

Determinação da dureza de águas coletadas em reservatórios no município de Baraúna-PB: Açude e Poço Artesiano

Anamélia de Medeiros Dantas¹;

José Leonardo Costa Raulino¹;

José Anderson Machado Oliveira¹;

Ana Regina Nascimento Campos¹;

Renato Alexandre Costa de Santana¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Centro de Educação e Saúde (CES), Sítio Olho D'água da Bica, S/N, Cuité-PB.

Resumo:

A qualidade da água é fundamental para o bem estar da população, uma água de má qualidade pode causar sérios riscos à saúde humana. Na região do Nordeste brasileiro, mais especificamente no semiárido Paraibano, a escassez da água é um grande problema enfrentado pela população. A população dessas regiões busca água sem tratamento adequado em reservatórios locais. Tendo em vista essa problemática, avaliou-se a dureza da água proveniente de um açude e de um poço artesiano localizado no município de Baraúna-PB utilizada para consumo humano, para esse processo utilizou-se como ferramenta de estudo a análise química quantitativa empregando a volumetria de complexação com EDTA para avaliar a qualidade da água examinada. As análises foram realizadas em triplicatas e os valores obtidos foram comparados com o valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde. A dureza determinada para a amostra de água proveniente do açude foi 245,52 mg/L de CaCO_3 classificada como dura e para a do poço artesiano foi 641,88 mg/L de CaCO_3 classificada como muito dura, segundo dados comparativos as águas analisadas não são propícias para o consumo direto, ou seja, devem passar por um tratamento prévio para que possa ser consumido posteriormente.

Palavras-chave:

Dureza; Água; EDTA.

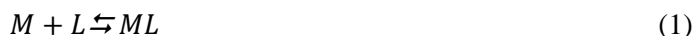
Espaço reservado para organização do congresso.

1. Introdução

A qualidade da água é fundamental para o bem estar da população. Uma água de má qualidade pode causar sérios riscos à saúde humana. Pois na atualidade há uma preocupação com os problemas inerentes a condição do uso da água na terra. Ela cobre quase três quartos da superfície terrestre e é um bem indispensável à vida do homem. Porém, a água potável acessível é relativamente escassa, por isso se torna necessária a sua preservação. Segundo estudiosos, a água cobre cerca de 70 % da superfície da Terra. Mais de 97% da água do planeta são águas salgadas e estão nos oceanos e mares. Não serve nem para uso industrial. A água doce representa apenas 3 % da água total, cerca de 2 % da água doce estão congeladas nos círculos polares, os quais cobrem 10% da superfície da Terra, e somente 0,6% da água doce está disponível diretamente para o consumo humano. Destes 0,6%, 97% correspondem a águas subterrâneas e apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial nos lagos e rios de extração mais fácil (MENEZES *et al*, 2011).

Um parâmetro muito importante que deve ser observado em relação à água na avaliação de sua qualidade é o índice de dureza da mesma. O termo dureza total representa a soma das durezas individuais atribuídas à presença de íons cálcio e magnésio na água (NETO *et al*, 2012). Dependendo do tipo de solo, as águas podem variar de forma significativa sua composição química, por exemplo, as águas que se originam em solos calcários apresentam geralmente uma dureza elevada. Do ponto de vista prático a dureza da água pode gerar diversos problemas, entre eles podemos citar o caso das indústrias em geral que necessitam de águas brandas em suas instalações; nas lavanderias as águas consideradas duras não podem ser utilizadas, pois ocasionam um elevado consumo de sabão devido à formação de compostos insolúveis de cálcio e magnésio que resultam em danos aos tecidos; a saúde também pode ser prejudicada caso a água destinada ao consumo possua uma dureza elevada (ROSA *et al*, 2013).

A titulometria de complexação é baseada em reações envolvendo um íon metálico “M” e um agente ligante “L” com formação de um complexo com alta estabilidade (OHLWEILER, 1976). Essas reações podem originar complexos de vários tipos o que dependerá do íon metálico e do ligante. Contudo, o caso mais simples é o de uma reação que dá origem a um complexo do tipo “ML”, representado pela equação 1:



A constante de equilíbrio para a reação de um íon metálico com um ligante é denominada constante de formação, K_f , ou constante de estabilidade, calculada de acordo com a equação 2:

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

O progresso de uma titulação complexométrica é geralmente ilustrado por uma curva de titulação, que é normalmente um gráfico representado pela equação 3, e em função do volume de titulante adicionado. A variação de pM em torno do ponto de equivalência é tanto mais acentuada quanto maior a constante de estabilidade do complexo, pois neste caso a reação será completa (HARRIS, 2005).

$$pM = -\log[M] \quad (3)$$

O titulante adequado para essa titulação é aquele que forma complexos extremamente estáveis e reage com o metal na proporção 1:1. Dentre esses titulantes, o EDTA ganha destaque, pois ele forma complexos estáveis com praticamente todos os íons metálicos na proporção 1:1 (BACCAN, 2001).

O EDTA (Figura 1) é um ligante hexadentado capaz de coordenar-se com um íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e os quatro grupos carboxílicos, formando um complexo altamente estável. Somente para valores de pH acima de 10 é que a maior parte do EDTA existe, em solução, na forma da espécie Y^{4-} , onde $Y = \text{EDTA}$. Para valores de pH abaixo de 10 predominam as outras espécies protonadas. Os indicadores são substâncias que formam sais complexos com o metal que é titulado, adquirindo coloração diferente daquela própria do indicador e de estabilidade menor que a dos complexos do metal com EDTA (HARRIS, 2005).

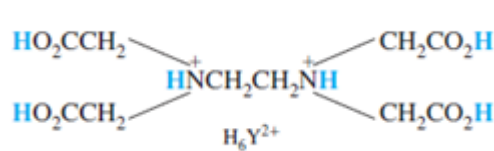


Figura 1. Molécula do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) espécie H_6Y^{2+} .

Devido o EDTA ser um ligante quelante, ou seja, ele pode se ligar a metais através de dois ou mais átomos ligantes. Esses átomos ligantes apresentam um par de elétrons que pode ser doado ao íon metálico para formação do complexo. Dessa forma, os íons metálicos são ácidos de Lewis, pois são capazes de receberem esses pares de elétrons, já os ligantes são bases de Lewis, pois são doadores de elétrons. Dessa forma, quanto maior for o número de átomos ligantes livres disponíveis em um quelante mais estável será o complexo formado (SKOOG, 2007). Logo, o EDTA formará complexos muito estáveis quando totalmente desprotonado, pois terá seis átomos com pares de elétrons livres para serem doados. Ou seja, a ação complexante do EDTA é máxima em solução fortemente alcalina, pois, então, o EDTA se encontra na forma Y^{4-} . A reação dessa espécie com o íon metálico pode ser genericamente representada pela equação 4:



De acordo com os dados do Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, a classificação das águas destinadas ao consumo de acordo com a concentração de carbonato de cálcio são: Mole: 0-75mg/L, Moderada: 75-150mg/L, Dura: 150-300mg/L, Muito dura: >350mg/L, sendo o limite máximo para consumo: 500mg/L (Ministério da saúde, 2006).

2. Procedimento experimental

2.1. Amostragem

Inicialmente foi realizada a coleta das amostras de água em um açude (sítio Serrote Verde) e um poço artesiano (sítio Oleria) localizados no município de Baraúna-PB que faz parte da mesorregião da Borborema e microrregião Seridó Oriental.

2.2. Titulação

Para o processo de volumetria de complexação mediu-se 100 mL da amostra de água para um erlenmeyer de 200 mL, e adicionou determinada quantidade de cristais do indicador Murexida até deixar a amostra suavemente rosa, em seguida, adicionou 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH 1%) usado como tampão. Preparada a amostra, iniciou-se a titulação, com a solução padronizada de EDTA (0,11mol/L) como titulante. Com auxílio de uma bureta de 25 mL, foi realizada a titulação, sob agitação constante, até o aparecimento de uma coloração levemente rosa persistente na solução do erlenmeyer. O volume gasto na titulação foi anotado e o procedimento foi repetido mais duas vezes. Sendo assim, com três valores experimentais de volume e uma média representativa da titulação, e sabendo-se ainda as concentrações dos padrões foi possível determinar a dureza das amostras de água tituladas através de cálculos bastante simples.

O procedimento de cálculo para formulação da curva de titulação foi feito da seguinte maneira: A constante de formação condicional para o complexo cálcio/EDTA em pH 10 é obtida da constante de formação do complexo e dos valores de α_4 para o EDTA em pH 10.

$$K'_{CaY} = \alpha_4 * K_{CaY} \quad (5)$$

Antes de adicionar qualquer quantidade de EDTA o potencial do cálcio é calculado diretamente de sua concentração:

$$[Ca^{2+}] = X$$

$$pCa = -\log(X)$$

Após a adição de EDTA, antes de atingir o ponto de equivalência, o potencial do cálcio pode ser calculado da seguinte maneira:

$$[Ca^{2+}] = \frac{mol_{(Ca)} * Volume_{(Ca)} - mol_{(EDTA)} * Volume_{(EDTA, adicionado)}}{Volume_{total}} = Y$$

$$pCa = -\log(Y)$$

Na região de equivalência (ponto final da titulação), podemos calcular o potencial do cálcio da seguinte maneira:

$$[CaY^{2-}] = \frac{mol_{(Ca)} * Volume_{(Ca)}}{volume_{total}}$$

$$K_{FCaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{[CaY^{2-}]}{K_{FCaY^{2-}}} \right)^{1/2} = Z$$

$$pCa = -\log(Z)$$

Após o ponto de equivalência, a concentração analítica do CaY^{2-} e do EDTA é obtida diretamente dos dados estequiométricos. Desse modo, o potencial do cálcio pode ser obtido da seguinte maneira:

$$[CaY^{2-}] = \frac{mol_{(Ca)} * Volume_{(Ca)}}{volume_{total}}$$

$$[EDTA] = \frac{Volume_{(EDTA)} * mol_{(EDTA)} - Volume_{(Ca)} * mol_{(Ca)}}{Volume_{total}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaY^{2-}]}{[EDTA]} * K'_{CaY} = W$$

$$pCa = -\log(W)$$

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os volumes gastos na titulação das águas provenientes de um açude e de um poço artesiano do município de Baraúna-PB.

| Volume de EDTA (mL) | | pCa | |
|---------------------|-------------|----------------|-------------|
| Poço Artesiano | Açude | Poço Artesiano | Açude |
| 1 | 0,5 | 2,28 | 2,72 |
| 2,5 | 1,0 | 2,45 | 2,87 |
| 3,5 | 1,4 | 2,61 | 3,04 |
| 4,5 | 2 | 2,85 | 3,61 |
| 5 | 2.2 | 3,06 | 4,49 |
| 5,83 | 2.23 | 6,17 | 6,37 |
| 5,85 | 2.26 | 7,65 | 8,24 |
| 6,03 | 2.53 | 8,65 | 9,24 |
| 7,83 | 3.63 | 9,65 | 9,91 |

Tabela 1. Titulação de 100 mL de águas provenientes de um açude e de um poço artesiano com EDTA 0,11 mol/L em pH alcalino (pH=10).

A linha em destaque evidencia o volume gasto para atingir o ponto final da titulação. Ao adicionar a muxerida a uma amostra de água dura, ela se liga ao metal formando um íon complexo fraco de cor rosa suave. No ponto final a muxerida é substituída pelo complexante (EDTA), que forma com o metal um complexo mais estável, ficando livre na solução e assumindo a cor lilás.

Como pode ser visto na Tabela 1, o volume gasto na titulação para atingir o ponto final é diferente para as amostras do açude e do poço artesiano. As titulações para ambas as amostras foram realizadas em triplicata. Isso é devido à diferença na $[Ca^{2+}]$ nas amostras tituladas. A concentração de íons cálcio foi determinada pela Equação 6.

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (6)$$

A concentração de EDTA utilizada foi 0,11 mol/L e os volumes do mesmo gasto na titulação de 100 mL de água do açude e do poço artesiano foram, respectivamente, 2,23 mL e 5,83 mL. Assim, a $[Ca^{2+}]$ na água do açude é:

$$0,11 \text{ M} \times 0,00223 \text{ L} = M_{Ca^{2+}} \times 0,1 \text{ L}$$

Daí,

$$M_{Ca^{2+}} = 2,453 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Para a água do poço artesiano, temos:

$$0,11 \text{ mol/L} \times 0,00583 \text{ L} = M_{Ca^{2+}} \times 0,1 \text{ L}$$

Logo,

$$M_{Ca^{2+}} = 6,413 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como a concentração de íons cálcio na água do poço artesiano é maior do que na água do açude foi necessário mais EDTA para complexar todo metal, uma vez que no ponto de equivalência $[Ca^{2+}] = [EDTA]$.

As curvas de titulação para as amostras de água do açude e do poço artesiano são mostradas Gráficos 1 e 2.

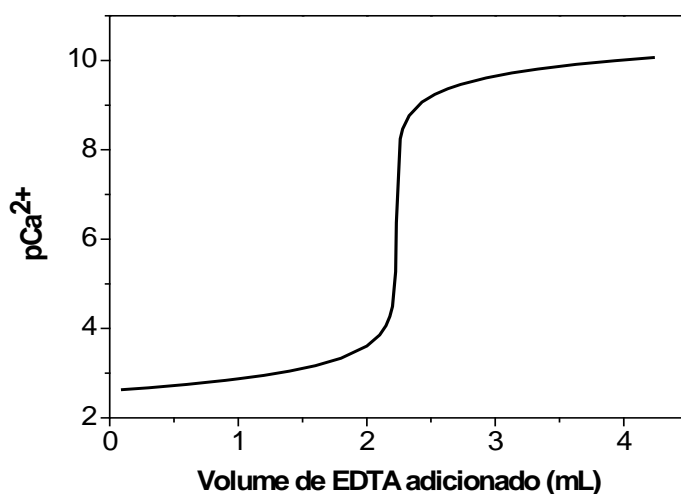


Gráfico 1: Curva de titulação para a reação de 100 mL de água do açude com concentração de íons cálcio de $2,453 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ com uma solução de EDTA 0,11 mol/L em pH alcalino.

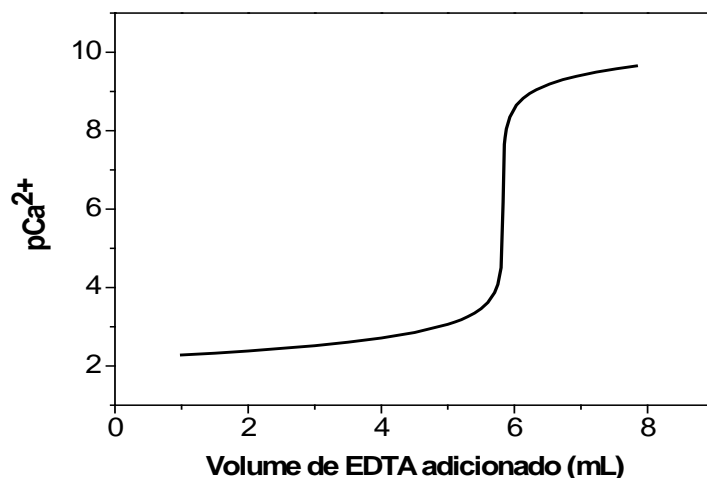
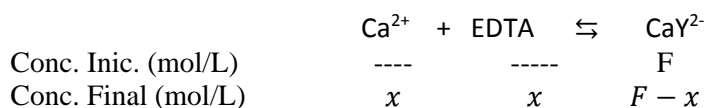


Gráfico 2: Curva de titulação para a reação de 100 mL de água do poço artesiano com concentração de íons cálcio de $6,413 \times 10^{-3}$ mol/L com uma solução de EDTA 0,11 mol/L em pH alcalino.

Os pontos para elaboração das curvas foram calculados a partir de diferentes equações, utilizadas antes, no ponto e após o ponto de equivalência, respectivamente. No ponto de equivalência, primeiramente se calcula a concentração de $[CaY^{2-}]$. Considerando a reação de formação do complexo, tem-se:



Onde F é $[CaY^{2-}]$ e x a concentração que será determinada. Substituindo-se esses valores na Equação (3), obtém-se $[Ca^{2+}]$. A partir desse valor o pCa^{2+} é determinado pela Equação 7.

$$pCa^{2+} = -\log([Ca^{2+}]) \quad (7)$$

A dureza da água é expressa em mg/L de $CaCO_3$ presente em cada alíquota analisada, foi calculada utilizando a Equação 8.

$$\text{mg/L } CaCO_3 = \frac{[EDTA] \times V_{EDTA}(\text{mL}) \times 100,09 \text{ g.mol}^{-1}}{V_{amostra}(\text{L})} \quad (8)$$

Onde [EDTA] é a concentração de EDTA usada na titulação, V_{EDTA} é o volume de EDTA gasto na titulação, $100,09 \text{ g.mol}^{-1}$ é a massa molar do $CaCO_3$ e $V_{amostra}$ é o volume da amostra utilizado para análise.

A dureza determinada pela Equação 8 para a amostra de água do açude foi 245,52 mg/L de $CaCO_3$ e para a amostra da água do poço artesiano foi 641,88 mg/L de $CaCO_3$. Segundo Rosa et. al (2013), água que apresenta entre 150 – 300 mg/L de $CaCO_3$ é classificada como dura e acima de 350 mg/L de $CaCO_3$ é classificada como muito dura. Assim, a água do açude é classificada como dura e do poço artesiano como muito dura. O valor da dureza da água do poço artesiano está acima do limite máximo permitido para dureza total, de acordo com a Portaria nº 1.469/2000 do Ministério da Saúde.

4. Conclusão

Com a titulação de complexação com EDTA foi possível determinar experimentalmente a concentração de íons cálcio presentes em amostras de água provenientes de reservatórios do município de Baraúna-PB.

A concentração de íons cálcio determinada para a água proveniente de um açude do Sítio Serrote Verde foi de $2,453 \times 10^{-3}$ mol/L, enquanto que para a água proveniente do poço artesiano do Sítio Oleria foi de $6,413 \times 10^{-3}$ M. O volume médio de EDTA utilizado na titulação da primeira amostra foi 2,23 mL e, na segunda, 5,83 mL.

A dureza dessas águas também foi determinada, sendo igual a 245,52 mg/L de CaCO_3 para a água proveniente do açude do Sítio Serrote Verde e 641,88 mg/L de CaCO_3 para a água do poço artesiano do Sítio Oleria. A água do primeiro é classificada como dura e do segundo como muito dura de acordo com a legislação pertinente as águas analisadas não são propícias para o consumo direto, ou seja, devem passar por um tratamento prévio para que possa ser consumido posteriormente.

Existem vários problemas ocasionados pela dureza da água que vão desde uma atividade simples a processos industriais. Através de titulações com EDTA é possível fazer o controle da água e garantir segurança para os diversos processos que dependem da água. O limite máximo permitido para dureza total é estipulado pela Portaria nº 1.469/2000 do Ministério da Saúde que é 500 mg/L de CaCO_3

Hardness determination in water collected in reservoirs in the municipality of Baraúna - PB: Weir and Artesian Well

Abstract: Water quality is critical to the welfare of the population, poor water quality can cause serious risks to human health. Due to acute shortage of water in some areas - the Northeast, specifically the semiarid Paraíba. The population search water reservoir in which it is not treated. Due to this problem it became necessary to determine the hardness of the water from a dam and an artesian well located in the municipality of Baraúna - PB, using as a study tool to quantitative chemical analysis using the volumes of complexation with EDTA. The results were performed in triplicate and the values obtained were compared with the maximum value allowed by the Ministry of Health. A certain hardness to the water sample from the dam was 245.52 mg / L of CaCO_3 classified as hard and for the well Artesian was 641.88 mg / L of CaCO_3 scores very hard, according to comparative data analyzed waters are not favorable for direct consumption, that is, it must go through a pretreatment before it can be consumed later.

Keywords: Hardness; Water; EDTA

Referências bibliográficas

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. ed. Campinas: Edgard Blücher, 2001.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e Controle da Qualidade da Água para consumo Humano**. Textos Básicos de Saúde, Brasília, p. 1- 212, 2006.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O.E. 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MENEZE, J. C.; MACHADO, C. A.; NASCIMENTO, R. O. **Uma análise científica da água**. V Colóquio Internacional “Educação e contemporaneidade”, São Cristóvão: 2011.

NETO, M. E.; SILVA, W. O.; RAMEIRO, F. C.; NASCIMENTO, E. S.; ALVES, A. S. **Análises físicas, químicas e microbiológicas das águas do Balneário Veneza na Bacia Hidrográfica do Médio Itapecuru, MA**. Arq. Inst. Bio, São Paulo: 2012.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. Vol. 1.

ROSA, G.; GAUTO, M.; GONÇALVES, F. **Química Analítica: práticas de laboratório**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução Marco Grassi. Revisão Técnica Célio Pasquini. São Paulo: Thomson Learning, 2007.