

# Desenvolvimento de uma metodologia simples para determinação da dureza da água

**Jean Karlo Acosta Mendonça**

Doutor em Química - UFSM.

Docente - UEG.

**Jéssica Soares Flores**

Discente de Licenciatura Plena em Química – IFF, Campus São Vicente do Sul.

**Resumo:** A dureza da água é uma propriedade relacionada com a concentração de cátions divalentes e trivalentes e tem grande importância industrial, ambiental e na saúde. A determinação da dureza da água também pode ser uma importante ferramenta didática a ser usada no ensino da Química. Para esse objetivo, desenvolveu-se uma metodologia que utiliza materiais de fácil acesso e com o princípio de funcionamento baseado na dificuldade de se fazer espuma de sabão em águas duras. Os resultados obtidos pela metodologia proposta foram comparados com os obtidos pela volumetria de complexação com EDTA. O teste t de Student confirmou com 95% de confiança que os resultados obtidos pela metodologia proposta são equivalentes aos obtidos pela metodologia consagrada. O experimento desenvolvido proporciona ao professor discutir assuntos como: soluções químicas e suas concentrações, estrutura química e função dos detergentes, uso de planilhas eletrônicas, como o Excel, para correlacionar duas variáveis, elaboração de gráficos, geração de uma função matemática que melhor descreva essa correlação e realização de testes estatísticos.

**Palavras-chave:** determinação, dureza da água, ensino.

## Development of a simple methodology for the determination of water hardness

**Abstract:** Water hardness is a property related to the concentration of divalent and trivalent cations. It has great industrial, environmental and health importance. The determination of water hardness can also be an important didactic tool to be used in the teaching of Chemistry. For this purpose, it was developed a methodology which uses easily accessible materials and the operating principle based on the difficulty of making soap suds in hard water. The results obtained by the proposed methodology were compared to those acquired by EDTA complexation volumetry. The Student t test confirmed with 95% certainty that the results obtained by the proposed methodology are equivalent to those obtained by the enshrined methodology. This experiment allows educators and professors to discuss topics such as chemical solutions and their concentrations, chemical structure and detergent function, the use of spreadsheets such as Excel to correlate two variables, create graphs, generate a mathematical function that best describes this correlation, and perform statistical tests.

**Keywords:** determination, water hardness, teaching

## 1. INTRODUÇÃO

A água potável fornecida pelas concessionárias distribuidoras de água normalmente é oriunda de barragens, lagos ou rios. Geralmente, a água captada

pelas concessionárias passa por um primeiro processo de tratamento, que consiste nas etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração para a remoção dos sólidos em suspensão. A segunda etapa do tratamento da água, a desinfecção, pode ser feita por diferentes métodos e a sua função é remover microrganismos. Por interesse de saúde pública, as concessionárias adicionam dosagens adequadas do ânion fluoreto na água, com o objetivo de aumentar a resistência dos dentes em relação à cárie. Ao final do processo de tratamento da água, o seu valor de potencial de hidrogênio (pH) é corrigido para valores neutros. As concessionárias devem respeitar os padrões de potabilidade exigidos pela Portaria nº 2.914/2011, do Ministério da Saúde.

Segundo Baccan (2004), a dureza da água é uma propriedade referente à concentração de determinados cátions em solução, principalmente cálcio e magnésio. Podemos classificar a dureza da água em duas partes:

a) dureza temporária, devido à presença de sais de carbonato e bicarbonato desses cátions, que são insolúveis após o aquecimento da amostra;

b) dureza permanente, devido à presença de sais de cloretos, nitratos e outros que são solúveis mesmo após aquecimento.

A soma das duas durezas é chamada de dureza total. Outros cátions que se encontram associados a esses dois, por exemplo, ferro, alumínio, cobre e zinco, geralmente são mascarados ou precipitados antes da determinação da dureza da água.

Convencionou-se expressar a dureza da água através da concentração de carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$  (embora sejam outros cátions e outros ânions que possam estar presentes na água), em uma relação de partes por milhão, que neste caso expressamos em mg/L. Na Tabela 1 estão demonstradas a classificação da água de acordo com a faixa de concentração de  $\text{CaCO}_3$ .

**Tabela 1:** Classificação das faixas de dureza da água.

<b>Qualidade da água</b>	<b>Nível de dureza (mg/L de <math>\text{CaCO}_3</math>)</b>
<b>Água normal</b>	< 60
<b>Água moderadamente dura</b>	61 a 120
<b>Água dura</b>	121 a 180
<b>Água muito dura</b>	> 180

**Fonte:** Dados adaptados de ALVARADO, 1999.

A composição química que qualifica a dureza da água depende em grande parte do solo da qual ela procede. Assim, águas com baixos níveis de dureza são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, enquanto que águas que procedem de solos calcários apresentam frequentemente durezas elevadas.

Numerosos processos industriais, tais como fábricas de cervejas, conservas, papel, celulose e muitas outras, requerem águas brandas, pois águas duras formam crostas em caldeiras de vapor, ocasionando, com isso, elevadas perdas de calor e podendo também provocar explosões. Segundo Alvarado (1999), até na logística de distribuição de água potável via tubulações a dureza da água influencia, de modo que águas brandas geram grandes perdas na distribuição, enquanto águas duras causam entupimento das tubulações.

A técnica mais usada para a determinação da dureza da água é a volumetria de complexação. Segundo Andrade (2010), que usa soluções padronizadas de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como titulante, a amostra deve ser transferida para uma solução previamente tamponada em  $\text{pH} = 10,0$  e com uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo T. Os metais presentes na amostra formam um complexo violeta com o indicador e, à medida que o titulante EDTA é adicionado, os metais deixam de formar complexo com o indicador para complexar como o EDTA. O ponto final é observado quando voltamos a ver a cor original do indicador, que é azulada.

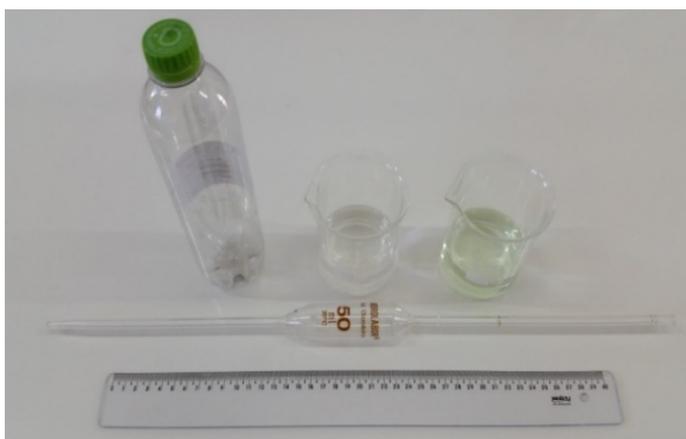
Os cátions divalentes e trivalentes presentes nas águas duras formam sais insolúveis com as moléculas de sabão e detergentes (MÓL, 1995), anulando a ação da molécula na formação das micelas, que são agregados tridimensionais de moléculas de sabão ou detergente, de modo que a parte apolar da molécula fica para dentro da micela e a parte polar da molécula fica para o lado de fora da micela, em contato com a água, que também é polar. São as micelas que removem as substâncias pouco solúveis na água. Esse fenômeno é conhecido na indústria, pois águas duras necessitam de um gasto maior de sabões ou detergentes. Esse fenômeno também é conhecido domesticamente, pois é visível o quanto um sabão ou detergente faz menos espuma em águas duras do que em águas com baixos níveis de dureza.

Este trabalho se propôs a desenvolver uma metodologia capaz de determinar a dureza da água, utilizando apenas materiais de fácil acesso, e teve como princípio

de funcionamento a dificuldade de se fazer espuma em água com altos níveis de dureza. A metodologia proposta, além de ser uma alternativa aos métodos já existentes, é também um interessante experimento didático, que pode ser trabalhado com os estudantes.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: pipeta volumétrica, béqueres, balões volumétricos, bureta, suporte universal, garrafa PET de 250 mL com perfil cilíndrico uniforme (como demonstrado na Figura 1), detergente doméstico, régua, cloreto de cálcio, EDTA, amônia, cloreto de amônio, negro de eriocromo T, água destilada e balança analítica.



**Figura 1:** Materiais utilizados para determinar a dureza da água pela metodologia proposta.

A metodologia proposta para quantificar a dureza da água consiste em adicionar um volume de amostra para dentro da garrafa PET, adicionar um volume de detergente, agitar por um período de tempo determinado e medir a altura da espuma que se forma dentro da garrafa (Figura 2).



**Figura 2:** Medida da altura da coluna de espuma formada.

Vinte soluções padrões com durezas da água conhecidas foram analisadas pela metodologia proposta e as alturas das espumas foram correlacionada com os valores de dureza da água. A equação obtida com essa correlação serve para identificar o valor da dureza da água nos diferentes valores de altura da coluna de espuma que as amostras apresentam.

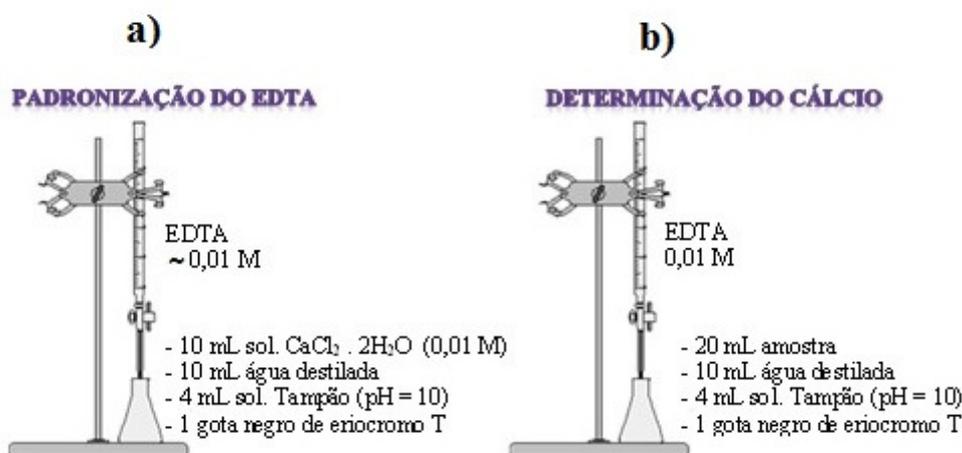
A definição do volume de amostra que deve ser adicionado dentro da garrafa precisa ser suficiente para encher o formato irregular da base da garrafa, e ser um volume inteiro comumente encontrado nas pipetas volumétricas. Já a definição da quantidade de detergente que deve ser adicionado à amostra foi definida de modo que uma amostra de água destilada apresentasse uma altura de espuma próximo ao limite cilíndrico máximo da garrafa, sendo assim, todas as outras amostras que logicamente apresentam valores maiores de dureza sempre apresentarão altura de coluna inferior.

Para definir a equação que correlaciona os valores de dureza da água com a altura da espuma formada, foi preparada uma solução-mãe de cloreto de cálcio, de modo que ela tenha a exata quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  necessária para que a concentração da solução seja de 500 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , caso o contra-íon presente fosse o carbonato. Faz-se necessário esse procedimento pois a dureza da água é expressa em uma concentração teórica de carbonato de cálcio, e não é possível preparar as soluções padrões de dureza da água usando exatamente esse reagente, pois ele é um sal muito pouco solúvel ( $K_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-9}$ ). A partir da solução-mãe, foram produzidas as soluções padrões, com valores de dureza da água de 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 125,0; 150,0; 175,0; 200,0; 225,0; 250,0; 275,0; 300,0; 325,0; 350,0;

375,0; 400,0; 425,0; 450,0; 475,0; 500,0 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . Cada uma dessas soluções foi analisada pela metodologia proposta como se fosse uma amostra, e o valor da altura da coluna da espuma formada após a agitação foi relacionado com o valor da dureza da amostra de água.

As mesmas vinte soluções padrões de valores de dureza da água conhecidas também foram analisadas pela técnica volumétrica, com o método de complexação, usando como titulante uma solução de concentração conhecida de EDTA. A solução de EDTA usada tinha concentração exata de 0,0105 M, mas como esse reagente não é um padrão primário, foi necessário padronizar a solução de EDTA preparada para saber com maior exatidão a sua real concentração. A padronização foi realizada titulando uma solução padrão de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com concentração 0,01 M em meio tamponado com uma solução tampão básica feita com a mistura de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ . Para obter um pH 10, a relação de concentração deve ser 0,01 M de sal para 0,1 M da base. O indicador usado foi a mistura de 0,2 g do negro de eriocromo T em uma mistura de 15 mL de trietanolamina e 5 mL de álcool etílico absoluto. O ponto final da titulação foi observado após o aparecimento de uma coloração azul.

A metodologia usada para padronizar a solução de EDTA é praticamente a mesma usada para determinar a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , substituindo a solução padrão de cloreto de cálcio pela amostra de água de concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  desconhecida. Os procedimentos de padronização e determinação da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e consequente dureza da água estão ilustrados na Figura 3.



**Figura 3:** Sistemas usados para (a) padronizar a solução de EDTA e (b) determinar a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

A validação da metodologia proposta foi realizada através da comparação dos seus resultados com os resultados obtidos pela volumetria com o titulante EDTA. Os resultados foram confrontados ao teste t de Student para comparação de médias em amostras pareadas (HARRIS, 2005), usado para descobrir se há diferenças significativas entre as respostas obtidas por um método em relação ao outro, ou se estão dentro de uma faixa de variação ao acaso. Neste caso, a hipótese nula ( $H_0$ ) consiste na afirmação de que os resultados obtidos com as duas técnicas são equivalentes; já a hipótese verdadeira ( $H_1$ ) consiste na afirmação de que os resultados obtidos com as duas técnicas não são equivalentes. A equação (1) calcula o valor de  $t_{\text{calculado}}$ , que deve ser comparado ao valor de  $t_{\text{crítico}}$  definido para 95% de certeza:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{d}}{S_d} * \sqrt{n} \quad (1)$$

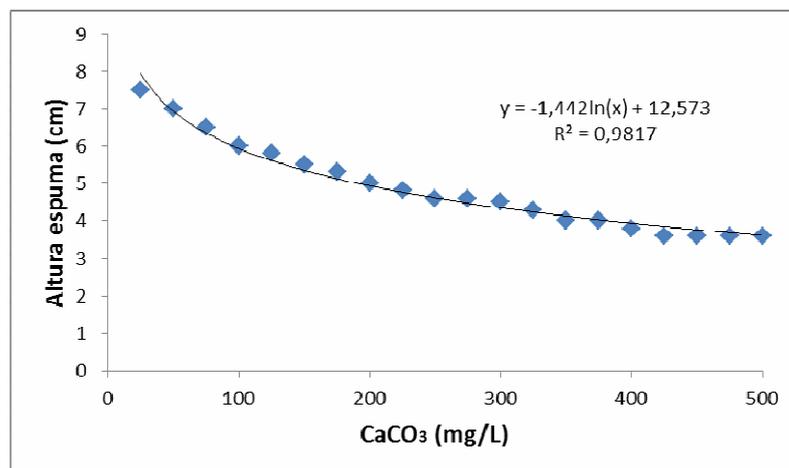
onde  $\bar{d}$  é a média das diferenças entre as amostras testadas,  $S_d$  é o desvio padrão do conjunto de diferenças e  $n$  é o tamanho da amostra correspondente ao conjunto de diferenças.

Caso o valor de  $t_{\text{calculado}}$  seja menor do que o valor de  $t_{\text{crítico}}$ , isso indicaria que o método proposto gera resultados estatisticamente equivalentes ao obtido pelo método volumétrico de complexação com EDTA. Neste experimento foi utilizado um nível de confiança de 95%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para otimizar a metodologia proposta, alguns parâmetros foram definidos para uniformizar os procedimentos a serem adotados durante a análise. São eles: o volume de amostra analisado foi 100 mL; o volume de detergente adicionado foi 5 mL de uma solução de 5% do detergente comercial; a agitação foi de 20 vezes, de forma bem vigorosa, e o tempo de leitura da altura de sabão foi realizado 1 minuto após a agitação.

Os valores das alturas das colunas de espuma formadas nas soluções padrões com dureza conhecida foram relacionados em um gráfico (Figura 4), e a equação que define a correlação entre a altura da coluna e a concentração de  $\text{CaCO}_3$  foi uma equação logarítmica, conforme a Equação 2.



**Figura 4:** Variação logarítmica em relação da coluna de espuma e aos valores encontrados de  $[\text{CaCO}_3]$  das amostras.

Após a construção da curva analítica, basta analisar 100 mL de uma amostra de água com dureza desconhecida, fazer a leitura da altura da coluna de espuma de sabão formada, usar a equação (2) definida para calcular a dureza da amostra, sendo que os valores de “y” são referentes às alturas da coluna de espuma (cm) e os valores de “x” são referentes à dureza da amostra (mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ). Apenas como exemplo, uma amostra que apresente uma altura da coluna de espuma de 6,0 cm, terá dureza de 95,42 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , conforme os cálculos descritos seguir:

$$y = -1,442\ln(x) + 12,573 \quad (2)$$

$$6,0 = -1,442\ln(x) + 12,573$$

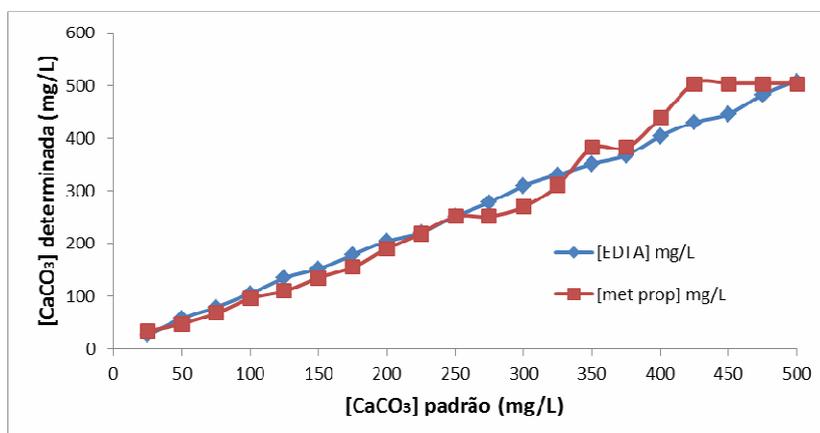
$$\ln(x) = \frac{6,0 - 12,573}{-1,442}$$

$$x = e^{4,5582}$$

$$x = 95,42$$

As vinte soluções padrões de valores de dureza da água conhecidos foram analisadas pelo método proposto, e também pelo método volumétrico de

complexação com EDTA. A Figura 5 ilustra os valores de dureza determinados em ambas as metodologias:



**Figura 5:** Gráfico de comparação dos resultados obtidos em ambas as metodologias. Na cor azul, encontra-se a concentração encontrada pela volumetria de complexação com EDTA, e na cor vermelha a concentração encontrada pela metodologia proposta.

Os resultados dos valores de dureza da água obtidos em ambas as metodologias foram comparados pelo teste t de Student para comparação de médias de amostras pareadas (HARRIS, 2005). O valor de  $t_{\text{calculado}}$  foi de -0,2723 e o  $t_{\text{crítico}}$  para grau de confiança de 95% é de 2,0930. Observa-se que a hipótese nula é verdadeira, de modo que o método proposto gera resultados estatisticamente equivalentes ao obtido pelo método volumétrico de complexação com EDTA.

#### 4. CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida para determinar a dureza de água gerou resultados equivalentes aos obtidos por uma metodologia já consagrada para este tipo de análise. Os materiais usados durante a análise são de fácil acesso, e isso facilita a sua execução, mesmo em laboratórios de química pouco equipados.

Usou-se o fenômeno da formação de sais pouco solúveis entre os metais presentes na água com as moléculas de sabão como variável que precisa ser calibrada com soluções padrões de dureza de água, para posterior análise de amostras de dureza de água desconhecida. Esse modo de análise já introduz aos estudantes o processo que relaciona algum sinal analítico medido com a

concentração do analito. Esse modelo é amplamente usado nas análises químicas de várias técnicas analíticas, com exceção da volumetria, gravimetria e coulometria, que possibilitam, através das constantes físicas conhecidas, o cálculo direto da concentração do analito a partir do resultado experimental obtido.

Embora a metodologia seja simplificada no quesito materiais utilizados, ela é mais trabalhosa que uma simples volumetria, mas o objetivo não foi desenvolver uma alternativa mais simples em relação ao método volumétrico, e sim um experimento que possibilite ao professor discutir vários assuntos interdisciplinares com os seus alunos.

## REFERÊNCIAS

- ALVARADO D. M.; HERRERA N. A. Caracterización y distribución por cantones de la dureza del agua em las fuentes utilizadas para consumo humano em Costa Rica. *Revista Costarricense de Salud Pública*, n.15 (8), 1999.
- ANDRADE D. F.; CLEMENTE A. A.; HARCAR V.; MELO J. L. L. de; PEREIRA S. E. C.; SANTOS L H. M.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Comparação interlaboratorial para análise de dureza total e cloreto em água. *Química Nova*, n. 33 (8), 2010. p. 1789.
- BACCAN N.; ANDRADE J. C. de; GODINHO O. E. S.; BARONE J. S. *Química analítica quantitativa elementar*. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- BRASIL. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Disponível em: <<http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2015/maio/25/Portaria-MS-no-2.914-12-12-2011.pdf> />. Acesso em: 29 mar. 2017.
- HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- MÓL, G. S.; BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. Água dura em sabão mole. *Química Nova na Escola*, n. 2, 1995. p. 32-33.