

Análise Qualitativa de Água nas Unidades de Engenharia

Cap Eng
TELMO TRAVASSOS DE AZAMBUJA

Este trabalho contou com a colaboração do Químico Industrial J. P. S. Oliveira Filho, Professor de Química Analítica das Universidades UFPE e UNICAP.

I — Finalidade

O presente trabalho tem a finalidade de sintetizar de maneira objetiva, os principais testes de análise de água em um P Sup Agu, sugerindo índices de potabilidade, além de procurar complementar os testes realizados com o equipamento portátil, de origem norte-americana, "Walter Quality Control Set", que é a última novidade do assunto, no Exército.

II — Generalidades

A água em campanha deve obedecer, tanto quanto possível, aos padrões de potabilidade, sendo da maior importância o critério sanitário. Uma água de boa qualidade deve ser assepticamente agradável e refrescante, além de saudável.

Para ilustrar a importância da qualidade sanitária basta considerar as doenças, males e distúrbios que podem ser atribuídos ao suprimento de água. Entre outras doenças, a cólera, a leptospirose, a febre tifóide, a schistomose e a hepatite infecciosa são transmitidas pela água. A disenteria bacilar e amebiana, a febre paratifóide, a tularemia, a echinococcosis

e um vasto grupo de doenças diarréicas são também transmitidas desse modo. Suspeita-se, ainda, que a água seja um vetor ocasional da poliomielite.

Vale a pena lembrar a grande preocupação causada pela poluição da água com resíduos industriais, os quais produzem envenenamentos ou intoxicações, alguns de caráter acumulativo como os provocados por sais de Pb, As, etc. A agricultura moderna não controlada contribui de modo apreciável para a poluição dos cursos de água.

Com o objetivo de evitar os problemas acima, foram estabelecidas normas de potabilidade que fixam os limites máximos permitidos para os poluentes.

III — Análises mais comuns para o controle de qualidade da água

A análise sumária de laboratório para testar a potabilidade da água com finalidade doméstica normalmente inclui as determinações:

- Sólidos dissolvidos (ou condutibilidade);
- pH;
- Dureza;
- Alcalinidade;
- Cloreto;
- Nitrato (determinações sanitárias);
- Nitrito (determinações sanitárias);
- Amônia (determinações sanitárias).

Atualmente o Exército Brasileiro tem suprido as Unidades de Engenharia com o equipamento portátil "Water Quality Control Set", conjunto que permite fazer as seguintes determinações:

- Acidez (total e livre);
- Alcalinidade;
- Dióxido de carbono;
- Cloreto;

- Sulfato;
- Sólidos totais dissolvidos;
- Dureza;
- Dosagem de coagulação (teste do jarro).

Além dessas determinações, pode ainda o referido equipamento detectar possíveis agentes da guerra química na água, como por exemplo, Arsênio e o gás Mostarda solubilizado na água. Neste caso utilizam-se os estojos AN-M2 e ABC-M3OA1.

Como se viu linhas atrás, este trabalho tem a finalidade de orientar o oficial de Engenharia responsável pelo tratamento da água da sua Unidade a fim de que ele possa compreender melhor o equipamento de controle do abastecimento e, deste modo, também possa aplicar os padrões de análise e acrescentar, quando for o caso, outros testes de importância, necessários às operações de tratamento da água.

IV — Testes e suas aplicações

Para uma análise sumária os testes mais importantes são:

(1) pH:

Na maioria das águas naturais o pH varia entre 4,0 e 9,0. Estando presentes nas águas naturais íons de carbonato (CO_3^-) e bicarbonato (HCO_3^-), quando essa presença é acentuada resulta numa tendência para a alcalinidade, especialmente nos lugares onde há depósitos de carbonato ou naqueles em que se verifica maior evaporação do que precipitação. Isso se deve a fenômenos hidrolíticos do tipo:



No primeiro caso, a elevação do pH é maior, pois a hidrólise do carbonato é mais intensa do que a do bicarbonato.

O pH ácido nas águas naturais é particularmente provocado pelo CO_2 livre. A água potável deve ser consumida próximo da neutralidade, não havendo inconveniente no pH mais baixo produzido pelo CO_2 , sendo inadequadas para essa finalidade as que têm o pH superior a 8,5.

O mesmo não se verifica para a utilização da água na indústria. Geralmente o pH é determinado por métodos eletrométricos ou colorimétricos. O primeiro é muito mais preciso. O último procedimento não envolve o uso de equipamento complicado ou dispendioso.

Na análise de rotina o pH deve ser fornecido com a primeira decimal, não tendo sentido químico-analítico resultados com centésimos ou milésimos. O conteúdo mineral da água e o pH podem ser de importância fisiológica. Desde que o metabolismo animal se adapte a uma água com determinado pH e conteúdo mineral, o mesmo pode ficar perturbado quando houver mudança para outra em que esses valores difiram muito, não obstante ambos os tipos de água possam se apresentar como potáveis. Este fato explica, em parte, as desordens digestivas que algumas vezes são experimentadas pelos homens nos exercícios em campanha.

O equipamento "Water Quality Control Set" não fornece meios para determinação direta do pH. A análise de água pode ser completada com a aquisição, no comércio, de um dos vários produtos utilizados para medição do pH. Como exemplo, tem-se:

- (a) Jogo de reativos para determinação do pH;
- (b) Papel de pH.

Existem outros produtos, porém estes limitam suas qualidades, ou seja: enquanto o primeiro (a) é sofisticado e de recente lançamento, o segundo (b) é o mais simples para esta determinação.

(2) Cálcio (Ca^{++}) :

O cálcio, junto com o magnésio, produz dureza na água. Devido à abundância de calcário e o fato de o mesmo se solubilizar parcialmente, da sua solubilização resulta os respectivos íons.

O cálcio é o cation predominante em muitas águas subterrâneas e pode atingir uma concentração de 500 mg/l ou mais.

O cálcio existente nos suprimentos da água para utilização em campanha tem papel significativo na nutrição humana, quer benéfico quer prejudicial. As altas concentrações, aparentemente, não resultam em efeito fisiológico adverso a menos que haja bastante cálcio presente, capaz de causar forte sabor salgado.

É necessário frisar que pesquisas e bioestatísticas já demonstraram que não há relacionamento entre a dureza da água ingerida pelo homem e as doenças das artérias, rins e bexiga.

O "Water Quality Control Set" não está equipado para a determinação do cálcio. Todavia, por ser simples, pode-se melhorar a análise da água realizando este teste. Para isso deve-se seguir o seguinte roteiro:

(a) *Soluções e reagentes necessários:*

- Hidróxido de sódio a 10%;
- Murexida (purpurato de amônia): misturar bem em um almofariz, 0,2 gramas de murexida com 100 gramas de cloreto de sódio em pó. Guardar seco em frasco escuro, bem fechado;
- EDTA 0,02 N: tomar 3,7225 gramas de EDTA e completar para 1 litro.

(b) *Método de determinação:*

- Tomar 25 ml da amostra da água em um erlenmayer (sobre fundo branco) e adicionar 25 ml de água destilada;

- Juntar aos 50 ml, 2 ml de NaOH a 10% e cristais do indicador murexida;
- Titular com EDTA 0,02 N e $f=1$ (de preferência) até a "virada" de rosa vivo para roxo claro e verificar quanto se gastou (em ml) de EDTA até a respectiva "virada". Seja "V" o volume gasto e "Va" o volume da amostra.

(c) *Cálculo:*

$$\text{Ca}^{++} \text{ em mg/l} = \frac{V. f. 1000 \cdot 0,4}{V_a} = 8 \cdot V \cdot f$$

(3) *Magnésio (Mg⁺⁺):*

Embora não seja atribuído ao magnésio efeitos tóxicos, o teor do mesmo não deve exceder a concentração de 150 mg/l (150 ppm) na água potável. Em campanha, quando os homens têm à sua disposição uma água com conteúdo de magnésio maior do que o daquela a que eles estão acostumados, podem sofrer distúrbios intestinais temporários. O equipamento portátil em uso nos P Sup Agu não realiza a determinação do magnésio.

Pode-se suprir esta deficiência do seguinte modo:

(a) *Soluções e reagentes necessários:*

- EDTA 0,02 N;
- Eriocromo Black-T: misturar 0,2 gramas de eriocromo black-T em 100 gramas de cloreto de sódio. Guardar em frasco escuro;
- Solução tampão pH = 10 : dissolver 0,644 gramas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou 0,780 gramas de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,179 grama de EDTA dissódico com 50 ml de água em balão de 250 ml. Adicionar 16,9 gramas de cloreto de

amônia (NH_4Cl) e 143 ml de NH_4OH . Aferir para 250 ml. Conservar bem fechado. Se 1 a 2 ml do tampão não produzir $\text{pH} = 10 \pm 0,1$, desprezar a solução pois a mesma já estará alterada devido ao problema de evaporação com modificação de concentração.

(b) *Método de determinação:*

- Tomar 25 ml da amostra em um erlenmayer (sobre fundo branco) e completar a 50 ml com água destilada;
- Juntar aproximadamente 2 ml da solução tampão ($\text{pH} = 10$) e adicionar de 0,05 a 0,10 gramas de eriocromo black-T (indicador) à amostra;
- Titular com EDTA 0,02 N e $f = 1$ (de preferência) até a "virada" do vermelho roxo para azul;
- Anotar o volume (V_1) gasto para esta titulação (este volume refere-se à soma de cálcio e magnésio).

(c) *Cálculo:*

$$\text{Mg}^{++} \text{ em mg/l} = \frac{(V_1 - V) \cdot f \cdot 1000 \cdot 0,243}{V_{\text{amostra}}}$$

$$\therefore \text{Mg}^{++} \text{ em mg/l} = 4,86 \cdot (V_1 - V) \cdot f$$

(4) *Nitrito (NO_2^-):*

A presença de nitrito revela, quase que exclusivamente, processo biológico produzido por microorganismos que atuam sobre materiais em decomposição. A água que apresentar nitrito deve ser considerada "suspeita" do ponto de vista sanitário.

O equipamento "Water Quality Control Set" não fornece meios para a realização deste teste. Pode-se reconhecer a presença de nitrito da seguinte maneira:

(a) *Soluções e reagentes necessários :*

- Griess I (dissolvem-se 0,5 gramas de ácido sulfanílico a 10%);
- Griess II (deixa-se ferver 0,1 gramas de alfa-naftilamina com 20 ml de água; separa-se a solução límpida por decantação e adiciona-se esta solução em 150 ml de ácido acético a 10%).

(b) *Método de determinação :*

- Tomar aproximadamente 2 ml da amostra de água em um tubo de ensaio;
- Juntar 3 gotas de Griess I e 3 gotas de Griess II;
- O aparecimento de uma coloração rósea, após alguns minutos, indica a presença de nitrito.

(5) *Nitrato (NO_3^-):*

Representa o estágio final da oxidação dos nitritos, cuja origem na água se viu no item anterior (4).

Quando estiver presente na água, como resultado da decomposição biológica, indica contaminação. As águas para beber não devem conter mais de 10 mg/l de NO_3^- e sua presença na água natural deve sugerir poluição. Jovens e adultos podem beber água com razoável concentração de nitrato, sem nenhum perigo para a saúde. Todavia, o ideal seria que a água não o contivesse.

Para a agricultura o nitrato na água, qualquer que seja a sua origem, é muito útil, exceto se da sua formação resultar produtos tóxicos para as plantas.

Como o equipamento portátil não dá condições de realização deste teste, pode-se efetuar-lo do seguinte modo:

(a) *Soluções e reagentes necessários:*

- Difenilamina (dissolvem-se 0,5 gramas de difenilamina em solução mista de 7,5 ml de água em 50 ml de

H_2SO_4 concentrado; este reagente deve ser preparado na ocasião de seu uso);

— Acido sulfúrico concentrado.

(b) *Método de determinação:*

— Tomar aproximadamente 2 ml da amostra de água em um tubo de ensaio;

— Juntar a esta amostra, cuidadosamente, protegendo o operador (tubo inclinado), 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 3 gotas de difenilamina;

— O aparecimento de uma coloração amarelada indica a presença de nitrato. Deve-se fazer um teste em branco com água desionizada ou destilada recente.

(6) Amônia (NH_3):

A amônia nas águas naturais indica poluição recente, sob condições redutoras. Uma concentração de 0,1mg/1 deve ser olhada com suspeita. Da mesma forma que o nitrito e o nitrato, deve-se desejar que uma água de boa qualidade não revele a presença de amônia.

Para suprir a deficiência do conjunto para controle de qualidade da água, pode-se realizar o teste para NH_3 do seguinte modo:

(a) *Soluções e reagentes necessários:*

— Iodeto de potássio a 5%;

— Hipoclorina (solução comercial) ou Reativo de Nessler (dissolvem-se 5 gramas de iodeto de potássio em 100 ml de água; adiciona-se, gota a gota, uma solução de cloreto mercúrico — 2,5 gramas de $HgCl_2$ dissolvidas em 10 ml de água — até a persistência de um ligeiro precipitado e deixa-se esfriar. Em seguida adiciona-se a solução de hidróxido de potássio — 15 gramas de KOH dissolvidas em 30 ml de água — e dilui-se com água até completar o volume total de 100 ml e adiciona-se 0,5 ml da solução restante de $HgCl_2$. Deixa-se decantar e usa-se a solução comercial).

OBS. : Deve-se usar, de preferência, o iodeto de potássio a 5% e o reativo de Nessler. Esta solução deve ser clara e guardada em depósito de polietileno hermeticamente fechado. Se apresentar precipitado ou coloração amarela pronunciada, abandone-a. Desprezar a solução cada 2 meses.

(b) *Método de determinação:*

- Tomar aproximadamente 2 ml da amostra de água em um tubo de ensaio;
- Juntar 3 gotas de iodeto de potássio a 5% e 3 gotas de reativo de Nessler (ou então, hipoclorina);
- O aparecimento de uma coloração amarelo-pardo indicará a presença de amônia.

(7) Dióxido de carbono (CO_2):

O dióxido de carbono é um produto da respiração das plantas e dos animais aquáticos e, também, um subproduto da decomposição da matéria orgânica. O CO_2 na água potável não é fisiologicamente importante para o homem e os animais (porém apresenta um efeito marcante nos peixes). O dióxido de carbono livre contribui para tornar a água corrosiva.

O ar contém cerca de 0,04% de CO_2 e a concentração na água em equilíbrio com o ar se aproxima de 0,07 ppm.

Para o organismo humano o CO_2 é inócuo, sendo muito empregado em refrigerantes.

O equipamento portátil dá condições à realização deste teste.

(8) Sulfato (SO_4):

Nos suprimentos de água potável o sulfato não deve exceder a 250 mg/l. A água contendo mais de 500 mg/l pode ter efeito laxativo quando utilizada pela primeira vez, se bem que o organismo, com um certo tempo, se acostume a tais quantidades. Águas com mais de 2.000 mg/l não podem ser toleradas sem um período especial de adaptação, o qual deve ser bastante longo. Também este teste é encontrado no equipamento portátil utilizado pelos Batalhões de Engenharia.

(9) Dureza:

"Dureza" é um termo que se refere ao efeito causado pelos íons de cálcio, magnésio, ferro, alumínio, estrôncio, bário e manganês. Somente Ca e Mg são importantes, nos casos normais.

No Brasil, mais precisamente no Sul do País, existe a seguinte classificação selecionada de dureza (em mg/l de CaCO_3):

- De 0 a 100 ... branda
- De 100 a 200 ... intermediária
- Acima de 200 ... dura

Para os P Sup Agu devemos dar preferência a uma dureza inferior a 100 mg/l de CaCO_3 . Este teste é facilmente realizado pelo equipamento portátil referenciado neste trabalho.

(10) Alcalinidade:

A alcalinidade de uma água é definida como sendo a sua capacidade de neutralização de acidez e é usualmente devida à presença de íons de carbonato e bicarbonato. Uma solução com baixa alcalinidade tem mais probabilidade de ser corrosiva do que uma de alcalinidade elevada.

São os seguintes os limites recomendados para a alcalinidade da água potável e para cozinhar:

- A alcalinidade à fenolftaleína (CO_3^{--}), calculada como CaCO_3 , não deve ser maior que 15 ppm mais 4 décimos da alcalinidade total;
- A alcalinidade de carbonato normal não deve exceder 120 ppm;
- Se houver excesso de alcalinidade produzido por tratamento químico, a alcalinidade total (como CaCO_3) não deve exceder a dureza mais de 35 ppm.

Com o equipamento "Water Quality Control Set" podemos realizar este teste.

(11) Cloreto (Cl⁻):

O ion de cloreto ocorre em todas as águas naturais, em quantidades variáveis.

A uma concentração de 300 mg/1 o cloreto pode ser notado somente por pessoas de paladar sensível. Algumas pessoas podem não percebê-lo senão quando o conteúdo atinge cerca de 700 mg/1. Mais de 1500 mg/1 geralmente não podem ser tolerados pelos seres humanos. Para águas potáveis o conteúdo de 250 mg/1 é aceitável como limite máximo.

Embora o equipamento portátil dê condições de execução deste teste, caso não se possa utilizá-lo, deve-se agir da seguinte maneira:

(a) *Soluções e reagentes necessários:*

- Nitrato de prata 0,1 N ou 0,05 N;
- Cromato de potássio a 5% (indicador).

(b) *Método de determinação:*

- Tomar 50 ml da amostra de água em um erlenmayer (sobre um fundo branco). Neutralizar, se necessário, com NaHCO₃ 0,01 N.

O ph pode variar de 7 a 9;

- Juntar 1 ml de cromato de potássio a 5% e titular até perceber a primeira nuance da "virada" do amarelo para vermelho tijolo. Fazer prova em branco na mesma condição.

Seja:

Vg o volume gasto;

N a normalidade;

f o fator;

Va o volume da amostra.

Deve-se descontar 0,2ml do total para a Ag₂CrO₄ ou o gasto para o branco.

(c) *Cálculo:*

$$\text{mg/l de Cl} = (\text{vg} - 0,2) \cdot N \cdot f \cdot 1000 \cdot 35,46 \\ \text{Va}$$

$$\therefore \text{mg/l de Cl} = 710 \cdot V \cdot f \cdot N$$

(12) *Sólidos totais dissolvidos:*

As águas potáveis de boa qualidade contêm menos de 500 mg/l de sólidos dissolvidos. No entanto, caso fontes melhores não estejam disponíveis, águas contendo 1000 mg/l ou até mesmo mais do que isto, podem ser utilizadas.

As concentrações permitidas se baseiam nos limites de adaptabilidade às águas com elevado teor mineral. Com isso talvez se evitem efeitos fisiológicos nos indivíduos que, acostumados com águas brandas, passem a beber água mineralizada.

O equipamento portátil em consideração permite a realização deste teste.

(13) *Condutividade elétrica:*

Quando a água conduz bem a corrente elétrica, significa que o teor salino é grande. A condutividade elétrica de uma boa água potável deve ser inferior a 750 micromohr.cm⁻¹.

Através dos sólidos totais dissolvidos pode-se calcular a condutividade elétrica do seguinte modo:

$$\text{Condutividade elétrica} = \frac{2}{3} \cdot \text{sólidos totais dissolvidos}$$

É uma informação apenas aproximada. Varia com o teor de SO₄⁻ ou Cl⁻. Da mesma forma, a condutividade multiplicada por 0,55 a 0,70 representa os sólidos solúveis filtráveis. Se a alcalinidade cáustica for grande o fator é menor do que 0,55 e para as águas com elevado teor salino, por exemplo sulfatos, maior do que 0,70. Se gastar mais de 10 ml de AgNO₃, tomar alíquota menor e completar com água

destilada. Descontar 0,2 ml da amostra, correspondente ao branco.

(14) *Acidez (total e livre):*

A acidez das águas naturais é devido quase que exclusivamente ao CO_2 e sais ácidos hidrolizados. Raramente provém de ácidos minerais, salvo a acidificação causada por produtos hidrolíticos.

Dentro de certos limites podem estar presentes o CO_2 livre e a alcalinidade, o que ocorre em muitas águas naturais.

Algumas águas de drenagem de minas podem apresentar-se com ácido sulfúrico livre. As águas com elevado teor de CO_2 livre atacam metais. Isso ocorre comumente nas águas não tratadas que ficam paradas em canos (tubulações) metálicos.

As águas superficiais contêm, normalmente, menos de 10 mg/1 de CO_2 . No subsolo este teor pode elevar-se bastante. O teor alto de CO_2 acarreta problemas de corrosividade.

Quando o pH está acima de 8,4, praticamente não há CO_2 livre, devido à alcalinidade da mesma, que produz, graças à hidrólise, OH.

Existem vários nomógrafos que relacionam o teor de CO_2 livre à alcalinidade e ao pH. Quando se usar nomógrafos deve-se ter as medidas analíticas com muita precisão, haja visto 0,1 unidade de Ph causar um erro de 2 a 4 mg na faixa de pH de 7,0 a 7,3 para uma alcalinidade de 100 mg/1 e 10 a 15 mg/1 e se alcalinidade for de 400 mg/1, segundo dados dos métodos padrões da "American Public Health Association", "American Water Works Association" e Water Pollution Control Federation".

O CO_2 é inócuo à saúde e muito empregado em refrigerantes, no sentido de melhorar sua potabilidade. O mesmo não se dá quando em caldeiras, devido ao problema da cor-

rosividade. Diversos casos de explosão devido à acentuada agressividade da água têm ocorrido em várias partes do mundo, inclusive no Brasil.

Este teste pode-se realizá-lo com o equipamento portátil referenciado neste trabalho.

V — Conclusão

Este trabalho sintético visa auxiliar ao oficial de Engenharia que seja responsável pelo suprimento de água em sua Unidade. Com o estudo realizado e alguma pesquisa ele poderá interpretar corretamente os testes determinados pelo equipamento portátil "Water Quality Control Set" (ou outro similar), além de, se quiser melhorar o padrão da água em seu P. Ag., acrescentar outros testes que certamente lhe assegurará uma análise mais perfeita, além de poder verificar (se for o caso) quais as causas reais de uma possível inadaptação da tropa com a água tratada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) "Analysis of Water and Sewage" — Theroux Eldridge and Mallmann;
- (2) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" — American Public Health Association, Inc.

"Metade da batalha estará ganha se começardes o dia com um sorriso."