

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS – QUÍMICA CAMPUS SÃO BERNARDO

LUIS CHARLES ARAÚJO PÍMENTEL

AVALIAÇÃO DA DUREZA E DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE SANTA QUITÉRIA DO MARANHÃO – MA

# LUIS CHARLES ARAÚJO PIMENTEL

# AVALIAÇÃO DA DUREZA E DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE SANTA QUITÉRIA DO MARANHÃO- MA

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Ciências Naturais com Habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão como um dos prérequisitos para obtenção do título de graduação em Ciências Naturais/Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Socorro Evangelista Garreto.

## Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pimentel, Luis Charles Araújo.

Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas do Município de Santa Quitéria do Maranhão- MA / Luis Charles Araújo Pimentel. - 2018.

33 f.

Orientador(a): Prof. Dr. Maria do Socorro Evangelista Garreto.

Monografia (Graduação) - Curso de Ciências Naturais - Quimica, Universidade Federal do Maranhão, São Bernardo-MA, 2018.

 Água subterrânea. 2. Dureza. 3. Padrões de potabilidade. I. Garreto, Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Evangelista. II. Título.

# LUIS CHARLES ARAÚJO PIMENTEL

# AVALIAÇÃO DA DUREZA E DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE SANTA QUITÉRIA DO MARANHÃO- MA

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Ciências Naturais com Habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão como um dos prérequisitos para obtenção da graduação em Ciências Naturais/Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Socorro Evangelista Garreto.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_\_\_.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Socorro Evangelista Garreto (Orientadora)

Doutora em Ciências e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ
Universidade Federal do Maranhão – Campus São Bernardo

Prof.ª Dr.ª Vilma Bragas de Oliveira

Doutora em Produção Vegetal pela UENF Universidade Federal do Maranhão – Campus São Bernardo

Prof.ª Dr.ª Maria José Herculano Macedo

Doutora em Meteorologia pela UFCG Universidade Federal do Maranhão – Campus São Bernardo



#### **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu Deus pelo dom da vida, por ter me dado forças de não desistir dos meus sonhos, pela saúde, por iluminar meu caminho, dando-me sabedoria, paciência e dignidade.

Agradeço a minha família, em especial aos meus pais, Luís Carlos Alves Pimentel e Conceição de Maria Araújo Pimentel, pelo amor, carinho, incentivo e ensinamentos ao longo da vida e por serem peças fundamentais na concretização do meu sonho.

À minha esposa Marilene Cardoso Galvão e meu filho lindo que Deus me deu, Davi Lucas Galvão Pimentel, pelo cuidado, amor, companheirismo, compreensão, paciência e por ter me dado forças nos momentos difíceis. Amo vocês!

Agradeço a minha orientadora Professora Dr.ª Maria do Socorro Evangelista Garreto, pelo carinho, paciência, amizade e todos os conhecimentos transmitidos durante execução do trabalho e durante o curso.

Aos meus amigos da turma 2013.2 da Universidade Federal do Maranhão, Campus São Bernardo - MA, em especial a Francisco Bastos, Carla Dourado, Leonardo Lima que foram quase cinco anos de parcerias, pelos materiais compartilhados, pelas horas de conversas, pelas viagens juntos, foram momentos inesquecíveis que jamais esquecerei vocês marcaram minha vida.

A todos os professores do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais/ Química, que estiveram presentes durante essa caminhada transmitindo seus conhecimentos com extrema sabedoria.

Agradeço em especial meus amigos Longuistayne Rocha Sousa, Kerlane Fernandes e Luciana Costa, que contribuíram com excelência no processo desta pesquisa. Enfim, agradeço todos àqueles que contribuíram diretamente e indiretamente para que esta conquista fosse possível e mais uma vez ao meu Deus, porque sem ele nada seria feito.

#### **RESUMO**

A qualidade química das águas subterrâneas apresenta ampla variabilidade e, em ambientes naturais, é influenciada por fatores climáticos, pela vegetação e pelos tipos de rochas, bem como pelos os tipos de solos que tiveram contato, fazendo com que isso afete diretamente alguns de seus parâmetros físico-químicos como, por exemplo, a dureza que está relacionada à presença dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (águas consideradas duras) afetando, assim, tanto a indústria como a saúde humana. Portanto, este trabalho teve como objetivo determinar a dureza das águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Santa Quitéria do Maranhão -MA, sob os aspectos das concentrações dos metais cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>) a fim de verificar sua potabilidade e possíveis restrições para uso humano e industrial. Para tanto, determinou-se a dureza total e as concentrações de cálcio e magnésio de amostras de 5 poços tubulares por titulação de complexação. Os resultados mostraram que as águas subterrâneas locais são predominantemente duras e pouco duras, somente uma apresentou dureza branda. Verificou-se também que todas as amostras estão dentro dos padrões de potabilidade segundo a Portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, e Resolução 396/2008 do CONAMA, na qual estabelece o limite máximo de dureza total em água potável que é de 500 mg. L-1 de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Salienta-se ainda que o seu uso não apresenta restrições para a saúde humana, mas imprópria para o uso industrial.

Palavras-chave: Água subterrânea. Dureza. Padrões de potabilidade.

#### **ABSTRACT**

The chemical quality of the groundwater presents wide variability and, in natural environments, is influenced by climatic factors, vegetation and types of rocks, as well as by the types of soils that had contact, causing this to directly affect some of its parameters physical-chemical properties, such as the hardness related to the presence of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions (water considered hard), thus affecting both industry and human health. The objective of this work was to determine the hardness of groundwater in the urban and rural areas of the municipality of Santa Quiteria do Maranhão - MA, under the concentration of calcium (Ca<sup>2+</sup>) and magnesium (Mg<sup>2+</sup>) metals in order to verify their potability and possible restrictions for human and industrial use. For this purpose, the total hardness and the calcium and magnesium concentrations of 5-well tubular samples were determined by complexation titration. The results showed that the local groundwater is predominantly hard and not very hard, only one has a soft hardness. It was also verified that all the samples are within the standards of potability according to Ordinance No 5 of September 28, 2017 of the Ministry of Health, and Resolution 396/2008 of CONAMA, in which it establishes the maximum limit of total hardness in water which is 500 mg. L<sup>-1</sup> calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>). It should be noted that its use does not present restrictions on human health, but is unfit for industrial use.

**Keywords:** Groundwater. Toughness. Standards of potability.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Localização do município de Santa Quitéria do Maranhão – MA	13
Figura 2 –	Ciclo hidrológico	15
Figura 3 –	Localização dos pontos de coletas	22
Equação 1 –	Fator de correção	23
Equação 2 –	Dureza total	23
Figura 4 –	Dureza Total. A - Coloração da solução antes da titulação. B -	
	Coloração da solução após a titulação	24
Equação 3 –	Dureza do Ca <sup>2+</sup>	24
Figura 5 –	Dureza do Cálcio. A - Coloração da solução antes da titulação. B -	
	Coloração da solução após a titulação	25
Equação 4 –	Dureza de Mg <sup>2+</sup>	25

# **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 -	Padrões da Dureza da água	19		
Tabela 2 –	Dureza Total da água subterrânea dos poços da zona urbana e			
	rural do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA			
Tabela 3 –	Valores da Dureza Total, dureza de Cálcio e Dureza de			
	Magnésio da água subterrânea dos poços da zona urbana e rura			
	do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA			

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Área de estudo	13
2.2 Aspectos fisiográficos	14
2.3 Água subterrânea	14
2.4 Qualidade das águas subterrâneas	15
2.5 Abordagens das águas subterrâneas nas legislações	16
2.6 Dureza total	18
3 OBJETIVOS	20
3.1 Geral	20
3.2 Específicos	20
4 METODOLOGIA	21
4.1 Pontos de coletas	21
4. 2 Coleta da amostra	22
4.3 Preparo e padronização da solução de EDTA	22
4. 4 Determinação da dureza total	23
4. 5 Determinação da concentração de cálcio	24
4.6 Determinação da concentração de magnésio	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 Determinação da dureza total das amostras	26
5.2 Determinação da concentração de cálcio e magnésio das amostras	28
6 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

# 1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas apresentam-se como uma importante fonte de abastecimento devido aos reduzidos custos de captação, adução e, geralmente, dispensa qualquer tratamento, pois há uma menor vulnerabilidade aos agentes poluidores, conferindo a elas um grau de potabilidade de acordo com padrões recomendáveis ao consumo humano. Para tanto, a extração dessas águas gera um menor impacto ambiental sobre os mananciais. Além disso, o maior interesse pelo uso da água subterrânea decorre do desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias que promoveram uma melhoria na produtividade dos poços e aumento da vida útil de exploração desses recursos (BRASIL, 2007).

Atualmente no Brasil, 15,6 % dos domicílios utilizam exclusivamente a água subterrânea de poços ou nascentes, 77,8 % possuem rede de abastecimento de água e 6,6 % usam outras formas de abastecimento. É importante destacar que entre os 77,8% de domicílios que possuem rede de abastecimento de água uma parte significativa usa água subterrânea que está conectada ao sistema de abastecimento de água da população.

A água subterrânea desempenha importante papel no desenvolvimento socioeconômico do país. Ela participa do abastecimento de comunidades rurais, da população urbana de diversas cidades do Brasil, como também no uso industrial, onde pode-se destacar a indústria de cerveja, sucos e água mineral. Neste sentido, percebe-se o quanto as águas subterrâneas são importantes, tendo em vista a utilidade que as mesmas possuem. Logo, compreendemos que, quando se trata da utilização das águas subterrâneas, deve-se ter uma atenção especial em relação a qualidade da mesma (ANA, 2011).

Portanto, a qualidade química das águas subterrâneas apresenta ampla variabilidade e, em ambientes naturais, é influenciada por fatores climáticos, pela vegetação e pelos tipos de rochas (OLIVEIRA et al, 2017). Além dos fatores naturais, as diversas atividades humanas (agrícolas, urbano-industriais e energético-mineradoras) podem influenciar na composição química das águas (FRITZSONS et al, 2009).

A potabilidade da água é determinada com base nas legislações que dispõem sobre os procedimentos de controle de potabilidade das águas para consumo humano. No Brasil a Portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do

Ministério da Saúde e a Resolução CONAMA 396/2008 (BRASIL, 2008) descrevem os procedimentos e parâmetros para que se tenha uma água de qualidade através de análises microbiológicas e físico-químicas. Com base nisso, um dos parâmetros físico-químicos de grande relevância para avaliar a qualidade da água é a dureza total, na qual, está relacionada a soma das concentrações de íons de cálcio e magnésio, ambas expressas em miligramas por litro de carbonato de cálcio (MOREIRA, 2005).

No município de Santa Quitéria do Maranhão – MA, tanto na zona urbana como na rural, existem vários poços tubulares. Há relatos que a água subterrânea de alguns poços dessa região possui a natureza pesada, relacionada com a dificuldade de fazer espumas, e o sabor salgado ao paladar. Neste caso, o monitoramento da concentração de cálcio e magnésio presentes na água advinda de poços tubulares nessa região é de extrema importância para melhorar as formas de aplicabilidade e assim prevenir maiores consequências.

Dessa forma, neste trabalho buscou-se diagnosticar a qualidade da água captada em poços tubulares na zona urbana e rural do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA, com a realização de análises físico-químicas, em específico, determinar a dureza total, sob os aspectos das concentrações de cálcio e de magnésio e comparar com padrões de qualidade estabelecidos na literatura e na legislação vigente.

# 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Área de estudo

O município de Santa Quitéria do Maranhão- MA está introduzido na mesorregião do Leste maranhense e na microrregião do Baixo Parnaíba maranhense (Figura 1), atualmente possui 29.191 habitantes, distribuídos em uma área 1.917,5 km² e densidade demográfica 15,22 habitantes/ km², segundo dados do IBGE (2017). Limita-se ao Norte com os municípios de Barreirinhas, Santana do Maranhão e São Bernardo; ao Sul com Milagres do Maranhão, Anapurus e Urbano Santos; a Leste com águas do Rio Parnaíba e a Oeste com o Município de Belágua (GOOGLE MAPS, 2011).

A sede municipal encontra-se entre as coordenadas 03º 30' 36" de latitude S e 42º 32' 24" de longitude W e situa-se 36 metros acima do nível do mar (IBGE, 2017). O acesso a partir de São Luís, capital do estado, num percurso total em torno de 346 km.

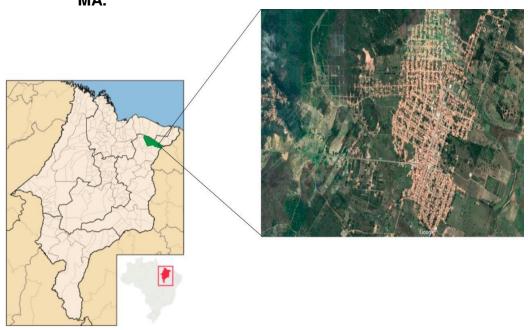


Figura 1: Localização do município de Santa Quitéria do Maranhão-MA.

Fonte: Wikipédia, Santa Quitéria do Maranhão- MA; Google Earth (2018).

#### 2.2 Aspectos fisiográficos

De acordo com a Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – CPRM (2011), o relevo na região é formado pela depressão do planalto oriental que constitui um conjunto de morfoesculturas ao Leste que se prolonga para o Nordeste do Maranhão. Apresenta formas tabulares, com morros testemunhos que decaem para vales mais amplos. O município de Santa Quitéria do Maranhão está inserido nos domínios da Bacia Sedimentar do Parnaíba. Geologicamente, consiste, em sua porção inferior, essencialmente, de sedimentos arenosos.

O clima nessa região é do tipo tropical subúmido, a sua temperatura oscila entre 22,5°C e 31,9°C. Nesta região possui dois períodos bem definidos: um chuvoso que vai de janeiro a junho com médias mensais elevadas a 209 mm e outro seco correlativo aos meses de julho a dezembro. Os cursos d'água da região fazem parte da Bacia hidrográfica do Parnaíba e do Munim. A vegetação é composta por Floresta Estacional com a presença de encraves de mata dos cocais (CPRM, 2011).

# 2.3 Água subterrânea

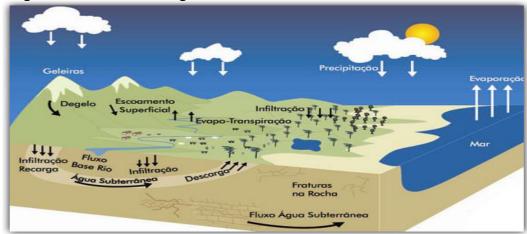
As águas subterrâneas são aquelas que se localizam abaixo da superfície da Terra, as quais preenchem os espaços vazios presente no solo, ou rachaduras, fraturas e fissuras existentes nas rochas permeáveis (ígnea, sedimentar e metamórfica) (BRASIL, 2007).

Em síntese, a água subterrânea faz parte de um processo dinâmico e interativo do ciclo da água, pois a água se movimenta em rios, lagos e oceanos para a atmosfera, os quais se condensam nas nuvens, e retornam para a superfície em forma de precipitações.

Após a precipitação, uma parte da água escoa sobre a superfície e a outra parte penetra e percorre o interior do subsolo. Em consequência, a infiltração da água precipita no solo e atinge uma camada de terreno denominada de zonas não saturadas, onde os espaços vazios (poros, fissuras, rachaduras) são preenchidos por água e ar. Outra parte da água, através da ação da gravidade sofre um movimento descendente e continuo até atingir as zonas saturadas, ou seja, as

mais profundas, cujos espaços vazios, poros e fraturas se encontram totalmente preenchidos de água (Figura 2).

Figura 2: Ciclo hidrológico.



Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2017).

A zona saturada é afastada por uma linha conhecida como nível freático ou lençol freático. Quando se perfura um poço raso a ocorrência de leitos impermeáveis gera aprimoramento localizado de certas porções de água, formando um lençol freático ou nível de água suspenso, que não corresponde ao nível de água principal.

#### 2.4 Qualidade das águas subterrâneas

A água para consumo humano pode ser obtida de diversas fontes. Uma dessas, o manancial subterrâneo. Porém, as águas subterrâneas nem sempre apresentam uma boa qualidade, uma vez contaminada pode causar problemas a saúde daqueles que utilizam para ingestão direta ou indireta (SANTOS, 2013).

A qualidade química das águas subterrâneas apresenta ampla variabilidade e, em ambientes naturais, é influenciada por fatores climáticos, pela vegetação e pelos tipos de rochas (OLIVEIRA, et al, 2017). Além dos fatores naturais, as diversas atividades humanas (agrícolas, urbano-industriais e energético-mineradoras) podem influenciar na composição química das águas (FRITZSONS et al. 2009). De acordo com Drever (1997), a composição física e química das águas subterrâneas reflete na mobilidade e solubilidade dos elementos envolvidos no

processo de intemperismo. Desta forma, a qualidade físico-química e bacteriológica da água subterrânea é resultado da evolução química no solo que atravessa.

Embora menos vulneráveis à contaminação, não é conveniente considerar que a proteção conferida pelo solo a um aquífero seja suficiente para mantê-lo livre de contaminação, pois as mesmas fazem parte do ciclo hidrológico. O filtro que o solo confere aos recursos hídricos subterrâneos é passível de perturbações. Mesmo localizadas abaixo do solo, muitas ações comprometem a qualidade destas águas a curto e longo prazo. Assim, a vulnerabilidade de um aquífero está relacionada à extensão, área de recarga, espessura da camada superficial, profundidade do nível da água e ação antrópica (BRASIL, 2007).

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2007) a contaminação da água subterrânea acontece de duas formas diretas ou indiretas. Ambas podem estar relacionadas com as atividades humanas ou por processos naturais. Existem várias fontes que podem comprometer a qualidade das águas subterrâneas como: o descarte de resíduos sólidos provenientes de atividades humanas e industriais (lixões), esgotos e fossas sépticas, vazamento de substâncias tóxicas, cemitérios, atividades agrícolas, mineração, contaminação natural, e também poços mal construídos e abandonados.

A poluição das águas subterrâneas acontece quando os agentes contaminantes penetram pelo solo atingindo os lençóis freáticos, ou são lançados diretamente através dos poços. Os poços que estão abandonados são os que mais preocupam, pois eles podem não estar devidamente fechados, sendo um acesso de contaminantes no aquífero (SANTOS, 2013).

#### 2.5 Abordagens das águas subterrâneas nas legislações

É ampla a legislação brasileira que visa proporcionar o uso consciente e a proteção da qualidade das águas subterrâneas. "O Código das Águas" no seu decreto nº 24.643/34, estabeleceu o uso das águas subterrâneas por qualquer proprietário de terreno desde que não prejudiquem aproveitamentos já existentes (BRASIL, 1934). Cabe salientar que a água subterrânea é um bem do Estado, como mencionado no art. 26 da Carta Magna (BRASIL, 1988).

A lei nº 6.938/81 que trata da questão ambiente no Brasil, relata no artigo 2º sobre a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, racionalização do uso do solo, do subsolo, da água, ar, como também a fiscalização do uso dos recursos ambientais (BRASIL, 1981).

A Lei nº 9.433/97 trata da extração de água de aquífero subterrâneo para consumo final ou insumo de processo produtivo, derivação ou captação de parcela da água existente em um corpo de água para consumo final, inclusive abastecimento público, lançamento em corpos de águas de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou disposição final; e aproveitamento dos potenciais hidrelétricos, tornando necessária a outorga pelo Poder Público (BRASIL, 1997).

Por possuir múltiplos usos, a água pode ser vista como uma substância essencial para a manutenção da vida, ou como recurso hídrico, dotado de valor econômico. Daí vem a importância de se estabelecer e atualizar legislações, cada vez mais preocupadas em preservar e racionalizar o uso deste valioso recurso. A "Lei das Águas", como é conhecida a lei Nº 9433/1997, é considerada um avanço na gestão dos recursos hídricos nacionais.

Dentre as principais resoluções estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, que abordam em específico as águas subterrâneas, temos:

- Resolução CONAMA Nº 396/ 2008, trata-se exclusivamente das águas subterrâneas, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências (BRASIL, 2008).
- Resolução CONAMA Nº 107/2010, a mais recente resolução relevante, que estabelece as diretrizes e critérios a serem adotados para o planejamento, a implantação e a operação de Rede Nacional de Monitoramento Integrado Qualitativo e Quantitativo de Águas Subterrâneas (BRASIL, 2010).

Em relação a qualidade da água apropriada para consumo humano, a obrigação em legislar está a cargo do Ministério da Saúde, na mais recente Portaria N° 5, de 28 de setembro de 2017. Na Qual trata-se sobre os procedimentos de

controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2017).

Portanto, é importante que os padrões de qualidade da água obedeçam às legislações vigentes, para assim, promover saúde a todos os seres que a consomem. Contudo, o controle dos parâmetros físico-químicos é de extrema importância para se determinar a qualidade das águas, de modo a proteger a saúde do ser humano.

#### 2.6 Dureza total

A dureza é um parâmetro físico-químico relevante que fornece a medida da qualidade da água para consumo humano e uso industrial. A dureza refere-se às concentrações dos íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>) em quantidade bem elevada em relação aos demais íons presentes na água. A dureza total é expressa por miligramas por litros de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) solúvel na água (MOREIRA, 2005).

De acordo com Soares (2018), a dureza das águas é proveniente da dissociação dos íons metálicos, derivadas de rochas sedimentares, infiltrações e escoamento dos solos. O cálcio e o magnésio estão presentes em muitas rochas sedimentares, as mais comuns são o calcário e a dolomita.

Em relação a saúde humana sabe-se que o cálcio e magnésio são essenciais para suprir algumas necessidades do indivíduo, mas a ingestão de cálcio e magnésio em excesso podem causar vários problemas à saúde, como: no caso do cálcio, aumento do risco de cálculos renais, câncer colorretal e ocorrência de infarto devido à calcificação das artérias, no caso do magnésio, alterações no funcionamento normal do intestino e insuficiência renal (WHO, 2011). Porém, Tubek (2007), afirma em seu estudo que os íons Ca²+ e Mg²+ são elementos protetores das doenças cardíacas, como, por exemplo, a hipertensão arterial e trombose, visto que a maior ocorrência de morte repentina por essas doenças em locais que são abastecidos por águas com baixas concentrações de cálcio e magnésio.

Segundo Von Sperling (2005), águas que possuem elevadas durezas reduzem a formação de espumas, implicando em um maior consumo de sabão, como também causam incrustações nas tubulações com sistema de água quente

como caldeiras. Em determinadas concentrações, causam um efeito laxativo e sabor desagradável.

A dureza total é a soma da dureza de carbonatos (temporária) e dureza de não carbonatos (permanente). A primeira é causada especificamente pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio, esta resiste aos sabões e provoca incrustações. Enquanto, a dureza não carbonatos ou permanente, provém da presença de cloretos, sulfatos e nitratos de cálcio e magnésio. A qual também tem dificuldade de dissolver sabões, porém, não produz incrustações. Assim, a dureza total é a soma da dureza temporária e permanente, sendo expressa em miligrama por litro (mg. L-1) ou miliequivalente por litro (meq. L-1) de CaCO<sub>3</sub>.

Portanto, as águas podem ser qualificadas de acordo com sua dureza, como branda, pouco dura, dura e muito dura. Na tabela a seguir apresenta-se os limites de padrões da dureza na água de acordo Von Sperling (2005) (Tabela 1).

Tabela 1: Padrões da Dureza da água.

DUREZA	CONCENTRAÇÃO DE CaCO3 (mg L-1)	
Branda	<50	
Pouco dura	Entre 50 e 150	
Dura	Entre 150 e 300	
Muito dura	>300	

Fonte: Von Sperling (2005).

A portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, estabelece o limite máximo de 500 mg/L de carbonato de cálcio. Por sua vez, quando enquadrada na classe de água dura, esta apresenta restrições de uso industrial (abastecimento de geradores de vapor, por exemplo), sendo então necessário o seu tratamento para a retirada de Ca²+ e Mg²+, técnica esta conhecida por abrandamento, a qual pode ser realizada de três formas: precipitação química, troca iônica e adsorção em carvão ativado vegetal. A eliminação desses íons proporciona menor consumo de detergente, controle da formação de incrustações e a prevenção da corrosão (PAIM, 2010).

#### **3 OBJETIVOS**

#### 3.1 Geral

Determinar a dureza das águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Santa Quitéria do Maranhão - MA, sob os aspectos das concentrações dos metais cálcio e magnésio.

#### 3.2 Específicos

- Determinar a concentração de cálcio e magnésio nas águas subterrâneas do município de Santa Quitéria do maranhão em termos de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).
  - Avaliar a dureza da água de acordo os padrões de potabilidade.
- Classificar e determinar a qualidade da água em estudo de acordo com a Portaria Nº 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde e da Resolução 396/2008 do CONAMA.

#### **4 METODOLOGIA**

#### 4.1 Pontos de coletas

Previamente foram visitados os locais para o conhecimento da existência de poços. Após pré-seleção dos pontos foi solicitado aos responsáveis pelos poços permissões para a coleta. O critério de seleção dos poços foi escolhido com base na facilidade de acesso aos mesmos. Foram selecionados cinco poços, localizados em pontos estratégicos (Figura 3) os quais foram denominados P1 a P5.

Poço 1 e 2 (**P1 e P2**): os poços P1 e P2 são bem próximos, ambos são localizados em uma região onde há uma grande concentração de morros, nesta localidade os moradores fazem uso de fossas sépticas. Os poços possuem laje de proteção.

Poço 3 (**P3**): situado na zona rural do município, aproximadamente 2 quilômetros da cidade de Santa Quitéria do Maranhão- MA, nesta região concentra uma certa quantidade de morros. A água captada do poço é armazenada em caixas d'água, que ficam próximas do mesmo, e depois é distribuída para os domicílios. O poço possui laje de proteção.

Poço 4 (**P4**): localizado numa área de grande expansão habitacional onde não há rede de esgoto e geralmente os imóveis possuem fossas sépticas. O poço está ao redor de uma vasta área verde.

Poço 5 (**P5**): localizado na zona rural do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA, nesta região há uma grande concentração de plantação de soja, milho e eucalipto. Nessa região, o solo é bem plano, não há existência de morros, contém também uma vasta vegetação. A água captada do poço é armazenada em caixa d'água, que fica próxima do poço, e depois é distribuída a população. O poço possui laje de proteção.



Figura 3: Localização dos pontos de coletas.

Fonte: Google Earth (2018).

#### 4.2 Coleta da amostra

Para a realização da pesquisa sobre a concentração de íons de cálcio e magnésio da água subterrânea do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA, foram analisadas as águas de cinco poços, sendo 3 localizados na zona urbana, nos bairros Passarada, Cidade de Deus e Roça de Santa Quitéria, e na zona rural, nos povoados Barreiras e Vitória.

As coletas das amostras das águas em estudo foram feitas diretamente na saída das bombas e armazenadas em recipientes de polietileno lavados e enxaguados previamente com água destilada de acordo com as normas contidas no manual de Adolfo Lutz (2008). As análises foram realizadas no laboratório de Química da Universidade Federal do Maranhão campus São Bernardo – MA.

# 4.3 Preparo e Padronização da solução de EDTA

Preparou-se a solução de EDTA dissódico dissolvendo-se 3,72 g do sal em água destilada e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL completando-se com água destilada. Para a padronização transferiu-se 20 mL da solução-padrão de cálcio para um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionou-se 2 mL da solução-tampão e o indicador negro de eriocromo T. Titulou-se com a solução de EDTA até viragem da cor púrpura para azul. Sendo determinado a concentração real e o fator de correção pela Equação 1.

Fator de correção = 
$$\frac{\text{concentração real}}{\text{concentração teórica}}$$
 Equação 1.

A solução padrão de cálcio foi preparada pesando-se 1 g do sal correspondente (no caso, CaCO<sub>3</sub>), transferiu-se para um béquer de 250 mL, em seguida adicionou-se HCl 6M em volume suficiente para solubilização. Levou-se à ebulição por 3 minutos para expulsar todo o CO<sub>2</sub> formado, deixou-se esfriar à temperatura ambiente, após transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada.

Preparou-se a solução tampão misturando-se 57 mL de hidróxido de amônio concentrado com 7 g de cloreto de amônio, após transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

## 4.4 Determinação da dureza total

A dureza total foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA, utilizando a metodologia descrita pelo o Instituto Adolf Lutz.

Para determinação da dureza total as análises foram realizadas em triplicata. Transferiu-se 50 ml da amostra homogeneizada para um frasco de Erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionou-se 1 ml de solução tampão, com o auxílio de uma espátula colocou-se uma pequena porção do indicador negro de eriocromo T. A solução foi titulada com a solução padrão de EDTA a 0,01 M até a observação do ponto de viragem na qual a coloração passa de púrpura para azul (Figura 4). O volume da solução padrão de EDTA gasto nas três titulações foi anotado, tirou-se a média do volume análises empregando-se na seguinte equação para o cálculo da dureza.

Dureza total= 
$$\frac{1000 \times V_1 \times f}{V_2}$$
 mg/L de CaCO<sub>3</sub>/L Equação 2

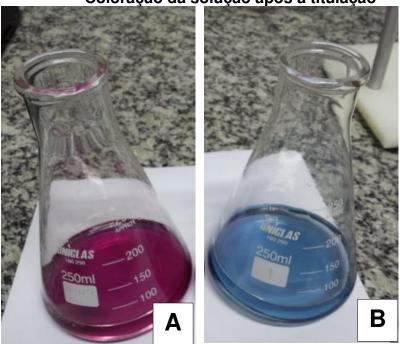
#### Onde:

V₁: volume da solução padrão de EDTA gasto na titulação.

F: fator de correção volumétrica do EDTA.

V<sub>2</sub>: volume da amostra.

Figura 4: Dureza Total. A – Coloração da solução antes da titulação. B – Coloração da solução após a titulação



Fonte: Autor (2018).

#### 4.5 Determinação da concentração de cálcio

Para determinação do cálcio foi realizada a análise em triplicata. Foram transferidos 50 ml da amostra homogeneizada para um frasco de erlenmeyer de 250 mL e adicionado 2 ml da solução de hidróxido de potássio a 10%. Com o auxílio de uma espátula adicionou-se uma pequena porção do indicador murexida. Na presença do cálcio a solução adquiriu uma coloração rosa, em seguida foi titulada com a solução padrão de EDTA até a observação do ponto de viragem na qual a coloração passa de cor rosa para roxo (Figura 5). O volume de EDTA gasto na titulação foi anotado, e calculado uma média simples para os três valores. A dureza em relação às concentrações de cálcio foi calculada pela equação a seguir:

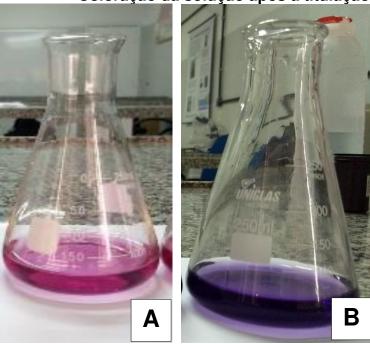
Dureza do Ca<sup>2+</sup> = 
$$\frac{v_{1x1000}}{v_2}$$
 mg/L de Ca<sup>2+</sup> Equação 3

#### Onde:

 $V_1$  = volume da solução padrão de EDTA-Na, gasto na titulação.

 $V_2$  = volume da amostra.

Figura 5: Dureza do Cálcio. A – Coloração da solução antes da titulação. B – Coloração da solução após a titulação



Fonte: Autor (2018).

## 4.6 Determinação da concentração de magnésio

O Mg<sup>2+</sup> foi determinado por diferença entre os volumes dos titulantes utilizados nos procedimentos anteriores, determinando-se a dureza magnesiana, conforme a equação a seguir.

Dureza de 
$$Mg^{2+} = \frac{(A-B)x \ 1000}{V} \ mg/L \ de \ Mg^{2+}$$
 Equação 4.

#### Onde:

A= volume em mL gasto de EDTA na titulação.

B= volume em mL gasto na titulação de dureza do cálcio.

V= volume da amostra

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

As análises das águas subterrâneas do município de Santa Quitéria do Maranhão - MA, foram realizadas nos dias 14 de maio a 25 de junho de 2018 iniciando-se pela coleta das amostras em todos os poços analisados feitas de acordo com o procedimento 4.3.

# 5.1 Determinação da dureza total das amostras

A análise da dureza das amostras de água iniciou-se com a determinação da dureza total que foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.4.

Inicialmente fez-se a padronização do EDTA para determinação do fator de correção e, posteriormente, fez-se o cálculo da concentração real da solução a qual foi utilizada para determinação da dureza total das amostras analisadas. A partir da Equação 1 calculou-se o fator de correção cujo valor determinado foi de 0.9.

Após a determinação do fator de correção do EDTA procedeu-se com as análises para determinação da dureza total pela titulação das alíquotas de água das amostras coletadas com o EDTA padronizado. O cálculo da concentração de carbonato de cálcio, que representa a dureza total da água, foi realizado empregando a equação 2. Os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dureza Total da água subterrânea dos poços da zona urbana e rural do município de Santa Quitéria do Maranhão – MA.

Dureza Total	Erro			
(mg. L <sup>-1</sup> )				
200,0	0,1			
160,0	0,1			
89,0	0,1			
100,0	0,1			
2,0	0,1			
	(mg. L <sup>-1</sup> ) 200,0 160,0 89,0 100,0			

Fonte: Autor (2018).

A partir da Tabela 2 pode se observar que os valores para a dureza total foram maiores no poço (P1) com concentração de 200,0 mg. L<sup>-1</sup>, seguindo no poço (P2) com concentração de 160,0 mg. L<sup>-1</sup> e poço (P4) com concentração de 100,0 mg. L<sup>-1</sup>. Os menores valores de dureza total deram-se nos poços (P3) com concentração de 89,0 mg. L<sup>-1</sup> e no poço (P5) com concentração de 2,0 mg. L<sup>-1</sup>. Perfazendo, uma média de 110, 2 mg. L<sup>-1</sup>.

Verifica-se que os poços com maior dureza são aqueles cuja localização se encontra em regiões montanhosas. Em águas subterrâneas, os solutos e suas concentrações são provenientes dos litotipos dos aquíferos, do tipo mineral. Por exemplo, de acordo com um estudo feito por Costa (2008), há uma relação entre a dureza da água e os aspectos hidrológicos locais. O autor afirma que os processos de concentração de sais em determinadas regiões podem estar ligadas aos problemas de dinâmica do fluxo e, consequentemente, à renovação das águas.

Drever (1991) frisa que, a composição física e química das águas subterrâneas irar refletir na mobilidade e solubilidade dos elementos envolvidos no processo de intemperismo. Por sua vez os íons cátions cálcio e magnésio são mais solúveis e tende a serem liberados com facilidade pelo intemperismo, indiferente dos outros cátions, tal como os íons de ferro e íons de alumínio, os quais apresentam menor mobilidade e tendem a permanecer no solo. Neste caso, é esperado que as amostras advindas de regiões montanhosas tenham uma maior concentração dos sais de Ca²+ e Mg²+. Por outro lado, os poços localizados em regiões de planície apresentaram baixas concentrações dos referidos sais, pois neste caso, podem apresentar maior mobilidade devido à renovação das águas.

Em relação a dureza total, Von Sperling (2005) classifica as águas com dureza total inferior a 50 mg. L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> são do tipo moles ou brandas, de 50 a 150 mg. L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> são pouco duras ou modeladas, de 150 a 300 mg. L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> são duras e, acima de 300 mg. L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> são muito duras, como mostra a Tabela 1. As águas subterrâneas em estudo (40%) são consideradas águas duras, seguindo-se pouco duras (40%) e apenas uma amostra (20%) poço (P5) foi considerada como branda.

Com relação aos padrões de potabilidade para consumo humano, a portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde estabelece que para o parâmetro dureza total o teor máximo é de até 500 mg. L<sup>-1</sup> em termos de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) para água potável. Portanto, verifica-se que todas as

amostras estão dentro dos padrões estabelecidos pela portaria vigente sendo, portanto, consideradas potáveis.

# 5.2 Determinação da concentração de cálcio e magnésio das amostras

As análises para a dureza do cálcio e magnésio foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no item 4.5 e 4.6.

Os valores das concentrações de cálcio e magnésio são apresentados na Tabela 3 juntamente com os valores da dureza total já determinada.

Tabela 3: Valores da Dureza Total, dureza de Cálcio e Dureza de Magnésio da água subterrânea dos poços da zona urbana e rural do município de Santa Quitéria do Maranhão- MA.

Cunta Quitoria do mararindo mai					
Amostras	Dureza Total	Dureza de Cálcio	Dureza de Magnésio		
	(mg. L <sup>-1</sup> )	(mg. L <sup>-1</sup> )	(mg. L <sup>-1</sup> )		
P1	200,0	84,6	115,4		
P2	160,0	76,0	84,0		
P3	89,0	22,0	67,0		
P4	100,0	40,0	60,0		
P5	2,0	0,0	2,0		

Fonte: Autor (2018).

De acordo com a Tabela 3 mostra-se que as concentrações dos íons magnésio (Mg<sup>2+)</sup> foram mais altas do que as concentrações dos íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) para todas as amostras.

As concentrações dos íons de cálcio variaram entre 0 mg. L<sup>-1</sup> no poço P5 a 84,6 mg. L<sup>-1</sup> no poço P1, enquanto para o magnésio (Mg<sup>2+</sup>) as concentrações oscilaram de 2,0 mg. L<sup>-1</sup> no poço P5 a 115,4 mg. L<sup>-1</sup> no poço P1, com uma média 44,0 mg. L<sup>-1</sup> a 65,7 mg. L<sup>-1</sup> respectivamente.

Verificou-se que tanto a Organização Mundial da Saúde, quanto a Portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, bem como a Resolução Nº 396/2008, não fazem referência à concentração de cálcio isoladamente, mas este elemento aparece associado à dureza total da água.

Quanto a potabilidade todas as amostras estão dentro dos padrões de qualidade segundo a portaria vigente. Porém, de acordo com o WHO (2011),

elevadas concentrações de cálcio e magnésio podem causar vários problemas à saúde, tais como: no caso do cálcio, aumento do risco de cálculos renais, câncer colorretal e ocorrência de infarto devido à calcificação das artérias, no caso do magnésio, alterações no funcionamento normal do intestino e insuficiência renal. Por sua vez, Tubek (2007), relata que o Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> são elementos protetores das doenças cardíacas como, por exemplo, a hipertensão arterial e trombose, visto que a maior ocorrência de morte repentina por essas doenças em locais que são abastecidas por águas com baixas concentrações dos íons cálcio e magnésio.

Para o uso industrial, as águas em estudo podem causar algumas restrições, exceto a amostra do poço (P5) que apresentou dureza branda, as demais amostras se enquadram em águas dura e pouco dura, assim necessitando de tratamento devido a possibilidade de precipitação e desenvolvimento de incrustações em tubulações, podendo gerar restrições para fins agronômicos. (AGRAWAL; JAGETAI, 1997).

# 6 CONCLUSÃO

As águas subterrâneas do município de Santa Quitéria do Maranhão – MA, apresentam a dureza total como dura e pouco dura. Somente uma amostra obteve-se dureza branda no poço (P5), com dureza total de 2,0 mg. L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>.

De acordo com os parâmetros investigados, as águas subterrâneas em estudo não apresentaram restrições para consumo humano. Uma vez que, segundo a Portaria N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde e Resolução 396/2008 do CONAMA, estabelece que o limite máximo de dureza total em água potável de 500 mg. L-1 de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Porém, são consideradas impróprias para o uso industrial, necessitando de um tratamento específico como Abrandamento por Precipitação Química e Abrandamento por Troca Iônica.

Neste trabalho, deve-se considerar que foram analisados apenas os aspectos físico-químicos em específico, dureza total e não microbiológico, possibilitando novas pesquisas, com o intuito de garantir a qualidade da água subterrânea que abastece este município, assim promovendo qualidade de vida.

## **REFERÊNCIAS**

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS – ANA. **As águas subterrâneas ou as águas que brotam das pedras**. 2011. Disponível em:

revistadasaguas.pgr.mpf.gov.br/.../as-águas-subterraneas-ou-as-águas-que brotam-das-pedras. Acesso em: 13 ago. 2018.

AGRAWAL, V.; JAGETAI, M. Hydrochemical assessment of groundwater quality in Udaipur city, Rajasthan, India. **Proc. Indian Conference on Dimensions of Environmental Stress in India**, Department of Geology, MS University, Baroda, India, p. 151-154, 1997.

BRASIL. **Portaria nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as políticas nacionais de saúde do Sistema Único de Saúde. 2017. Disponível em:

http://www.saude.pr.gov.br/arquivos/File/10\_Portaria\_de\_Consolidacao\_n\_2\_2017\_Contratualizacao\_COSEMS.pdf. Acesso em: 15 ago. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). **Resolução nº 107.** Estabelece as diretrizes e critérios a serem adotados para o planejamento, a implantação e a operação de Rede Nacional de Monitoramento Integrado Qualitativo e Quantitativo de Águas Subterrâneas. Brasília: Conselho Nacional de Recursos Hídricos, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução Nº 396, de 03 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União 2008; 03 de abril.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Manual de Orientação para Cadastramento das Diversas Formas de Abastecimento de Água.** 2007. Disponível em: http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/manual orientacao.

BRASIL. **Lei nº 9.433/1997.** Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. 176º da Independência e 109º da República. 1997

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF: Senado Federal, 1988.

BRASIL. Lei nº. 6.938 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2 de setembro de 1981.

BRASIL. **Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934**. Decreta o Código de Águas. 113º da Independência e 46º da República. 1934.

- COMPANHIA DE PESQUISA E RECURSOS MINERAIS CPRM. Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea, estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de Santa Quitéria do Maranhão. Teresina: CPRM Serviço Geológico do Brasil, 2011.
- COSTA, W. D. Hidrogeologia dos meios fissurados. In: FEITOSA *et al.* **Hidrogeologia conceitos e aplicações**. 3ª ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p. 121-151.
- FRITZSONS, E. *et al.* A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. **Eng Sanit Ambient**, Colombo, v. 14, n. 3, p. 381-390, 2009.
- GOOGLE MAPS. **Santa Quitéria MA**. 2011. Disponível em: http://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&tab=wl Acesso em: 12 set. 2018.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análises de alimentos.** 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Cidades**. Santa Quitéria MA. 2017. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1. Acesso em: 10 ago. 2018.
- MOREIRA, C. M. D. **Aspectos qualitativos da Água subterrânea no campus da UFSM.** 2005. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)–Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, PPGEC, Santa Maria. 2005.
- OLIVEIRA, D. L. *et al.* **Mapeamento Hidroquímico para cálcio e magnésio nas águas superficiais e suterraneas da bacia de São Miguel, MG**. Ouro Preto: Ed. UFOP, 2017.
- PAIM, A.. Aplicação do Carvão ativo no abrandamento da dureza na água de alimentação de caldeira. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2., 2010, Pelotas, RS. **Anais...** Campus Universitário, Pelotas, p. 1-3.
- SANTOS, T. R. G. dos. **Aspectos sanitários de água de poço no município de Santo Antônio de Jesus**. 2013. 64 f. Monografia (Bacharel em Biologia)— Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas. 2013
- SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, T. M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, p. 1019-1028, 2003.
- SOARES, A. O. **Dureza das águas subterrâneas na zona rural do município de Santa Cruz RN.** 2018. 38 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- SOUZA, L. C. Águas Subterrâneas e a Legislação Brasileira. Curitiba: Ed. Juruá, 2009.

TUBEK, S. Role of trace elements in primary arterial hypertension. **Biological Trace Element Research**, Online, v. 114, n.1-3, p.1-5, 2007.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005.

WORD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Hardness in Drinking-Water**: Background document for development of WHO: Guidelines for Drinking-Water **Quality Genebra**, 2011. Disponível em: http://www.who.int/water sanitation health/dwg/chemicals/hardness.pdf?ua=1.

Acesso em 24 set. 2018.