v7.n10.2026

REVISTA CIENTÍFICA - RECIMA21 ISSN 2675-6218

ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DE POSSÍVEIS QUELANTES ALTERNATIVOS AO EDTA NA DETERMINAÇÃO DA DUREZA EM ÁGUAS NATURAIS DO MUNICÍPIO DE RIO PIRACICABA-MG, BRASIL

COMPARATIVE STUDY OF THE PERFORMANCE OF POTENTIAL ALTERNATIVES TO EDTA IN DETERMINING HARDNESS IN NATURAL WATERS IN THE MUNICIPALITY OF RIO PIRACICABA-MG, BRAZIL

ESTUDIO COMPARATIVO DEL RENDIMIENTO DE POSIBLES QUELANTES ALTERNATIVOS AL EDTA EN LA DETERMINACIÓN DE LA DUREZA EN AGUAS NATURALES DEL MUNICIPIO DE RIO PIRACICABA-MG, BRASIL

Arthur Cecílio dos Santos[1], Daniel Machado de Oliveira[2], Eliziane Carla de Assis Rodrigues[3], João Vitor Soares Gomes[4], Juliana Viana de Freitas Figueiredo[5], Leandro José Dias Gonçalves de Oliveira[6], Samuel Silva Fernandes[1]

e7108996
https://doi.org/10.47820/recima21.v7i10.8996

PUBLICADO: 10/2026

RESUMO

O estudo teve como objetivo comparar o desempenho de diferentes ácidos orgânicos – ácido cítrico (AcC) e ácido oxálico (AcO) – em relação ao EDTA, na determinação da dureza total, cálcica e magnésica em águas naturais do município de Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil. As amostras foram coletadas em três pontos distintos e analisadas por titulação complexométrica. Os resultados demonstraram a maior adequação analítica do EDTA em relação aos quelantes escolhidos, os quais apresentaram pontos finais mais graduais e menos nítidos nas titulações. Nas titulações com ácido oxálico não foi observada precipitação de oxalato de cálcio. A avaliação da distribuição dos dados pelo teste de Shapiro–Wilk, seguida dos testes de Wilcoxon, Fisher–Pitman e Friedman, conforme a natureza das comparações, indicou diferenças significativas entre os tratamentos, embora o reduzido tamanho amostral tenha limitado a confiabilidade das inferências. As amostras analisadas revelaram águas de dureza leve a moderada, dentro dos limites legais. Embora a literatura reconheça a menor biodegradabilidade do EDTA em comparação a alguns agentes complexantes, seus resultados apresentaram maior adequação analítica para a determinação da dureza nas condições avaliadas. A investigação contribui para a discussão sobre alternativas analíticas potencialmente menos impactantes ao meio ambiente, em consonância com os princípios da química verde e da sustentabilidade analítica.

PALAVRAS-CHAVE: Dureza da água. Agentes quelantes biodegradáveis. Substituição do EDTA.

ABSTRACT

The study aimed to compare the performance of different organic acids – citric acid (CAc) and oxalic acid (OAc) – with that of EDTA in determining total, calcium, and magnesium hardness in natural waters from the municipality of Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brazil. Samples were collected at three distinct locations and analyzed by complexometric titration. The results demonstrated the greater analytical accuracy of EDTA over the selected chelating agents, which exhibited more gradual and less distinct endpoints in the titrations. In titrations with oxalic acid,

[1] Discente do curso técnico em Química – Escola Estadual Marinho Silva.
[2] Técnico em Química – Escola Estadual Marinho Silva.
[3] Discente do curso técnico em Química – Escola Estadual Marinho Silva.
[4] Técnico em Química – Escola Estadual Marinho Silva e discente de Engenharia Metalúrgica – UEMG.
[5] Bióloga pela UNILESTE e docente em Biologia na Escola Estadual Marinho Silva.
[6] Químico pela UNIUBE, especialista em Química Analítica pela FAMEESP e docente em Química na Escola Estadual Marinho Silva.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

no precipitation of calcium oxalate was observed. An assessment of data distribution using the Shapiro–Wilk test, followed by the Wilcoxon, Fisher–Pitman, and Friedman tests—depending on the nature of the comparisons—indicated significant differences between treatments, although the small sample size limited the reliability of the inferences. The analyzed samples revealed water ranging from slightly hard to moderately hard, within legal limits. Although the literature acknowledges that EDTA is less biodegradable than some complexing agents, the results showed that EDTA was more analytically suitable for determining hardness under the conditions evaluated. This study contributes to the discussion on analytical alternatives that are potentially less harmful to the environment, in line with the principles of green chemistry and analytical sustainability.

KEYWORDS: *Water hardness. Biodegradable chelating agents. EDTA replacement.*

RESUMEN
El objetivo del estudio fue comparar el rendimiento de diferentes ácidos orgánicos – ácido cítrico (AcC) y ácido oxálico (AcO) – con respecto al EDTA, en la determinación de la dureza total, cálcica y magnésica en aguas naturales del municipio de Río Piracicaba, Minas Gerais, Brasil. Las muestras se recogieron en tres puntos distintos y se analizaron mediante titulación complexométrica. Los resultados demostraron la mayor adecuación analítica del EDTA frente a los quelantes elegidos, los cuales presentaron puntos finales más graduales y menos nítidos en las titulaciones. En las titulaciones con ácido oxálico no se observó precipitación de oxalato de calcio. La evaluación de la distribución de los datos mediante la prueba de Shapiro-Wilk, seguida de las pruebas de Wilcoxon, Fisher-Pitman y Friedman, según la naturaleza de las comparaciones, indicó diferencias significativas entre los tratamientos, aunque el reducido tamaño de la muestra limitó la fiabilidad de las inferencias. Las muestras analizadas revelaron aguas de dureza leve a moderada, dentro de los límites legales. Aunque la bibliografía reconoce la menor biodegradabilidad del EDTA en comparación con algunos agentes complejantes, sus resultados presentaron una mayor idoneidad analítica para la determinación de la dureza en las condiciones evaluadas. La investigación contribuye al debate sobre alternativas analíticas potencialmente menos perjudiciales para el medio ambiente, en consonancia con los principios de la química verde y la sostenibilidad analítica.

PALABRAS CLAVE*: Dureza del agua. Agentes quelantes biodegradables. Sustitución del EDTA.*

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas contribuem para a longevidade de muitos rios brasileiros e, devido à sua abundância e qualidade, são utilizadas para abastecimento e consumo (Rezende *et al.,* 2023). No entanto, Garcia *et al.* (2015) apontaram que a proteção da qualidade das águas subterrâneas continua a ser alvo de negligência em muitas regiões do país, uma vez que estas também podem ser contaminadas por ações antrópicas.

Levindo *et al.* (2024) e Xavier, Quadros e Silva (2022), com estudos corroborados por Carneiro et al. (2025), explicaram que a qualidade da água à qual a população tem acesso e que utiliza deve estar dentro dos padrões de conformidade estabelecidos pela legislação vigente no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos, biológicos, microbiológicos e organolépticos.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Este artigo centra-se no parâmetro dureza, que, segundo Levindo *et al.* (2024), pode representar um problema na distribuição da água.

A Portaria GM/MS nº 518/2004 estabeleceu um valor máximo de 500 mg L^{-1} em termos de $CaCO_3$. Em 2021, o parâmetro de dureza da água foi regulamentado pela Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabeleceu um valor máximo de 300 mg L^{-1} para consumo humano. De acordo com o Manual de Saneamento da FUNASA (2019), a água é classificada como: leve (< 50 mg L^{-1}), moderada (50 a 150 mg L^{-1}), dura (150 a 300 mg L^{-1}) ou muito dura (> 300 mg L^{-1}).

A dureza permite avaliar as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água, sendo estes íons os principais responsáveis pelos danos causados aos equipamentos agrícolas e de sistemas de limpeza devido à formação de incrustações (Rengasamy, 2018). A acumulação de sais pode, ainda, alterar o equilíbrio nutricional das plantas e provocar alterações estruturais no solo, reduzindo a infiltração de água e prejudicando a aeração das raízes (Spera, 2008).

De acordo com Abdalla *et al.* (2010), a dureza pode ser classificada como temporária: causada pela presença de íons como o CO_3^{2-} e o HCO_3^-, que podem ser removidos por aquecimento, ou permanente: causada pela presença de íons Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-}, que permanecem solúveis mesmo após o aquecimento e têm de ser removidos por troca iônica.

Uma amostra de água pode conter vários íons, tais como Fe^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+} (Richter, 2009; FUNASA, 2019; Nolasco *et al.*, 2020), mas em concentrações muito baixas para afetar significativamente a dureza (Garcia *et al.*, 2015). De acordo com Boyd *et al.* (2016), íons como Fe^{2+} e Mn^{2+}, especialmente em águas anaeróbicas ou muito ácidas, mesmo em concentrações mais baixas, contribuem para a dureza total e devem ser levados em conta na análise. Segundo Richter (2009), as espécies Fe^{2+} e $Sr2+$, mesmo em pequenas quantidades, também contribuem para este parâmetro. Juntamente com este grupo de elementos, o manual da FUNASA (2019) incluiu, ainda, o Al^{3+}, também em quantidades mínimas.

O EDTA é considerado o padrão de referência para determinar a dureza, mas apresenta certas limitações. Além do custo, titulações complexométricas requerem um volume maior de EDTA, o que gera mais resíduos. A literatura também discute sua biodegradabilidade e persistência ambiental.

A dureza da água depende em grande parte do solo de onde provém (Rengasamy, 2018; Baccan *et al.,* 2001; Mendonça e Flores, 2017; Vasconcelos e Oliveira, 2018). O município de Rio Piracicaba está localizado no complexo geotectônico do Quadrilátero Ferrífero e na zona de transição para a Província da Mantiqueira. Os tipos de solo predominantes são o latossolo e o argissolo (Gonçalves e Dias, 2024), característicos da bacia hidrográfica da região. A relação entre as propriedades do solo e a dureza das águas subterrâneas é fortemente influenciada pela

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

geologia subjacente (Lima, 2009). Para este estudo, foram analisadas amostras de águas naturais subterrâneas de três pontos diferentes no município de Rio Piracicaba-MG.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Cienfuegos e Vaitsman (2000) salientaram a importância analítica da água para uma vasta gama de procedimentos, referindo-se às espécies nela presentes – além das moléculas de água – como contaminantes, e destacando métodos instrumentais propensos a erros no sinal analítico devido à presença destes íons. A água de mina e a drenagem subterrânea em áreas ricas em minerais, por exemplo, podem apresentar elevada dureza devido à dissolução de carbonatos e, dependendo do contexto geológico, de sulfatos, acumulando principalmente dureza permanente (Vasconcelos e Oliveira, 2018).

No método clássico de análise, em alguns casos, é necessário mascarar alguns destes íons, impedindo-os de reagir com o agente quelante. Dasgupta, Sinha e Rawat (1983), por exemplo, descreveram a determinação complexométrica de Ca^{2+} e Mg^{2+} em amostras com elevado teor de manganês e ferro, utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como agente mascarante e mantendo um pH controlado. Os agentes mascarantes inibem a interferência de íons indesejados sem os remover do meio de reação, formando complexos estáveis com esses íons, permitindo assim que o analito principal reaja exclusivamente com o titulante (Veríssimo et al., 2007).

Silva *et al.* (2007) relataram que tanto o EDTA na forma livre como o seu sal dissódico podem ser utilizados como padrões primários, uma vez que se encontram disponíveis no mercado com elevada pureza. Os autores também citaram os estudos de Durval (1957) que, utilizando curvas termogravimétricas, demonstraram que o EDTA livre pode, em princípio, ser considerado o melhor padrão primário, uma vez que não contém água de hidratação, não é higroscópico e, quando submetido a secagem, resiste a altas temperaturas, da ordem de 130–145 °C. No que diz respeito ao ácido oxálico, Fernández *et al.* (2014) destacaram a sua rápida capacidade de quelação de cálcio e magnésio.

No campo da análise complexométrica, existem também indicadores metalocrômicos. À medida que a solução titulante é adicionada, o metal complexado com o indicador é deslocado para se ligar ao agente quelante. De acordo com Baccan et al. (2001), o comportamento cromático destes indicadores depende do pH, uma vez que podem reagir com íons H^+, tal como reagem com outro cátion, de forma análoga a um indicador ácido-base.

Kaneda e Takano (1987) já tinham utilizado um método complexométrico simples e mais rápido para determinar o cálcio e a dureza total em amostras de água, empregando citrato de

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

sódio como agente quelante em um meio de reação contendo ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfônico para mascarar o magnésio e o-cresolftaleína como indicador metalocrômico.

Veríssimo *et al.* (2007) propuseram a determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizando dois cristais de quartzo piezoelétricos revestidos, devido à vantagem de consumirem muito menos reagentes e serem mais rápidos em comparação com o EDTA no método complexométrico.

Andrade *et al.* (2010) estudaram a dureza da água por meio de ICP-OES como alternativa ao método complexométrico, demonstrando maior rapidez, precisão e sensibilidade, tendo como únicas desvantagens, em comparação com a metodologia tradicional, o elevado custo do equipamento e a necessidade de analistas bem treinados.

Mendonça e Flores (2017), por exemplo, procuraram aplicar o método para determinar a dureza através da medição da altura da espuma formada na amostra após a adição de detergente, obtendo resultados muito próximos dos obtidos com o método convencional.

A procura por novas vias de análise química é importante para otimizar processos, descobrir vias alternativas e realizar comparações com métodos já validados. No que diz respeito à análise da dureza da água, o método complexométrico que utiliza EDTA já está bem estabelecido, mas apresenta algumas desvantagens que podem levar à procura de substitutos ou melhorias no método tradicional.

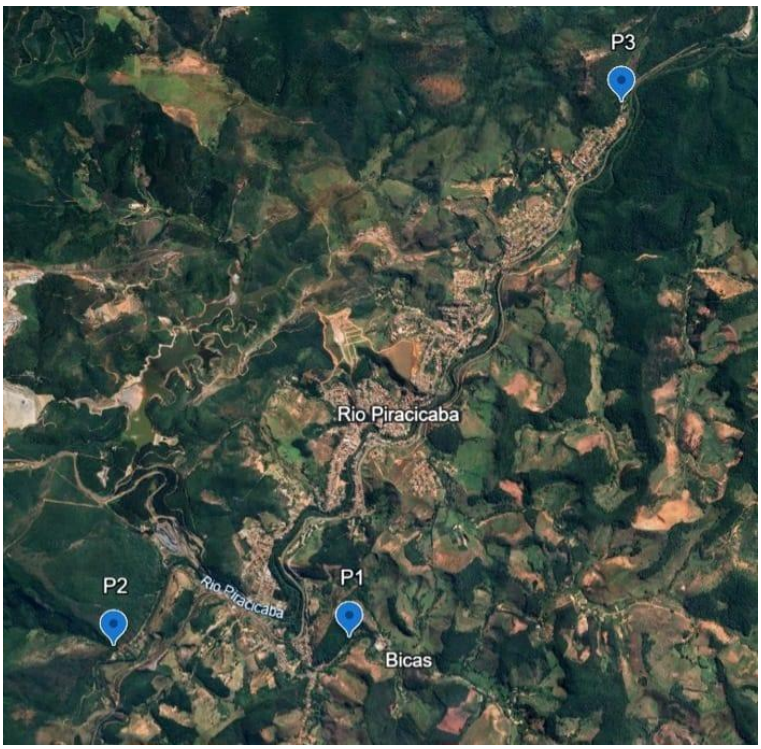
3. METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de água em três locais diferentes no município de Rio Piracicaba, em Minas Gerais, designados por P1, P2 e P3 (Figura 1), em recipientes de vidro devidamente higienizados com água destilada. A imagem foi gerada utilizando o Google Earth.

As amostras foram mantidas refrigeradas até o dia seguinte, quando foram analisadas. Deixou-se que as amostras atingissem a temperatura ambiente antes da titulação, uma vez que, de acordo com Sunda e Huntsman (2003), as análises complexométricas são influenciadas pela temperatura. A coleta e o armazenamento foram feitos em conformidade com as instruções do Manual de Saneamento da FUNASA (2019).

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Figura 1. Pontos de coleta



Fonte: Google Earth (2026). Pontos marcados pelos autores.

O EDTA apresenta elevada seletividade e estabilidade ao formar complexos com Ca^{2+} ($Kf = 5{,}0 \times 10^{14}$) e Mg^{2+} ($Kf = 4{,}9 \times 10^{8}$); além disso, a estequiometria é favorável e o ponto final é muito claro. De acordo com Skoog *et al.* (2021), a seletividade de um quelante em relação a um íon metálico, em comparação com outros, refere-se à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação, melhor será a estabilidade termodinâmica e maior será a seletividade do agente quelante.

Neste estudo, as soluções titulantes foram: EDTA dissódico 0,02 N, ácido cítrico 0,02 N e ácido oxálico 0,02 N. Todas foram padronizadas com $CaCO_3$ 0,02 N. Além disso, foram utilizados dois indicadores metalocrômicos: negro de eriocromo T e murexida, ambos na quantidade de 0,03 g (em sua forma sólida), diretamente no meio reacional, em cada titulação.

O pH das amostras contendo negro de eriocromo T foi ajustado com 1,0 mL de tampão amoniacal pH 10. Para as amostras com murexida, o pH foi ajustado para 12,0 com 1,0 mL de NaOH a 0,4%, com titulação rápida para evitar a degradação do indicador, devido à sua sensibilidade. Cada amostra de 100,0 mL de água foi titulada em triplicata com todas as soluções quelantes preparadas, e os volumes consumidos foram registrados na Tabela 1.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

A dureza total (D_T) e a dureza cálcica (D_{Ca}) foram determinadas utilizando a Equação 1. Embora tenha sido utilizada a mesma equação, as condições experimentais e os indicadores metalocrômicos diferiram, tendo-se utilizado murexida na D_{Ca}. A fração de magnésio (D_{Mg}) foi determinada pela diferença (Equação 2).

$$D_T \text{ ou } D_{Ca} = \frac{(N_{EDTA} \cdot V_{EDTA}) \cdot 50000}{V_{AMT}} \quad (1)$$

$$D_{Mg} = D_T - D_{Ca} \quad (2)$$

Onde: N_{EDTA} é a normalidade do EDTA (em eqg L^{-1}), V_{EDTA} é o volume de EDTA utilizado na titulação da amostra (em mL), V_{AMT} é o volume da amostra (em mL) e 50000 é o fator de conversão, que vem da massa equivalente de $CaCO_3$.

Foram utilizados 25,0 mL de água destilada, 1,0 mL de tampão amoniacal pH 10 e 0,03 g de negro de Eriocromo T. No caso dos ácidos cítrico e oxálico, foi necessário determinar experimentalmente o fator de conversão (F) (Equação 3), com base na padronização com o mesmo sal, tendo a dureza total sido calculada utilizando a Equação 4.

$$F = \frac{mCaCO_3}{V_{PAD}} \quad (3)$$

$$D_T \text{ ou } D_{Ca} = \frac{V_T * F * 1000}{V_{AMT}} \quad (4)$$

Onde: $mCaCO_3$ é a massa (em mg) de $CaCO_3$ na alíquota, V_{PAD} é o volume (em mL) da solução titulante utilizada na padronização, V_T é o volume total (em mL) da solução titulante utilizada, F é o fator de conversão experimental e V_{AMT} é o volume (em mL) da amostra.

O procedimento empregado teve como finalidade realizar uma comparação experimental preliminar do comportamento dos diferentes agentes complexantes, tendo o $CaCO_3$ como material de referência para a padronização das soluções titulantes. O fator de conversão empregado constitui uma calibração operacional nas condições experimentais adotadas, e não uma demonstração de equivalência metrológica entre os titulantes.

Os valores de D_T, D_{Ca} e D_{Mg} para cada UE (unidade experimental) e tratamento foram registrados na Tabela 2. O tratamento estatístico contemplou testes de Shapiro-Wilk, por

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

tratamento e variável (Tabela 3), com ajustes pela correção de Bonferroni dos testes emparelhados (Tabela 4).

Dado o número reduzido de amostras, a análise estatística dos dados envolveu, em primeiro lugar, o estudo da viabilidade de diferentes testes, dos quais foram selecionados os seguintes: teste t para amostras emparelhadas, teste de Wilcoxon de postos sinalizados, teste de permutação de Fisher-Pitman e teste de permutação de Friedman (1937). No entanto, nos testes para amostras emparelhadas, a presença de apenas três UE limitou o poder dos testes e aumentou a probabilidade de erros do Tipo II (quando uma hipótese nula não é rejeitada, mesmo que seja falsa). Os resultados foram interpretados com cautela e considerados como evidência preliminar quanto à substituição do EDTA.

Para orientar a seleção e a validação dos testes, a normalidade dos dados foi avaliada através do teste de Shapiro-Wilk. Cabe ressaltar que, quando se realizam múltiplas comparações simultâneas, aumenta-se a probabilidade de rejeitar incorretamente pelo menos uma hipótese nula verdadeira (erro do tipo I). Para controlar esta probabilidade, foi aplicada a correção de Bonferroni, que constitui uma das abordagens mais simples e conservadoras ao problema das comparações múltiplas, uma vez que ajusta o nível de significância de modo que a probabilidade global de um erro do Tipo I não exceda o valor desejado.

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando a linguagem R (R Core Team, 2020). Inicialmente, foram carregados os pacotes necessários: coin, car, tidyverse, FSA e DescTools, desenvolvidos, respectivamente, por Hothorn *et al.* (2008), Fox e Weisberg (2018), Lee *et al.* (2019), Ogle et al. (2025) e Signorell (2025).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações reais das soluções titulantes foram calculadas e os respectivos fatores de correção (F) foram os seguintes: EDTA (0,0195 N, F = 0,976), AcC (0,0193 N, F = 0,968) e AcO (0,0190 N, F = 0,954). O fator de conversão dos agentes quelantes alternativos foi determinado experimentalmente, com AcC = 0,968 e AcO = 0,954. As soluções foram preparadas na concentração nominal descrita e posteriormente padronizadas experimentalmente com $CaCO_3$.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Tabela 1. Volumes de solução de titulante gastos em cada procedimento

*Titulação 1	Volume do titulante (mL) Erio T (0,03 g) / pH 10,0			Volume do titulante (mL) Murexida (0,03 g) / pH 12,0		
	EDTA	AcC	AcO	EDTA	AcC	AcO
P1	7,1	4,5	4,6	5,2	3,2	4,2
P2	7,9	4,6	3,2	6,3	3,4	2,6
P3	5,6	2,0	2,8	4,4	1,2	1,6
*Titulação 2	EDTA	AcC	AcO	EDTA	AcC	AcO
P1	7,3	4,6	4,5	5,4	3,4	4,1
P2	7,9	4,4	3,2	6,3	3,3	2,6
P3	5,9	2,0	2,8	4,4	1,2	1,6
*Titulação 3	EDTA	AcC	AcO	EDTA	AcC	AcO
P1	7,3	4,6	4,6	5,2	3,2	4,2
P2	7,9	4,4	3,2	6,3	3,3	2,6
P3	6,0	2,0	2,9	4,5	1,1	1,5

Fonte: Elaborada pelos autores.

Ao comparar os resultados, verificou-se que o EDTA foi o agente quelante que exigiu o maior volume durante as titulações, o que, segundo Ezeoke *et al.* (2025), constitui uma desvantagem, pois, além do custo do reagente, gera um maior volume de resíduos no final do processo, aumentando a necessidade de tratamento e eliminação adequados.

Means et al. (1980) já discutiam as implicações ambientais associadas à presença de quelantes multidentados, como o EDTA, amplamente utilizados em diversas aplicações industriais e que podem alcançar os sistemas hídricos naturais. Segundo os autores, a presença desses quelatos no meio ambiente pode ser indesejável, uma vez que esses compostos são capazes de solubilizar metais pesados potencialmente tóxicos.

Oviedo e Rodríguez (2003) avaliaram especificamente o comportamento ambiental do EDTA, relatando que, embora a degradação possa ocorrer em condições laboratoriais, estudos em ambientes naturais indicam baixa biodegradabilidade, levando à caracterização do EDTA como uma substância persistente e capaz de contribuir para a mobilização e biodisponibilidade

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

de metais pesados. Hinck *et al.* (1997) investigaram especificamente a resistência do EDTA e do DTPA à biodegradação aeróbia, concluindo que esses agentes são descritos como resistentes à degradação ou sujeitos a biodegradação lenta.

Tabela 2. Valores de D_T, D_{Ca} e D_{Mg} para cada UE e tratamento

Titulação	UE	Tratamento	D_T	D_{Ca}	D_{Mg}
		EDTA	69,335	50,781	18,554
	P1	AcC	43,604	31,077	12,527
		AcO	43,893	40,076	3,817
		EDTA	77,148	61,523	15,625
1	P2	AcC	44,573	32,945	11,628
		AcO	30,534	24,809	5,725
		EDTA	54,687	42,968	11,719
	P3	AcC	19,378	11,627	7,751
		AcO	26,717	15,267	11,450
		EDTA	71,289	52,734	18,555
	P1	AcC	44,573	32,945	12,628
		AcO	42,938	39,122	3,816
		EDTA	77,148	61,523	15,625
2	P2	AcC	42,635	31,976	10,659
		AcO	30,534	24,809	5,725
		EDTA	57,617	42,968	14,649
	P3	AcC	19,378	11,627	7,751
		AcO	27,671	15,267	12,404
		EDTA	71,289	50,781	20,508
	P1	AcC	44,573	31,007	13,566
		AcO	43,893	39,122	4,771
		EDTA	76,178	61,523	14,655
3	P2	AcC	42,635	31,976	10,659
		AcO	30,534	24,809	5,725
		EDTA	58,593	43,945	14,648
	P3	AcC	19,378	10,658	8,720
		AcO	27,671	14,312	13,359

Fonte: Elaborada pelos autores.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Observou-se que, ao utilizar EDTA, foram obtidos os valores mais elevados de D_T, quando comparado aos outros dois quelantes. Os resultados descritos sugeriram que o tipo de quelante pode influenciar significativamente a determinação da dureza da água.

Para avaliar a adequação dos testes utilizados e verificar se os dados experimentais seguiram uma distribuição normal, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk. Esta verificação foi essencial para determinar se deveriam ser utilizados métodos de análise paramétricos ou não paramétricos.

Tabela 3. *P-valores* do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, por tratamento e variável

Tratamento	D_T	D_{Ca}	D_{Mg}
EDTA	0,0843	0,0631	0,4810
AcC	0,0005	0,0008	0,5770
AcO	0,0073	0,0531	0,0215

Fonte: Elaborada pelos autores.

De acordo com os testes de normalidade de Shapiro-Wilk, para D_T e D_{Ca}, os dados relativos ao EDTA estão próximos da distribuição normal ($p > 0,05$), enquanto para AcC e AcO os valores de p são $< 0,05$, indicando desvios em relação à normalidade. No entanto, este resultado deve ser interpretado com cautela, uma vez que o tamanho da amostra é bastante reduzido.

Considerando que algumas amostras apresentaram sinais de violação do pressuposto de normalidade, foi prudente recorrer a testes não paramétricos (Soares e Siqueira, 2002). Assim, testes paramétricos, como a ANOVA e o teste t de Student, não são recomendados (R Core Team, 2020; Soares e Siqueira, 2002; Montgomery, 2012). Cabe destacar que o teste de Levene para a homocedasticidade não foi aplicado, uma vez que pressupõe a independência das observações (Brown e Forsythe, 1974), o que não foi o caso.

Para cada variável, foi aplicado o teste de permutação de Fisher-Pitman estratificado por UE, bem como comparações emparelhadas, duas a duas, utilizando os testes de Wilcoxon e de sinal (Tabela 4), para avaliar se as soluções de EDTA, AcC e AcO apresentariam diferenças significativas entre si, respeitando a natureza dependente das observações.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Tabela 4. *P-valores* ajustados pela correção de Bonferroni dos testes emparelhados (teste de Wilcoxon e teste de sinal) e os valores *p* obtidos a partir dos testes de Fisher-Pitman e de Friedman

Variável	Comparação	Wilcoxon	Teste do Sinal	Fisher-Pitman	Friedman
D_T	AcC - AcO - EDTA	—	—	0,0001	0,0011
	EDTA - AcC	0,2500	0,2500	—	—
	EDTA - AcO	0,2500	0,2500	—	—
	AcC - AcO	0,7500	1,0000	—	—
D_{Ca}	AcC - AcO - EDTA	—	—	0,0001	0,0009
	EDTA - AcC	0,2500	0,2500	—	—
	EDTA - AcO	0,2500	0,2500	—	—
	AcC - AcO	0,7500	1,0000	—	—
D_{Mg}	AcC - AcO - EDTA	—	—	0,0001	0,0009
	EDTA - AcC	0,2500	0,2500	—	—
	EDTA - AcO	0,2500	0,2500	—	—
	AcC - AcO	0,5000	1,0000	—	—

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os resultados revelaram que, para todas as variáveis analisadas, o teste global de Fisher-Pitman e o teste de Friedman indicaram diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos e, segundo Wasserman (2004), p-valores inferiores a 5% apontam para uma discrepância sistemática entre as distribuições associadas aos três tratamentos. Este resultado sugeriu que, quando considerados em conjunto, há indícios de que pelo menos um tratamento difere dos outros em termos das medidas obtidas.

Nas comparações emparelhadas, entretanto, os p-valores ajustados para a dureza total situaram-se acima do limiar convencional de 5% (Tabela 4). Padrões semelhantes foram observados para as variáveis D_{Ca} e D_{Mg}, cujos *p-valores* também se situaram acima do limiar convencional de 5%. Este contraste entre o teste global e as comparações individuais revelou que o efeito detectado globalmente pode não ter sido suficientemente forte ou consistente para

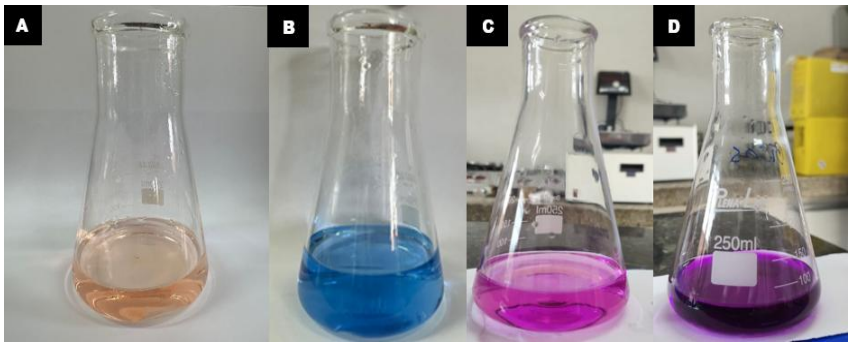
Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

ser identificado em comparações emparelhadas, especialmente levando em conta o pequeno tamanho da amostra.

Do ponto de vista metodológico, esta discrepância pode ser explicada pela diferença no poder estatístico e na natureza dos testes utilizados. Os testes de Fisher-Pitman e de Friedman utilizam toda a informação disponível no conjunto de dados e avaliam simultaneamente as três distribuições, tornando-os mais sensíveis a padrões agregados de diferença (Wasserman, 2004). Entende-se que, embora cada variável tenha sido medida em triplicata, o número efetivo de unidades experimentais independentes continua sendo três, uma vez que as triplicatas não representam amostras independentes, mas apenas réplicas técnicas.

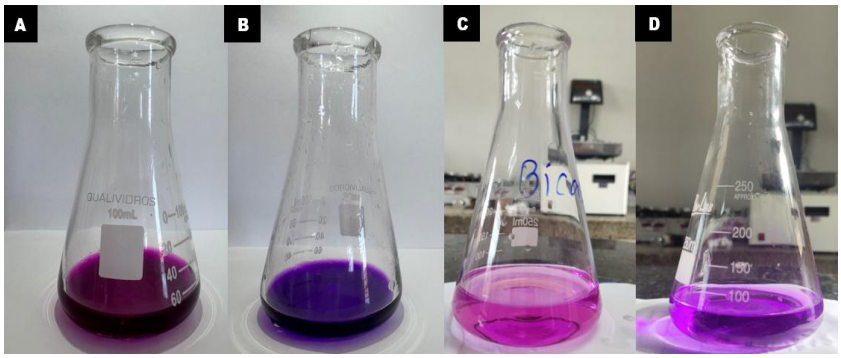
A análise revelou que as amostras tituladas com EDTA são moderadamente duras em P1, P2 e P3. Ao utilizar os quelantes AcC e AcO, os resultados revelaram dureza leve. Os resultados confirmaram que, nas amostras analisadas, o cálcio foi o principal responsável pela dureza. As Figuras 2 a 4 apresentam os resultados visuais do estudo.

Figura 2. Amostras tituladas com EDTA



Fonte: Elaborado pelos autores. (Cor inicial (A) e final (B) da amostra com EDTA + negro de eriocromo T. Cor inicial (C) e final (D) da amostra com EDTA + murexida).

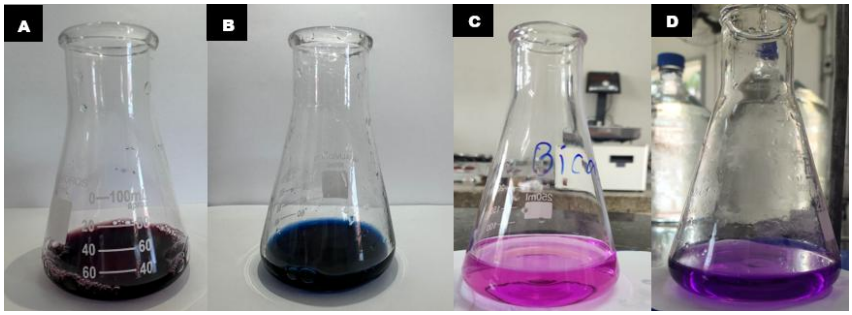
Figura 3. Amostras tituladas com AcC (ácido cítrico)



Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Fonte: Elaborado pelos autores. (Cor inicial (A) e final (B) da amostra com negro de eriocromo T. Cor inicial (C) e final (D) da amostra com murexida).

Figura 4. Amostras tituladas com AcO (ácido oxálico)



Fonte: Elaborado pelos autores. (Cor inicial (A) e final (B) da amostra com negro de eriocromo T. Cor inicial (C) e final (D) da amostra com murexida).

A busca por agentes complexantes com características ambientais potencialmente mais favoráveis tem despertado interesse, especialmente em aplicações nas quais se pretende reduzir a persistência de compostos no ambiente. As variações observadas são consistentes com as tendências relatadas por Oviedo e Rodríguez (2003), que apontaram para a natureza persistente do EDTA e para a biodegradabilidade dos ácidos cítrico e oxálico como uma vantagem ecológica compensatória. A partir dessa perspectiva, o presente estudo investigou o comportamento desses compostos na determinação da dureza da água, tendo o EDTA como referência analítica, sem pressupor equivalência ou substituição direta entre os agentes complexantes.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores relativos à dureza total, cálcica e magnésica, expressos em mg L^{-1} de $CaCO_3$, revelaram consistência entre as triplicatas. Os resultados confirmaram a maior adequação analítica do EDTA, ratificando o método de referência na complexometria. Entende-se que a principal limitação deste estudo foi a reduzida dimensão amostral, o que dificultou a generalização dos resultados e a utilização de modelos estatísticos mais robustos, tais como modelos lineares mistos, capazes de separar a variabilidade entre unidades da variabilidade residual e de aproveitar melhor as medidas repetidas. Assim, os resultados devem ser interpretados como indicações preliminares de diferenças entre os tratamentos, mas não como

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

evidência definitiva, reforçando a necessidade de estudos complementares com maior poder estatístico e um desenho experimental mais abrangente.

Este estudo insere-se no âmbito da química verde, que procura metodologias analíticas mais sustentáveis. Do ponto de vista ambiental, a investigação de agentes complexantes de maior biodegradabilidade constitui uma alternativa de interesse frente ao uso de compostos sintéticos, como o EDTA, cuja elevada estabilidade pode favorecer sua persistência no ambiente. Ácidos orgânicos como o cítrico e o oxálico apresentam interesse nesse contexto por serem compostos de ocorrência natural e potencialmente mais suscetíveis a processos de degradação ambiental. Entretanto, a característica de biodegradabilidade, por si só, não implica equivalência analítica ao EDTA, uma vez que fatores como capacidade de complexação, seletividade, estabilidade termodinâmica dos complexos e comportamento no ponto final da titulação também determinam o desempenho do agente complexante. Assim, neste estudo, o interesse ambiental desses compostos foi considerado como uma justificativa para sua investigação, enquanto sua aplicabilidade como alternativas ao EDTA foi discutida exclusivamente com base no comportamento observado nas condições experimentais avaliadas.

REFERÊNCIAS

Abdalla, K. V. P.; *et al.* Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário-MA. In: XVI Congresso *Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços,* 2010.

Andrade, D. F.; *et al.* Comparação interlaboratorial para análise de dureza total e cloreto em água. *Química Nova,* v. 33, n. 8, p. 1784-1789, 2010. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800028. Acesso em: 12 nov. 2025.

Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S. Química Analítica *Quantitativa Elementar*, 3ª ed., Edgard Blucher: São Paulo, 2001.

Boyd, C. E.; Tucker, C. S.; Somridhivej, B. Alkalinity and hardness: critical but elusive concepts in Aquaculture. *Journal of the World Aquaculture Society,* v. 47, n. 1, p. 1-36, 2016. DOI: https://doi.org/10.1111/jwas.12241. Acesso em: 05 dez. 2025.

Brown, M. B.; Forsythe, A. B. Robust Tests for the Equality of Variances. *Journal of the American Statistical Association,* v. 69, n. 346, p. 364-367, 1974. DOI: https://doi.org/10.2307/2285659. Acesso em: 12 nov. 2025.

Carneiro, B. S.; *et al.* Quimiometria aplicada à qualidade da água subterrânea em uma instituição de pesquisa na região Amazônica. *Revista Delos,* v. 18, n. 63, p. 01-23, 2025.

Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. *Análise Instrumental*. 2ª ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2000.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Dasgupta, S.; Sinha, C.B.; Rawat, N. S. Stepwise complexometric determination of calcium and magnesium in the presence of a high manganese and iron content using potassium hexacyanoferrate (II) as a masking agent. *Analyst,* v. 108, n. 1292, p. 1396-1401, 1983. DOI: https://doi.org/10.1080/0371750X.1980.10840729. Acesso em: 12 dez. 2025.

Ezeoke, C. H.; *et al.* Reverse titration using tablets for accurate water hardness measurement with improved resistance to interference. *Chemosensors,* v. 13, n. 10, p. 1-16, 2025. DOI: https://doi.org/10.3390/chemosensors13100365. Acesso em: 16 nov. 2025.

Fernández, G.; *et al. Encyclopedia of Toxicology.* 3ª ed. Academic Press: Oxford, 2014.

Friedman, M. The use of ranks to avoid the assumption of normality implicit in the analysis of variance. *Journal of the American Statistical Association,* v. 32, n. 200, p. 675-701, 1937. DOI: https://doi.org/10.2307/2279372. Acesso em: 05 nov. 2025.

Fox, J.; Weisberg, S. An R Companion *to Applied Regression*. 3ª ed. Sage: Thousand Oaks, 2018.

Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). Manual *de Saneamento*. 5ª ed. Ministério da Saúde: Brasília, 2019.

Garcia, E. N. A.; *et al.* A importância da preservação e conservação das águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. *Fórum Ambiental da Acta Paulista,* v. 11, n. 6, p. 235-249, 2015. DOI: https://doi.org/10.17271/1980082711620151259. Acesso em: 04 nov. 2025.

Gonçalves, J. A. C.; Dias, D. A. F. Índice de Qualidade da Água no médio curso rio Piracicaba (MG) para os anos de 2011 e 2020. *Revista Brasileira de Geografia Física,* v. 17, n. 6, p. 4575-4595, 2024. DOI: https://doi.org/10.26848/rbgf.v17.6.p4575-4595. Acesso em: 10 nov. 2025.

Hinck, M. L.; et al. Resistance of EDTA and DTPA to aerobic biodegradation. *Water Science and Technology,* v. 35, n. 2-3, p. 25-31, 1997. DOI: https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00911-0. Acesso em: 13 nov. 2025.

Hothorn, T.; Hornik, K.; van de Wiel, M. A.; Zeileis, A. Implementing a class of permutation tests: the coin package. *Journal of Statistical Software,* v. 28, n. 8, p. 1-23, 2008. DOI: https://doi.org/10.18637/jss.v028.i08. Acesso em: 06 dez. 2025.

Kaneda, T.; Takano, S. Método simples para medir a dureza cálcica e a dureza total da água. *Bunseki Kagaku,* v. 36, n. 2, p. 103-108, 1987.

Lee, S.; *et al.* Using the Tidyverse package in R for simulation studies in SEM. *Structural equation modeling: a Multidisciplinary Journal,* v. 27, n. 3, p. 468-482, 2019. DOI: https://doi.org/10.1080/10705511.2019.1644515. Acesso em: 30 nov. 2025.

Levindo, A. S.; *et al.* Remoção de dureza total de água subterrânea por meio de um reator de resina de troca catiônica fluidizada. *Revista Observatorio De La Economia Latino-americana,* v. 22, n. 10, p. 01-22, 2024. DOI: https://doi.org/10.55905/oelv22n10-061. Acesso em: 20 nov. 2025.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Lima, J. G. Elementos químicos nas águas e sedimentos do Rio Piracicaba, afluente do Rio Doce – MG. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2009.

Means, J. L.; *et al*. Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical,* v. 1, n. 1, p. 45-60, 1980. DOI: https://doi.org/10.1016/0143-148X(80)90020-8. Acesso em: 20 set. 2026.

Mendonça, J. K. A.; Flores, J. S. Desenvolvimento de uma metodologia simples para determinação da dureza da água. *Scientia Tec,* v. 4, n. 1, p. 133-142, 2017.

Montgomery, D. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 5ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 2012.

Nolasco, G. M.; *et al.* Análise da alcalinidade, cloretos, dureza, temperatura e condutividade em amostras de água do município de Almenara/MG. *Revista de Educação, Ciência e Tecnologia de Almenara/MG,* v. 2, n. 2, p. 52-64, 2020. DOI: https://doi.org/10.46636/recital.v2i2.60. Acesso em: 25 nov. 2025.

Ogle, D. H.; et al. FSA, versão 0.10.0. R Foundation for Statistical Computing, 2025.

Oviedo, C.; Rodríguez, J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. *Química Nova,* v. 26, n. 6, p. 901-905, 2003. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600020. Acesso em: 26 nov. 2025.

Portaria GM/MS nº. 518 de 25 de março de 2004. Ministério da Saúde, Brasília. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_ms_n518_2004.pdf. Acesso em: 15 out. 2025.

Portaria GM/MS nº. 888 de 04 de maio de 2021. Ministério da Saúde, Brasília. Disponível em: https://saaeportofeliz.sp.gov.br/legislacao/portaria-gmms-n-888-de-4-de-maio-de-2021. Acesso em: 15 out. 2025.

R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Versão 4.0. Viena: R Foundation for Statistical Computing, 2020. Acesso em: 30 nov. 2025.

Rezende, C. R.; *et al.* Qualidade da água subterrânea na área urbana de Uberaba-MG: avaliação de risco à saúde. *Scientia Plena,* v. 19, n. 2, p. 1-12, 2023. DOI: https://doi.org/10.14808/sci.plena.2023.024301. Acesso em: 30 nov. 2025.

Rengasamy, P. Irrigation Water Quality and Soil Structural Stability: A Perspective with Some New Insights. *Agronomy,* v. 8, n. 5, p. 1-13, 2018. DOI: https://doi.org/10.3390/agronomy8050072. Acesso em: 03 dez. 2025.

Richter, C. A. Water: treatment methods and technologies. 1ª ed. Blucher: São Paulo, 2009.

Signorell, A. DescTools, versão 0.99.60. R Foundation for Statistical Computing, 2025.

Silva, P. H. P.; *et al.* Emprego do sal dissódico de edta como padrão no preparo de soluções. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 574-576, 2007. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300013. Acesso em: 06 nov. 2025.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.

Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentos *de Química Analítica*. 7ª ed. Thomson: Rio de Janeiro, 2021.

Soares, J. F.; Siqueira, A. L. Introdução *à Estatística Médica*. 1ª ed. Coopmed: Belo Horizonte, 2002.

Spera, S. T.; *et al.* Dispersão de argila em microagregados de solo incubado com calcário. *Revista Brasileira de Ciência do Solo,* v. 32, esp., p. 2613-2620, 2008. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000700002. Acesso em: 04 dez. 2025.

Sunda, W.; Huntsman, S. Effect of pH, light, and temperature on Fe–EDTA chelation and Fe hydrolysis in seawater. *Marine Chemistry,* v. 84, 2003. DOI: https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00101-4. Acesso em: 04 dez. 2025.

Vasconcelos, M. A.; Oliveira, I. B. Especiação Química do Sulfato em Águas Subterrâneas do Domínio Hidrogeológico Sedimentar do Estado da Bahia - Brasil, utilizando o Método Tableau. *Associação Brasileira de Águas Subterrâneas,* v. 32, n. 2, p. 256-266, 2018. DOI: https://doi.org/10.14295/ras.v32i2.29119. Acesso em: 20 nov. 2025.

Veríssimo, M. E.; *et al.* Determination of the total hardness in tap water using acoustic wave sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical,* v. 127, p. 102-106, 2007. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.006. Acesso em: 18 nov. 2025.

Wasserman, L. All of Statistics*: A Concise Course in Statistical Inference*. 2ª ed. Springer: Berlin, 2004.

Xavier, M. V. S.; Quadros, H. C.; Silva, M. S. S. Water potability parameters for human consumption: an integrative Review. *Research, Society and Development,* v. 11, n. 1, p. 1-14, 2022. DOI: https://doi.org/10.33448/rsd-v11i1.25118. Acesso em: 30 nov. 2025.

Este artigo é publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC-BY), que permite uso, distribuição e reprodução irrestritos em qualquer meio, desde que o autor original e a fonte sejam creditados.