

**Sunass**

SUPERINTENDENCIA NACIONAL DE SERVICIO DE SANEAMIENTO



Cooperación Técnica  
Alemana



## *Análisis de Agua*

*Parte 2:*

# *Alcalinidad*

# **Desarrollo**

- 1. Introducción***
- 2. Fundamentos del Método***
- 3. Parte Experimental***
- 4. Apéndice***

# 1. Introducción

**La Alcalinidad de una solución se define en forma operacional como “La capacidad para Neutralizar Acidos” o como “La cantidad de Acido por litro que se requiere para disminuir el pH a un valor aproximado de 4.3”**



**Que es Alcalinidad?**

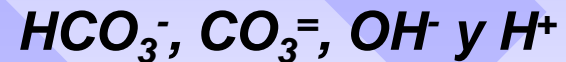
# 1. Introducción

**Y ... A que se debe la Alcalinidad?**



**La Alcalinidad en la mayor parte de las aguas naturales superficiales está determinada principalmente por el sistema Carbonato.**

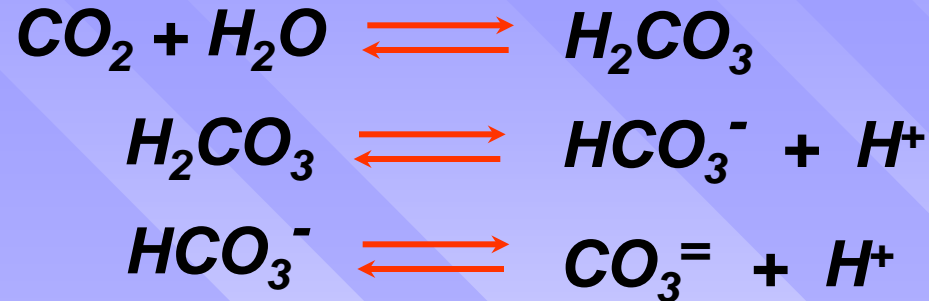
**Es decir:**



**Como la mayor parte de las aguas naturales presentan valores de pH entre 6 y 9, y la principal especie que contiene  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en este intervalo es el  $\text{HCO}_3^-$ , la alcalinidad se equipara a la concentración de Bicarbonato.**

# 1. Introducción

**El sistema Carbonato presenta el siguiente sistema en equilibrio:**



***Este sistema define valores de pH característicos, que nos permiten clasificar la Alcalinidad según su naturaleza Carbonatada.***

# 1. Introducción

## **Los tipos de Alcalinidad**

**Debido a que la Alcalinidad depende del sistema Carbonato existente en la muestra, esta puede clasificarse:**

- **Alcalinidad a La Fenolftaleina o Alcalinidad Cáustica**

**Definida como la cantidad de ácido fuerte (Moles/L), necesaria para disminuir el pH de la muestra a  $\text{pH-CO}_3^-$**

- **Alcalinidad de Carbonatos**

**Definida como la cantidad de ácido fuerte (Moles/L), necesaria para disminuir el pH de la muestra a  $\text{pH-HCO}_3^-$**

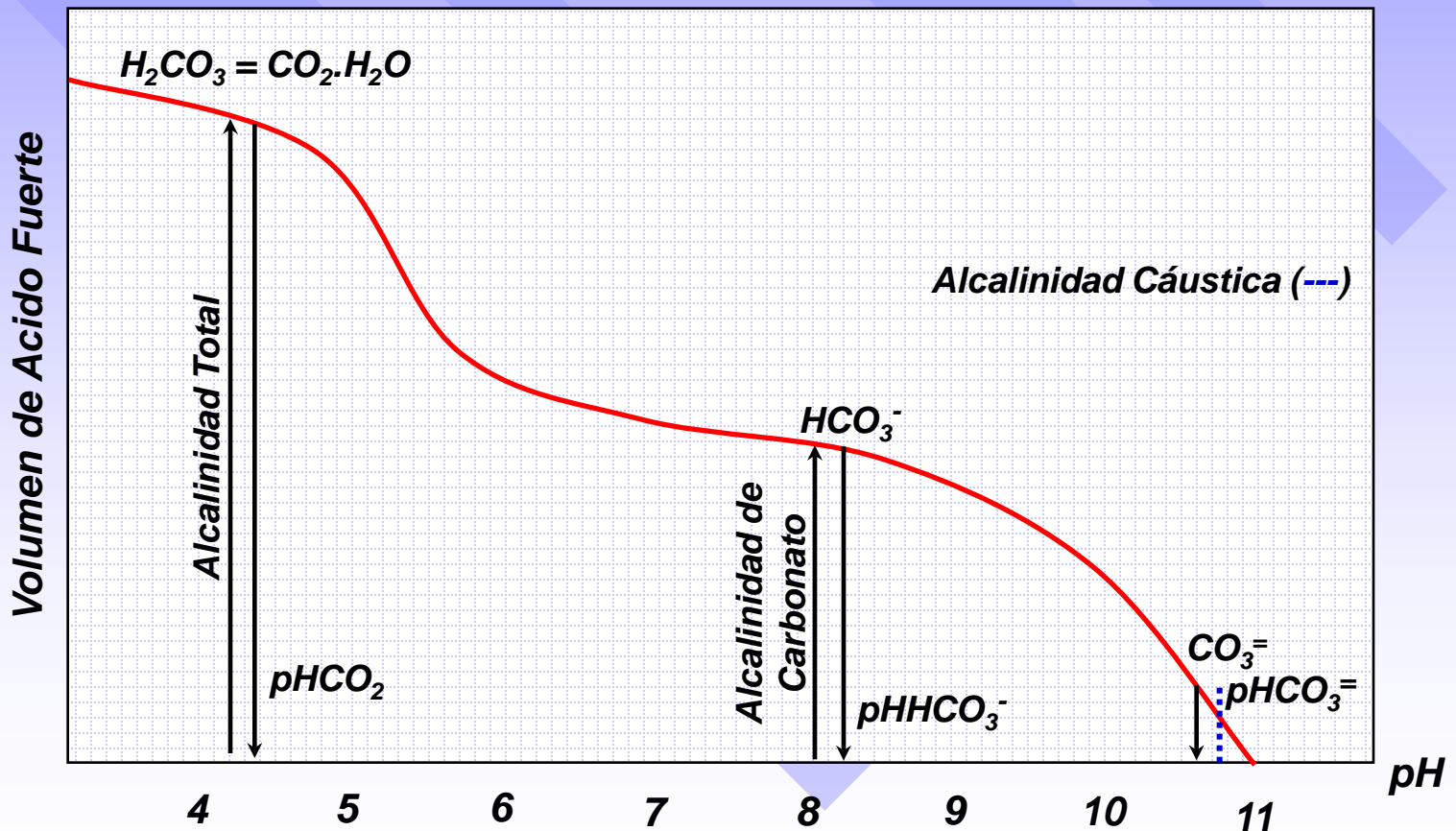
- **Alcalinidad Total**

**Definida como la cantidad de ácido fuerte (Moles/L), necesaria para disminuir el pH de la muestra a  $\text{pHCO}_2$**

# 1. Introducción

## Los tipos de Alcalinidad

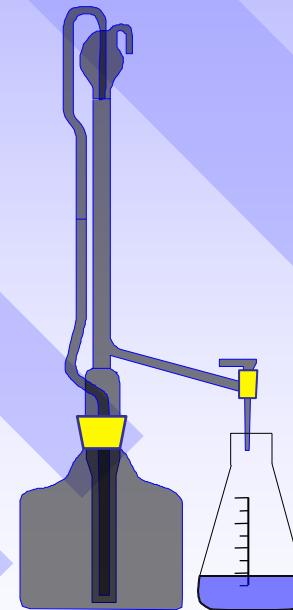
El siguiente Gráfico muestra lo expresado en la diapositiva anterior y sirve como base teórica para las pruebas a realizar más adelante.



# 1. Introducción

## Como se determina la Alcalinidad?

*La Alcalinidad se determina en forma volumétrica utilizando el principio de “Neutralización”. Para ello, se utiliza un Acido Fuerte como el Acido Sulfúrico, el cual aporta los protones necesarios para la titulación.*

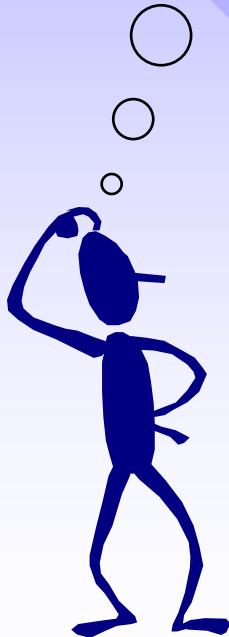


*Punto Final*



# 1. Introducción

## Como se determina la Dureza?



**Ya que los productos de la neutralización son sales inorgánicas incoloras, deben de utilizarse necesariamente indicadores de color, a fin de poder detectar en forma visual el punto final de la Titulación.**

## 2. Fundamentos del Método

### Volumetria

**El principio del análisis volumétrico se basa en el hecho de hacer reaccionar el Analito problema (en forma directa o indirecta), con un volumen de un reactivo para originar una Reacción (Directa o Indirecta).**

**Del Volumen y Concentración del reactivo agregado, se calcula la concentración del Analito problema.**

**Por ejemplo:**

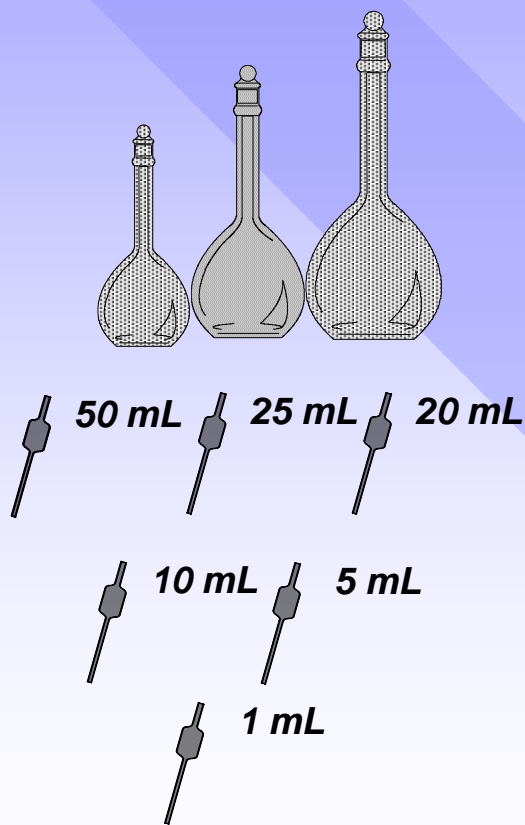
**$1 \text{ mol de A} + 2 \text{ moles de B} = 1 \text{ mol de AB}$**

**$8 \text{ mL de } 1\text{M} + 8 \text{ mL de } 2\text{M} = 16 \text{ mL } 0.5 \text{ M AB}$**



# 2. Fundamentos del Método

## Volumetria



**Debido a que el análisis volumétrico utiliza relaciones de volúmenes exactos, es esencial adoptar un estándar definido para una unidad de volumen y calibrar toda el material de vidrio para cumplir con ese estándar.**

**El material de vidrio para la medición que se utiliza con más frecuencia son:**

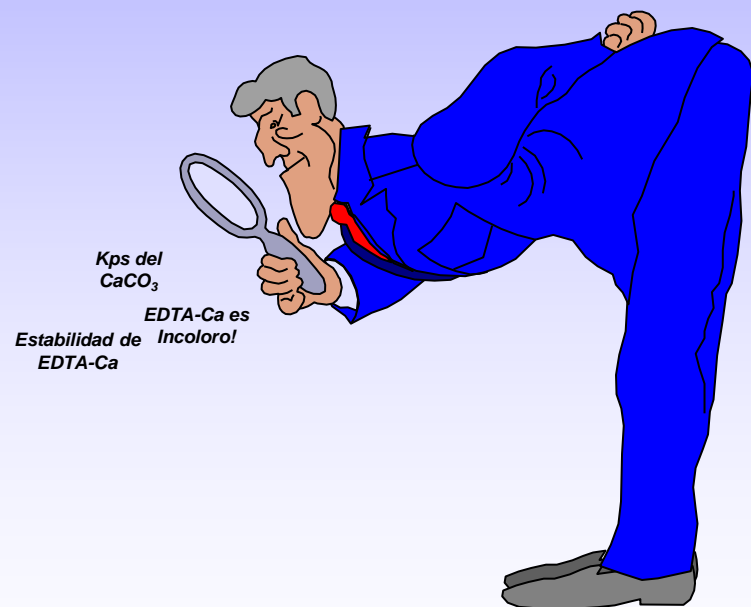
**Buretas, Pipetas y Matraces o Frascos Erlenmeyer**

## 2. Fundamentos del Método

### Determinación Volumétrica

**En la determinación de la Alcalinidad debe de tenerse en cuenta que:**

- **Se ha determinar Alcalinidad proveniente de Hidróxidos y Carbonatos.**
- **Pueden existir equilibrios competitivos en la valoración**
- **El Titulante, las muestras y los productos de la titulación son incoloros, por lo tanto se requiere el uso de indicadores de color para la detección del punto final de la titulación.**



## 2. Fundamentos del Método

### Indicador de Color:

*Es importante recordar que cada uno de estos indicadores presentan un pH de trabajo adecuado para el cambio de color*



*Para este trabajo se requieren dos indicadores de color:*

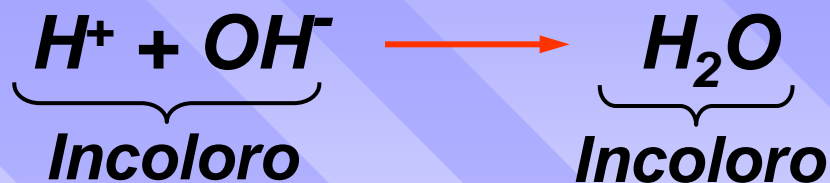
- *Fenolftaleina*
- *Anaranjado de Metilo*

*Estos son ácidos orgánicos débiles, que cambian de color a valores de pH característicos (cambian la disposición espacial de su estructura molecular).*

## 2. Fundamentos del Método

### Reacciones

#### Reacción de Neutralización con Hidróxidos:



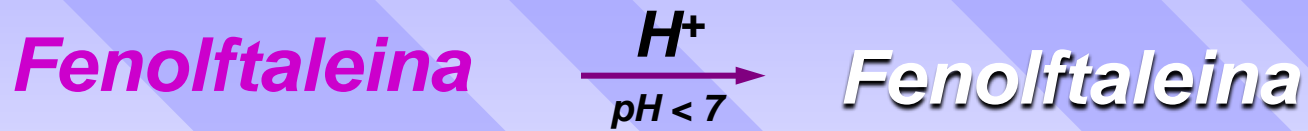
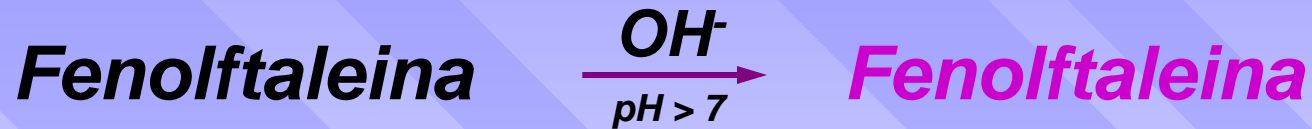
#### Reacción de Neutralización con el Sistema Carbonato:



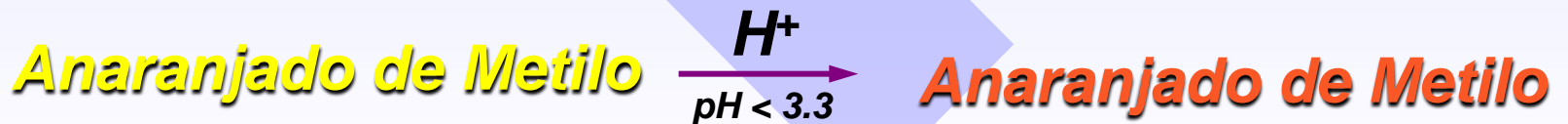
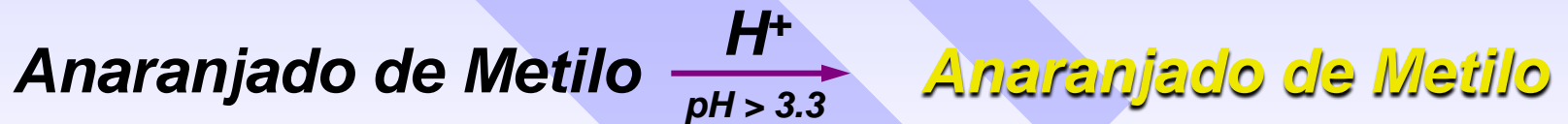
## 2. Fundamentos del Método

### Reacciones

#### Reacción de la Fenolftaleína:



#### Reacción del Anaranjado de Metilo:



## 2. Fundamentos del Método

### Reacciones

#### Reacción Total:





# **3. Parte Experimental**

**3.1 Objetivos**

**3.2 Interferencias**

**3.3 Material de Vidrio**

**3.4 Reactivos**

**3.5 Instrumentos y Accesorios**

**3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos**

**3.7 Procedimiento**

**3.8 Cálculos**

# **3. Parte Experimental**

## **3.1 Objetivos**

***Determinar la Alcalinidad en muestras de Agua Potable, Agua Subterránea y Agua Superficial, dentro de un intervalo de pH de 8.3 a 4.5, utilizando el método Titulométrico con Acido Sulfúrico.***

## **3.2 Interferencias**

***Interfiere el Cloro Libre y Cloro Residual que pueda encontrarse en la muestra. Igualmente interfieren todas aquellas sustancias que puedan reducir total o parcialmente los indicadores de color, o aquellas sustancias que puedan reaccionar con ellos.***

# **3. Parte Experimental**

## **3.3 Material de Vidrio**

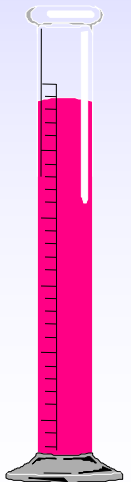
***Frasco Erlenmeyer de 250 mL***

***Bureta Graduada de 50 mL***

***Probeta Graduada de 50 mL***

***Pipetas Volumétricas de 10, 25 y 50 mL***

***Luna de Reloj***



# **3. Parte Experimental**

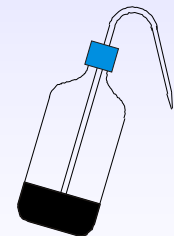
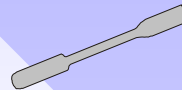
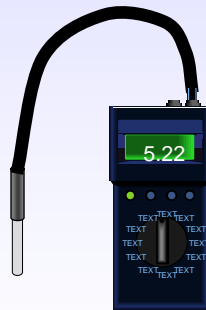
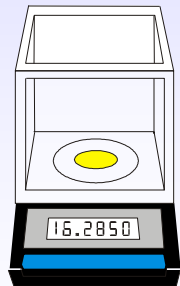
## **3.4 Reactivos**

- ***Tiosulfato de Sodio Pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )***
- ***Fenolftaleina ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ )***
- ***Anaranjado de Metilo ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ )***
- ***Acido Sulfúrico Concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )***
- ***Carbonato de Sodio Anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )***
- ***Alcohol Etílico***
- ***Agua tipo ASTM I o II***

# 3. Parte Experimental

## 3.5 Instrumentos y Accesorios

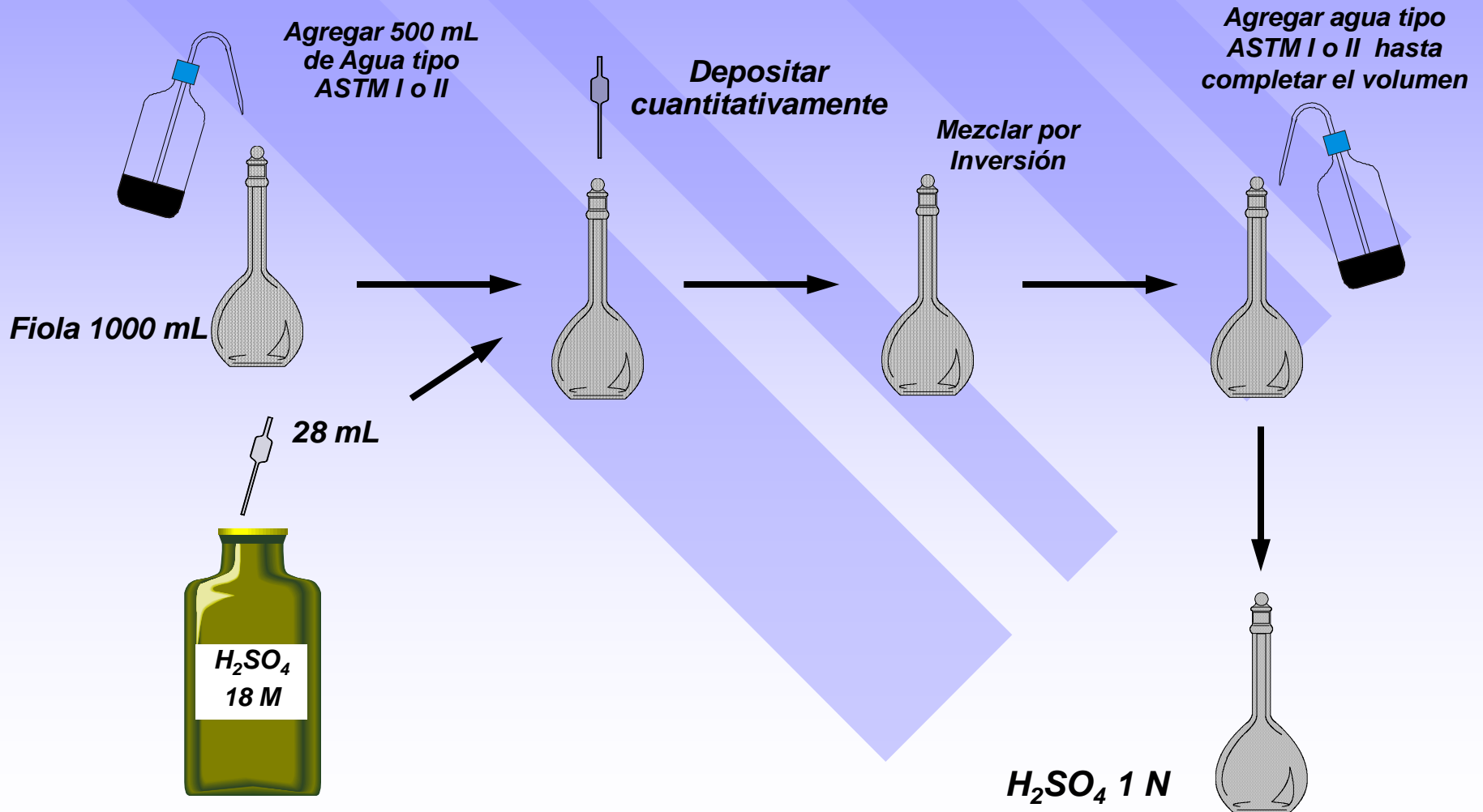
- **Balanza Analítica (Sensibilidad 0.0001 gramos)**
- **Potenciometro**
- **Cucharilla de Vidrio o espatula de punta fina**
- **Plancha de calentamiento**
- **Pizeta de Polietileno de Alta densidad**



# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

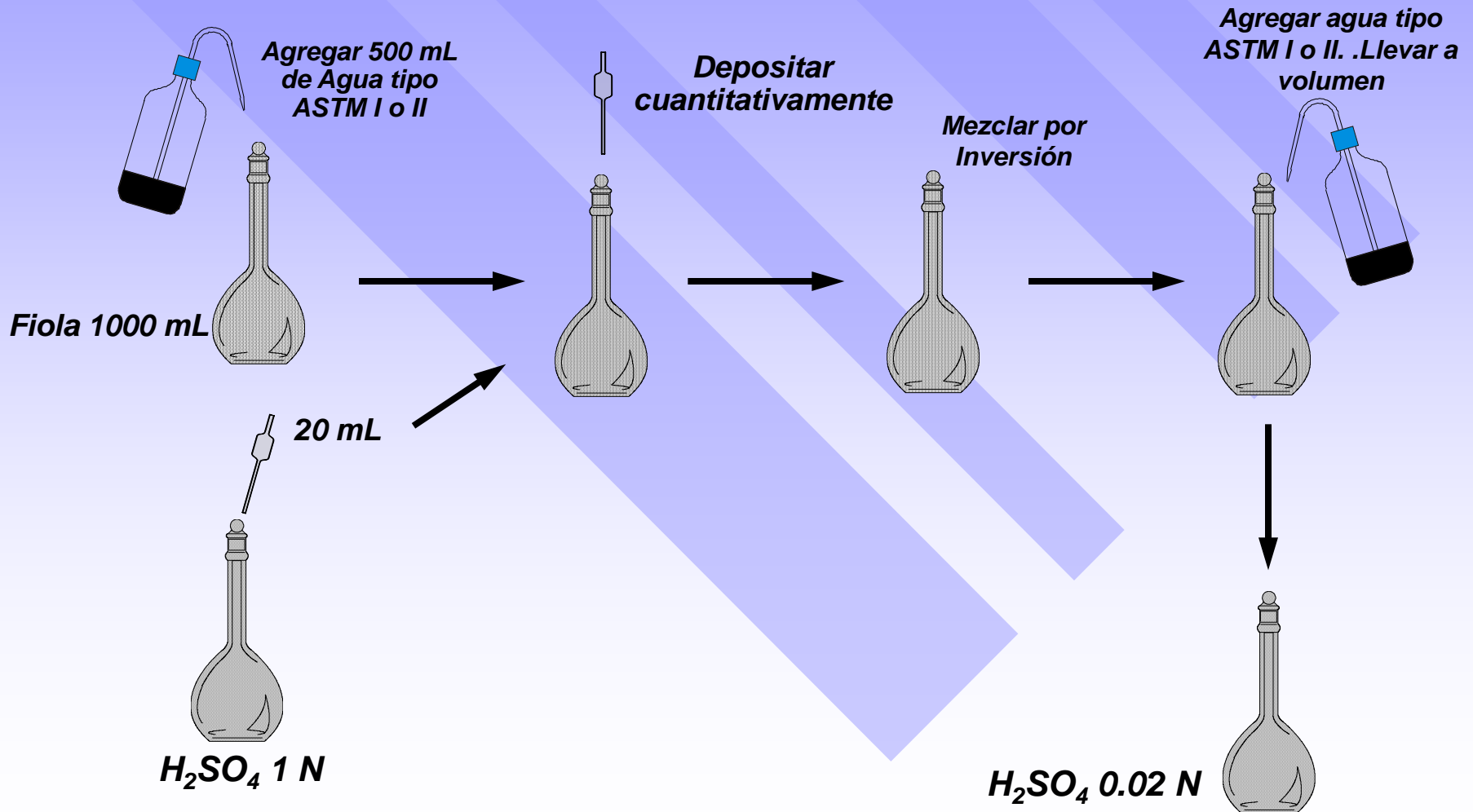
- **Solución  $H_2SO_4$  1 N**



# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

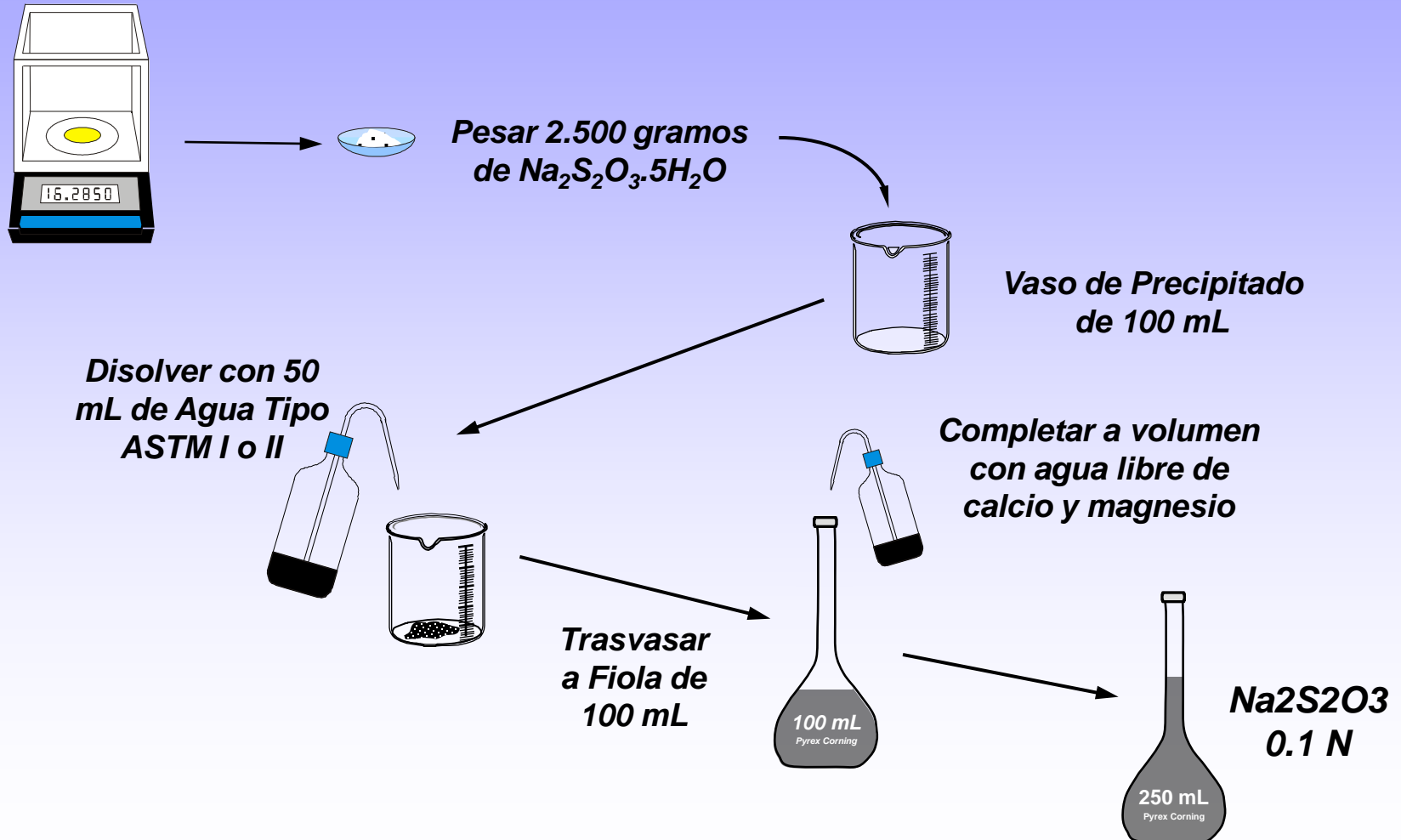
- **Solución  $H_2SO_4$  0.02 N**



# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

- **Solución Tiosulfato de Sodio 0.1 N ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

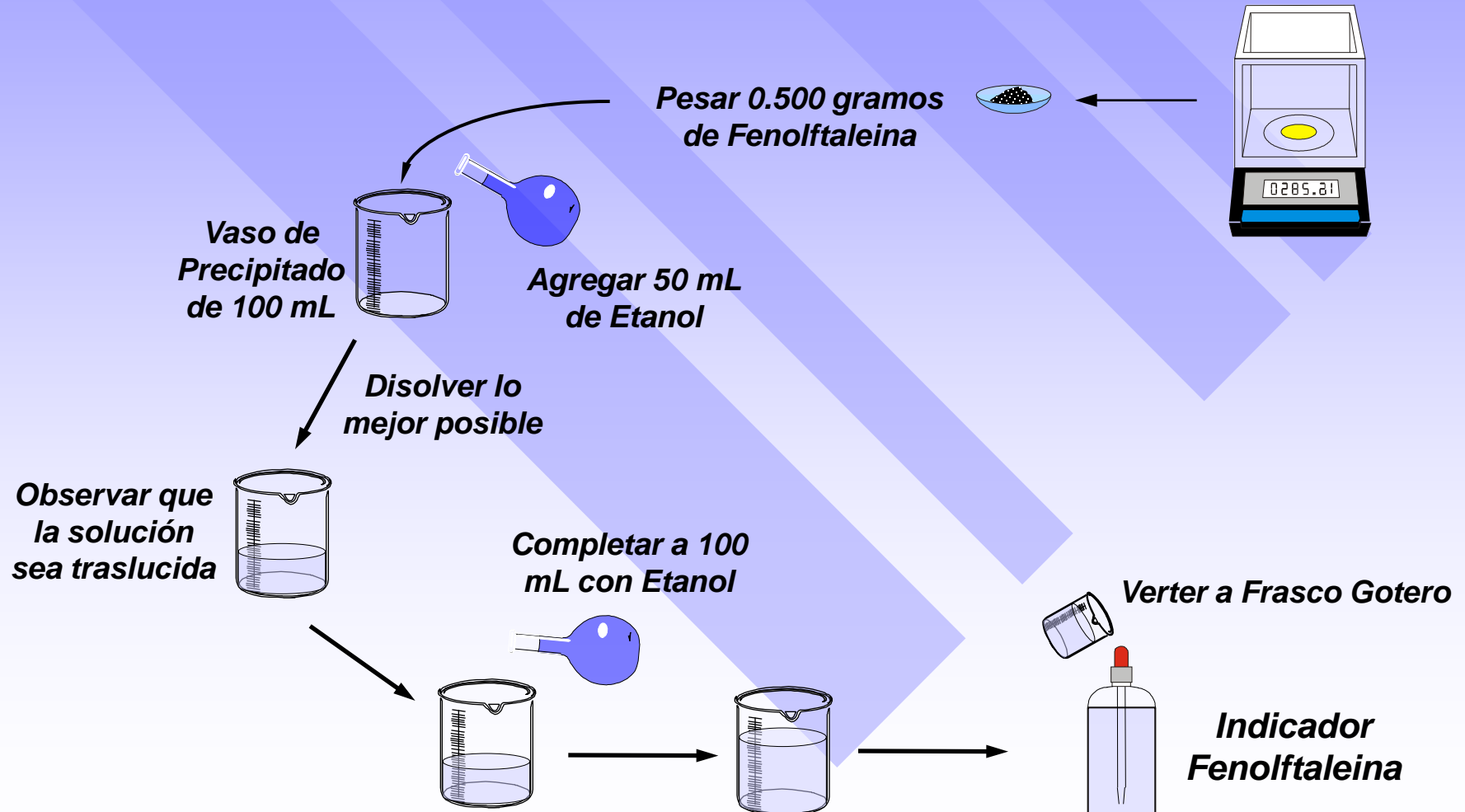




# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

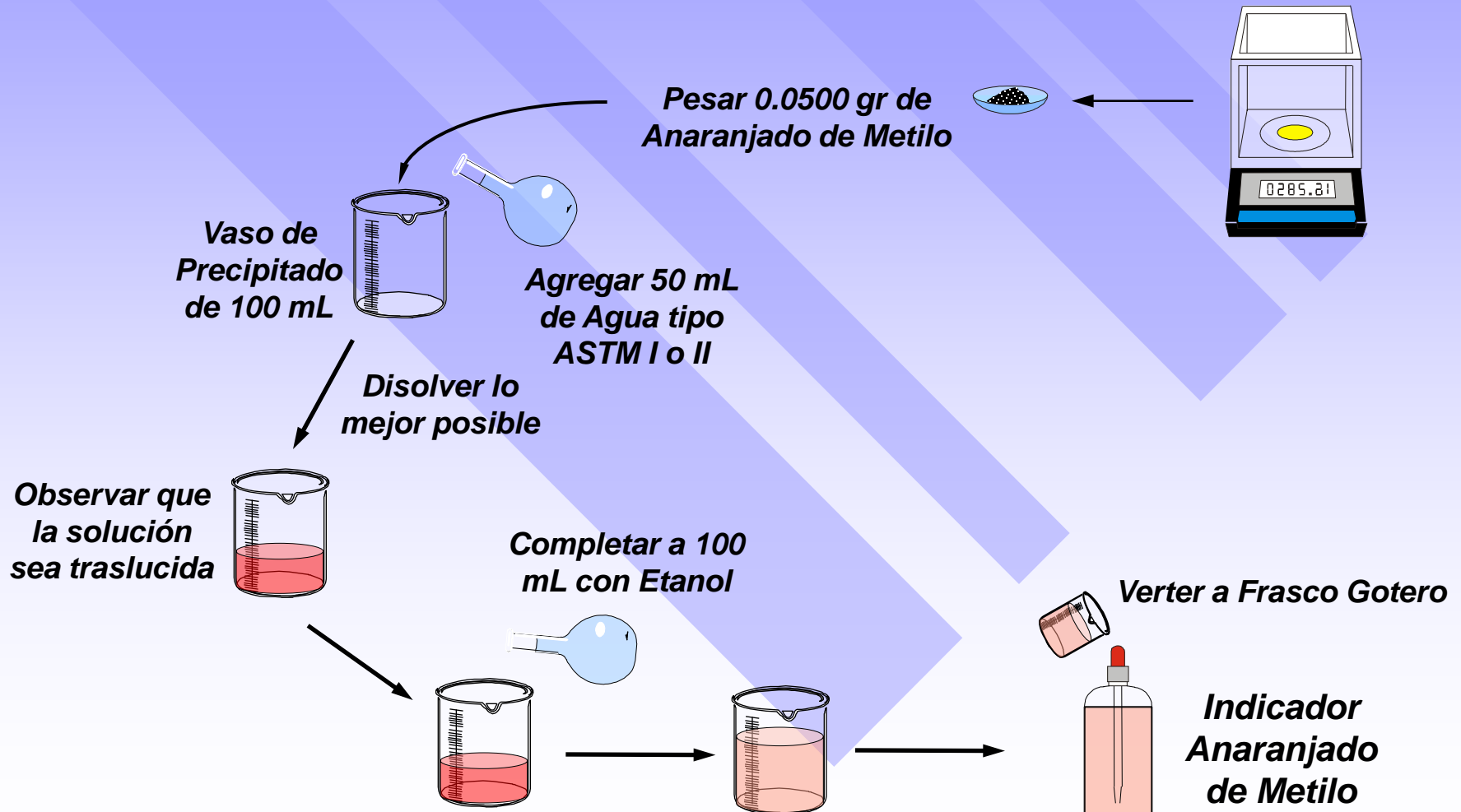
- **Indicador Fenolftaleína**



# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

- **Indicador Anaranjado de Metilo**



# 3. Parte Experimental

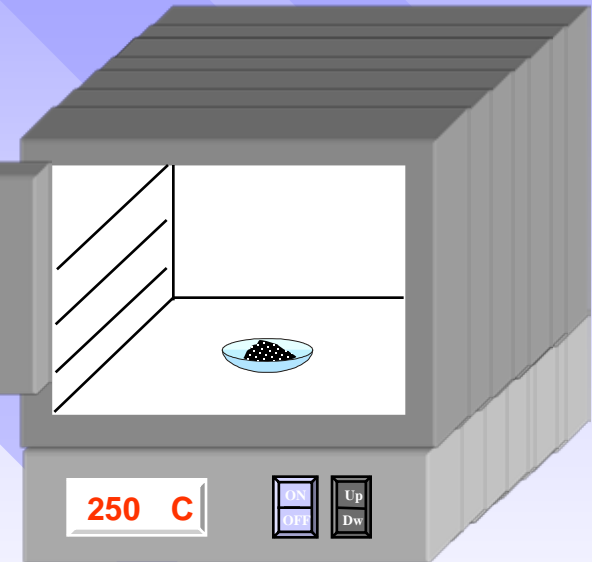
## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

- Solución Estándar Carbonato de Sodio 2.5 g/L

Colocar en una luna de reloj cerca de 1.00 gramos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



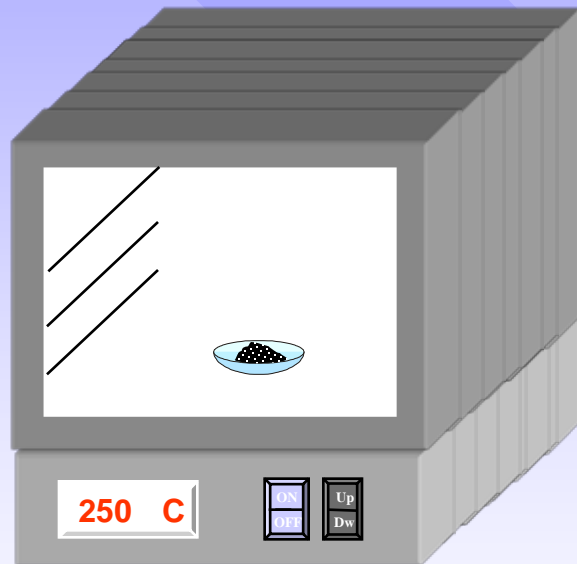
Llevar a estufa por 4 horas a 250 C



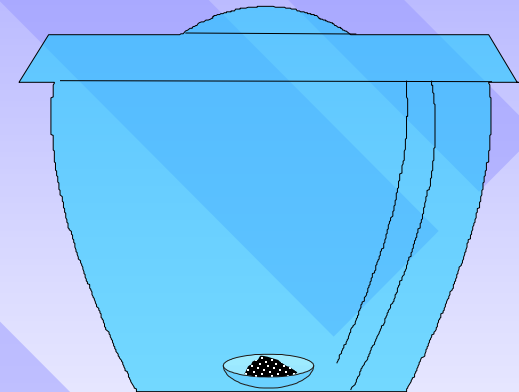
# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

- Solución Estándar Carbonato de Sodio 2.5 g/L



*Retirar utilizando  
pinzas y llevar a  
un desecador*

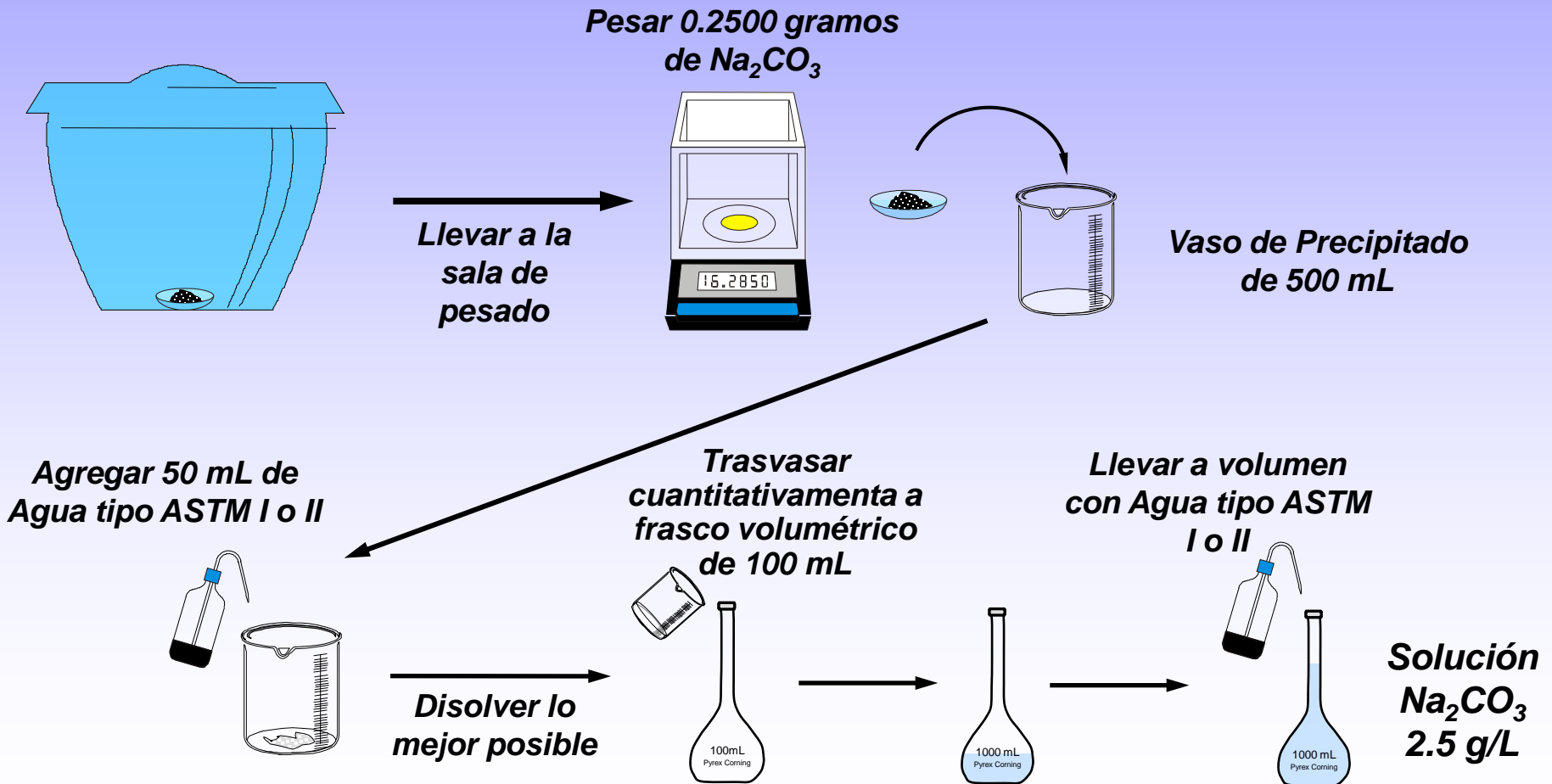


*Dejar enfriar por 3 horas*

# 3. Parte Experimental

## 3.6 Preparación de Soluciones y Reactivos

- Solución Estándar Carbonato de Calcio 2.5 g/L



# **3. Parte Experimental**

## **3.7 Procedimiento**

### **1. Valoración de la Solución $H_2SO_4$ 0.02 N**

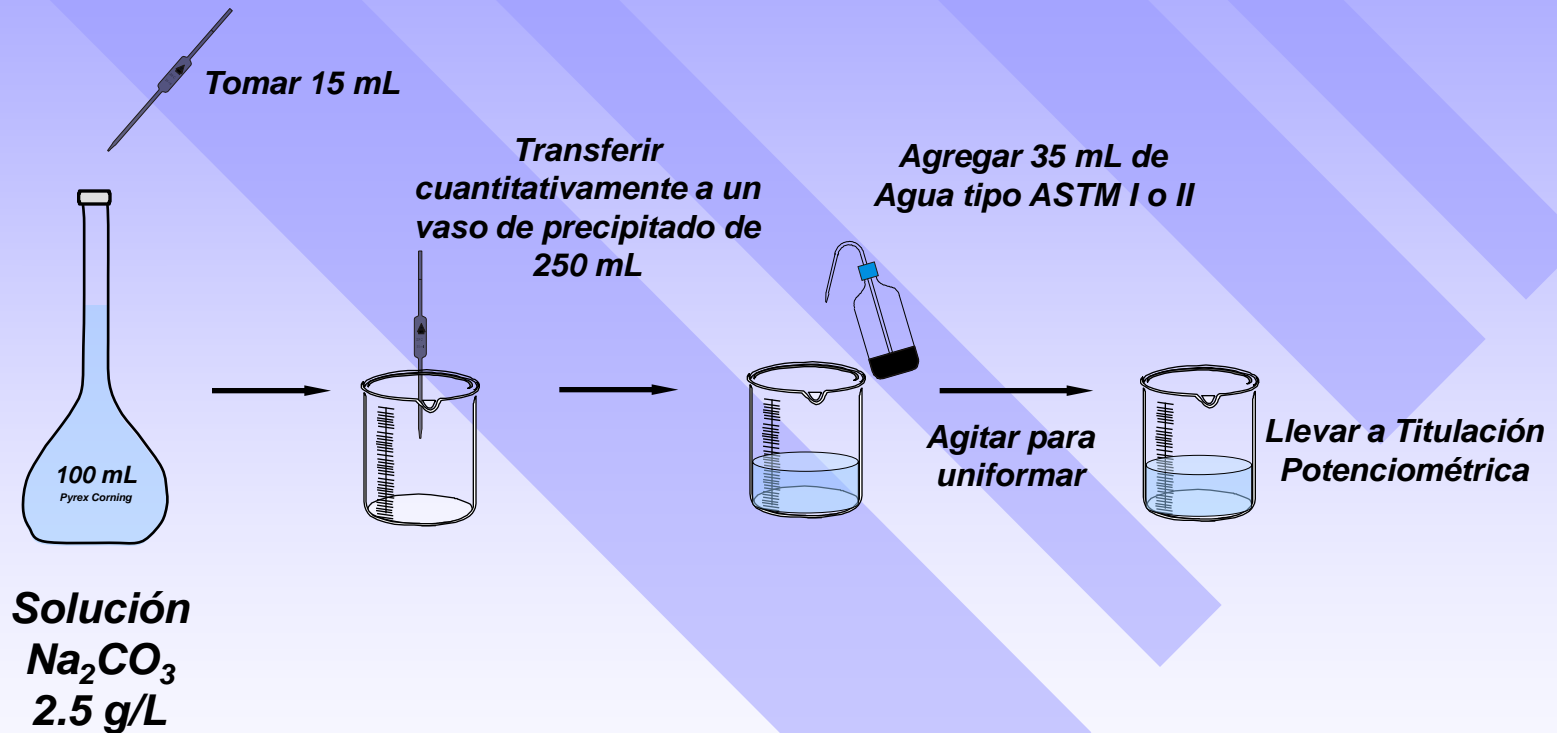
**La valoración de la solución Titulante  $H_2SO_4$  0.02 N se lleva a cabo utilizando un potenciometro. La detección del punto final de la titulación se obtiene en forma gráfica, al registrar los valores de Volumen de  $H_2SO_4$  0.02 N agregados vs. el valor de pH obtenido al agregar este.**

**Para llevar a cabo esta valoración, consulte el manual de su pH-metro y siga el procedimiento indicado por el fabricante para su calibración, limpieza y mantenimiento antes, durante y después de cada medición a realizar.**

# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 1. Valoración de la Solución $H_2SO_4$ 0.02 N



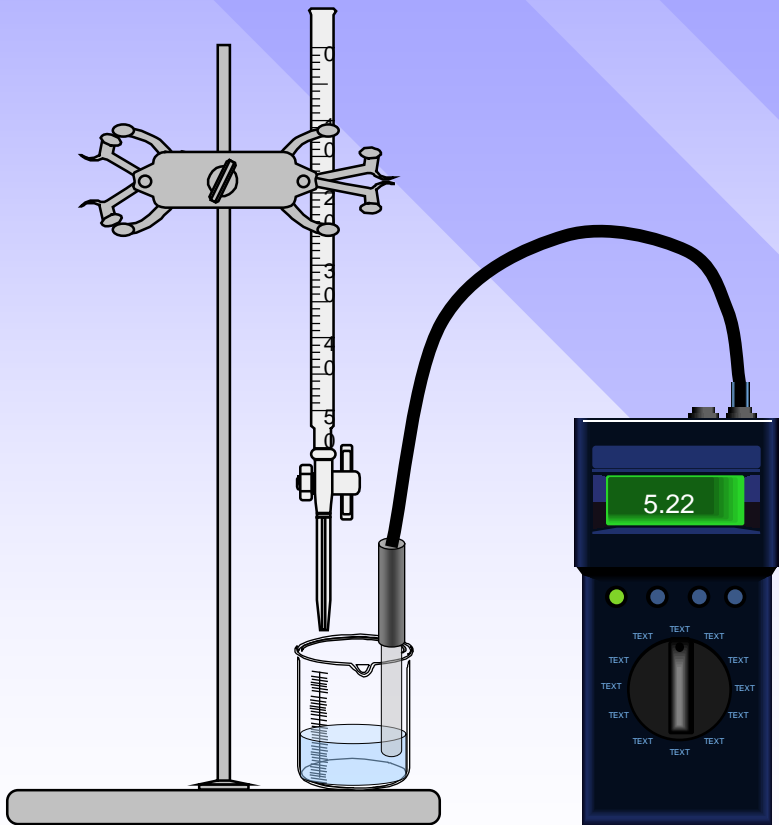
# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 1. Valoración de la Solución $H_2SO_4$ 0.02 N

**Siga los siguientes pasos:**

- A) Monte el sistema que se observa a la izquierda.**
- B) Si fuese posible, coloque un agitador magnetico debajo del vaso y un magneto en el vaso de muestra. En caso contrario agite manualmente en forma envolvente.**
- C) Lleve la bureta a 0.0 ml con  $H_2SO_4$  0.02 N.**
- D) Encienda el Agitador magnetico y gradue a velocidad media.**
- E) Agregue porciones constantes de  $H_2SO_4$  0.02 N (por ejemplo 0.5 mL), deje que se mezcle (o mezcle en forma manual), y anote el valor de pH correspondiente a la adición de  $H_2SO_4$  0.02 N**



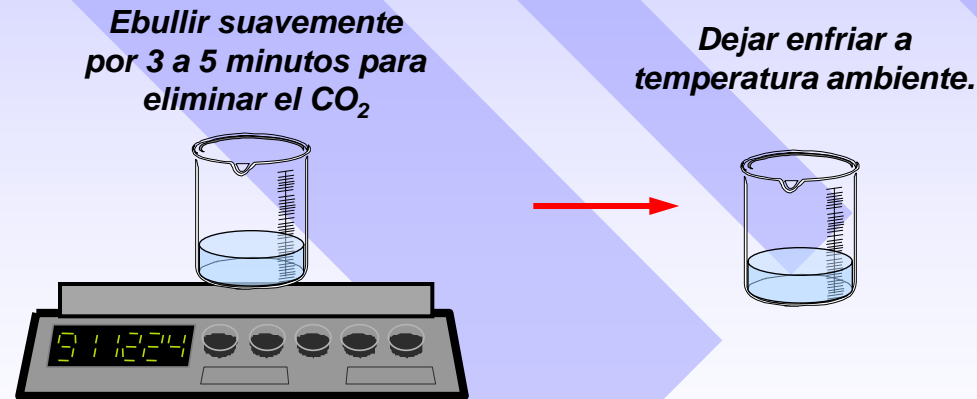


# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 1. Valoración de la Solución $H_2SO_4$ 0.02 N

- F) **Añada las porciones de  $H_2SO_4$  0.02 N hasta que obtenga un valor de pH cercano a 5.**
- G) **Si la concentración de la solución  $H_2SO_4$  es cercana a 0.02 N, deberá haberse gastado entre 32 y 35 mL. Anote el gasto de  $H_2SO_4$  utilizado.**
- H) **Coloque una luna de reloj sobre el vaso y lleve este a una plancha de calentamiento.**



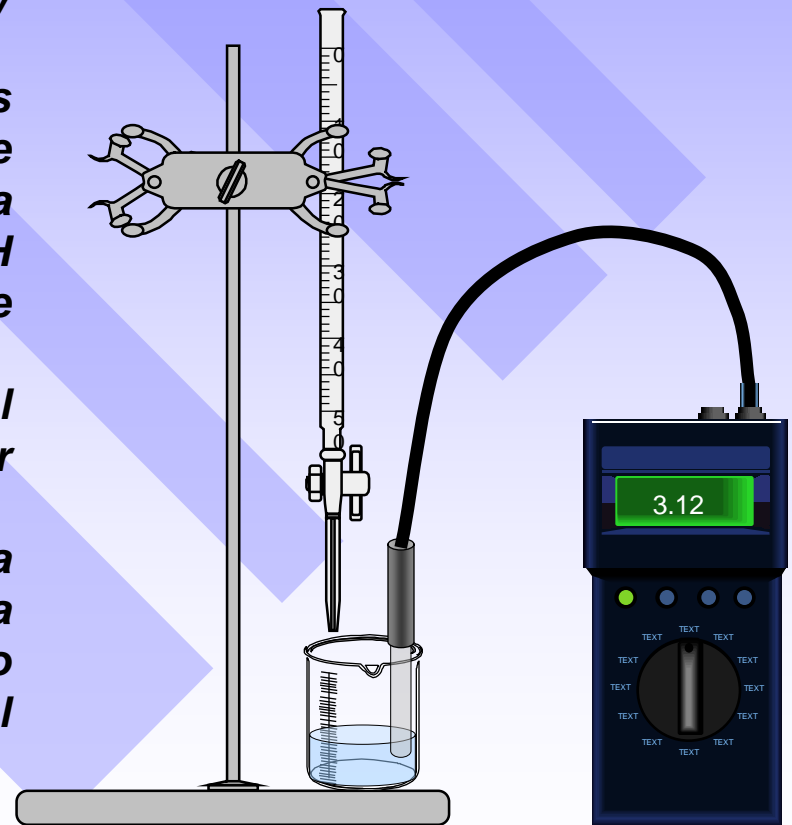
- I) **Enjuague la luna de reloj con agua tipo ASTM I o II vertiendo el agua de enjuague sobre el vaso de la muestra.**

# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 1. Valoración de la Solución $H_2SO_4$ 0.02 N

- j. Monte el sistema nuevamente.*
- k. Encienda el Agitador magnetico y gradue a velocidad media.*
- l. Continúe agregando en las porciones de  $H_2SO_4$  0.02 N, deje que se mezcle (o mezcle en forma manual), y anote el valor de pH correspondiente a la adición de  $H_2SO_4$  0.02 N.*
- m. Continúe la valoración hasta que el valor de pH llegue a un valor cercano a 3.00*
- n. Anote el volumen total gastado en la valoración. Retire el electrodo de la solución y realice el procedimiento de limpieza recomendado por el fabricante.*



# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### ***Determinación de Muestras y Blanco***

***Seleccionar el volumen adecuado de muestra o una alícuota de la misma (complete el volumen a 50 mL con agua tipo ASTM I o II), y transfíerla a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.***

***Utilice la siguiente tabla como una referencia para seleccionar el volumen de muestra:***

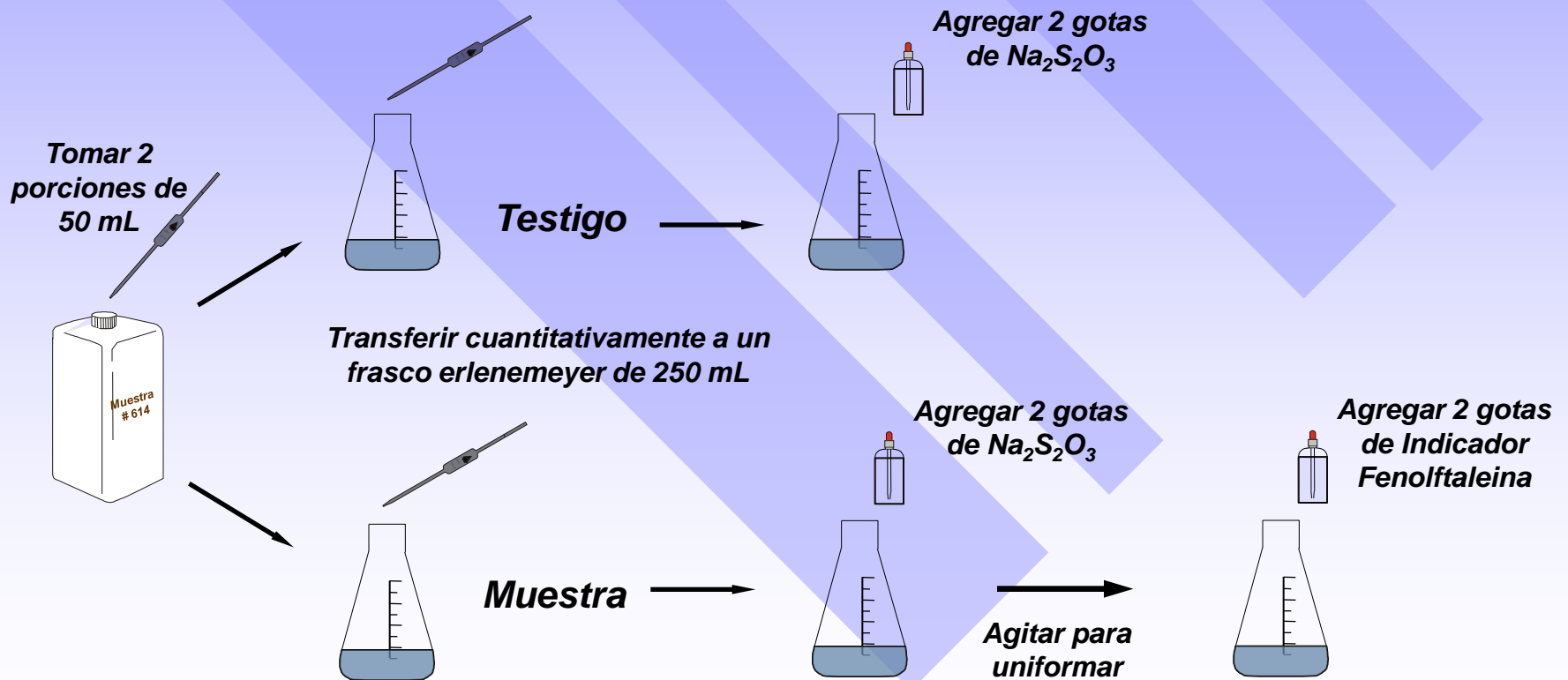
<b><i>Volumen (mL)</i></b>	<b><i>Rango de Concentración (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i></b>
<b><i>100</i></b>	<b><i>0 - 300</i></b>
<b><i>50</i></b>	<b><i>250 - 500</i></b>
<b><i>25</i></b>	<b><i>500 - 1000</i></b>

# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 2. Determinación de Muestras

#### Alcalinidad a la Fenolftaleína

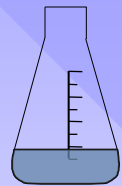


# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 2. Determinación de Muestras

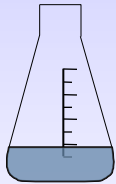
#### Alcalinidad a la Fenolftaleina



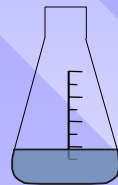
**Testigo**



**Agregar 2 gotas del indicador Fenolftaleina**

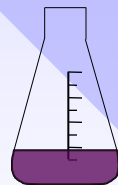


**Agitar para uniformar**



**Si no hay cambio de color, entonces la Alcalinidad a la Fenolftaleina es igual a 0 y no hay  $\text{CO}_3^{=}$  ni  $\text{OH}^-$ .**

**El Agua es Acida o solo presenta Bicarbonatos**

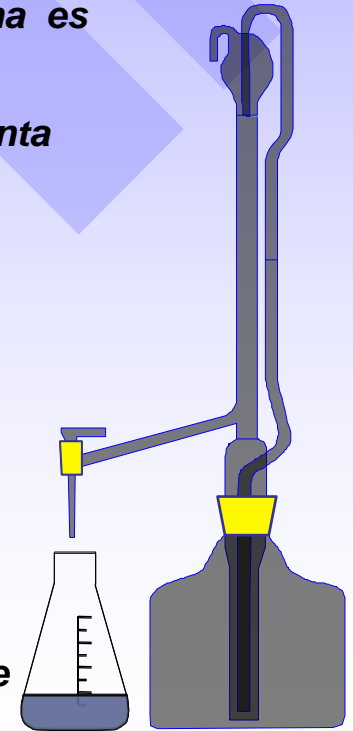


**Rojo Grosella**

**Titulación**

**Anotar el Gasto de la Titulación (Gasto a la Fenolftaleina = F)**

**Punto Final de la Titulación**

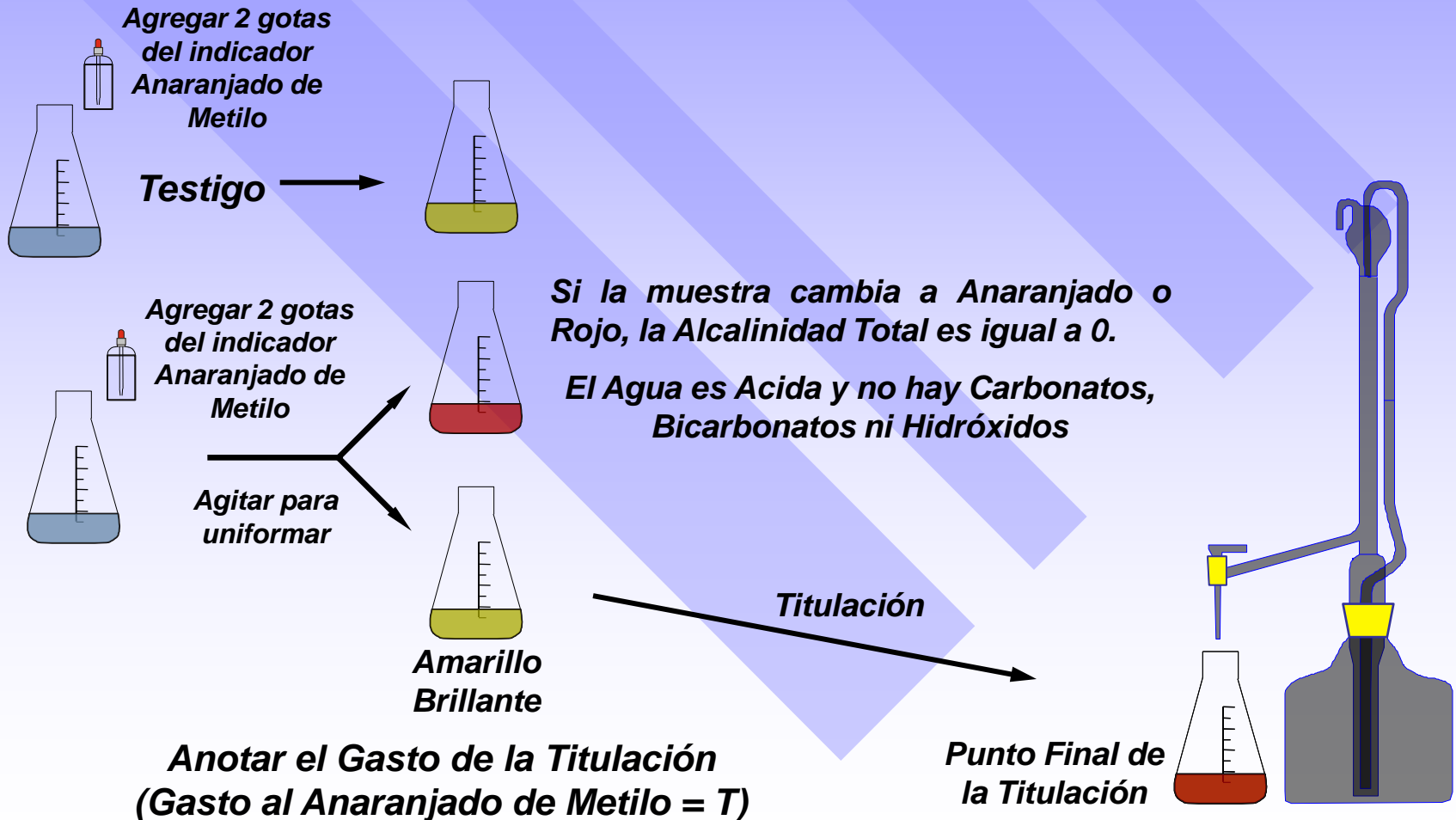


# 3. Parte Experimental

## 3.7 Procedimiento

### 2. Determinación de Muestras

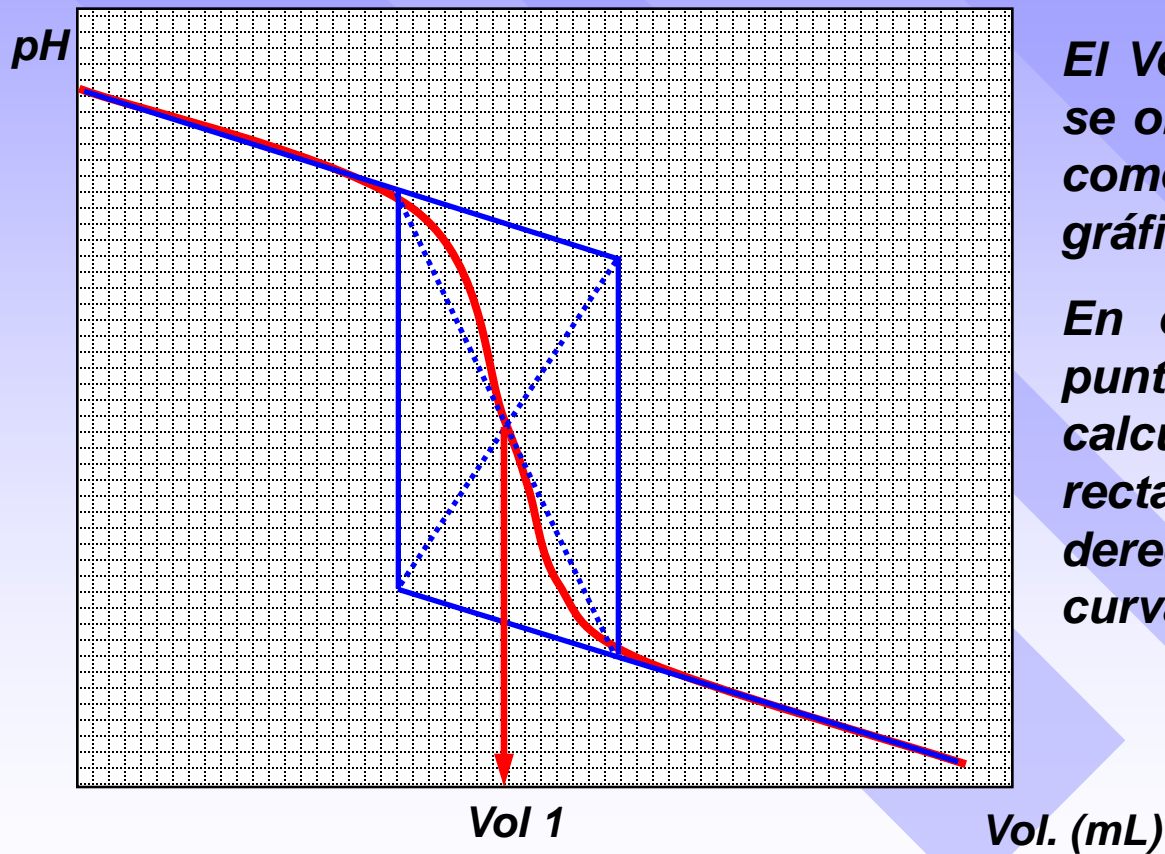
#### Alcalinidad Total



# 3. Parte Experimental

## 3.8 Cálculos

### 1. Volumen de Titulación del $H_2SO_4$ 0.02 N



**El Volumen de la Titulación se obtiene en forma gráfica como se observa en el gráfico de la izquierda.**

**En el se observa que el punto de inflexión se calcula intersecando las rectas en las ramas de la derecha e izquierda de la curva potenciométrica.**

# 3. Parte Experimental

## 3.8 Cálculos

### 1. Volumen de Titulación del $H_2SO_4$ 0.02 N

*El Volumen 2 se obtuvo al llegar la titulación a  $pH = 3.12$  (Vol 2).*

*La concentración del  $H_2SO_4$  se calcula con la siguiente ecuación:*

$$N = \frac{(\text{Concentración del } Na_2CO_3) \times (\text{Volumen de } Na_2CO_3 \text{ usado})}{(\text{Eq - gr del } Na_2CO_3) \times (\text{Vol 1} + \text{Vol 2})}$$

*En otras palabras:*

$$N = \frac{(2.5 \text{ g/L}) \times (15)}{(53.00) \times (\text{Vol 1} + \text{Vol 2})}$$

***Ejemplo*** : Si el volumen total gastado para la titulación hubiese sido de 36 mL de  $H_2SO_4$ , entonces la normalidad de este ácido sería de 0.01965 N.



# 3. Parte Experimental

## 3.8 Cálculos

### 2. Alcalinidad a la Fenolftaleina

**La Alcalinidad a la Fenolftaleina se calcula con la siguiente ecuación:**

$$\text{Alcalinidad a la Fenolftaleina} = \frac{F \times N \times 50000}{\text{mL de Muestra utilizada}}$$

**Donde:**

**$F$  = Volumen de  $H_2SO_4$  gastado en la Titulación usando como indicador Fenolftaleina**

**$N$  = Normalidad del  $H_2SO_4$**

**Ejemplo: Si el Volumen de la muestra es de 50 mL, el volumen de  $H_2SO_4$  usado fue de 8 mL y la Normalidad del  $H_2SO_4$  es de 0.01965, entonces la Alcalinidad a la Fenolftaleina será de 157.2 mg/L de  $CaCO_3$ .**

# 3. Parte Experimental

## 3.8 Cálculos

### 3. Alcalinidad Total

*La Alcalinidad Total se calcula con la siguiente ecuación:*

$$\text{Alcalinidad Total} = \frac{T \times N \times 50000}{\text{mL de Muestra utilizada}}$$

*Donde:*

*T = Volumen Total de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gastado en la Titulación*

*(Volumen a la Fenolftaleina + Volumen al Anaranjado de Metilo)*

*N = Normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

*Ejemplo: Si el Volumen de la muestra es de 50 mL, el volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usado fue de 24.2 mL y la Normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es de 0.01965, entonces la Alcalinidad Total será de 475.53 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.*

# 3. Parte Experimental

## 3.8 Cálculos

### 4. Cálculo de Hidróxidos, Carbonatos y Bicarbonatos

**El contenido de cada una de las especies presentes en la muestra puede calcularse fácilmente utilizando la siguiente tabla:**

<b>Condición</b>	<b>Hidróxidos</b>	<b>Carbonatos</b>	<b>Bicarbonatos</b>
$F = 0$	$0$	$0$	$T$
$2(F) < T$	$0$	$2(F)$	$T - 2(F)$
$2(F) = T$	$0$	$2(F)$	$0$
$2(F) > T$	$2(F) - T$	$2(F) - T$	$0$
$F = T$	$T$	$0$	$0$

# **4. Apendice**

## **4.1 Referencias**

- ***Manual de Procedimientos para análisis de Agua – Vol 1, Análisis Físicos y Químicos. SUNASS – 1977.***
- ***Procedimientos simplificados para el análisis de aguas, Manual de laboratorio. OPS – 1978.***
- ***Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. AWWA – 1992.***

*Gracias por su atención!*

*Superintendencia Nacional  
de Servicios de  
Saneamiento*

**SUNASS**

