

PROCEDIMENTOS PARA AS ANÁLISES DE ÁGUA

1. Análise de dureza total da água

A dureza total é calculada como sendo a soma das concentrações de íons cálcio e magnésio na água, expressos como carbonato de cálcio. A dureza de uma água pode ser temporária ou permanente. A dureza temporária, também chamada de dureza de carbonatos, é causada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio. Esse tipo de dureza resiste à ação dos sabões e provoca incrustações. É denominada de temporária porque os bicarbonatos, pela ação do calor, se decompõem em gás carbônico, água e carbonatos insolúveis que se precipitam.

A dureza permanente, também chamada de dureza de não carbonatos, é devida à presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio, resiste também à ação dos sabões, mas não produz incrustações por serem seus sais muito solúveis na água. Não se decompõe pela ação do calor.

A portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece para dureza o teor de 500 mg/L em termos de CaCO_3 como o valor máximo permitido para água potável. Na tabela 1 encontra-se uma tabela com valores de referência para a classificação da dureza da água:

Tabela 1 - Classificação da água em relação à sua dureza

Classificação	$[\text{CaCO}_3]$ (mg.L^{-1})
Água branda	<50
Água moderadamente branda	50 a 100
Água levemente branda	100 a 150
Água moderadamente dura	150 a 250
Água dura	250 a 350
Água muito dura	>350

1.1. Materiais:

- Bureta 50 mL;
- Pipeta volumétrica de 50 mL;
- Béquer de 100 mL;
- Balão Volumétrico de 50 mL;
- Erlenmeier de 250 mL;

1.2. Reagentes:

- Solução Padrão de EDTA 0,01M;

- b) Solução Tampão (pH 10);
- c) Indicador *eriochrome Black T* (negro de eriocromo);

1.3. Procedimento:

- a) Tomar 25 ml da amostra e diluir para 50 ml com água destilada em balão volumétrico;
- b) Transferir para um béquer de 100 mL e adicionar 1 a 2 ml da solução tampão para elevar o pH a $10 \pm 0,1$;
- c) Transferir para um frasco Erlenmeier de 250 ml e adicionar o indicador *Eriochrome Black T*;
- d) Titular com EDTA 0,01M agitando continuamente até o desaparecimento da cor púrpura avermelhada e o aparecimento da cor azul (final da titulação);
- e) Anotar o volume de EDTA gasto (ml);
- f) Fazer um branco com água destilada;
- g) Subtrair o volume de EDTA gasto na titulação do branco do volume de EDTA gasto na titulação da amostra. A diferença é o volume que será aplicado no cálculo abaixo.

$$\text{Dureza total} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{A * Fc * 1000}{V_{\text{amostra}}}$$

A = mL de EDTA utilizado na titulação;

Fc = Fator de correção de equivalência de EDTA, quando este for diferente de 1;

V_{amostra} = Volume da amostra analisada.

*Observações:

1. Não leve mais do que 5 minutos para a titulação, medido após a adição da solução tampão;
2. Caso a dureza da água seja muito baixa, use amostra maior, 50 a 250 ml adicionando proporcionalmente maior quantidade de solução tampão, do inibidor e indicador;
3. Fc = Fator de correção do EDTA quando houver e for diferente de 1.

Procedimento adaptado de STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: APHA, 1999. Método 2340 C – Hardness EDTA Titrimetric Method.

2. Teor de Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) na água.

Quando o EDTA (ácido etilendiamino tetra-acético) é adicionado à água que contenha ambos os elementos cálcio e magnésio, ele reage primeiramente com o cálcio. O Ca pode ser determinado diretamente (com EDTA), quando o pH é suficientemente alto para fazer com que o Mg precipite, enquanto as hidroxilas e o indicador se combinam somente com o Ca.

Diversos indicadores apresentam mudança de cor quando todo o cálcio foi complexado com o EDTA por completo, em pH próximo de 12 e 13.

2.1. Materiais:

- a) Bureta 50 mL;
- b) Pipeta volumétrica de 50 mL;
- c) Béquer de 100 mL;
- d) Balão Volumétrico de 50 mL;
- e) Erlenmeier de 250 mL;

2.2. Reagentes:

- a) Solução Padrão de EDTA 0,01M;
- b) Solução de NaOH 1M;
- c) Indicador *eriochrome Black T* (negro de eriocromo);

2.3. Procedimento:

- a) Tomar 25 ml da amostra e diluir para 50 ml com água destilada em balão volumétrico;
- b) Transferir para um becker de 100 mL e adicionar a solução de NaOH até elevar o pH a $12 \pm 0,1$;
- c) Transferir para um frasco Erlenmeier de 250 ml e adicionar o Indicador *Eriochrome Black T*;
- d) Titular com EDTA 0,01M agitando continuamente até o desaparecimento da cor púrpura avermelhada e o aparecimento da cor azul (final da titulação);
- e) Anotar o volume de EDTA gasto (ml);
- f) Fazer um branco com água destilada;
- g) Subtrair o volume de EDTA gasto na titulação do branco do volume de EDTA gasto na titulação da amostra. A diferença é o volume que será aplicado no cálculo abaixo.

$$Ca \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{A * Fc * 400,8}{V_{amostra}}$$

A = mL de EDTA utilizado na titulação;

Fc = Fator de correção de equivalência de EDTA, quando este for diferente de 1;

$V_{amostra}$ = Volume da amostra analisada.

h) Fazer o cálculo da dureza de cálcio, conforme segue:

$$dureza Ca \left(mg \frac{CaCO_3}{L} \right) = \frac{A * Fc * 1000}{V_{amostra}}$$

A = mL de EDTA utilizado na titulação;

Fc = Fator de correção de equivalência de EDTA, quando este for diferente de 1;

$V_{amostra}$ = Volume da amostra analisada.

i) Com os resultados de dureza total e a dureza relativa a concentração de cálcio, pode-se calcular a dureza ocasionada por magnésio e a sua concentração, conforme segue:

$$dureza Mg \left(\frac{mg}{L} \right) = \left[Dureza total \left(mg \frac{CaCO_3}{L} \right) - dureza Ca \left(mg \frac{CaCO_3}{L} \right) \right]$$

$$Mg \left(\frac{mg}{L} \right) = dureza Mg \left(\frac{mg}{L} \right) * 0,243$$

Procedimento adaptado de STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: APHA, 1999.

Método 3500-Ca B – Calcium EDTA Titrimetric Method.

Método 3500-Mg B – Magnesium Calculation Method.

3. Alcalinidade Total

A alcalinidade total de uma água é dada pelo somatório das diferentes formas de alcalinidade existentes, ou seja, é a concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, expressa em termos de Carbonato de Cálcio. Pode-se dizer que a alcalinidade mede a capacidade da água em neutralizar os ácidos.

A medida da alcalinidade é de fundamental importância durante o processo de tratamento de água, pois, é em função do seu teor que se estabelece a dosagem dos produtos químicos utilizados.

Normalmente as águas superficiais possuem alcalinidade natural em concentração suficiente para reagir com o sulfato de alumínio nos processos de tratamento. Quando a alcalinidade é muito baixa ou inexistente há a necessidade de se provocar uma alcalinidade artificial com aplicação de substâncias alcalinas tal como cal hidratada ou Barrilha (carbonato de sódio) para que o objetivo seja alcançado. Quando a alcalinidade é muito elevada, procede-se ao contrário, acidificando-se a água até que se obtenha um teor de alcalinidade suficiente para reagir com o sulfato de alumínio ou outro produto utilizado no tratamento da água.

3.1. Materiais:

- a) Bureta 50 mL;
- b) Pipeta volumétrica de 50 mL;
- c) Béquer de 100 mL;
- d) Balão Volumétrico de 50 mL;
- e) Erlenmeier de 250 mL;

3.2. Reagentes:

- a) Solução Indicadora Vermelho de Metila;
- b) Solução de Ácido Sulfúrico 0,02 N;
- c) Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 N.

3.3. Procedimento:

- a) Tomar 50 ml da amostra e colocar no Erlenmeier;
- b) Adicionar a solução indicadora de vermelho de metila;
- c) Titular com a Solução de Ácido Sulfúrico 0,02 N até a mudança da cor azul-esverdeada para róseo;
- d) Anotar o volume total de H₂SO₄ gasto (V) em mL.
- e) Realizar o cálculo a seguir:

$$\text{Alcalinidade} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{A * N * 50000}{V_{\text{amostra}}}$$

A = volume de ácido utilizado na titulação;

N = Normalidade verificada do ácido;

$V_{amostra}$ = Volume da amostra analisada.

*Observações:

1. Usar 1 gota da solução de Tiosulfato e Sódio 0,1 N, caso a amostra apresente cloro residual livre;
2. Utilizar esta técnica na ausência de alcalinidade à fenolftaleína;
3. Caso haja alcalinidade à Fenolftaleína, adicionar, antes da mistura indicadora de verde de bromocresol/ vermelho de metila 3 gotas de Fenolftaleína e titule com H_2SO_4 0,02N até desaparecer a cor rósea formada. Em seguida continuar no passo b da técnica;
4. A alcalinidade à Fenolftaleína só poderá ocorrer se o pH da amostra for maior que 8,2;
5. Na impossibilidade de conseguir a mistura indicadora de verde de bromocresol/vermelho de metila, usar o indicador de metilorange. Nesse caso o ponto de viragem no passo 3 da técnica será de amarelo para alaranjado;
6. O ponto de viragem quando se usa o indicador verde de bromocresol/vermelho de metila é mais nítido do que quando se usa metilorange;
7. A fórmula acima é para ser utilizada quando se usa uma amostra de 50 ml. Quando for usado 100 ml de amostra, o volume (V) passará a ser multiplicado por 10;
8. F_c – Fator de correção da solução titulante.

Procedimento adaptado de STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: APHA, 1999. Método 2320 B – Alkalinity titration Method.

4. Alcalinidade Residual

Nos anos 50, o termo alcalinidade residual foi introduzido pelo cientista alemão P. Kolbach. Ela representa a alcalinidade não neutralizada pelos íons cálcio e magnésio. Ele descobriu que 3,5 unidades de cálcio iriam reagir com fosfatos do malte para neutralizar uma unidade de alcalinidade, enquanto 7 unidades de magnésio iriam neutralizar cada unidade de alcalinidade.

A alcalinidade residual prevê o pH da mostura. Se a alcalinidade residual for alta, a tendência é ter um pH mais alto durante a mostura. Ela pode ser positiva ou negativa e o valor desejado é dependente do tipo de cerveja a ser produzida.

O procedimento é simples, sendo realizado através do seguinte cálculo:

$$\text{Alcalinidade Residual } \left(\frac{mE}{L}\right) = \text{Alcalinidade} - \left(\frac{\text{Dureza de Ca}}{3,5} + \frac{\text{Dureza de Mg}}{7}\right)$$

OU

$$\text{Alcalinidade Res. (ppm CaCO}_3) = \text{Alcalinidade} - \left(\frac{\text{Dureza de Ca}}{1,4} + \frac{\text{Dureza de Mg}}{1,7}\right)$$

Palmer, J. *How to Brew. Cap. 15: Residual Alkalinity and Mash pH*. Disponível em: <http://howtobrew.com/book/section-3/understanding-the-mash-ph/residual-alkalinity-and-mash-ph>. Acesso em: 15/10/2016.

5. Determinação do teor de Sulfatos na água.

O Sulfato (SO_4^{2-}) é um dos ânions mais abundantes na natureza. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas. O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si.

Os íons sulfato SO_4^{2-} são encontrados na água devido à lixiviação das rochas sedimentares, incluindo o xisto. A maior contribuição são os depósitos de Sulfato como gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), e, além disso, a oxidação de matéria orgânica e os despejos industriais. As concentrações de sulfato além de 250 mg/L não são recomendadas para água de abastecimento público. Teores de sulfato de magnésio além de 150 mg/L podem provocar um efeito laxativo. Salmouras podem exibir concentração de sulfato de 200.000 mg/L e a água do mar contém 2650 mg/L de sulfato.

Para realizar a determinação da concentração dos íons sulfato na água, utiliza-se o método nefelométrico, ou seja, através da análise da turbidez.

5.1. Materiais:

- Turbidímetro;
- Agitador magnético;
- Erlenmeier de 250 mL.

5.2. Reagentes:

- Cloreto de Bário (BaCl_2) P.A.;
- Solução Estoque Padrão de Sulfato de Potássio (K_2SO_4 , 100 mg/L).

- c) Solução condicionante – Misturar 50 mL de glicerol P.A com uma solução contendo 30 mL de HCl concentrado, 300 mL de água destilada, 100 mL de etanol P.A e 75 g de cloreto de sódio P.A.

5.3. Procedimento:

- Realizar uma curva de calibração no turbidímetro, nas concentrações de 0 – 40 mg SO_4^{2-} /L;
- Inserir 100 mL da amostra de água a ser analisada no erlenmeier;
- Acrescentar 5 mL da solução condicionante a cada balão;
- Adicionar 0,3 g de cloreto de bário e agitar durante 1 minuto (até total dissolução);
- Após 1 minuto, transferir para a cubeta e medir a turbidez no turbidímetro;
- Caso se opte pela análise no espectrofotômetro, utilizar o comprimento de onda de 420 nm;
- A partir da curva de calibração, determinar a concentração de íons sulfato, em mg SO_4^{2-} /L.

Procedimento adaptado de STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: APHA, 1999. Método 4500-SO₄²⁻ E – Sulfate Turbidimetric Method.

6. Determinação do teor de Cloretos na água.

Geralmente os cloretos estão presentes em águas brutas e tratadas em concentrações que podem variar de pequenos traços até centenas de mg/L. Estão presentes na forma de cloretos de sódio, cálcio e magnésio. A água do mar possui concentração elevada de cloretos que está em torno de 26.000 mg/L. Concentrações altas de cloretos podem restringir o uso da água em razão do sabor que eles conferem e pelo efeito laxativo que eles podem provocar.

A portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece o teor de 250 mg/L como o valor máximo permitido para água potável. Os métodos convencionais de tratamento de água não removem cloretos. A sua remoção pode ser feita por desmineralização (deionização) ou evaporação.

A determinação do teor de cloretos é realizada através de uma titulação, utilizando nitrato de prata.

6.1. Materiais:

- Bureta de 50 ml;
- Béquer de 250 ml;
- Erlenmeier de 250 ml;
- pHmetro;

e) Proveta de 100 mL;

6.2. Reagentes:

- a) Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141N;
- b) Solução Indicadora de Cromato de Potássio K_2CrO_4 ;
- c) Hidróxido de Sódio 1N;
- d) Ácido Sulfúrico 1N;
- e) Solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,0141 N.

6.3. Procedimento:

- a) Colocar 100 ml de amostra no Erlenmeyer;
- b) Ajustar o pH entre 7 e 10, se necessário, com NaOH ou H_2SO_4 ;
- c) Adicionar 1 ml da solução indicadora de K_2CrO_4 ;
- d) Titular com a Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141 N até a viragem para amarelo avermelhado que é o ponto final da titulação;
- e) Fazer o mesmo procedimento, utilizando água destilada no lugar da amostra, sendo esta análise considerada o “branco”;
- f) Realizar o cálculo, conforme segue:

$$\text{Cloreto} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B) * N * 35450}{V_{amostra}}$$

Sendo:

A = volume do titulante gasto na amostra;

B = volume do titulante gasto no branco;

N = normalidade do branco.

*Observações:

1. Inicialmente, realizar todos os procedimentos utilizando a solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,0141 N como amostra. Este teste é realizado para aferir a precisão do titulante.

Procedimento adaptado de STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: APHA, 1999. Método 4500-Cl⁻ B – Chloride Argentometric Method.

7. Determinação do teor de Cloro livre na água.

O cloro é um produto químico utilizado na desinfecção da água. Sua medida é importante e serve para controlar a dosagem que está sendo aplicada e também para acompanhar a sua evolução durante o tratamento.

A portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde determina a obrigatoriedade de se manter em qualquer ponto na rede de distribuição a concentração mínima de cloro residual livre de 0,2 mg/L. Recomenda, ainda, que o teor máximo seja de 2,0 mg/l de cloro residual livre em qualquer ponto do sistema de abastecimento. Os principais produtos utilizados são: hipoclorito de cálcio, cal clorada, hipoclorito de sódio e cloro gasoso.

7.1. Reagentes:

- a) Kit de análise de cloro livre (teste para piscina).

7.2. Procedimento:

- a) Realizar as misturas, de acordo com as instruções do fabricante;
- b) Caso a água apresente cloro livre, a amostra ficará rosada.

Para água cervejeira, espera-se que não seja detectada a presença de cloro livre.