

# DUREZZA DELL'ACQUA

Le acque contengono disciolti un gran numero di sali e quindi sono presenti molti cationi metallici, tra cui quelli polivalenti che sono i responsabili della durezza. Contribuiscono alla durezza dell'acqua principalmente i **sali di calcio e magnesio** ed eventualmente, se presenti, anche tutti i sali solubili di cationi polivalenti, quali ferro, alluminio, rame, manganese.

## Si distinguono vari tipi di durezza:

- La durezza dovuta ai bicarbonati di calcio e di magnesio è detta **durezza temporanea**, in quanto questi sali, per il riscaldamento dell'acqua, possono essere eliminati: i bicarbonati di Ca e di Mg, infatti, per azione del calore si decompongono originando i rispettivi carbonati insolubili.
- Gli altri sali, prevalentemente solfati e cloruri di calcio e magnesio, invece, rimangono disciolti nell'acqua anche dopo prolungata ebollizione e perciò costituiscono la **durezza permanente**.
- La **durezza totale** è data da tutti i sali (di calcio e magnesio) disciolti nell'acqua, cioè dalla somma della durezza temporanea e di quella permanente.

La durezza viene espressa convenzionalmente in gradi idrotimetrici: **il complesso dei sali presenti è calcolato come carbonato di calcio o come ossido di calcio**.

In particolare, in Italia la durezza viene correntemente indicata in gradi francesi: **un grado francese** corrisponde a 1 g di carbonato di calcio contenuto in 100 l d'acqua, ossia 0,01 g/l di  $\text{CaCO}_3$

In genere, le acque vengono classificate in base alla loro durezza come segue

- fino a 4°F: molto dolci
- da 4°F a 8°F: dolci
- da 8°F a 12°F: mediamente dure
- da 12°F a 18°F: discretamente dure
- da 18°F a 30°F: dure
- oltre 30°F: molto dure.

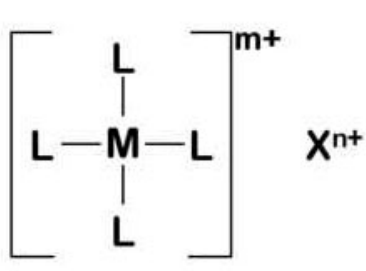
Le acque dure si riconoscono perché stentano a formare la schiuma con il sapone: i sali alcalini degli acidi grassi, che sono solubili e sono i componenti fondamentali dei saponi, invece di sciogliersi e dare schiuma, si combinano con gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dei sali presenti nell'acqua per formare sali insolubili.

Si avrà la schiuma e l'azione detergente soltanto quando tutti i suddetti ioni saranno al fine precipitati.

I danni più gravi si verificano però nel caso di acque destinate all'alimentazione di caldaie per la produzione di vapore. L'impiego di acque dure porta in questo caso alla formazione in caldaia di precipitati insolubili, che formano incrostazioni molto dure e aderenti le pareti. Oltre all'impatto su applicazioni tecnologiche o agrarie, la durezza dell'acqua ha anche effetti sulla salute umana; l'uso di acque dure è sconsigliato, ad esempio, a chi soffre di disturbi renali.

Per la determinazione della durezza si usa la titolazione con formazione di complessi (metodo complessometrico).

## PRINCIPI TEORICI

Complesso	
	<b>M = Specie centrale - ione positivo - acido di Lewis</b> presentano la disponibilità di accettare uno o più paia di elettroni negli orbitali d ( <b>legami covalenti dativi</b> ); sono tipicamente ioni metallici.
	<b>L = Legante specie elettrone-donatrici - basi di Lewis</b> specie anioniche, cationiche o neutre capaci di donare un paio di elettroni per formare un legame covalente.
	<b>X = Contro ione</b> ione necessario per l'elettroneutralità nei casi in cui il complesso sia carico.
	<b>Il numero massimo di legami covalenti dativi formati da un catione viene chiamato numero di coordinazione</b>

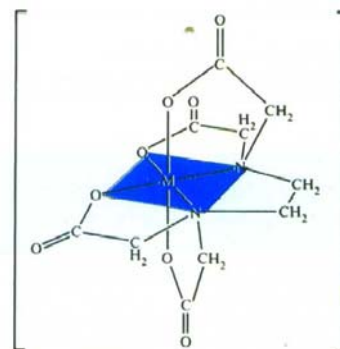
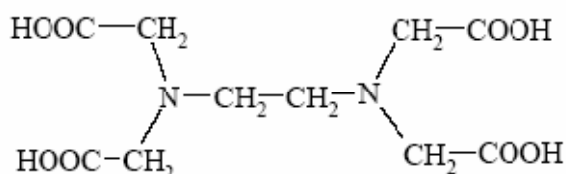
I complessi formati da leganti polidentati vengono anche chiamati chelati (dal vocabolo greco indicante le chele dei granchi) e sono caratterizzati da una stabilità particolarmente elevata, uno dei più usati è:

**ac. etilen-diammino-tetra-acetico (EDTA)  $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$**

# DUREZZA DELL'ACQUA

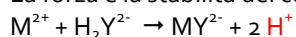
## EDTA

forma complessi molto stabili in rapporto stechiometrico 1:1 con numerosi ioni, tra i quali  $\text{Ba}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Sr}^{2+}$  ecc.



### Effetto del pH:

La forza e la stabilità dei complessi con l'EDTA dipendono dal pH.



Visto che è  $\text{Y}^{4-}$  la specie che complessa il metallo, qualunque cosa alteri la sua disponibilità, influenzerà sulla titolazione. **Il pH è il principale fattore da considerare.**

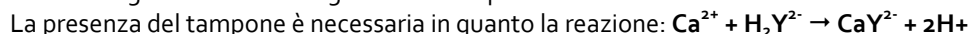
Per le titolazioni con EDTA, per ottenere punti finali molto netti, le soluzioni sono normalmente tamponate in condizioni basiche. Questo assicura che: la forma  $\text{Y}^{4-}$  sia disponibile e che l'EDTA sia in forma solubile.

Per la presenza dei quattro idrogeni acidi, l'EDTA viene indicato più brevemente con la sigla  $\text{H}_4\text{Y}$ . L'EDTA trova larghissimo impiego in chimica analitica come agente chelante. La presenza di quattro gruppi carbossilici e di due atomi di azoto fa sì che la molecola di EDTA sia in grado di formare complessi stabili con moltissimi cationi.

Uno ione metallico M è complessato da una molecola di EDTA in rapporto 1:1; i sei atomi - due di azoto, quattro di ossigeno - che coordinano lo ione M sono disposti ai vertici di una bipyramide a base quadrata che ha M al centro.

L'EDTA è in grado di formare complessi con gli ioni di calcio e magnesio, ma anche con gli ioni di rame, zinco e numerosi altri elementi. In realtà, in laboratorio si usa il **sale bisodico dell'EDTA**, poiché è più solubile in acqua e consente di preparare soluzioni più velocemente ed in modo più preciso. La sua sigla è  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (poiché due  $\text{H}^+$  sono stati eliminati, sostituiti da  $\text{Na}^+$ ).

All'interno di un intervallo di valori di pH ben definito (~10), ottenuto mediante l'aggiunta di un tampone ammoniacale, l'EDTA forma con gli ioni calcio e magnesio un complesso molto stabile



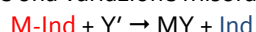
(così come quella analoga con il catione magnesio), libera ioni  $\text{H}^+$  e, in assenza di tampone, renderebbe acido il pH.

Nelle titolazioni complessometriche l'individuazione del punto di arresto si effettua con **indicatori metallocromici**.

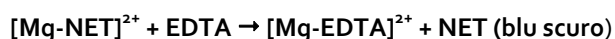
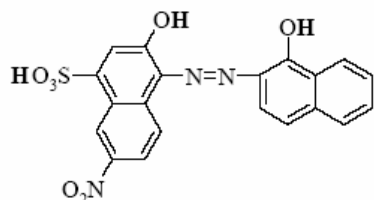
Questi, come l'EDTA, sono acidi poliprotici in grado di formare chelati con l'analita in esame, e sono caratterizzati dal fatto che, in opportune condizioni di pH, l'indicatore libero e quello legato al metallo hanno diversa colorazione.

### Caratteristiche delle specie usate come indicatore in una titolazione complessometrica con EDTA

- ✓ competere con EDTA nella formazione di complesso con il metallo
- ✓ essere un complessante più debole dell'EDTA
- ✓ presentare una variazione misurabile di una sua caratteristica tra la forma complessata e non.



Per verificare la fine della reazione soprascritta è necessaria l'aggiunta di un indicatore, in questo caso il nero eriocromo T (NET):

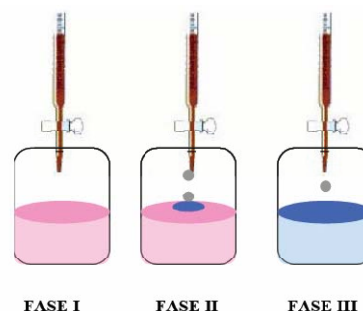


**Il NET forma un complesso di colore rosa con gli ioni magnesio.**

Quando si inizia ad aggiungere EDTA al campione, gli ioni calcio vengono complessati prima dagli ioni magnesio poiché la relativa costante di formazione è maggiore. Quando tutti gli ioni di calcio risultano complessati dall'EDTA, inizia la complessazione degli ioni magnesio, finché vengono sottratti anche quelli legati al nero eriocromo T, che vira da rosa a blu scuro.

# DUREZZA DELL'ACQUA

Infatti la forma libera dell'indicatore, al pH di lavoro, presenta una colorazione azzurro-blu, che durante la fase intermedia della titolazione si evidenzierà nel punto di caduta della goccia di EDTA (FASE II). Al punto di equivalenza tutto il magnesio è stato rimosso dall'indicatore; la soluzione sarà quindi azzurra (FASE III).



## ESECUZIONE PRATICA

Reattivi:

- soluzione di un sale bisodico di EDTA 0,01 M;
- Indicatore: nero eriocromo T;
- Tampone ammoniacale

Materiale:

- burette da 25 ml
- beuta da 200 ml;
- agitatore
- bunsen, treppiede e reticella

**Preparazione tampone pH 10:** Mescolare sotto cappa 7 g di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con 57 mL di soluzione di ammoniaca concentrata ( $\text{NH}_3$ ) al 28% e diluire a 100 mL con acqua millQ. Controllare il pH con cartina indicatrice.

**Preparazione soluzione standard EDTA 0.01 M:** Pesare accuratamente (precisione 0.1 mg) la quantità necessaria di  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (previamente essiccata a  $80^\circ\text{C}$  per un'ora e lasciata raffreddare in essiccatore) per preparare 1 litro di soluzione. Usare un imbuto per assicurare il trasferimento quantitativo del sale nel matraccio. Sciacquare a fondo l'imbuto con acqua prima di rimuoverlo dal matraccio. Aggiungere 600-800 mL di acqua e agitare periodicamente. La dissoluzione può durare 15 min o più. Quando tutto il solido si è sciolto, portare a volume con acqua e mescolare bene. Nota: EDTA è mediamente tossico. Evitare di sollevare polvere e di inalare.

**Procedimento:**

1. in 100 ml del campione di acqua da analizzare si aggiungono 10 ml di soluzione tampone e una punta di spatola di nero eriocromo T;
2. si riempie la buretta con la soluzione di sale bisodico di EDTA 0,01M;
3. si inizia la titolazione lasciando cadere la soluzione di EDTA, goccia a goccia, dalla buretta;
4. si prosegue la titolazione, agitando la soluzione, fino al punto in cui il colore rosa-viola dell'indicatore diventa blu;
5. si annotano i ml di soluzione di EDTA utilizzati e si procede al calcolo della durezza.

**1 ml di EDTA calati corrispondono esattamente alla durezza espressa in °F** (poiché si usano EDTA 0,01M ed abbiamo prelevato 100 ml di campione ). La durezza determinata è quella totale.

## RISULTATI:

I risultati sono espressi in °F. Quindi il risultato finale è espresso come mg/100 mL di  $\text{CaCO}_3$ , che è preso come riferimento per i calcoli. Poiché il rapporto con cui l'EDTA complessa ogni catione metallico è 1:1, possiamo affermare che, al punto equivalente, che corrisponde in pratica al momento in cui si osserva il viraggio dell'indicatore:

$\text{n}^\circ \text{ moli di EDTA calate} = \text{n}^\circ \text{ moli di Ca}^{2+} = \text{n}^\circ \text{ moli di CaCO}_3$

$\text{n}^\circ \text{ mole di EDTA} = M \times V \text{ EDTA (L)}$  (M= molarità ; V= volume espresso in litri) oppure, più opportunamente nel nostro caso, si possono calcolare le millimoli:  $\text{n}^\circ \text{ mmole di EDTA} = M \times V \text{ EDTA (mL)}$  Questo calcolo consente di determinare le mmoli di  $\text{CaCO}_3$  presenti nel campione, che nel nostro caso presenta un volume pari a 100mL.

Inoltre  $\text{n}^\circ \text{ mmoli} = \text{massa (mg)} / \text{M.M. (peso molecolare)}$  basta moltiplicare le moli di  $\text{CaCO}_3$  per la M.M. del  $\text{CaCO}_3$  (~100mg/mmol) per ottenere i milligrammi di  $\text{CaCO}_3$  rilevati in 100 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ ; cioè la durezza espressa in °F.

Nel nostro caso il calcolo è stato più immediato, in quanto il titolo dell'EDTA usato è 0,01 M, e moltiplicandolo per la MM di  $\text{CaCO}_3$  il risultato è pari a 1. Inoltre il volume del campione è proprio 100 ml.

Quindi si può omettere il calcolo ed affermare che la durezza espressa in °F è pari al volume di EDTA calato, espresso in ml.

## RISULTATI OTTENUTI: molto semplicemente

Durezza totale:

$V. \text{ titolante} = 23 \text{ mL} = 23 \text{ gradi francesi} = 23 \text{ mg}/100\text{ml CaCO}_3$