

## Determinação da Dureza Total em água de abastecimento

A dureza é provocada pela presença de sais de cálcio e magnésio. Não apresenta importância sanitária, mas o uso de uma água com excesso deste íons leva a nível industrial a problemas de incrustações, corrosão e a perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e em sistemas de refrigeração.

Na industria de alimentos a formação de filmes e depósitos minerais na superfície de equipamentos, prejudica o processo de higienização.

De acordo com os teores de sais de cálcio e magnésio, expressos em mg / L de  $\text{CaCO}_3$ , a água pode ser classificada em :

Água mole Até 50 mg / L

Água moderadamente dura De 50 a 150 mg / L

Água dura De 150 a 300 mg / L

Água muito dura Acima de 300 mg / L

Fonte: Adaptado de RICHTER e NETO, 1991

A dureza é dividida em: temporária e permanente. A dureza temporária é também conhecida por “dureza de bicarbonatos”. Sendo que os bicarbonatos de cálcio e magnésio, pela ação de substancias alcalinas se transformam em carbonatos, que são insolúveis. Já a dureza permanente deve-se a presença de sulfatos ou cloretos de cálcio ou magnésio, que reagem com as substancias alcalinas, formando também os carbonatos.

### REAGENTE

- Solução do sal dissódico do EDTA 0,01 M (M/100) (Titriplex III)
- Solução Tampão (pH = 10 +/- 0,1) ou Hidróxido de amônio R
- Indicador Negro de Eriocromo T ou comprimidos de indicador-tampão MERCK (negro de eriocromo T = sal sódico do ácido 2 hidroxi – 1- (1' – hidroxinaftil-2'-azo)-6-nitronaftalinsulfônico)

### PROCEDIMENTO

- 1) Medir 100 mL da amostra de água, transfira-os para um erlenmeyer de 250 mL.
- 2) Adicione 1 ou 2 mL de solução tampão ou 1 ou 2 mL de Hidróxido de amônio R.
- 3) Adicione duas gotas de indicador ou 1 comprimido do indicador tampão, agite até completa dissolução.
- 4) Titule lentamente com a solução do sal dissolvido de EDTA M/100, até que a cor vermelha desapareça e surja a cor verde.

OBS.: Tenha cuidado de adicionar as ultimas gotas do titulante em intervalos de 3 a 5 s. A titulação não deve demorar mais que 5 minutos, a partir do momento que se adiciona a solução tampão.

## CÁLCULOS

**Neste caso:**

Nº de moles do  $\text{CaCO}_3$  = Nº de moles do Sal do EDTA

**LOGO:**

$$X \text{ (ppm) de dureza em } = \frac{M \cdot V(\text{mL}) \cdot fc \cdot 100 \cdot 1000}{\text{CaCO}_3 \text{ Vamostra}}$$

$$X \text{ (ppm)} = \frac{0,01 \cdot V(\text{mL}) \cdot fc \cdot 100 \cdot 1000}{100} = V \text{ (ml)} \cdot 10 \cdot fc$$

$$X \text{ (mg de CaCO}_3 \text{ / L)} = x \cdot 10 \cdot fc$$

## CONCLUSÕES

Relação entre dureza total e alcalinidade total (GAGLIANOME e BASTOS, 1988):

**1º caso)** Dureza total > alcalinidade total ? a água contém dureza de carbonatos e de bicarbonatos.

**2º caso)** Dureza total = alcalinidade total ? a água contém somente dureza de carbonatos.

**3º caso)** Dureza total < alcalinidade total ? a água possui somente dureza de carbonatos, o excesso de alcalinidade corresponde a carbonatos e bicarbonatos de Na e K.

**Interferências:**

I) Ferro, manganês e cobre, prejudicam a viragem; sendo que o ferro e manganês interferem quando em excesso, para solucionar o problema basta adicionar uma pequena quantidade de trietanolamina.

II) A presença de cobre em águas naturais, é considerada rara; mas caso seja confirmada sua presença basta adicionar uma pitada de cianeto de potássio após dissolver o comprimido indicador adicione 1-2 gotas de aldeído fórmico.

Outras unidades de dureza são também utilizadas: o grau francês (decigramas em  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ), o grau alemão (decigramas de  $\text{CaO}/\text{L}$ ), o grau norte americano (grains/ galão USA), o grau inglês (grains/galão imperial).

1 grau francês = 10 ppm = 0,56 grau alemão = 0,7 grau inglês = 0,585 grau americano.

## Determinação da dureza total para água mineral

$$X \text{ [mg de dureza total expressos = } \frac{M \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{fc } 162,11 \cdot 1000}{100} \\ \text{Em Ca(HCO}_3\text{)}_2\text{]}$$

$$X \text{ [mg de natureza total expressos = } \frac{0,01 \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{fc } 162,11 \cdot 1000}{100} \\ \text{Em Ca(HCO}_3\text{)}_2\text{]}$$

$$X \text{ [mg de Ca(HCO}_3\text{)}_2 \text{ / L]} = V(\text{mL}) \times 16,21 \times \text{fc}$$

$$X \text{ [mg de Ca(HCO}_3\text{)}_2 \text{ / L]} = Y \text{ [ mg de CaCO}_3 \text{ / L ]} \times 1,621$$

## Determinação da dureza provocada pelo cálcio e magnésio

### REAGENTES

- Solução do sal dissódico do ETDA 0,01 M (M/100) (Titriplex III)
- Solução Hidróxido de Sódio 2% SR
- Indicador murexida

### PROCEDIMENTO

- 1) Medir 100 mL da amostra de água, transfira-os para um erlenmeyer de 250 mL.
- 2) Adicione 2 mL de solução de hidróxido de sódio 2% SR.
- 3) Adicione do indicador murexida 1 pitada, homogeneíze até completa dissolução.
- 4) Titule lentamente com a solução do sal dissódico de ETDA M/100, até que a cor rósea desapareça e surja a cor púrpura.

$$X \text{ (ppm)} = \frac{0,01 \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{fc} \cdot 40 \cdot 1000}{100} = V \text{ (mL)} \cdot 4 \cdot \text{fc}$$

$$X \text{ (mg de Ca / L)} = V(\text{mL}) \times 4 \times \text{fc}$$

$$X \text{ (ppm)} = \frac{0,01 \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{fc} \cdot 100 \cdot 1000}{100} = V(\text{mL}) \cdot 10 \cdot \text{fc}$$

$$X \text{ (mgde CaCO}_3 \text{ / L)} = V(\text{mL}) \times 10 \times \text{fc}$$

**O calculo do teor magnésio será realizado pela diferença:**

$$\text{Mg de MgCO}_3 \text{ / L} = (\text{DTOTAL} - \text{Dca}) \times 0,84$$

$D_{TOTAL}$  = dureza total, expressa em  $CaCO_3$

$D_{Ca}$  = dureza cálcica, expressa em  $CaCO_3$

0,84 = Fator de ajuste do magnésio ( Mol  $MgCO_3$  / Mol  $CaCO_3$  = 84 / 100)

## **PREPARO DAS SOLUÇÕES**

### **1) Solução do sal dissódico do ETDA 0,01 M (M/100) (Titrplex III)**

Pesar 30723 g de sal dissódico da ETDA, dissolver em 100 mL de água destilada em balão volumétrico de 1000 mL, homogeneíze e complete o volume.

### **2) Solução Tampão (pH = 10 +- 0,1) ou Hidróxido de amônio R**

Dissolver 16,9 g de cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) em 143 mL de hidróxido de amônio concentrado ( $NH_4OH$ ), adicionar 1,179 g de sal dissódico do etilenodiamina tetracético dihidrato ( $Na_2ETDA.2H_2O$ ) e 0,780 g de sulfato de magnésio heptahidrato ( $MgSO_4.7H_2O$ ) ou 0,644 g de cloreto de magnésio hexahidratado dissolvidos em 50 mL de água destilada. Diluir com água destilada para 250 mL

A utilização de 1 a 2 mL desta solução tampão devem elevar o pH da amostra para 10 +- 0,1 no final da titulação.

### **3) Indicador Negro de Eriocromo T ou comprimidos de indicador-tampão MERCK (negro de ericromo T = sal sódico do ácido 2 hidroxil-1- (1'-hidroxinaftil-2'-azo)-6-**

Misturar 0,5 g de negro ericromo a 100 g de cloreto de sódio.

### **4) Solução Hidróxido de Sódio 2% SR**

Dissolva 2 g de hidróxido de sódio em 50 mL de água destilada, transfira quantitativamente para balão de 100 mL, complete o volume.

### **5) Indicador murexida**

Pese 0,2 g de murexida e misture com 100 g de NaCl, triture a mistura em gral com pistilo, passe por peneira fina.

## **Determinação do teor de cálcio e magnésio para água mineral**

## **PROCEDIMENTO**

- 1) Medir 100 mL da amostra de água, transfira-os para um erlenmeyer de 250 mL
- 2) Adicione 2 mL da solução de hidróxido de sódio 2% SR.
- 3) Adicione uma pitada de indicador de murexida, homogeneíze até completa dissolução.
- 4) Titule lentamente com a solução do sal dissódico de ETDA M/100, até que a cor rósea desapareça e surja a cor púrpura.

$$X \text{ [ mg de Ca expressos = } \frac{0,01 \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{fc} \cdot 162,12 \cdot 1000}{\text{Em Ca}(\text{HCO}_3)_2} =$$

$$X \text{ [ mg de Ca / L expressos = } V(\text{mL}) \times 16,12 \times \text{fc em Ca}(\text{HCO}_3)_2]$$

$$X \text{ [ mg de Ca/L expressos = } X \text{ (mg de Ca/L expressos} \times 1,6211 \text{ em Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{]} \\ \text{CaCO}_3)$$

**O cálculo do teor de magnésio será realizado pela diferença:**

$$\text{Mg de Mg/L [expressos em = [Dureza total - Dureza Ca em} \\ \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \text{] em Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{ Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{ ]} \times 0,9027$$

$$0,9027 = \text{fator de ajuste do magnésio} = \left[ \frac{\text{Mol Mg}(\text{HCO}_3)_2}{\text{Mol Ca}(\text{HCO}_3)_2} \right] = 146,337 / 162,190$$