



# NORMA TÉCNICA

L5.124

Mai/1992  
9 PÁGINAS

Determinação da dureza total em águas - método titulométrico  
do EDTA: método de ensaio

RENOVADA

**Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**  
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345  
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP  
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

[http: // www.cetesb . sp . gov . br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	<b>DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL EM ÁGUAS</b> <b>MÉTODO TITULOMÉTRICO DO EDTA</b>	L5.124
	Método de ensaio	MAI/92

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	6
Anexo - Referências bibliográficas.....	9

## 1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de dureza em amostras de águas naturais e de águas de abastecimento, efluentes domésticos e industriais e águas de mar, com as modificações apropriadas para cada caso.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de dureza em quaisquer concentrações. Entretanto, usa-se alíquotas apropriadas de amostras, de modo a não consumir mais que 20 mL de titulante.

## 2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L5.102 - Determinação de alcalinidade em águas - Método titulométrico.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

## 3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições de 3.1 a 3.3.

### 3.1 Dureza total

É a concentração total de cálcio e de magnésio, expressa em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

Nota: Quando a dureza total é numericamente igual ou menor do que a alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos, só existe dureza de carbonatos.

### 3.2 Dureza de carbonatos

É a porção da dureza total que é quimicamente equivalente a alcali-  
nidade de carbonatos e de bicarbonatos. A dureza de carbonatos é tam-  
bém chamada de dureza temporária, é dada em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

### 3.3 Dureza de não carbonatos

É a porção da dureza total que está em excesso da dureza de carbona-  
tos. A dureza de não carbonatos, também chamada de dureza permanen-  
te, é dada em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

## 4 APARELHAGEM

### 4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Frasco Erlenmeyer, vidro borossilicato, 250 mL.

4.1.2 Pipetas volumétricas, classe B, diversos volumes.

4.1.3 Balão volumétrico, classe B, 100 mL.

4.1.4 Cápsula de porcelana, capacidade 50-100 mL.

4.1.5 Bureta, classe A, 50 mL.

### 4.2 Reagentes

4.2.1 Solução tampão de cloreto de amônio-hidróxido de amônio (esta-  
bilidade 30 dias quando em frasco frequentemente aberto).

- Dissolver 16,9 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , p.a., em 143 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc., p.a., adicionar 1,25 g de sal de magnésio e de EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{K}_2\text{MgN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a., e diluir a 250 mL. Guardar de pre-  
ferência em frasco plástico, bem fechado, para impedir per-  
da de  $\text{NH}_3$  e entrada de  $\text{CO}_2$ . Descartar o tampão se pela adi-  
ção de 1 ou 2 mL não se obtiver  $\text{pH } 10,0 \pm 0,1$  no final da  
titulação.

4.2.2 Inibidor I (Cianeto de sódio).

- Empregar  $\text{NaCN}$ , p.a..

4.2.3 Inibidor II (Sulfeto de sódio).

- Dissolver 5,0 g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ou 3,7 g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 100 mL  
de água destilada e desionizada. Fechar com rolha de borra-  
cha para impedir oxidação pelo ar.

4.2.4 Inibidor III (Cloreto de hidroxilamina)

- Dissolver 4,5 g de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , p.a., em 100 mL de álcool etí-  
lico,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , p.a., ou isopropílico,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , p.a., 95%.

#### 4.2.5 Solução de cálcio padrão

- Pesar 1,000 g  $\text{CaCO}_3$  anidro, padrão primário, e transferir para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Adicionar aos poucos, com auxílio de um funil, HCl 1:1 até dissolver todo o  $\text{CaCO}_3$ . Adicionar 200 mL de água destilada e desionizada por alguns minutos para eliminar  $\text{CO}_2$ . Esfriar, adicionar algumas gotas de vermelho de metila, e ajustar a cor laranja intermediária, pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  3N ou HCl 1:1. Transferir toda a mistura para um balão de 1 000 mL e completar até a marca com água destilada e desionizada, 1,00 mL da solução equivale a 1,00 mg  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.2.6 Solução de EDTA 0,01 M

- Pesar 3,723 g de sal de sódio de EDTA,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a., dissolver em água destilada e desionizada e elevar a 1 000 mL em balão volumétrico.

##### - Padronização:

- Diluir 25 mL de solução de cálcio padrão (4.2.5) a 50 mL com água destilada e desionizada em cápsula de porcelana ou outro recipiente adequado.
- Adicionar 1-2 mL de solução tampão (4.2.1) para obter  $\text{pH} = 10,0 \pm 0,1$ .
- Adicionar 0,05 g de indicador (4.2.7).
- Titular com reagente EDTA (4.2.6), gota a gota e com agitação, até desaparecer a última coloração avermelhada e aparecer a cor azul indicadora do ponto final. As últimas gotas são adicionadas em intervalos de 3-5 segundos.

Nota: Guardar em frasco de polietileno e repadronizar periodicamente.

#### 4.2.7 Indicador negro eriocromo T

- Misturar 0,5 g de eriocromo T,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$ , p.a., com 100 g de NaCl. Guardar em frasco bem fechado. Indicador deteriorado apresenta mudança de cor imprópria na titulação.

## 5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

### 5.1 Princípio do método

Os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{mg}^{++}$  de uma solução formam um complexo vermelho-vinho com o corante negro eriocromo T, em  $\text{pH} 10,0 \pm 0,1$ . Pela adição de

EDTA à solução colorida, ocorre formação de um complexo estável e não dissociado do EDTA com os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ , separando-se o corante. Quando a quantidade de EDTA adicionada for suficiente para complexar todo o cálcio e magnésio, a solução toma a cor azul original do corante, o que indica o fim da titulação.

## 5.2 Interferentes

5.2.1 O método minimiza a interferência de certos íons metálicos que, se presentes, dificultam a observação da viragem. A minimização é feita acrescentando-se inibidores apropriados antes da titulação da amostra. Em águas de abastecimento em geral não é necessário o uso de inibidores. Os dados disponíveis sobre concentrações de metais interferentes que podem estar presentes na amostra, e ainda permitir a determinação com EDTA, constam da Tabela:

TABELA - Inibidores para minimizar o interferente

Interferente	Concentração que pode estar presente, mg/L, considerando o emprego de 25 mL de amostra diluídos a 50 mL		
	Inibidor I	Inibidor II	Inibidor III
Alumínio	20	20	20
Bário	Titulado como dureza	Titulado como dureza	Titulado como dureza
Cádmio	Titulado como dureza	20	Titulado como dureza
Cobalto	>20	0,3	Inibidor não funciona
Cobre	>30	20	0,3
Ferro	>30	5	20
Chumbo	Titulado como dureza	20	Titulado como dureza
Manganês II	Titulado como dureza	1	1
Níquel	>20	0,3	Inibidor não funciona
Estrôncio	Titulado como dureza	Titulado como dureza	Titulado como dureza
Zinco	Titulado como dureza	200	Titulado como dureza
Polifosfato		10	

Nota: No caso da presença destes íons metálicos interferentes, a determinação de cálcio e magnésio em separado é mais simples.

5.2.2 O método elimina a interferência de matéria orgânica coloidal ou suspensa, que dificulta a observação da viragem. É feita a oxidação da matéria orgânica a  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ . No caso de abastecimento não é comum a oxidação, ou então é suficiente filtrar a amostra por mem

brana de 0,4  $\mu\text{m}$ .

5.2.3 O método recomenda diluição da amostra, para reduzir a possibilidade de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Se ainda ocorrer precipitação, adicionar à amostra uma quantidade de ácido indicada pelo teste de alcalinidade (ver L5.102) e agitar por dois minutos, para eliminar o  $\text{CO}_2$ , antes do ajuste do pH, ou então determinar a dureza por cálculo, determinando as concentrações de cálcio e de magnésio separadamente.

5.2.4 A titulação é efetuada em  $\text{pH } 10,0 \pm 0,1$ . Este pH elevado favorece a observação do ponto de viragem, sem alterar a cor do corante e sem precipitar  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{Mg(OH)}_2$ .

5.2.5 É recomendada a titulação à temperatura ambiente. A mudança de cor é muito lenta a baixa temperatura, e a temperaturas elevadas o indicador se decompõe.

5.2.6 É recomendado um limite de 5 minutos para a duração da titulação, para minimizar a tendência à precipitação do  $\text{CaCO}_3$ .

### 5.3 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de dureza total são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

### 5.4 Procedimento

5.4.1 No caso de águas poluídas e de águas residuárias, evaporar 100 mL de amostra (ou um outro volume adequado) até a secura em banho-maria, aquecer o resíduo em estufa a  $550 \pm 50^\circ\text{C}$  até oxidar toda a matéria orgânica, dissolver o resíduo em 20 mL de  $\text{HCl } 1\text{N}$ , neutralizar a pH 7 com  $\text{NaOH } 1\text{N}$ , esfriar, completar a 100 mL com água destilada e desionizada em balão volumétrico e proceder conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7.

5.4.2 No caso de amostras turvas, filtrar 200 mL por membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , e prosseguir com 100 mL conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6, e 5.4.7.

5.4.3 Num Erlenmeyer, colocar 100 mL de amostra (evaporada ou filtrada), ou um outro volume adequado, maior ou menor que 100 mL, de modo a consumir em torno de 20 mL de titulante.

5.4.4 Adicionar 1-2 mL de solução tampão (4.2.1), para obter  $\text{pH } 10 \pm 0,1$ .

Nota: No caso de águas de alcalinidade elevada, poderá ocorrer pre

cipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Neste caso, o procedimento recomendado é diluir um volume menor de amostra a 100 mL, e em seguida proceder como em 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7. Se ainda ocorrer formação de precipitado, adicionar à amostra uma quantidade de ácido indicada pelo teste de alcalinidade (ver L5.102) e prosseguir conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5 e 5.4.6. (e notas) e 5.4.7 ou ainda determinar Ca e Mg separadamente.

5.4.5 Adicionar 0,1 de indicador (4.2.7).

5.4.6 Adicionar EDTA (4.2.6), lentamente e com agitação constante, até que desapareça a última coloração avermelhada e apareça a cor azul indicadora do ponto final; adicionar as últimas gotas em intervalos de 3-5 segundos. Efetuar toda a titulação em no máximo 5 minutos, para minimizar a possibilidade de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Notas: a) Ponto de viragem indistinto indica a necessidade de repetir o processo, usando indicadores adequados, conforme a tabela (5.2.1).  
b) Ponto de viragem indistinto também pode significar indicador deteriorado.

5.4.7 Efetuar uma prova em branco com igual volume de água destilada e desionizada, para facilitar a observação do ponto de viragem.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Expressão dos resultados

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{V \times 0,01 \times 100000}{V_{AM}}$$

onde:

V = volume de EDTA gastos, em mL (precisão  $\pm 0,05$ )

$V_{AM}$  = volume de amostra, em mL.

### 6.2 Precisão e exatidão

6.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª ed., uma amostra sintética contendo 610 mg/L de dureza total como  $\text{CaCO}_3$ , contribuiu 108 mg Ca/L e 82 mg Mg/L, e algumas substâncias suplementares: 3,1 mg K/L, 19,9 mg Na/L 241 mg  $\text{Cl}^-$ /L, 0,25 mg  $\text{NO}_2^-$ -N/L, 1,1 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L, 259 mg  $\text{SO}_4^{-2}$ /L, e 42,5 mg de alcalinidade total (contribuiu como  $\text{NaHCO}_3$ ) em água destilada foram analisadas em 56 laboratórios pelo método titulométrico do EDTA com

um relativo desvio-padrão de 2,9% e um erro relativo de 0,8%.

/ANEXO

REVOGADA



REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 17<sup>a</sup> ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1990.

REVOGADA