

# Oxidabilidad al permanganato

## Introducción:

La cantidad de materia orgánica presente en las aguas es un dato importante para conocer la calidad de las mismas, siendo uno de los parámetros que limitan su calificación como potables. Por la dinámica natural de aporte de sustancias al medio hídrico todas las aguas pueden tener un cierto contenido de materia orgánica, incluso las de consumo.

Los métodos de análisis más utilizados para la materia orgánica en conjunto se basan en su capacidad de oxidarse, ya que siempre es posible oxidar el C de los compuestos orgánicos (con mayor o menor facilidad) hasta CO<sub>2</sub>. Para dicha oxidación se emplean distintos reactivos como el dicromato (para aquellas aguas contaminadas, con DQO > 30-50 mg/L) o el permanganato de potasio (para aquellas aguas poco contaminadas). De hecho lo que se oxida es la materia oxidable ya sea orgánica o inorgánica (reductores inorgánicos tales como sales de hierro (II), sulfuros o nitritos, que pueden contribuir ligeramente a la materia oxidable).

La concentración de materia orgánica se expresa por equivalencia, mediante la cantidad de reactivo necesaria para completar la oxidación. Para la determinación con permanganato se usan dos formas:

- Índice de permanganato** (también denominado “oxidabilidad al permanganato” o “valor de permanganato”): indica la cantidad de permanganato de potasio (en mg) necesario para oxidar materia orgánica contenida en un litro de muestra.
- Cantidad de oxígeno (O<sub>2</sub>) que es necesario para oxidar la materia orgánica en un litro de agua. Se expresa en mg/L (o partes por millón, ppm) de oxígeno. Es la **demanda química de oxígeno (DQO)**.

El mayor problema que causa en las aguas la contaminación por materia orgánica es el agotamiento del dióxido debido al consumo que los microorganismos realizan en la oxidación biológica de dicha materia orgánica. De ahí que resulte razonable el empleo de esta forma de expresión, porque da idea de la magnitud del efecto contaminante. Se puede expresar así aunque se emplee como oxidante otra sustancia más reactiva y apropiada para una valoración (como los reactivos citados).

La **conversión** de índice de permanganato a cantidad de O<sub>2</sub> necesaria se realiza por equivalencia de capacidad oxidante (de captación de electrones), se calcula **dividiendo el índice de permanganato por 3,9**. **Una oxidabilidad al permanganato de más de 5 mg de oxígeno por litro de agua lleva a calificarla como agua no potable.**

El método para determinar materia orgánica con permanganato se emplea para la determinación en aguas naturales (con bajo grado de contaminación), aguas brutas destinadas a potabilización y aguas potables.

## Valoración con permanganato

El permanganato de potasio es un oxidante que reacciona de diferente forma según el pH del medio en el que se encuentra:

- |                  |                                  |                                       |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| a) Medio básico: | $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ | Manganato (verde)                     |
| b) Medio neutro: | $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$      | Dióxido de manganeso (pardo-negruzco) |
| c) Medio ácido:  | $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$    | Sal manganosa (incoloro)              |

¿En cuál de los tres medios el manganeso se reduce más? En el medio ácido.

Las valoraciones con permanganato de potasio (llamadas **permanganimetrías**) se realizan en **medio ácido fuerte**, en el que el potencial oxidante del reactivo es más favorable.

La valoración que se va a realizar se denomina **valoración por retroceso**, se efectúa en dos etapas, en vez de valorar el analito original, se añade en primer lugar un exceso conocido de reactivo estándar que reaccione con el analito y, como segunda etapa, se titula dicho exceso con un valorante adecuado.

Como el permanganato no es un patrón primario, es necesario valorarlo cada vez que se utilice, lo que se puede hacer con ácido oxálico (reductor) en medio ácido. Debido a su color (violeta o rosado, dependiendo de su concentración), no se necesitan indicadores para detectar el punto final en sus valoraciones si se añade solución de permanganato sobre otra solución incolora. Para que la reacción del permanganato se produzca de forma suficientemente rápida para una valoración se debe de efectuar en “caliente”, por lo que al valorar se debe mantener una temperatura de 70-80 °C aproximadamente.

La titulación directa del permanganato con un agente reductor a menudo da lugar a dificultades, porque se forman compuestos intermedios entre los estados Mn (VII) y Mn (II), como el  $MnO_2$  de lenta reacción. Así la titulación por retroceso del permanganato de potasio sobrante (tras reaccionar con la materia orgánica del agua), se puede realizar añadiendo un exceso de un agente reductor valorado ( $Fe^{2+}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , etc.) ácido oxálico en esta práctica, y determinando después el sobrante de este reactivo sin reaccionar con permanganato valorado. Este procedimiento nos permite ver mejor el punto final de la valoración. La valoración se realiza en medio ácido (ácido sulfúrico).

Objetivo:

Determinar la DQO mediante oxidación con permanganato de muestras de agua del arroyo Pando.

Materiales:

Plancha calefactora con agitador

Soporte y pinza

Bureta

Matraz Erlenmeyer de 250 mL

Pipeta de 50 mL

Pipetas de 10 mL

Ácido oxálico 0,050 mol/L

Permanganato de potasio 0,02 mol/L ya valorado con ácido oxálico

Ácido sulfúrico de concentración 1:1 (dilución al 50 %)

Procedimiento:

Valoración del permanganato de potasio 0,02 mol/L

1. Preparar 250,00 mL de ácido oxálico 0,050 mol/L de concentración exacta, y una solución de permanganato de potasio de concentración aproximada de 0,020 mol/L.
2. Valorar el permanganato con el ácido oxálico. Para ello realizar 5 repeticiones, poniendo la solución de permanganato en la bureta.
3. Colocar 10,00 mL de ácido oxálico en un matraz Erlenmeyer.
4. Añadir 3 mL de ácido sulfúrico (concentración 1:1) y 50 mL de agua destilada.
5. Calentar en plancha hasta 80,0 °C.
6. Valorar sin que baje la temperatura.
7. El punto final viene dado por la aparición de un color rosado, tenue pero persistente durante 30 segundos.

Valoración de la materia orgánica del agua

Para cada muestra de agua a valorar:

1. Verter en un Erlenmeyer 100 mL del agua a analizar con pipeta aforada. Añadir unos trozos de cerámica o perlas de vidrio. Marcar con un rotulador el nivel que alcanza el agua.
2. Acidificar con 3 mL de ácido sulfúrico (concentración 1:1) haciéndolo resbalar suavemente por las paredes del Erlenmeyer y tapar la boca del matraz con papel de aluminio o un vidrio reloj. Llevar a ebullición por 5 minutos.
3. Mientras la solución hierve añadir una cantidad exacta de solución de permanganato (10,00 mL) y mantener hirviendo por 10 minutos. Este tiempo debe medirse exactamente.

*Nota: Si al terminar este tiempo la solución quedara incolora se debe volver a empezar la valoración utilizando una dilución de la muestra de agua al medio en un volumen final de 100 mL.*

4. Añadir 10,00 mL de ácido oxálico 0,050 mol/L y la mezcla se sigue calentando hasta desaparición del color rosa.

5. Introducir la solución de permanganato en la bureta e introducir en el Erlenmeyer un imán y la solución a aproximadamente 80 °C y con agitación valorar con permanganato de potasio, gota a gota hasta que aparezca un color rosado tenue pero persistente durante aproximadamente 30 segundos (no desaparece con la agitación).
6. Repetir el procedimiento 3 veces.
7. Hacer un blanco con 100 mL de agua destilada, el que se valorará de la misma forma.

Procesamiento de resultados:

Determinar la cantidad de materia orgánica del agua expresada como índice de permanganato y mg/L de oxígeno.

Créditos: Sala docente. (2014). *Práctica n° 3. Tecnicatura en Control Ambiental*. Montevideo, Uruguay.