece el enunciado tenemos en la muestra 2,17 mg de Mg^{2+} , dividimos por la masa molar del Magnesio (24,3 mg/mmol):

mmoles de
$$Mg^{2+} = \frac{2,17 \, mg \, Ca^{2+}}{24,3 \, mg/mmol} = 0,089 \, mmoles de \, Mg^{2+}$$

$$D_{Total} = \frac{\left(0,06525 \ mmol_{Ca^{2+}} + \ 0,089 \ mmol_{Mg^{2+}}\right)}{0,05 \ L} * 100 \ \frac{mg}{mmol} = 308, 5 \frac{mg}{L} \approx 309 \ ppm_{CaCO_3}$$



 $D_{Total} = 309 ppm_{CaCO_3}$

Tabla para clasificación de agua según su Dureza para uso industrial:

0 – 50 ppm CaCO₃ agua blanda
 50 – 150 ppm CaCO₃ agua semi-dura
 150 – 300 ppm CaCO₃ agua dura
 más de 300 ppm CaCO₃ agua muy dura

Por otro lado para el Código Alimentario Argentino (http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/marco/caa/capitulo 12.php):

"Con las denominaciones de Agua potable de suministro público y Agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico...". Entre las condiciones que el CAA establece que deben cumplirse, establece que: "la dureza máxima permitida es 400 mg/L".

Como vemos, obtuvimos una dureza menor a 400 ppm por lo que clasificaremos esta agua como *apta para el consumo* pero industrialmente, como es mayor a 300 ppm será clasificada como:





COMENTARIO ADICIONAL

Explicación de la fórmula de D_{Total} .

La dureza se informa en mg de $CaCO_3$ por litro, que es lo mismo que decir ppm de $CaCO_3$ por lo tanto a partir de los mmoles de Ca^{2+} y Mg^{2+} , vamos a tratar de llegar a ppm de $CaCO_3$.

mmoles de Ca²⁺ y Mg²⁺ = $0.06525 \text{ mmol}_{\text{Ca}^{2+}} + 0.089 \text{ mmol}_{\text{Mg}^{2+}} = 0.15425 \text{ mmoles}$

0,15425 mmoles en 50 mL de muestra: 50 mL ______ 0,15425 mmoles

1000 mL _____ x = 3,09 mmoles

Pasamos los mmoles a mg de $CaCO_3$ usando la masa molar del $CaCO_3$ $\left(100 \frac{mg}{mmoles}\right)$:

$$3,09 \ mmoles * 100 \frac{mg}{mmoles} = 309 \ mg \ en \ 1000 \ mL \longrightarrow por \ lo \ tanto \ tenemos \ 309 \frac{mg}{L} \approx 309 \ ppm_{CaCO_3}$$



b) Determinar los diferentes tipos de dureza que contiene la muestra de agua.

En cuanto a su comportamiento frente al calor, la dureza total del agua se clasifica en Temporaria y Permanente. Cuando una muestra de agua dura tiene bicarbonatos (HCO_3 -) y se lleva a ebullición, se producen las siguientes reacciones:

$$Ca(HCO_3)_{2(ac)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

 $Mg(HCO_3)_{2(ac)} \rightarrow MgCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$

Por lo que la cantidad de iones bicarbonato que hay en la muestra, determina la cantidad de iones de Calcio (Ca^{2+}) y Magnesio (Mg^{2+}) con los que se combinarán. Dichos compuestos formados, pueden ser eliminados por calentamiento, disminuyendo así la dureza total de la muestra. Por lo tanto, se denomina *Dureza Temporaria*. El resto de los iones de Calcio (Ca^{2+}) y Magnesio (Mg^{2+}) que forman parte de la *Dureza Total* y que no se combinaron con los iones bicarbonato, se denominan *Dureza Permanente*.

$$D_{Temporaria} = \frac{(mmol_{HCO_3}^-)}{2 * V_{muestra} [L]} * 100 \frac{mg}{mmol} = \left[\frac{mg}{L}\right] = \left[ppm_{CaCO_3}\right]$$

Se debe a la estequiometría de las reacciones, ya que para consumir 1 mmol de Ca^{2+} o Mg^{2+} se necesitan 2 mmoles de HCO_3 - (formando $Ca(HCO_3)_2$ o $Mg(HCO_3)_2$, respectivamente

Averiguamos mmoles de HCO_3 -:

Como establece el enunciado tenemos en la muestra 8,36 mg de HCO_3 -, dividimos por la masa molar del ión bicarbonato (61 mg/mmol):

$$mmoles\ de\ HCO_3 - = \frac{8,36\ mg\ HCO_3 - }{61\ mg/mmol} = 0,1370\ mmoles\ de\ HCO_3 -$$

$$D_{Temporaria} = \frac{\left(0,1370 \ mmol_{HCO_3}^{-}\right)}{2 * 0,05 \ L} * 100 \ \frac{mg}{mmol} = 137 \ \frac{mg}{L} = \boxed{137 \ ppm_{CaCO_3}}$$



$$D_{Permanente} = D_{Total} - D_{Temporaria}$$

Por último, averiguamos la dureza permanente de la muestra:

$$D_{Permanente} = 309 ppm_{CaCO_3} - 137 ppm_{CaCO_3}$$

$$D_{Permanente} = 172 \ ppm_{CaCO_3}$$

$$D_{Total} = 309 ppm_{CaCO}$$

$$D_{Total} = 309 \ ppm_{CaCO_3}$$
 Las distintas durezas de la muestra son:
$$D_{Temporaria} = 137 \ ppm_{CaCO_3}$$

$$D_{Permanente} = 172 ppm_{CaCO_3}$$



c) Escribir las ecuaciones de las reacciones que suceden si se somete la muestra a ebullición.

En este caso la muestra contiene iones bicarbonatos (HCO_3 -) pero para saber si ocurren las dos ecuaciones presentadas en el ítem anterior tenemos que analizar los resultados obtenidos ya que el ión bicarbonato tiene más afinidad al ión Mg^{2+} que al ión Ca^{2+} . Esto significa que primero se consumirán los iones Mg^{2+} y luego los de Ca^{2+} . Por lo tanto calcularemos la dureza producida por el Mg^{2+} y la compararemos con la dureza temporaria. Generándose así tres escenarios posibles:

- SI dureza por $Mg^{2+} < D_{Temporaria} \longrightarrow D_{Temporaria}$ estará formada por iones Mg^{2+} y Ca^{2+} y $D_{Permanente}$ sólo formada por iones Ca^{2+} .
- SI dureza por $Mg^{2+} = D_{Temporaria} \longrightarrow D_{Temporaria}$ estará formada sólo por iones Mg^{2+} y $D_{Permanente}$ sólo formada por iones Ca^{2+} .
- SI dureza por $Mg^{2+} > D_{Temporaria} \longrightarrow D_{Temporaria}$ estará formada sólo por iones Mg^{2+} y $D_{Permanente}$ formada por iones Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Averiguamos la dureza debido a la presencia de Mg^{2+} :

Previamente, en el ítem a), ya calculamos los mmoles de Mg^{2+} que contiene la muestra = 0,089 mmoles de Mg^{2+} , aplicamos entonces la fórmula para el cálculo de dureza pero sólo lo haremos para el Mg^{2+} .

$$D_{Mg^{2+}} = \frac{\left(0,089 \ mmol_{Mg^{2+}}\right)}{0,05 \ L} * 100 \ \frac{mg}{mmol} = 178 \ \frac{mg}{L} = 178 \ ppm_{CaCO_3}$$

Por lo tanto, como $D_{Mg^{2+}} > D_{Temporaria} = 137 \ ppm_{CaCO_3}$, entonces estamos en el escenario n°3, donde $D_{Temporaria}$ estará formada sólo por iones Mg^{2+} y $D_{Permanente}$ formada por iones Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Esto significa que si la muestra se lleva a ebullición sólo se producirá la siguiente reacción:

$$Mg(HCO_3)_{2(ac)} \rightarrow MgCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$



d) Determinar las masas de reactivos — hidróxido de calcio y carbonato de sodio - necesarias para eliminar totalmente la dureza presente en 100 L de agua, empleando el método de la cal-soda.

El Método de Cal – Soda es un procedimiento que se utiliza para eliminar la dureza tanto temporaria como permanente de una muestra de agua. El mismo consiste en el agregado de dos sustancias a dicha muestra. Las sustancias que se utilizan son: Hidróxido de Calcio, llamado comercialmente Cal, y Carbonato de Sodio, llamado comercialmente Soda Solvay.

Al agregar dichos compuestos, el Hidróxido de Calcio eliminará la dureza temporaria del Mg^{2+} y del Ca^{2+} y también la dureza permanente debida al Mg^{2+} . Por otro lado, el Carbonato de Sodio eliminará la dureza permanente debida al Ca^{2+} , dicha dureza se debe a la presencia inicial de Ca^{2+} en la muestra y también a iones Ca^{2+} que se generaron a partir de la reacción de eliminación de la dureza permanente del Mg^{2+} .



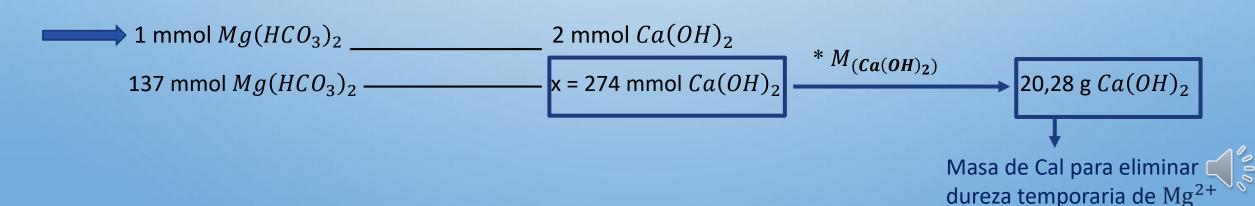
En este caso sólo tenemos Dureza Temporaria debida a Mg^{2+} , por lo que la primera reacción que ocurrirá será:

$$Mg(HCO_3)_2 + 2 Ca(OH)_2 \rightarrow 2 CaCO_{3(s)} + 2 H_2O_{(l)} + Mg(OH)_{2(s)}$$

Para calcular la masa de Cal necesaria haremos estequeometría a partir de la cantidad de Dureza Temporaria que tenemos:

0,05 L 0,0685 mmol
$$Mg(HCO_3)_2$$

100 L $x = 137 \text{ mmol } Mg(HCO_3)_2$



Luego ocurre la reacción de eliminación de Dureza Permanente de ${\rm Mg}^{2+}$ también a partir de Hidróxido de Calcio:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+}_{(ac)} + Mg(OH)_{2(s)}$$

Para calcular la masa de Cal necesaria haremos estequeometría a partir de la cantidad de Dureza Permanente debido

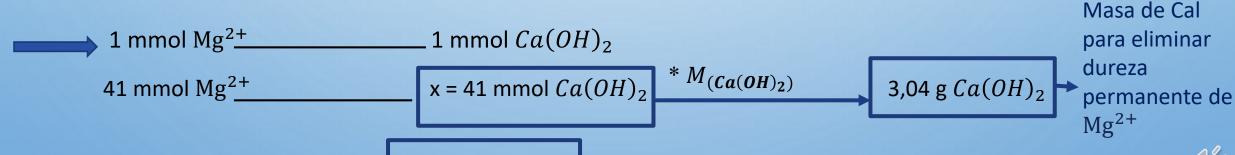
a Mg²⁺ que tenemos:

0,05 L 0,089 mmol Mg²⁺

$$100 L x = 178 \text{ mmol Mg}^{2+}$$

Se generaron iones de Ca²⁺ que serán eliminados en el paso siguiente

$$Mg^{2+}_{(mmoles\ perm)} = Mg^{2+}_{(mmoles\ total)} - Mg^{2+}_{(mmoles\ temp)} = 178\ mmoles - 137\ mmoles = 41\ mmoles\ Mg^{2+}_{(mmoles\ total)}$$

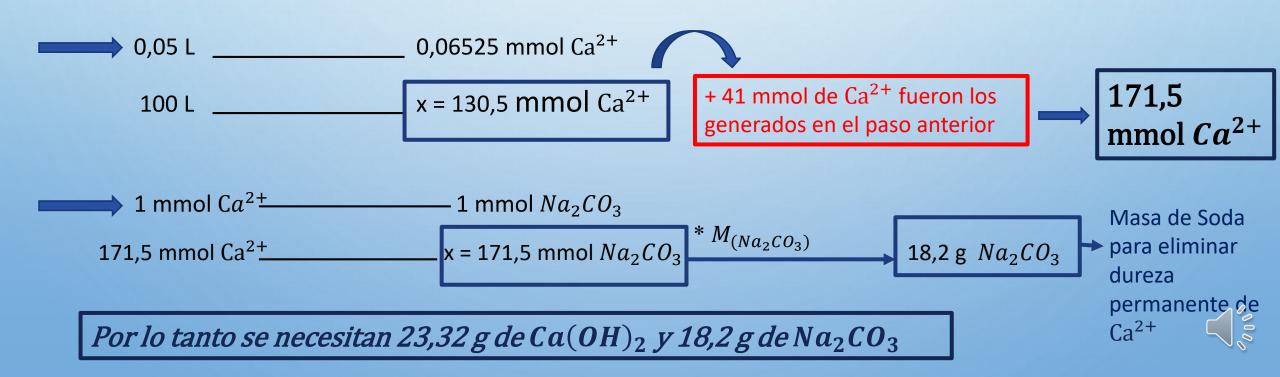


$$m_{\textit{Ca}(\textit{OH})_2} = 20,28 \ g + 3,04 \ g = 23,32 \ g \ \textit{Ca}(\textit{OH})_2$$
 Masa Total de Cal necesaria

Luego ocurre la reacción de eliminación de Dureza Permanente de Ca²⁺ a partir de Carbonato de Sodio:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+_{(ac)} + CaCO_{3(s)}$$

Para calcular la masa de Cal necesaria haremos estequeometría a partir de la cantidad de Dureza Permanente debido a Ca^{2+} que tenemos ya sea originalmente en la muestra como el generado en la reacción del paso anterior.



e) Si la cantidad de hidrogeno carbonato en los 50 mL de muestra fuese de 32 mg, determinar los diferentes tipos de dureza para la muestra de agua.

Averiguamos la nueva cantidad de mmoles de HCO_3 -:

Como establece el enunciado tenemos en la muestra 32 mg de HCO_3 -, dividimos por la masa molar del ión bicarbonato (61 mg/mmol):

mmoles de
$$HCO_3$$
 - = $\frac{32mg\ HCO_3}{61\ mg/mmol}$ = 0,5246 mmoles de HCO_3 -

$$D_{Temporaria} = \frac{\left(0,5246 \ mmol_{HCO_3}^{-}\right)}{2 * 0,05 \ L} * 100 \ \frac{mg}{mmol} = 524,6 \ \frac{mg}{L} = 524,6 \ ppm_{CaCO_3}$$

Como vemos la cantidad de moles de $C\alpha^{2+}$ y Mg^{2+} no cambió, por lo tanto la Dureza total no cambia y nunca la Dureza Temporaria puede ser mayor que la total:

$$\longrightarrow D_{Total} = D_{Temporaria} = 309 \ ppm_{CaCO_3} \ y \ D_{Permanente} = 0 \ ppm_{CaCO_3}$$