

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	1 de 11

1. OBJETIVO

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

2. ALCANCE

Este método es aplicable a la determinación de dureza total 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.

CONDICIONES GENERALES

No aplica.

5. FUNDAMENTO DEL METODO DE ENSAYO.

5.1 MÉTODO

Originalmente, la dureza total del agua se definió como una medida de precipitación del jabón; siendo los iones calcio y magnesio los encargados de originar dicha precipitación. Ahora, la dureza total es definida como la cantidad de iones calcio y magnesio presentes en la muestra de agua, ambos expresados en mg/L.

En algunas ocasiones el parámetro de dureza total también se le atribuye al resultado de la disolución y lavado de los minerales que componen el suelo y las rocas. En la corteza terrestre se puede encontrar carbonato de calcio y magnesio, aunque son poco solubles tal y como es de suponerse por sus constantes de solubilidad (**Tabla 1**). De hecho, en las aguas ácidas estos valores de solubilidad aumentan; y precisamente esto es lo que ocurre en las aguas subterráneas en las zonas de recarga, éstas se acidifican con CO₂, al paso por la zona radicular de los suelos.

Tabla 1. Constantes de solubilidad de ciertos compuestos [2].

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	2 de 11

Compuesto	K _{ps}
CaCO ₃	1*10 ^{-8,32}
MgCO ₃	1*10 ⁻⁵
CaSO ₄	1*10 ^{-5,92}
BaSO ₄	1*10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	1*10 ^{-8,29}
MgSO ₄	Muy soluble, K _{ps} muy grande



Esquema 1. (a) Formación de bicarbonato de calcio. **(b)** Formación de bicarbonato de magnesio^[2].

El aumento de la solubilidad se atribuye al dióxido de carbono, básicamente sus características ácidas conllevan a que los carbonatos se transformen en bicarbonatos; siendo éstos últimos más solubles. Aunque la dureza en el agua es una de las principales características de las aguas subterráneas (mayor grado de mineralización), también puede estar asociada a los vertimientos de aguas residuales.

En general, las aguas pueden clasificarse tal y como se expresa en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Clasificación de las aguas según su dureza ^[2].

Clasificación	Dureza $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
Blandas	0-100
Moderadamente duras	100-200
Duras	200-300
Muy duras	>300

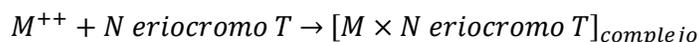
Es importante mencionar que si el valor de la dureza total es mayor que la suma de alcalinidad de carbonato y bicarbonato, a la cantidad de dureza total equivalente a la alcalinidad total se le denomina “dureza de carbonatos”, y la cantidad que excede se le llama “dureza no carbonatada”. Por el contrario, si el valor de la dureza total es menor o igual que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, toda la dureza se le atribuye sólo al carbonato; el bicarbonato estaría ausente en este caso.

Por otro lado, si a una solución acuosa que contiene iones calcio y magnesio a un pH de 10 ± 0,1, se le añade una pequeña cantidad de colorante; como negro de eriocromo T o camalgita, la solución tomará un color rojo vino. Posteriormente, si se adiciona ácido etilendiaminotetraacético y su sal sódica, (EDTA), como titulante, los iones calcio y magnesio formarán un complejo de quelato, y cuando todos estos iones se encuentren incluidos en dicho complejo, la solución cambiará del rojo vino al azul, indicando éste cambio el punto final de titulación. La obtención de un punto final correcto debe asegurar la presencia de iones magnesio. Por lo tanto, se le adiciona al tampón una pequeña

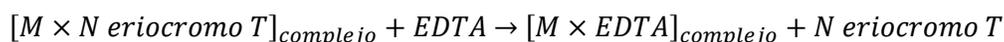
	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	3 de 11

cantidad de sal magnésica de EDTA, neutra desde el punto de vista complexométrico; y así se introduce una pequeña cantidad de magnesio y se evita la necesidad de una corrección de blanco.

La nitidez del punto final aumenta con los incrementos de pH. Sin embargo, el pH no puede aumentar indefinidamente debido a que el carbonato de calcio, (CaCO₃), o hidróxido de magnesio, (Mg (OH)₂), pueden precipitar y el cambio de color ya no sería el mismo. Un pH 10 ± 0,1 constituye una solución satisfactoria. La titulación se debe llevar a cabo durante los cinco minutos siguientes de haber agregado el colorante con el fin de poder reducir la posibilidad de precipitación del CaCO₃.



Color azul Color vino tinto



Color vino tinto Color azul

Esquema 2. Reacciones de formación de la dureza total [2].

Finalmente, desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas. Sin embargo, un agua dura requiere demasiado jabón para la formación de espuma y crea problemas de lavado. El uso de un agua dura en el lavado de textiles genera inconvenientes puesto que los elementos alcalinotérreos presentes en ella forman sales insolubles con los ácidos carboxílicos presentes en los jabones; ocasionando así una precipitación y también una disminución de su acción limpiadora. Además deposita lodo e incrustaciones sobre las superficies con las cuales entra en contacto y en los recipientes, calderas o calentadores en los cuales es calentada; éste tipo de incrustaciones puede llevar a una explosión.

6. LIMITACIONES O INTERFERENCIAS.

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o indiferenciados, o provocando un consumo estequiométrico de EDTA. Estos efectos se pueden disminuir añadiendo algunos inhibidores antes de la titulación. El Mg-EDTA secuestra selectivamente a los metales pesados, libera magnesio en la muestra, y puede utilizarse como sustituto de inhibidores tóxicos o malolientes. Con metales pesados a concentraciones de polifosfato por debajo de las señaladas en la **Tabla 3**, es necesario utilizar el inhibidor I o II. Cuando existen concentraciones más altas de metales pesados, el calcio y magnesio se determinan por un método no EDTA, y la dureza se obtiene mediante cálculo. Las cifras de la tabla deben interpretarse como una orientación aproximada, y se basan en el empleo de muestras de 25 mL diluidas a 50 mL.

Tabla 3. Concentraciones máximas de interferencias permitidas con diversos inhibidores.

Sustancia que interfiere	Concentración máxima de interferencia (mg/L)
--------------------------	--

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	4 de 11

	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	-	-
Cadmio	-	20
Cobalto	> 20	0,3
Cobre	> 20	20
Hierro	> 20	5
Plomo	-	20
Manganeso	-	1
Níquel	> 20	0,3
Estroncio	-	-
Zinc	-	200
Polifosfato	-	10

Las materias orgánicas coloidales o en suspensión también pueden interferir en el punto final. Estas sustancias se pueden eliminar mediante evaporación de la muestra por secado en baño vapor y calentamiento en horno de mufla a 550 °C hasta que se produzca la oxidación completa de la materia orgánica. El residuo se debe diluir en 20 mL de ácido clorhídrico, (HCl), 1 N; luego se neutraliza a pH 7 con hidróxido de sodio, (NaOH), 1 N y se lleva a un volumen final de 50 mL con agua destilada; por último, se enfría a temperatura ambiente y continúa de acuerdo al procedimiento general.

7. 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.

8. CONSERVACION DE LA MUESTRA

No aplica.

9. EQUIPOS

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

10. EACTIVOS, CONTROLES Y MATERIALES DE REFERENCIA

- Balones aforados.
- Vasos de precipitado.
- Probetas.

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	5 de 11

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

10.1 Reactivos ^[1]:

✓ **Agua destilada y desionizada.**

✓ **Solución buffer:**

a) Disolver 16,9 g de cloruro de amonio, (NH₄Cl), en 143 mL de hidróxido de amonio, (NH₄OH), concentrado.

b) Disolver 1,179 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, (EDTA), y 644 mg de cloruro de magnesio, (MgCl₂.6H₂O), en 50 mL de agua destilada y desionizada.

c) Adicionar la solución **a)** a la solución **b)** y diluir a 250 mL con agua destilada y desionizada.

Nota: La solución buffer se debe almacenar en un recipiente de plástico o vidrio de borosilicato. También, se debe mantener bien cerrada para evitar la pérdida del ion amonio o para evitar la carbonatación de la misma. La solución es estable por un mes y se debe descartar cuando 1 o 2 mL no logren que la solución tenga un pH de 10 ± 0,1.

✓ **Inhibidor I:**

Ajustar las muestras ácidas a un pH de 6 o mayor con la solución buffer o con hidróxido de sodio, (NaOH), 0,1 N. Luego, adicionar 250 mg de cianuro de sodio, (NaCN). Finalmente, adicionar suficiente solución buffer hasta ajustar el pH de la solución a 10 ± 0,1.

✓ **Inhibidor II:**

Disolver 5 g de sulfito de sodio nohidratado, (Na₂S.9H₂O), o 3,5 g de sulfito de sodio pentahidratado, (Na₂S.5H₂O), en 100 mL de agua destilada y desionizada.

✓ **Negro de eriocromo T, indicador ((sal sódica de 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-ácido sulfónico. N° 203 en el índice de color):**

Disolver 0,5 g del indicador en 100 g de 2,2',2''-nitriлотrietanol (trietanolamina) o metoximetanol (etilen glicol monometil éter).

Nota: Adicionar 2 gotas de indicador por cada 50 mL de muestra que se vaya a titular.

✓ **EDTA, 0,02 N (0,01 M):**

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	6 de 11

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.

Estandarizar frente a solución de carbonato de calcio, (CaCO₃); para esto tomar 10 mL de la solución patrón de calcio, transferirlos a un balón de 100 mL y aforar con agua destilada y desionizada (concentración de la nueva solución 0,002 N). Titular con la solución de EDTA hasta cambio de rojo vino a color azul. Realizar esta valoración durante los 5 minutos siguiente a la adición de la solución buffer para evitar la precipitación de CaCO₃. Realizar este procedimiento por triplicado.

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.

Donde:

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

V_{CaCO_3} = Volumen de solución de CaCO₃ titulada (mL).

N_{CaCO_3} = Normalidad de la solución de CaCO₃ 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 CaCO₃ (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 CO₂. Enfriar y añadir 2 gotas de rojo de metilo. Ajustar el color a naranja añadiendo gotas de NH₄OH 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 CaCO₃. Almacenar la muestra en un recipiente de polietileno.

✓ **Hidróxido de sodio, (NaOH), 0,1 N:**

Disolver 4 g de NaOH en 1000 mL de agua destilada y desionizada.

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

11. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	7 de 11

Metodología ^[1]:

- 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 1 o 2 mL de solución reguladora de amonio y mezclar. El pH debe estar entre 10 a 10.1. cuando la muestra es muy acida, se debe llevar a pH 7 con NaOH 0,1 N antes de adicionar la solución buffer.
- Añadir 2 gotas de indicador Negro de Eriocromo T por cada 50 mL de muestra y mezclar. Si aparece un color azul la dureza total es igual a cero (0), si la coloración es vino-tinto continúe con el siguiente paso.
- Titular la muestra con solución estándar de EDTA 0,01 M, suavemente con agitación constante hasta viraje a color azul suave.
- Registre el volumen de solución de EDTA gastado.
- En caso de utilizar el procedimiento de durezas altas, realice la valoración de un blanco de 25 mL de agua destilada y desionizada.

Realizar esta valoración durante los 5 minutos siguiente a la adición de la solución buffer para evitar la precipitación de CaCO₃

12. CONTROL DE CALIDAD ANALITICO.

Determinar con cada lote de muestras un estándar primario de 100 mg/L de CaCO₃ 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.

13. ANALISIS Y EXPRESION DE RESULTADOS.

La dureza total (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 total (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_B= mL de EDTA gastado en la titulación del blanco.

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

C= Peso fórmula del CaCO₃ (100.08 g/mol).

1000= Factor de conversión (mg/g).

V_m= mL de muestra titulada.

Fd= Factor de dilución

	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	8 de 11

14. EMISION DEL INFORME DE RESULTADOS.

Formato Informe de Resultados

15. EXAMENES COMPLEMENTARIOS.

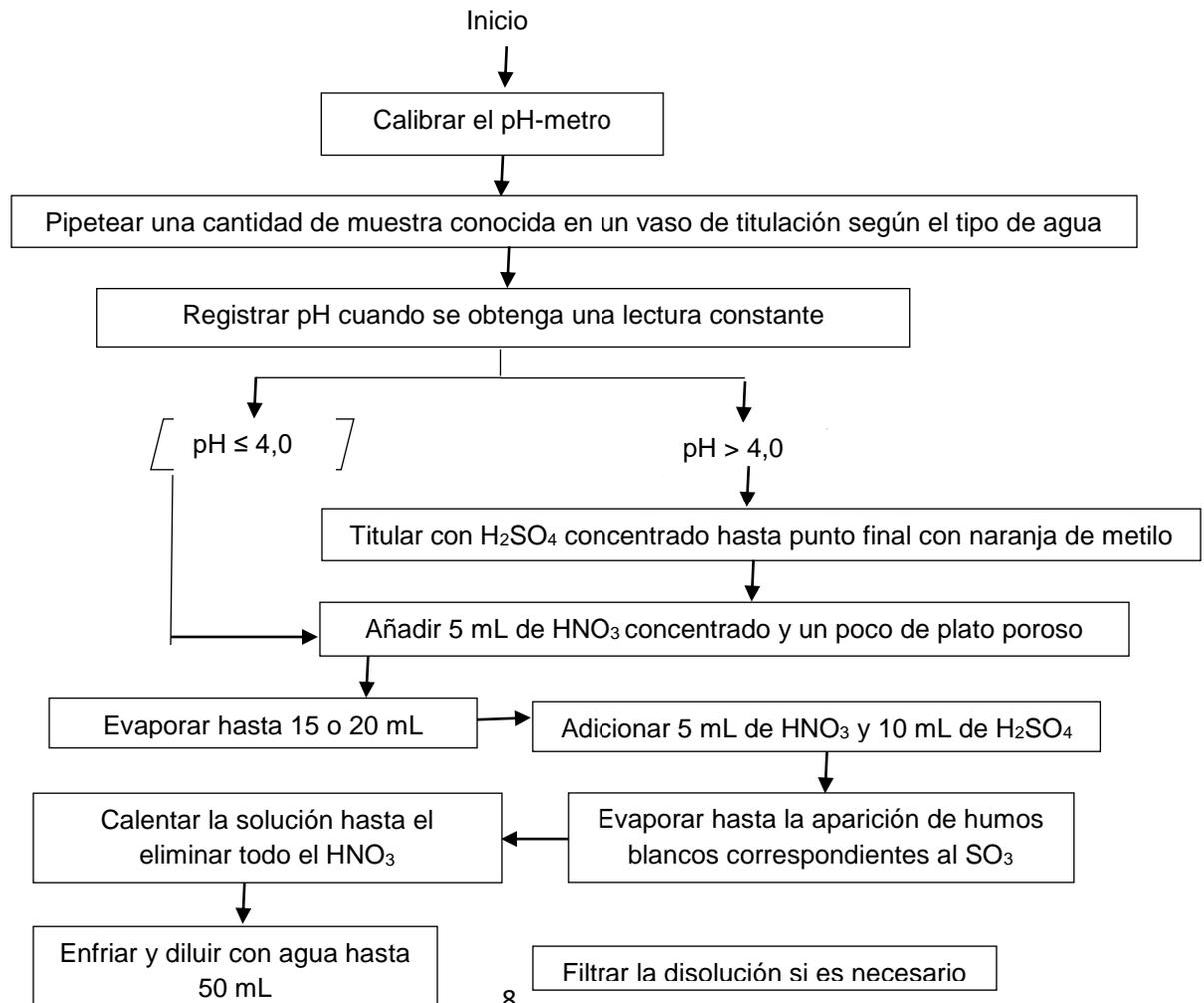
No aplica

16. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 2340 EDTA (Método Titulométrico) [1].

17. Diagramas de flujo para la determinación de la dureza total por el método título métrico de EDTA, Standard Methods 2340 C.

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



	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	9 de 11

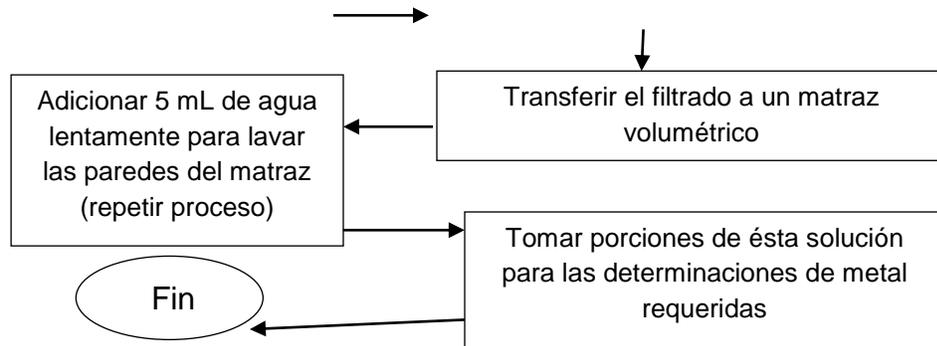
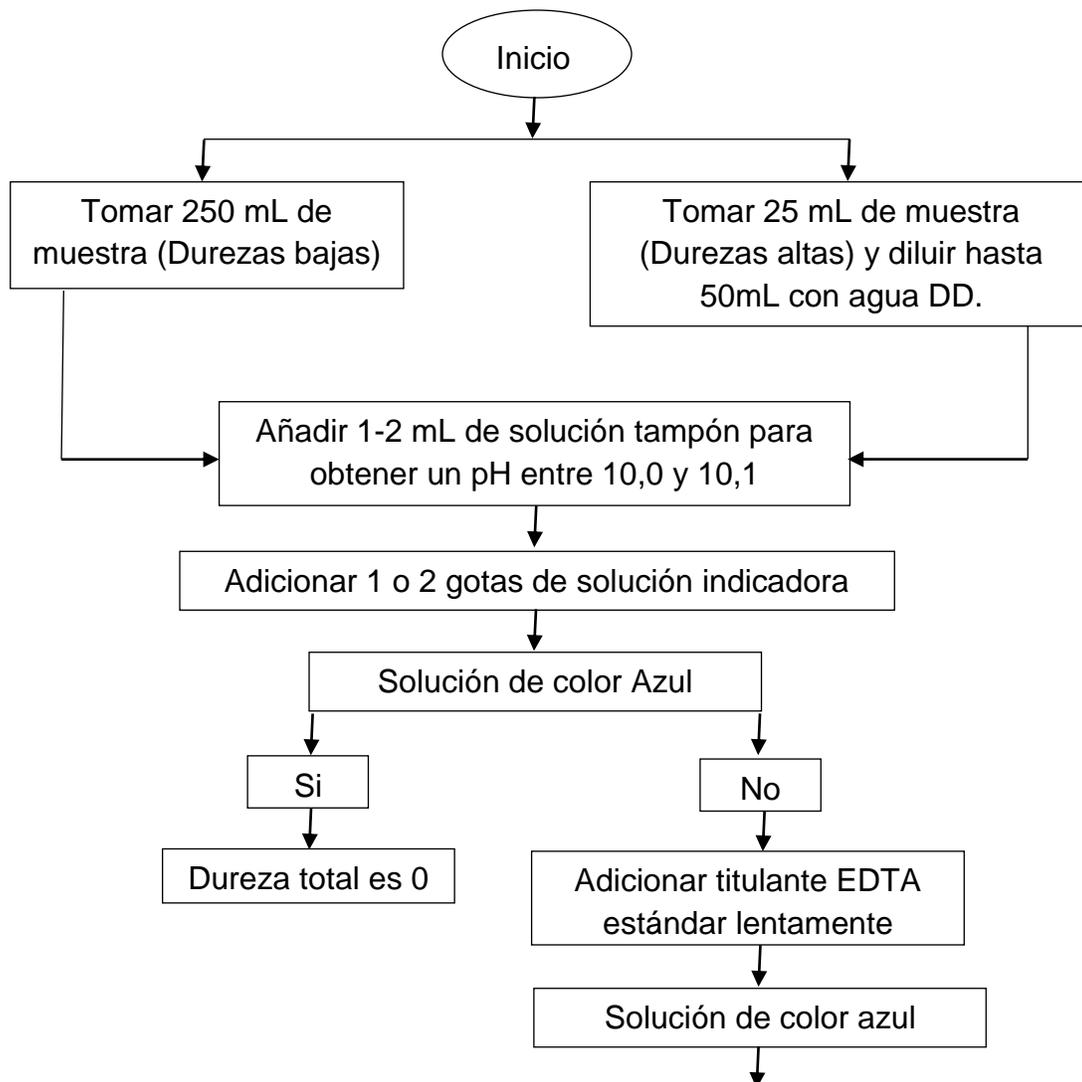


Diagrama 2. Procedimiento para la titulación de muestras.



	GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	10 de 11

Fin

Nota: La ausencia de un cambio de color en el punto final neto suele significar la necesidad de añadir un inhibidor en éste punto, o que el indicador se ha deteriorado.

17.1 Disposición de residuos ^[4]:

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:

^[1] 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. 2005.

^[2] 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. 80-81, 2011.

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

<p><i>República de Colombia</i></p>  <p><i>Gobernación de Santander</i></p>	<p>GUIA DE ANALISIS FISICOQUIMICO DE AGUA ENVASADA. DETERMINACION DE DUREZA TOTAL</p>	CÓDIGO	MI-GS-GI-48
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	26/09/2018
		PAGINA	11 de 11