

DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL

(Dureza de Cálcio e Magnésio)

Por Rui de Oliveira / Carlos Fernandes (*)

1. INTRODUÇÃO

Águas duras são aquelas que exigem consideráveis quantidades de sabão para produzir espuma de modo que, no passado, a dureza de uma água era considerada como uma medida de sua capacidade de precipitar sabão. Esse caráter das águas duras foi, por muito tempo, para o cidadão comum o aspecto mais importante por causa das dificuldades de limpeza de roupas e utensílios. Com o surgimento e a determinação dos detergentes sintéticos ocorreu também a diminuição os problemas de limpeza doméstica por causa da dureza.

A dureza é devida à presença de cátions metálicos divalentes, os quais são capazes de reagir com sabão formando precipitados e com certos ânions presentes na água para formar crostas. Os principais íons causadores de dureza são cálcio e magnésio tendo um papel secundário o zinco e o estrôncio. Algumas vezes, alumínio e ferro férrico são considerados como contribuintes da dureza.

Dureza é um parâmetro característico da qualidade de águas de abastecimento industrial e doméstico sendo que do ponto de vista da potabilização são admitidos valores máximos relativamente altos, típicos de águas duras ou muito duras. A despeito do sabor desagradável que referidos níveis podem suscitar elas não causam problemas fisiológicos. No Brasil, o valor máximo permissível de dureza total fixado pelo padrão de potabilidade, ora em vigor, é de $500\text{mgCaCO}_3/\text{l}$.

Na prática do tratamento de esgotos a dureza é um parâmetro de utilização limitada a certos métodos baseados em reações de precipitação como é o caso do tratamento com cal.

Em situações específicas convém conhecer-se as durezas devidas ao cálcio e ao magnésio, individualmente. Este é o caso do processo cal-soda de abrandamento de água no qual tem-se necessidade de conhecer a fração da dureza de magnésio para estimar a demanda de cal.

Quando a dureza é numericamente maior que a alcalinidade total a fração da dureza igual a esta última é chamada de *dureza de carbonato* e a quantidade em excesso é chamada de *dureza de não carbonato*. Quando a dureza for menor ou igual à alcalinidade total toda a dureza presente é chamada de dureza de carbonato e a dureza de não carbonato estará ausente.

Os dois métodos seguintes são recomendados para a determinação de dureza:

1. método do cálculo - baseado na análise completa dos cátions divalentes presentes na amostra é o mais acurado dos métodos, mas raramente análises completas não feitas em trabalhos de rotina;

2. método titrimétrico do EDTA - é o método mais comumente empregado na determinação de dureza sendo baseado na reação do ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) ou seus sais de sódio que formam complexos solúveis quelados com certos cátions metálicos.

EDTA [*e*(thylene)*d*(iamine)*t*(etraacetic) *a*(cid).] é um ácido cristalino, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, que age como um agente quelante. O sal de sódio EDTA é usado como um antídoto para envenenamentos com metais, um anticoagulante e um ingrediente em uma larga variedade de reagentes na indústria.

$\text{M}^{2+} + \text{EDTA} \rightleftharpoons [\text{M} \cdot \text{EDTA}]$

A reação que ocorre num $\text{pH} = 10 \pm 0,1$, necessita de um indicador (preto de eriocromo T ou calmagita) para assinalar o ponto final da reação.

$\text{M}^{2+} + \text{preto de eriocromo T ou calmagita} \rightleftharpoons [\text{M} \cdot \text{preto de eriocromo T}]$

(O *M. preto de eriocromo T* é um complexo vermelho vinho)

Quando os íons causadores de dureza tiverem sido complexados a solução muda da cor vermelha vinho para azul.

A nitidez do ponto final da titulação aumenta com o pH, mas este não pode ser aumentado indefinidamente para não ocorrer precipitação de CaCO_3 ou Mg(OH)_2 . Além do mais, o complexo muda de cor em valores de pH elevados. O outro fator que melhora a nitidez do ponto final é a presença de magnésio que deve ser adicionada em pequena quantidade na forma de um sal complexometricamente neutro de EDTA.

Alguns metais interferem no método causando um enfraquecimento do ponto final tornando-o, às vezes, indistinto. Esta interferência pode ser reduzida pela adição do inibidor MgCDTA (1,2 - ciclohexonodiaminatetracetato de magnésio), o qual tem vantagem de não ser tóxico e/ou malcheiroso, mas libera algum magnésio na solução contribuindo para a dureza. Os inibidores I(NaCN) e II(Na_2S) podem ser escolhidos conforme as concentrações de interferentes da Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações máximas permissíveis de interferentes para a seleção de inibidores. Com base num volume de 25ml de amostra diluído para 50ml.

	Máxima concentração interferente	
Interferente	(mg / l)	
	Inibidor I	Inibidor II
Alumínio	20	20
Bário	*	*
Cádmio	*	20
Chumbo	*	20
Cobalto	mais de 20	0,3
Cobre	mais de 30	20
Estrôncio	*	*
Ferro	mais de 30	5
Manganês (Mn^+)	*	1
Níquel	mais de 20	0,3
Zinco	*	200
Polifosfatos	*	10

* titulado como dureza

A eliminação de matéria orgânica suspensa ou coloidal, que também interfere na definição do ponto final, é feita pela evaporação da amostra e ignição do resíduo a 550°C durante 15 minutos. O resíduo ignizado é, então, dissolvido com 20ml de ácido clorídrico 1N, neutralizado para uma pH 7 com NaOH 1N e diluído para 50ml com água destilada.

2. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

Solução tampão - Dissolver 16,9g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em 143ml de hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH). Adicionar 1,25g de EDTA de magnésio e diluir para 250ml com água destilada. Na falta de EDTA de magnésio adicionar 1,179g de EDTA de sódio dihidratado e 780mg de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou 644mg de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). dissolvidos em 50ml de água destilada. Guardar a solução tampão em frasco plástico ou de borosilicato

bem fechado por não mais que um mês ou até que 1 a 2ml da mesma falhem para produzir um pH = 10,0 ± 0,1 no ponto final da titulação.

Soluções inibidoras - Para a maioria das águas nenhum agente inibidor ou "complexante" é necessário. Quando da necessidade da eliminação de interferências, especialmente metais, considerar o que foi previamente discutido e utilizar um dos seguintes reagentes inibidores:

(a) Inibidor I - cristais de NaCN

Ajustar o pH de amostras ácidas para 6 ou mais com o tampão ou NaOH 0,1N. Adicionar 250mg de NaCN. Este sal é extremamente perigoso requerendo precauções no seu uso mesmo no descarte dos resíduos do teste que deve ocorrer com muita água e na ausência de resíduos de ácido;

(b) Inibidor II

Dissolver 5,0g de sulfeto de sódio nonahidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ou 3,7mg de sal pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 100ml de água destilada. Manter num frasco fechado com rolha de borracha. Usar 1ml;

(c) MgCDTA em pó

Adicionar 250mg de 1,2 - ciclohexonodiaminatetracetato de magnésio para cada 100ml de amostra e dissolver completamente antes da adição do tampão.

Indicadores

(a) Preto de Eriocromo T [1-(1-hidroxi-2-naftilaza)-5-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sódio] - Dissolver 0,5g do corante em 100g de 2,2',2"-nitrilotrietanol (trietanolamina) ou de 2-nitroximetanol (éter etileno glicol monometil). Usar 2 gotas por cada 50ml de solução a ser titulada.

(b) Calmagita [ácido 1-(1-hidroxi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftal-4-sulfônico] - Dissolver 0,10g de calmagita em 100ml de água destilada. Usar 1,0ml para cada 50ml de solução a ser titulada.

Observação: Tanto o Preto de Eriocromo T como a calmagita podem ser usados em formulações sólidas misturados a sais inertes entre os quais o cloreto de sódio (NaCl).

Solução padrão titulante de EDTA, 0,01M (0,02N)

Pesar 3,723g de etilenodinitrilotetracetato de sódio dihidratado, dissolver em água destilada e diluir para 1000ml. Padronizar com uma solução padrão de cálcio e guardar em frasco de borosilicato ou, preferencialmente, polietileno.

Solução padrão de cálcio

Pesar 1,0g de CaCO_3 num frasco erlenmeyer de 500ml. Adicionar pouco a pouco HCl 1 + 1 até que todo o carbonato de cálcio tenha sido dissolvido. Adicionar 200ml de água destilada e ferver por alguns minutos para remover o CO_2 . Esfriar, adicionar algumas gotas do indicador vermelho de metil e ajustar para uma coloração alaranjada pela adição de NH_4OH 3N ou HCl 1+ 1, conforme a necessidade, Diluir para 1000ml desta solução contém dureza equivalente a 1,00mg CaCO_3 .

Solução de hidróxido de sódio, 0,1 N

Pesar 4,0g de NaOH, dissolver e diluir para um litro com água destilada.

Solução de ácido clorídrico 1 + 1

Adicionar com agitação 500ml de HCl (37%) em 500ml de água destilada.

Solução de hidróxido de amônio, 3N

Medir 200ml de NH_4OH concentrado, diluir e completar para um litro com água destilada.

Solução de hidróxido de sódio, 1N

Pesar 40g de NaOH , dissolver e diluir para um litro com água destilada.

Solução de ácido clorídrico 1N

Medir 83ml de HCl , diluir e completar para um litro com água destilada.

3. UTENSÍLIOS

- pipeta sorológica (1, 2 e 5ml)
- bureta (25ml)
- conta gotas
- cápsula de porcelana (100ml)
- agitador magnético com hastes revestidas de teflon
- balão volumétrico (250 e 1000ml)
- beker (250ml)
- frascos de solução de borossilicato ou polietileno (100, 250 e 1000ml)

4. FREQUÊNCIA DE EXECUÇÃO DO MÉTODO

(a) efetuar o pré-tratamento por evaporação e ignição de amostras contendo elevadas concentrações de material orgânico suspenso ou coloidal, conforme descrito previamente. Alternativamente, proceder a digestão ácida da amostra usando ou o método dos ácidos sulfúrico e nítrico ou o método dos ácidos nítrico e perclórico;

(b) Selecionar u volume de amostra que requeira menos que 15ml do titulante EDTA e completar a titulação num intervalo de tempo menor que 5 minutos, a partir do momento de adição da solução tampão;

(c) Diluir a amostra com água destilada para um volume final de 50ml numa cápsula de porcelana ou nu outro recipiente (beker) apropriado;

(d) Adicionar 1 a 2ml da solução tampão para que o pH seja elevado à faixa 10,0 - 10,1;

(e) Se necessário, adicionar o agente inibidor, neste ponto;

(f) Adicionar 2 gotas de preto de eriocromo T ou 1ml de calmagita ou uma quantidade adequada da formulação sólida do indicador;

(g) Adicionar a solução padrão de EDTA, lentamente, com agitação contínua, até que a coloração da solução mude completamente de vermelha vinho para azul. As últimas gotas de EDTA devem ser adicionadas com intervalos de 3 a 5 segundos.

(h) Quando a dureza de uma amostra for muito baixa (menor que $5\text{mg CaCO}_3/\text{l}$), usar, volumes maiores (100 - 1000ml), adicionando proporcionalmente maiores quantidades de tampão, inibidor e indicador. Adicionar a solução padrão de

EDTA, lentamente, utilizando de preferência, numa microbureta e preparar também uma prova em branco com água destilada, redestilada ou deionizada. O volume de EDTA gasto na prova em branco deve ser subtraído do volume gasto para titular a amostra.

5. CÁLCULO

O valor da dureza é obtido pela expressão:

$$\text{Dureza (mg CaCO}_3\text{/ l)} = (\mathbf{A.N.5000}) / \mathbf{V}_{\text{am}}$$

onde **A** é o volume da solução padrão de EDTA consumido na complexação da dureza da amostra em mililitro, **N** é a normalidade da solução de EDTA e **V_{am}** é o volume da amostra em mililitro.

6. REFERÊNCIAS BÁSICAS

APHA et al. (1995). Standard Methods

SAWYER, C. N., McCARTHY, P. L (1978). Chemistry for Environmental Engineering, third edition, McGraw Hill, Singapore, Philippines, 532 p.

(*) Texto organizado por Carlos Fernandes a partir de "notas de aula" do curso Análise de Água e de Esgotos, do Prof. Rui de Oliveira, PhD em Leeds, Inglaterra, e professor adjunto do Departamento de Eng. Civil do CCT/UFPA.