

**DUREZZA DELLE ACQUE E SUE DIFINIZIONI:
Determinazione complessometrica della durezza**

Per durezza di una acqua è da intendersi la concentrazione totale di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} presenti nella stessa. In genere essa è espressa in termini di mg/l (ppm) di CaCO_3 . Altre metriche di misura tuttavia sono presenti: mg/100 ml di CaCO_3 (gradi francesi, °F), gradi tedeschi (°T), inglesi (°I) o americani (°USA).

Vengono di seguito sommariamente indicate alcune definizioni operative legate al grado di durezza:

Tipo di gradi	°F	°T	°I	°USA	meq/l	ppmCaCO ₃
Francesi	1	0,56	0,7	0,58	0,2	10
Tedeschi	1,79	1	1,25	1,05	0,36	17,85
Ingles	1,43	0,8	1	0,84	0,29	14,3
USA	1,71	0,96	1,2	1	0,34	17,1

CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE IN BASE ALLA DUREZZA

TIPI	DUREZZA (°F)	ESEMPI
Molto dolci	0 , 4	Piovane
Dolci	4 , 8	Oligominerali
Medio-dure	8 , 12	Acque potabili secondo il WHO
Discretamente dure	12 , 18	Di fiume e di lago trattate
Dure	18 , 30	Permeanti dei calcari
Molto dure	>30	Di mare o zone collinose includenti gesso

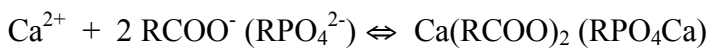
TIPI DI DUREZZA DI UN'ACQUA

CLASSIFICAZIONE	DEFINIZIONE	PRINCIPALI FATTORI SALINI
Durezza temporanea	Scompare facendo bollire l'acqua	I bicarbonati dei metalli della durezza
Durezza permanente	Indifferente all'ebollizione	Solfati, cloruri e nitrati dei metalli della durezza
Durezza totale	Somma delle precedenti	Tutti i sali della durezza

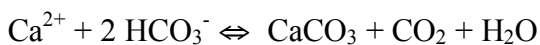
La durezza esprime un indice di qualità delle acque sia per scopi civili che industriali:

alti contenuti di durezza implicano tra l'altro problemi di difficoltà di cottura dei cibi, precipitazione dei saponi come sali di Ca e/o Mg dei rispettivi acidi grassi, problemi di salute legate a calcolosi renali, etc.

Per esempio, in contesti civili la presenza di ioni Ca^{2+} (o Mg^{2+}) induce una lenta ed irreversibile precipitazione del principale componente dei detergenti, compromettendone la loro efficacia:



Per scopi industriali, la formazione di sali insolubili di CaCO_3 , ne pregiudica severamente il trasferimento di calore nei vari processi di scambio termico:



Pertanto l'aumento di pH delle soluzioni a seguito di riscaldamento porta ad una incipiente precipitazione del sale di calcio con susseguenti problemi di incrostazioni e barriere termiche nei processi di trasferimento di calore.

Dei diversi metodi di determinazione della durezza delle acque (che può essere sia permanente che temporanea), di sicuro interesse sia in termini di facilità di approccio che di costi legati alla determinazione stessa, sono le procedure di tipo complessometriche, condotte in forma di titolazione.

La titolazione in generale, rappresenta un insieme di operazioni sperimentali tese alla determinazione quantitativa di una sostanza in un definito contesto matriciale. E' pertanto la progettazione di un adeguato e valido percorso sperimentale la base analitica per ottenere utili informazioni di carattere quantitativo su di miscele complesse di sostanze.

Lo spirito di base di una titolazione, qualunque essa sia, a carattere volumetrico tradizionale o strumentale, si basa sulla misura (diretta o indiretta) di un parametro chimico-fisico del sistema sotto analisi in funzione della aggiunta di una sostanza specifica a concentrazione nota e costante.

La rivelazione sperimentale di un punto di discontinuità di uno specifico parametro chimico-fisico durante una procedura di titolazione rappresenta quello che viene definito punto equivalente (pe) della titolazione.

In termini pratici, un esempio diretto di titolazione consiste nella definizione delle seguenti peculiarità:

- 1) Di una matrice reale, conoscere la sua composizione qualitativa, della specifica sostanza che si desidera conoscere la sua concentrazione individuare una qualche peculiare caratteristica chimico-fisica e/o chimica i.e., il suo grado e tipo di reattività;
- 2) Utilizzare la sua specifica reattività per progettare una ben definita reazione chimica con uno specifico reagente:



Dove A rappresenta la sostanza da analizzare, R è definito reattivo titolante, P è il prodotto di reazione.

- 3) La sostanza R, deve necessariamente rispondere ad alcune indispensabili caratteristiche:
 - a) avere una concentrazione nota e costante nel tempo;
 - b) reagire in maniera univoca e quantitativa con la sostanza A da titolare;
 - c) possedere alcune caratteristiche peculiari quali: non pericolosità, facilità di utilizzo (preferibilmente presente allo stato liquido), di facile reperibilità commerciale, facilmente ottenibile allo stato di alta purezza > 99.8 %.
- 4) Essere in grado, attraverso un adeguato mezzo, di seguire la variazione di una proprietà chimica e/o chimico-fisica durante l'intera operazione di titolazione, ovvero seguire le variazioni di codesta proprietà durante la continua aggiunta del reattivo titolante (R);
- 5) L'individuazione del (pe) rappresenta pertanto il punto durante la titolazione dove, per definizione,



Cioè la concentrazione analitica della sostanza titolante (R) risulta essere uguale a quella della sostanza da titolare (A), ovvero il pe rappresenta fisicamente il punto al quale la specie chimica (R) ha completamente reagito con (A) per formare (P). In tal guisa, conoscendo le moli di (R) per definizione al pe si conoscono le moli di (A) e quindi la sua concentrazione.

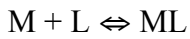
- 6) Ovviamente per conoscere il pe vi è la necessità sperimentale di disporre di dispositivi (strumentali) o approcci chimici di altra natura che avvertino l'operatore dell'avvenuta condizione per il quale:



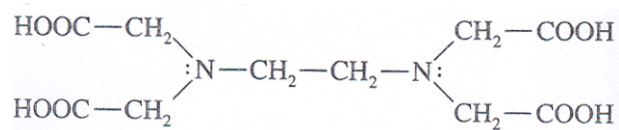
- 7) Nelle titolazioni volumetriche di tipo manuale, il pe viene generalmente rivelato tramite l'ausilio di opportune sostanze chimiche, dette indicatori cromatici, i quali permettono di rivelare la condizione per il quale $A \equiv R$ in seguito a repentine variazioni dello spettro elettromagnetico nella regione del visibile.

TITOLAZIONE DEGLI IONI Ca^{2+} e Mg^{2+} per via volumetrica:

Lo ione calcio e magnesio, come d'altronde la gran parte dei metalli di transizione (M), reagiscono in maniera più o meno quantitativa con specie chimiche ricche di coppie di elettroni di valenza non coinvolte in legami, specie dette leganti (L):

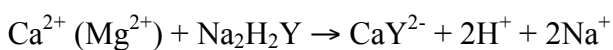


Dei vari specie di leganti, alcune molecole organiche risultano particolarmente attraenti per analisi di tipo complessometriche. Sono quelle definite polidentate, ovvero che formano più legami con lo stesso metallo. Di queste l'acido etilendiammino tetraacetico (EDTA, in genere indicato con Y^{4-}) riveste senz'altro un ruolo importante. E' un acido tetraprotico, ovvero possiede 4 gruppi acidi ionizzabili:



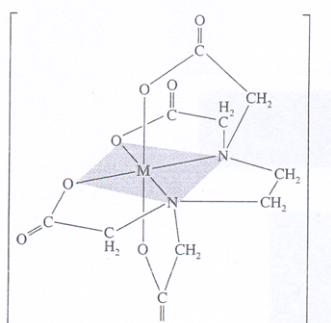
con costanti acide $K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-3}$, $K_{a3} = 10^{-6}$, $K_{a4} = 10^{-11}$.

Così la reazione di interesse nella titolazione complessometrica è:



Cioè lo ione metallico risulta quantitativamente legato al legante EDTA.

E' qui di seguito riportata la struttura spaziale del complesso CaY^{2-}



dove si evince chiaramente la ragione della buona stabilità chimica del complesso, il metallo risulta “intrappolato” dal legante EDTA attraverso ben 6 legami di coordinazione.

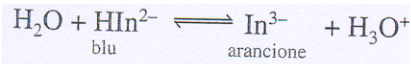
La seguente tabella riporta i valori delle costanti di formazione di alcuni importanti complessi di metalli di transizione con EDTA.

Costanti di formazione per i complessi dell'EDTA*

Catione	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Catione	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

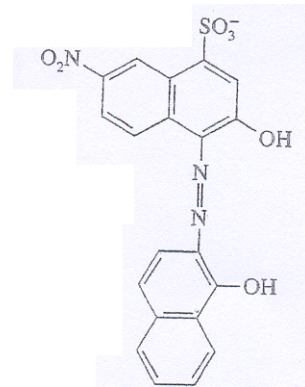
*Dati tratti da G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. Londra: Chapman e Hall, 1957. Per gent. conc. Costanti valide a 20°C e con forza ionica 0,1.

L'indicatore comunemente proposto per queste titolazioni è il nero eriocromo T (NET), la cui struttura è di seguito riportata. Esso è una molecola organica a carattere acido con anche capacità leganti (il gruppo SO_3^- ed i due gruppi OH):



$$K_1 = 5 \times 10^{-7}$$

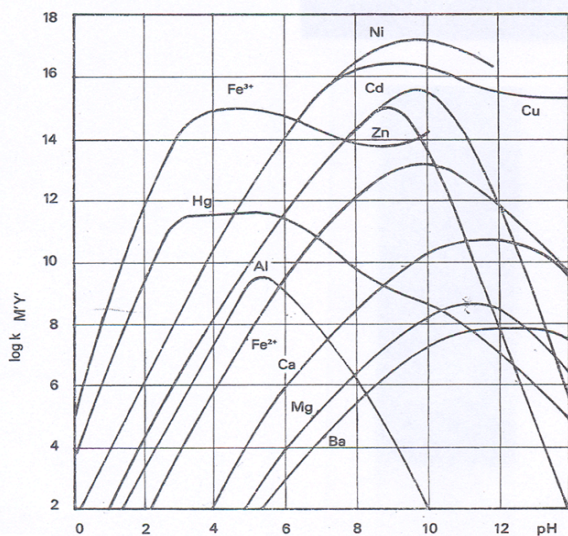
$$K_2 = 2,8 \times 10^{-12}$$



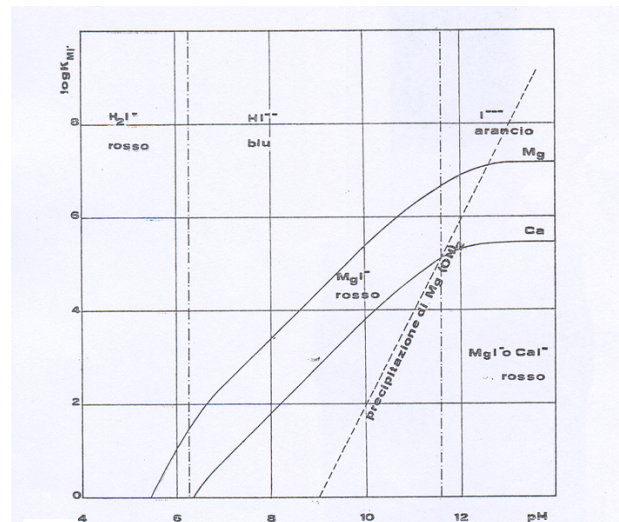
è chiaro che la capacità complessante di questo indicatore (così come del legante EDTA) dipende strettamente dal pH del mezzo.

La specie H_2In^- è di colore rosso così come il colore del NET complessato con la gran parte dei metalli. E' necessario pertanto, che il pH del mezzo sia maggiore di 7 in modo che predomini il colore blu del NET (HIn^{2-}) per poterlo poi distinguere dal colore rosso del NET legato al metallo.

E' stato osservato in precedenza che la capacità complessante del EDTA ed anche del NET è dipendente dal pH del mezzo, essendo queste sostanze anche dei protoliti deboli. I diagramma seguenti riportano proprio i valori delle costanti (condizionali) di complessi della EDTA con alcuni metalli e quelli del NET con calcio e magnesio in funzione del pH.



Costanti di stabilità condizionali di alcuni complessi metallici con E.



- Comportamento del Nero Eriocromo T nella titolazione del Mg^{2+} e del Ca^{2+} .

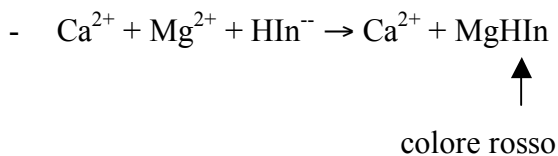
Appare evidente che le condizioni migliori, ovvero dove si formano i complessi più stabili sono a pH alti, e nello specifico a pH compresi tra 10-12.

Se si opera a pH di 10, allora i valori delle varie costanti di formazione sono i seguenti:

$K_{Ca-EDTA} = 10^{10.4}$
$K_{Mg-EDTA} = 10^{8.4}$
$K_{Ca-NET} = 10^{3.8}$
$K_{Mg-NET} = 10^{5.2}$

Emerge chiaramente che in queste condizioni, il complesso Ca-EDTA è più stabile dei complessi Mg-EDTA, Ca-NET e Mg-NET. E' pertanto quello che si forma per prima. Il magnesio inizierà a complessarsi solo quando in soluzione è scomparso il calcio.

In sintesi la sequenza delle reazioni sarà la seguente:



essendo in eccesso di (M) la soluzione avrà una colorazione rossa/rosa;

con successive aggiunte di EDTA alla soluzione si avrà:



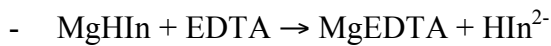
La soluzione rimane di colore rosso/rosa;

con ulteriore aggiunta di EDTA, si arriverà alla totale consumazione del Ca^{2+} in soluzione:



Essendo il calcio totalmente complessato, inizia la complessazione del magnesio, il colore della soluzione rimane sempre rosso/rosa;

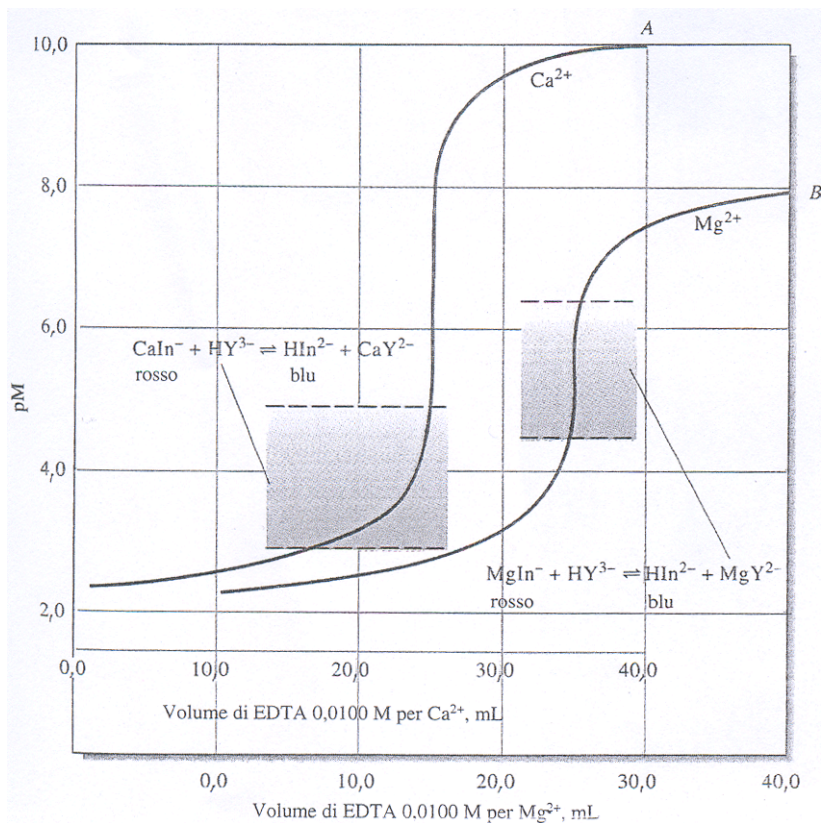
Per ulteriore aggiunta di EDTA, il magnesio libero in soluzione, viene consumato e si giunge:



↑
Colore blu

Dove viene legato anche il Mg^{2+} precedentemente legato al NET (di colore rosso), ciò evidentemente libera la specie HIn^{2-} di colore blu. E' questo il punto finale della titolazione, è l'osservazione sperimentale che tutto il calcio e magnesio sono stati titolati dal EDTA.

Un esempio tipico di curva di titolazione, nella quale si simula la variazione della concentrazione libera di metallo (Ca^{2+} e Mg^{2+}) in funzione delle aggiunte di volumi crescenti di EDTA. Il flesso delle curve indica proprio il pe della titolazione, il punto al quale le moli di metallo sono uguali a quelle del EDTA.



Al pe (meglio sarebbe al punto finale, cioè al punto dove realmente si arresta l'aggiunta di EDTA) si ha:

$$V_L C_L \equiv V_M C_M$$

E pertanto dalla lettura sperimentale di V_L e dalla sua concentrazione C_L , sapendo il volume di campione incognito considerato V_M , univocamente si ricava C_M .