

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	1 de 9

## 1. OBJETIVO

Dar los lineamientos para la aplicación de la metodología en la determinación de dureza cálcica en agua envasada según la resolución 12186 de 1991.

## 2. ALCANCE

Este método es aplicable a la determinación de dureza cálcica en aguas para consumo humano, agua envasada y se extiende también para muestras de aguas tratadas y naturales.

## 3. RESPONSABILIDAD

Será responsabilidad de:

- Jefe de División de Referencia en Salud: velar por que este procedimiento se cumpla por parte del personal del Laboratorio de Ambiental.
- Profesional del Laboratorio Ambiental del Laboratorio Departamental de Salud Pública: aplicar correctamente este procedimiento.

## 4. TERMINOLOGÍA

No aplica.

## 5. CONDICIONES GENERALES

No aplica.

## 6. FUNDAMENTO DEL METODO DE ENSAYO.

### 6.1 MÉTODO

La dureza está basada en las concentraciones de las sales de calcio y magnesio, y se usa como una medida de la calidad del agua potable. Los compuestos de calcio se usan en la industria farmacéutica en la preparación de pigmentos, fertilizantes, plastificantes y en fotografía <sup>[2]</sup>.

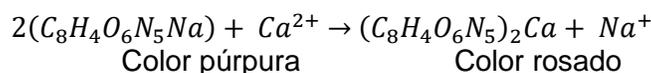
La presencia del calcio en el agua proviene de su paso a través de depósitos de piedras calizas, dolomitas, yeso, etc. Su contenido varía entre 0 y cientos de miligramos por litro, mg/L; dependiendo del origen y tratamiento del agua. Pequeñas concentraciones de carbonato de calcio, (CaCO<sub>3</sub>), evitan la corrosión de tuberías metálicas porque depositan una capa protectora. Por el contrario, cantidades apreciables de CaCO<sub>3</sub> son precipitadas al someterlas a calentamiento formando incrustaciones adversas en calderas, tuberías y utensilios de cocina <sup>[3]</sup>.

Una de las formas de disminuir la cantidad de calcio, y de ésta forma la dureza del agua es aplicando un tratamiento de ablandamiento químico, ósmosis inversa, electrodiálisis o intercambio iónico <sup>[3]</sup>.

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	2 de 9

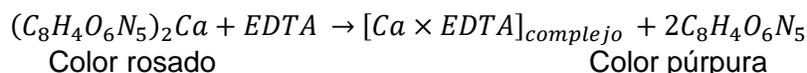
Por otro lado, cuando se agrega un cantidad de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, (EDTA), a un agua que contiene calcio y magnesio, éste se mezcla primero con el calcio. Cuando el pH es lo suficientemente alto, el magnesio precipita como hidróxido, y de ésta forma se puede determinar directamente el calcio presente en la muestra, utilizando un indicador que sólo se combine con el calcio.

Existen varios indicadores que originan un cambio de color una vez que todo el calcio ha formado un complejo con el EDTA a un pH entre 12-13. De hecho, el purpurato de amonio o murexida,  $((C_8H_4O_6N_5)(NH_4))$ , constituye un ejemplo de estos indicadores. La reacción puede representarse en la forma siguiente para la sal sódica de murexida [3]:



**Esquema 1.** Formación de purpurato de calcio [3].

Al añadir EDTA, éste forma complejo primero con el calcio que estaba en la solución y luego con el que se había incorporado al indicador, haciéndolo volver a su color original e indicando el punto final de la titulación. La reacción puede indicarse en la forma siguiente [3]:



**Esquema 2.** Formación del complejo de calcio [3].

## 7. LIMITACIONES O INTERFERENCIAS.

Los siguientes valores de concentraciones de iones no interfieren cuando se determina la dureza por el calcio:  $Cu^{2+}$  2 mg/L,  $Fe^{2+}$  20 mg/L,  $Fe^{3+}$  20 mg/L,  $Mn^{2+}$  10 mg/L,  $Zn^{2+}$  5 mg/L,  $Pb^{2+}$  5 mg/L,  $Al^{3+}$  5 mg/L y  $Sn^{4+}$  5mg/L. El ortofosfato precipita el calcio al pH del ensayo. El estroncio y el bario dan interferencia positiva. Una alcalinidad por encima de 300 mg/L puede ser la causa de un punto final indistinguible en las aguas duras.

Si a un pH de 12 a 13 se deja expuesta la muestra al aire, se precipita el calcio como  $CaCO_3$  por reacción con el  $CO_2$ .

## 8. RECOLECCION E IDENTIFICACION DE LA MUESTRA.

Tomar una muestra representativa de 100 mL y recolectarla en recipientes de plástico o vidrio de borosilicato perfectamente limpio.

La muestra no requiere de conservantes y se debe almacenar a 4 °C evitando su congelación; bajo estas condiciones se puede almacenar por un periodo de un mes.

## 9. CONSERVACION DE LA MUESTRA

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	3 de 9

No aplica.

## 10. EQUIPOS

- Plancha de agitación.
- Balanza analítica.
- pH-metro.

## 11. REACTIVOS, CONTROLES Y MATERIALES DE REFERENCIA

- Balones aforados.
- Vasos de precipitado.
- Probetas.
- Pipetas aforadas y/o graduadas.
- Bureta, vidrio de borosilicato (25- mL).
- Agitador magnético.
- Soporte universal.
- Pinzas para bureta.
- Pera o pipeteador.

### 11.1 Reactivos<sup>[1]</sup>:

- ✓ **Agua destilada y desionizada.**
- ✓ **Hidróxido de sodio, (NaOH), 1 N:**

Disolver 40 g de NaOH en 1000 mL de agua destilada y desionizada.

- ✓ **Murexida, indicador:**

Disolver 150 mg del indicador en 100 g de etilenglicol. Las soluciones acuosas no son estables por más de un día.

El indicador en una mezcla sólida es muy estable; se prepara mezclando 0,2 g de indicador con 100 g de cloruro de sodio (NaCl), macerar y homogenizar. Almacenar la mezcla en un recipiente perfectamente tapado.

Nota: Adicionar 0,2 g o 1-2 gotas de indicador por cada 50 mL de muestra que se vaya a titular.

- ✓ **EDTA, 0,02 N (0,01 M):**

Disolver 3,723 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, (EDTA), en agua destilada y desionizada; luego, transferir cuantitativamente a un balón de un litro y completar el volumen con agua destilada y desionizada.

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	4 de 9

Estandarizar frente a solución de carbonato de calcio, (CaCO<sub>3</sub>).

La normalidad del EDTA se calcula haciendo uso de la Ecuación 1.

$$N_{EDTA} = \frac{V_{CaCO_3} * N_{CaCO_3}}{V_{EDTA}}$$

### Ecuación 1. Calculo de la normalidad del EDTA

Donde:

$N_{EDTA}$  = Normalidad del titulante EDTA (eq-g/L).

$V_{CaCO_3}$  = Volumen de solución de CaCO<sub>3</sub> titulada (mL).

$N_{CaCO_3}$  = Normalidad de la solución de CaCO<sub>3</sub> titulada (eq-g/L).

$V_{EDTA}$  = Volumen de EDTA gastados en la titulación (mL).

Nota: Almacenar en frasco de vidrio borosilicatado o de plástico. Es estable por varias semanas pero para compensar el posible deterioro gradual, debe estandarizarse mensualmente.

✓ **Solución patrón de Ca, 1000 mg/L de CaCO<sub>3</sub> (0,02 N):**

Pesar 1 g de carbonato de calcio previamente secado a 105 °C durante 2 horas y colocarlo en un erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del frasco y adicionar poco a poco HCl 1:1 hasta disolver el carbonato de calcio. Añadir 200 mL de agua destilada y desionizada y hervir por unos minutos (2-4) para expulsar el CO<sub>2</sub>. Enfriar y añadir 2 gotas de rojo de metilo. Ajustar el color a naranja añadiendo gotas de NH<sub>4</sub>OH 3N o HCl 1:1 según se requiera. Transferir cuantitativamente y diluir a 1 L en un balón aforado con agua destilada y desionizada: 1 mL = 1.00 mg CaCO<sub>3</sub>. Almacenar la muestra en un recipiente de polietileno.

✓ **Soluciones de referencia de pH 4,00; 7,00; 10,00.**

## 12. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

### Metodología <sup>[1]</sup>:

- ✓ Dejar que la muestra alcance la temperatura ambiente
- ✓ Tomar 25 mL de muestra y aforar a 50 mL con agua destilada y desionizada (durezas altas > 5 pmm) o 250 mL (durezas bajas ≤ 5 ppm).
- ✓ Adicionar 2mL (durezas altas) o 4 mL (durezas bajas) de solución de hidróxido de sodio NaOH 1 N y verificar que el pH se de 12 a 13. De ser necesario, añadir otro mL de NaOH.
- ✓ Adicione 0,1 a 0,2 g de mezcla solida de indicador Murexida (1 o 2 gotas si es solución). Agitar hasta la disolución del indicador.

 <p>República de Colombia GOBIERNO DE SANTANDER Gobernación de Santander</p>	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PÁGINA</b>	5 de 9

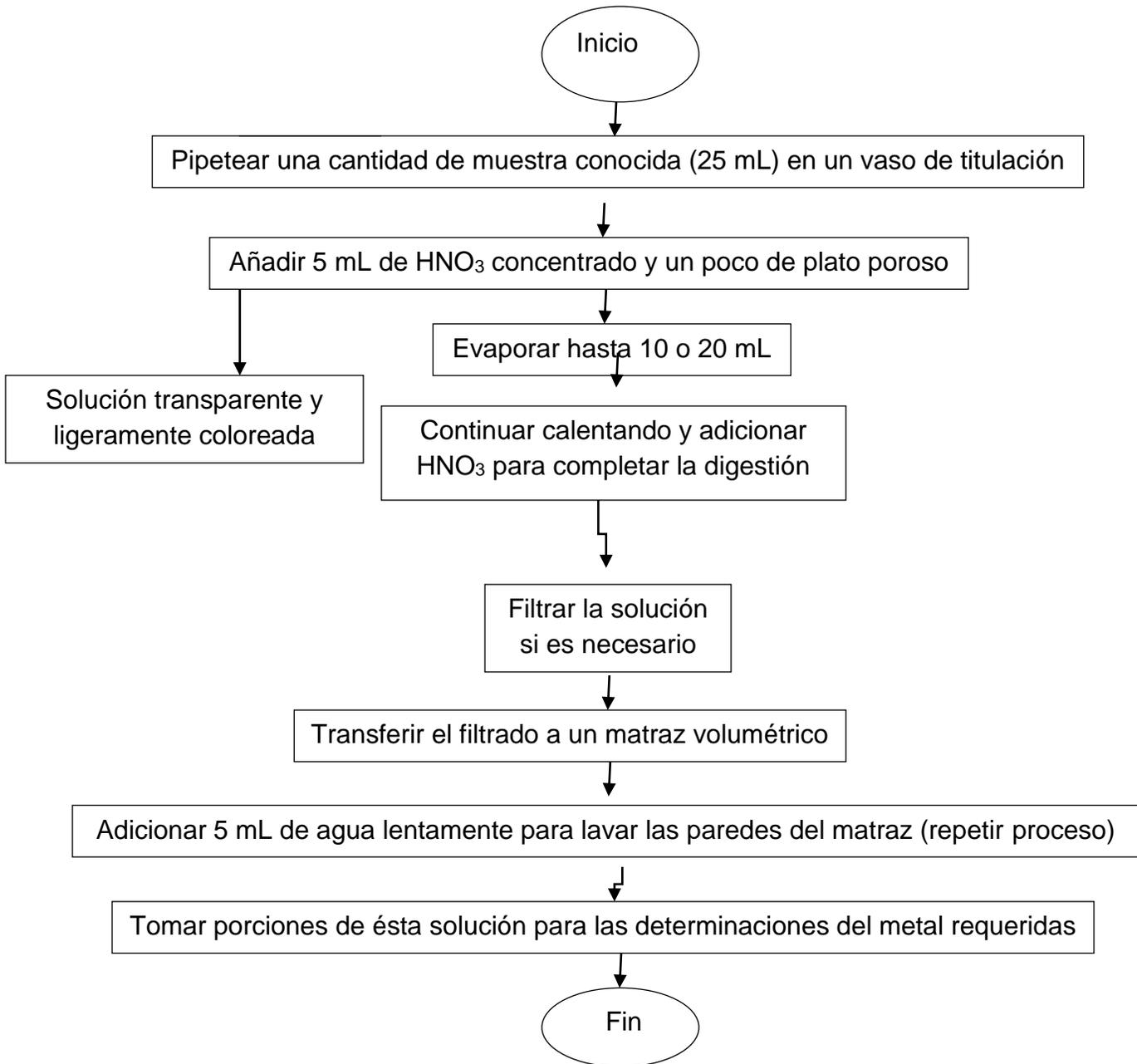
- ✓ Titular inmediatamente para evitar la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  y la descomposición del indicador.
- ✓ Adicionar gota a gota la solución de EDTA 0.01M, desde una bureta y con agitación constante hasta conseguir el cambio de color del indicador, que va de rosado a violeta
- ✓ En caso de utilizar el procedimiento de durezas altas, realice la valoración de un blanco de 25 mL de agua destilada y desionizada.

**Nota:** debido al alto pH utilizado en el procedimiento, titular inmediatamente después de la adición del álcali y el indicador.

### 12.1.1 Diagramas de flujo para la determinación de la dureza cálcica por el método título métrico de EDTA, Standard Methods 3500-Ca B.

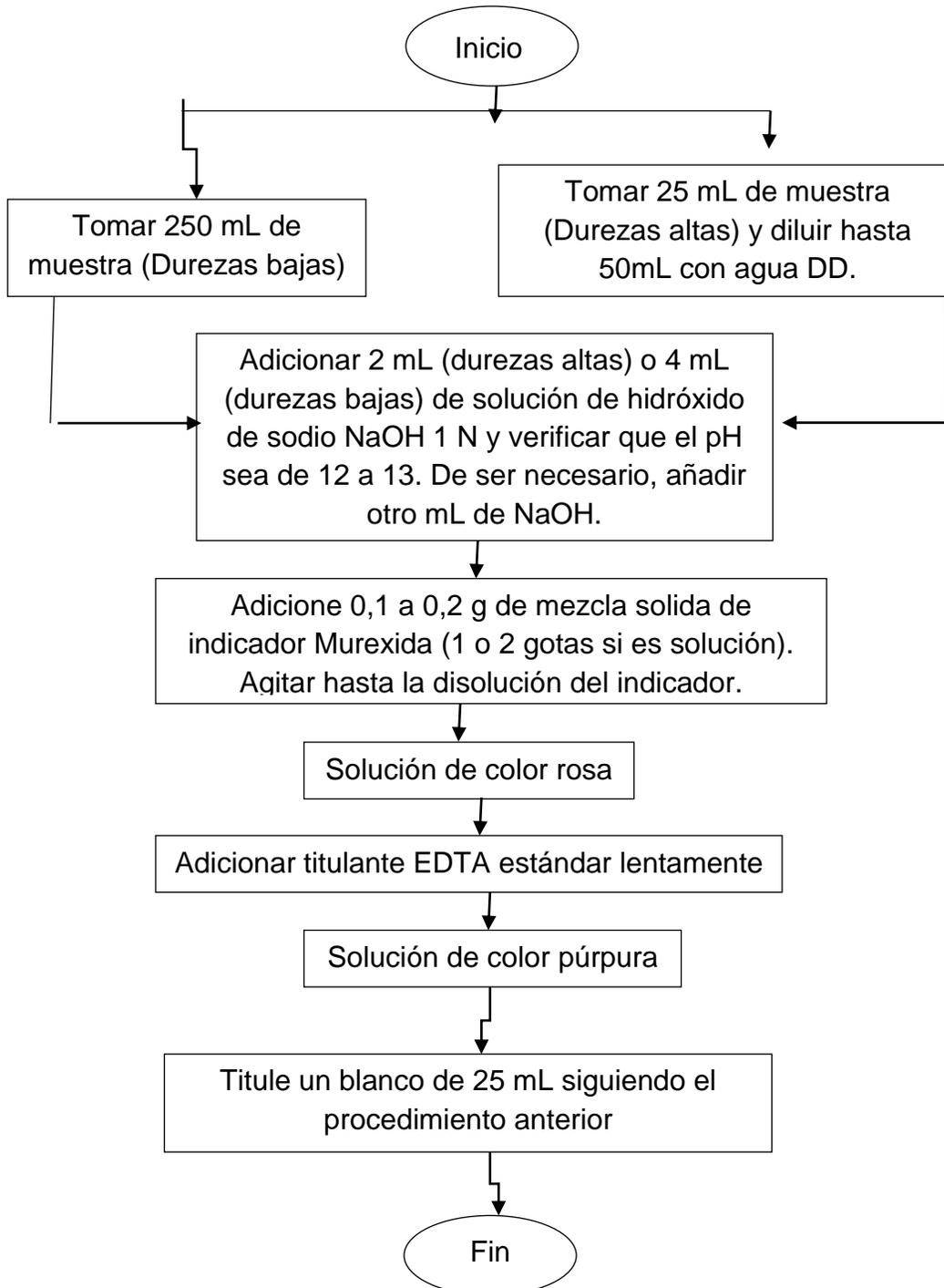
**Diagrama 1. Pre-tratamiento de muestras de aguas contaminadas y residuales (Digestión Ácido Nítrico):**

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	6 de 9



	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	7 de 9

**Diagrama 2. Procedimiento para la titulación de muestras.**



	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	8 de 9

### 13. CONTROL DE CALIDAD ANALITICO.

Determinar con cada lote de muestras un estándar primario de 100 mg/L de CaCO<sub>3</sub> para el control analítico de los resultados. El resultado de esta prueba debe quedar en los registros de análisis de muestras y la respectiva carta de control.

### 14. ANALISIS Y EXPRESION DE RESULTADOS.

La dureza cálcica (procedimiento de altas) se calcula haciendo uso de la **Ecuación 2**.

$$Dureza\ total\ (mg\ CaCO_3/L) = \frac{(A - A_B) \times B \times C \times 1000 \times Fd}{V_m}$$

**Ecuación 2.**

La dureza cálcica (procedimiento de bajas) se calcula haciendo uso de la **Ecuación 3**.

$$Dureza\ total\ (mg\ CaCO_3/L) = \frac{A \times B \times C \times 1000}{V_m}$$

**Ecuación 3.**

Donde:

A= mL de EDTA gastado en la titulación.

A<sub>B</sub>= mL de EDTA gastado en la titulación del blanco.

B= Concentración molar de EDTA (0,01M).

C= Peso fórmula del CaCO<sub>3</sub> (100.08 g/mol).

1000= Factor de conversión (mg/g).

V<sub>m</sub>= mL de muestra titulada.

Fd= Factor de dilución

Para calcular la dureza al calcio (durezas altas) como mg Ca/L se utiliza la **Ecuación 4**.

$$Calcio\ (mg\ Ca/L) = \frac{(A - V_b) \times B \times C \times 1000 \times Fd}{V_m}$$

**Ecuación 4.**

Para calcular la dureza al calcio (durezas bajas) como mg Ca/L se utiliza la **Ecuación 4**.

$$Calcio\ (mg\ Ca/L) = \frac{A \times B \times C \times 1000 \times Fd}{V_m}$$

**Donde C para la Ecuación 3 y 4 es:**

C= Peso fórmula del Ca (40.078 g/mol).

Otra forma de calcular la dureza al Calcio como mg Ca/L es mediante la **Ecuación 5**.

$$Calcio\ (mg\ Ca/L) = Dureza\ calcica\ \left(\frac{mg}{L}\ CaCO_3\right) \times 0,4008$$

**Ecuación 5.**

	<b>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA CALCICA</b>	<b>CÓDIGO</b>	MI-GS-GI-47
		<b>VERSIÓN</b>	0
		<b>FECHA DE APROBACIÓN</b>	26/09/2018
		<b>PAGINA</b>	9 de 9

### 15. EMISION DEL INFORME DE RESULTADOS.

Formato Informe de Resultados

### 16. EXAMENES COMPLEMENTARIOS.

No aplica

### 17. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 3500-Ca B EDTA (Titrimetric method) <sup>[1]</sup>.

#### 17.1 Disposición de residuos <sup>[2]</sup>:

Los residuos de las muestras, patrones titulados y soluciones, deben disponerse en un contenedor adecuado. También, deben manipularse correctamente según lo establecido en los protocolos de bioseguridad del laboratorio.

### 18. REGISTRO

No aplica.

### 19. ANEXOS

No aplica.

### 20. Referencias bibliográficas:

<sup>[1]</sup> EATON, ANDREW D. & FRANSON, MARY ANN H. American water works association & water environment federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. Edition 21. Washington-U.S.A: American Public Health Association. Xx-xx, 2005.

<sup>[2]</sup> NAVA TOVAR, GERARDO. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá-Colombia: Programa de vigilancia por laboratorio de la calidad de agua para consumo humano-Instituto Nacional de Salud, INS. 59-63, 2011.

CONTROL DE CAMBIOS				
VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO	REVISÓ	APROBÓ
0	19/09/2018	EMISIÓN INICIAL	<b>SANDRA BAYONA VERGEL</b> Coordinador Grupo LSP.  <b>JAVIER OREJARENA PINILLA</b> Director de Salud Integral.	<b>LUIS ALEJANDRO RIVERO OSORIO</b>  Secretario de Salud de Santander.