ESPECIAÇÃO DO FERRO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO NA REGIÃO DA LUZ VISÍVEL

SPECIATION OF IRON IN GROUNDWATER: OPTIMIZATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD IN THE VISIBLE LIGHT SPECTRUM

Mariele L. Paiva,*
Maria da Graça Z. Baumgarten e
Marília K. Wally

Universidade Federal do Rio Grande, Instituto de Oceanologia - Laboratório de Hidroquímica

*Correspondência:
marieledepaiva@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados e conclusões das otimizações realizadas nos procedimentos do método colorimétrico da ortofenantrolina, originalmente descrito para análises em águas continentais e aqui otimizado para análises em águas subterrâneas.
Nesse método adaptado, o volume dos reagentes foi aumentado e foram adotados novos procedimentos para amostragem e manipulação dessas amostras quimicamente instáveis.
As modificações apresentadas permitiram determinar com maior confiabilidade as concentrações de ferro, em suas diferentes formas, naquelas amostras muito iônicas e de difícil tamponamento, características distintas das águas superficiais.

Palavras-chave: Ortofenentrolina. Método Colorimétrico. Análise.

ABSTRACT

This paper presents the results and conclusions of the optimizations made in the proceedings of the orthophenanthroline colorimetric method, originally described in APHA (1998), for analysis of iron in groundwater.
The groundwater is rich in iron, differents iron's form (ferric and ferrous) that depends of caracteristics of environment, the ferrous form is predominat in groundwater because there is low levels of oxygen.
Amendments made possible to achieve greater reliability in the concentrations recorded for each form of iron originally existing in the samples with different characteristics of surface waters, ie, ionic and samples very difficult to tamponade.

Keywords: Orthophenanthroline. Colorimetric Method. Analyse.

INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas, em geral, são ricas em ferro em diferentes formas químicas, cujas concentrações relativas dependem do grau de oxidação que o meio circundante se encontra. Formas oxidadas (férricas) são menos solúveis e mais frequentes em águas oxigenadas, formando locos que amarelam a água. Em águas com carência de oxigênio (condição comum em águas subterrâneas), as formas reduzidas (ferrosas) são mais abundantes que as férricas e são predominantemente solúveis e menos aparentes na água, sendo essa a forma metabolizada e mais absorvida pela maioria dos organismos (SIQUEIRA *et al*). Entretanto, essa proporção muda à medida que a água se oxigena pela exposição ao ar, ocorrendo a oxidação dos compostos ferrosos, floculação e consequente precipitação do ferro, facilitando sua remoção e, assim, melhorando a qualidade da água sobrenadante (ARÉVALO *et al*).

O ferro se destaca como um fitonutriente, essencial ao crescimento de organismos fotoautotróficos, os quais retiram do ambiente uma série de elementos sob a forma inorgânica, como nitrogênio, fósforo, enxofre, magnésio e ferro, para sintetizar compostos orgânicos.

EXPOLABOR

A Expolabor é uma entidade sem fins lucrativos que reúne as melhores empresas do mercado brasileiro de produtos para laboratórios. Tem como objetivo auxiliar os profissionais de pesquisa, indústria, ensino e saúde, no que diz respeito à área de laboratório, desde o projeto civil até a especificação e definição de equipamentos e suprimentos.

A **Expolabor** há 30 anos oferece uma extensa programação de seminários técnicos. Confira a programação para o primeiro semestre de 2012.

Para obter informações completas sobre estes eventos, fazer suas inscrições, visitar nosso show-room, conhecer nosso acervo de apostilas técnicas ou esclarecer dúvidas, entre em contato conosco ou acesse nosso site.

Fone: (11) 4787-8973 / 4701-5511
marketing@expolabor.com.br / www.expolabor.com.br

PROGRAMAÇÃO

SEMINÁRIOS
1º SEMESTRE/2012

07 Março	Vidraria Científica para Laboratórios
28 e 29 Março	Gerenciamento da Calibração e Instrumentação
24 Abril	Boas Práticas de Laboratórios
08 e 09 Maio	Espectroscopia no infravermelho
15 e 16 Maio	Viscosimetria e Reometria
13 e 14 Junho	Práticas Corretas no Laboratório

Inscreva-se pelo site
www.expolabor.com.br

Apesar de o ferro ser considerado um micronutriente para a maioria dos seres vivos, a ingestão contínua em demasia pode gerar acúmulo de ferro nos tecidos, células e organelas, o que tem sido associado a diversos processos patológicos, tais como doenças hepáticas e cardíacas, disfunções hormonais e do sistema imunológico (MONTEIRO, PIERRE, GIARDI *et al*).

Adicionalmente, águas enriquecidas em ferro (ferruginosas) e com altas concentrações de compostos nitrogenados e fosfatados, quando expostas, favorecem o processo de proliferação de produtores primários oportunistas, com consequente eutrofização dessas águas (GIARDI *et al*). Esse processo é caracterizado como um desequilíbrio ambiental, que pode acarretar em uma coloração geralmente esverdeada e/ou alterações nas propriedades organolépticas dessa água. Além disso, algumas espécies de cianobactérias que assim florescem são capazes de liberar toxinas promotoras de alergias, hepatocarcinoma e outras patologias (CHORUS *et al*).

Águas superficiais, não confinadas geralmente apresentam concentrações de ferro inferiores a 0,3 $mg.L^{-1}$, valor que quando superado torna o consumo da água desaconselhado (www.meioambiente.pro.br), sendo esse o limite máximo recomendado na legislação referente à qualidade da água potável (CONAMA).

Esses aspectos evidenciam a necessidade do estudo das variações das concentrações do ferro na água, além da identificação quantitativa das espécies químicas em águas que possam ser usadas para consumo.

A metodologia mais usual e rotineira da análise do ferro na água é um método colorimétrico, fundamentado na espectrofotometria na região da luz visível, a partir da formação do composto alaranjado fenatrolina-ferrosa, descrita em APHA (1998). Esse método quantifica o ferro em diferentes formas químicas, como a dosagem de ferro total (formas dissolvidas somadas às particuladas), ferro dissolvido e ferro ferroso. Entretanto, na referida metodologia a descrição dos procedimentos analíticos é muito resumida e, basicamente, se refere às análises em amostras de águas continentais não confinadas, nas quais as concentrações de ferro são menores em função da aeração natural e consequente precipitação do ferro oxidado. Além disso, na literatura disponível referente a esse tipo de dosagem do ferro não foi constatada uma descrição detalhada dos procedimentos a serem adotados quando as amostras são muito iônicas, ricas em ferro e com pouco oxigênio (quimicamente instáveis quando expostas ao ar), como a maioria das águas subterrâneas (ARÉVALO *et al*).

Assim sendo, uma aplicação inicial do método descrito em APHA (1998) para a determinação das diferentes formas de ferro presentes em água subterrânea ferruginosas gerou incertezas analíticas. Ênfase deve ser dada para a instabilidade do composto intensamente colorido, formado nesse tipo de amostra, após a adição dos reagentes, pois se constatou que com a adição de mais reagentes a cor se intensificava, ou seja, os volumes dos reagentes originalmente recomendados eram insuficientes.

Nesse sentido, o presente trabalho apresenta as conclusões das otimizações realizadas nos procedimentos do método original descrito em APHA (1998), aumentando proporcionalmente os volumes dos reagentes e, assim, permitindo uma maior confiabilidade nas concentrações registradas para cada forma de ferro originalmente existente na água subterrânea geralmente ferruginosa.

Propõe-se uma otimização analítica de um método rápido, fácil e de baixo custo e, portanto, de fácil acesso. Desse modo, outros pesquisadores poderão avaliar as concentrações relativas à especiação do ferro em águas ferruginosas e muito iônicas, mesmo não dispondo de recursos para viabilizar análises mais caras e sofisticadas, como as técnicas de voltametria, bastante aplicadas em estudos de especiação química de metais (NAGAI *et al*).

A especiação do ferro e considerações sobre o método analítico

A especiação do ferro em ambientes aquáticos tem dois enfoques (10):

a) com relação ao diâmetro da molécula/composto contendo ferro, tem-se:

Ferro dissolvido: todas as formas químicas que passam por um filtro de 0,45µm de porosidade, quando a amostra de água é filtrada;

Ferro particulado (em suspensão na água): formas que ficam retidas nesse filtro.

b) com relação ao grau de oxidação (valência), tem-se:

Ferro férrico (Fe^{3+}): formas oxidadas predominantemente coloidais floculadas e/ou particuladas. Mas, podem existir formas férricas dissolvidas, como alguns complexos férricos ou colóides não floculados (PIUCI *et al*).

Ferro ferroso (Fe^{2+}): formas reduzidas predominantemente dissolvidas e instáveis na presença do oxigênio.

O método descrito em APHA (1998) é fundamentado no fato do ferro férrico presente na amostra em formas particuladas ou dissolvidas ser reduzido pela adição de uma solução de cloridrato de hidroxilamina em meio ácido (HCl), através de digestão ácida com aquecimento e evaporação parcial do volume inicial da amostra. Assim, o ferro férrico torna-se reduzido sendo, então, somado ao ferro ferroso, inicialmente contido na amostra. Após, todo o ferro da amostra na forma ferrosa reage com uma solução de 1,10-fenantrolina em pH de 3,2 a 3,3, com a ação de um tampão de acetato de amônio. Deste modo, três moléculas de fenantrolina quebram cada cátion de ferro ferroso para formar um composto alaranjado, cuja velocidade de formação depende do pH. O desenvolvimento mais rápido da cor se dá entre pH 2,9 e 3,5, permanecendo estável por seis meses.

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO

A partir do princípio analítico acima descrito, pode-se adequar alguns procedimentos para quantificação da especiação do ferro na água, como esquematizado a seguir:

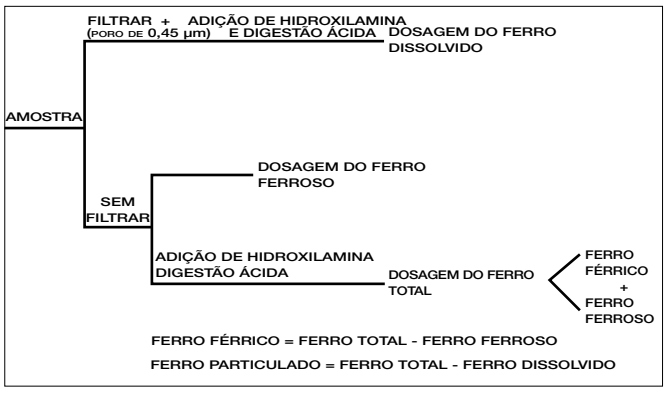


Figura 1. Esquema da especiação analítica do ferro em águas

Preparo dos reagentes

Os procedimentos e as concentrações dos reagentes foram mantidos inalterados seguindo o método original (APHA, 1998), como seguem:

Solução de hidroxilamina: Dissolver 10 g de cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH{\cdot}HCl$) em 100 mL de água destilada. Conservar refrigerado em frasco escuro.

Solução tampão de acetato de amônia: Dissolver 250 g de acetato de amônia ($NH_4C_2H_3O_2$) em 150 mL de água destilada. Adicionar 700 mL de ácido acético glacial concentrado (CH_3COOH). Conservar em refrigerador.

Solução de ortofenantrolina: Dissolver 100 mg de 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2{\cdot}H_2O$) em 100 mL de água com agitação e aquecimento à 80°C. Conservar em refrigerador, mas a solução deverá ser descartada se escurecer. (Nota: o aquecimento pode ser substituído pela adição de duas gotas de ácido clorídrico).

Solução de acetato de sódio: Dissolver 200 g de acetato de sódio (CH3COONa) em 800 mL de água destilada. Conservar em refrigerador.

Solução de permanganato de potássio 0,1M: Dissolver 0,316 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) em água destilada e aferir a 100 mL. Conservar em refrigerador.

Solução estoque de ferro férrico (200 $mg.L^{-1}$): Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) em 50 mL de água e dissolver 1,404 g de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$). Então, submeter a solução sob leve agitação e adicionar gota a gota a solução de permanganato de potássio 0,1M até a persistência da coloração rosa. Aferir com água destilada até 1000 mL. Conservar em refrigerador.

Solução estoque de ferro ferroso (200 $mg.L^{-1}$): Seguir o mesmo procedimento descrito para o preparo da solução estoque de ferro férrico, mas sem adicionar a solução de permanganato de potássio. Não se conserva por mais de algumas horas, sendo indicado o preparo de um volume pequeno, que depois do uso deverá ser descartado.

Solução padrão trabalho de ferro férrico e ferroso (10 $mg.L^{-1}$): Pipetar 50mL das respectivas soluções-estoque e aferir a 1000 mL. Descartar após o preparo dos padrões mais diluídos, utilizados na bateria de padrões.

Otimização da amostragem e procedimentos no ambiente

No ambiente, a água subterrânea pode ser coletada em poços já existentes ou em poços perfurados para as amostragens, os quais se recomenda que sejam estruturados com a introdução de um cano de PVC com comprimento e diâmetro adequados e mantidos fechados (Figura 2A). No estudo da especiação do ferro, cada forma a ser analisada necessita de um cuidado específico tanto em termos analíticos como de amostragem.

Todo o material usado deve ser levado ao local da amostragem devidamente etiquetado e lavado com solução 10% de HCl. Para cada local, profundidade amostrada e para cada forma de ferro a ser analisada se recomenda um tubo de ensaio de 50 mL com menisco e tampa rosqueada.

A amostragem deve ser feita com um equipamento tipo *bailer* de polietileno ou similar (Figura 2B), individualizado para cada poço. Antes de cada coleta este equipamento deve ser lavado com água destilada, utilizando uma escova tubular na parte interna do mesmo, depois deve ser submetido a banho de 48h numa solução de HCl 10% e novamente lavado com água destilada.

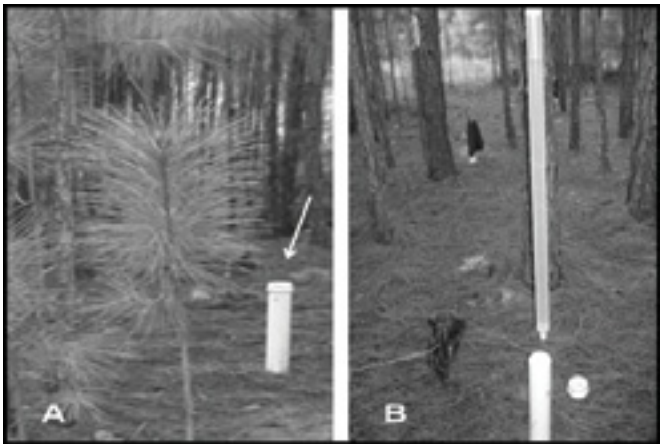


Figura 2. A. Introdução do *bailer* no poço aberto para a amostragem da água subterrânea. **B.** Poço perfurado em zona de mata e conservado com cano de PVC enterrado e tampado

Essa recomendação se deve ao fato dos flocos de ferro presentes na água aderirem facilmente às paredes do *bailer*, podendo contaminar as amostragens subsequentes.

Para as amostragens em poços também podem ser usadas bombas de sucção, cujas mangueiras coletoras devem ser devidamente descontaminadas antes do uso.

Em qualquer procedimento de amostragem de água em poços, os primeiros volumes retirados devem ser descartados e a coleta feita com o menor turbilhonamento e aeração possível.

Inicialmente recolhe-se em frasco individualizado, no próprio ambiente, a amostra para análise do ferro ferroso, uma forma muito instável. Depois, seguem as coletas para as outras formas de ferro (ferro dissolvido e ferro total). Os detalhes estão especificados a seguir:

a) Ferro ferroso
- Num tubo de ensaio com menisco e capacidade de 50 mL, contendo 0,5 mL de HCl concentrado, colocar 25 mL da amostra sem borbulhar, escorrendo esse volume lentamente pela parede do frasco com a ajuda de um fino sifão acoplado na ponta do *bailer*. Imediatamente sobre esse volume, adicionar 13 mL de solução de ortofenantrolina e 7 mL de solução de acetato de amônio. Tampar o frasco, homogeneizar e conservar em ambiente escuro até a leitura.

b) Ferro dissolvido e ferro total
- Para o ferro dissolvido, encher o tubo de ensaio completamente, sem turbilhonamento e tampar. Para o ferro total, coletar 50 mL no respectivo tubo de ensaio e adicionar 1 ml de HCL concentrado.Tampar e agitar. Ambos os frascos devem ser mantidos resfriados e no escuro até a chegada no laboratório.

Otimização de procedimentos no laboratório

O método descrito em APHA (1998) recomenda para a dosagem do ferro total o uso de 10 mL de tampão acetato de amônio, 4 mL de fenantrolina, e 1 mL de hidroxilamina, cujos volumes são suficientes para reagirem com no máximo 0,05 mg de ferro ferroso.

Entretanto, em algumas regiões onde o solo é rico em sedimentos férricos ou há outras fontes de ferro, as concentrações de ferro total podem até ultrapassar 3 $mg.L^{-1}$,[2] o que corresponde a cerca de 0,15 mg de ferro numa alíquota de 50 mL de amostra. Portanto, para este tipo de amostra, a quantidade de reagente originalmente indicada passa a ser insuficiente, podendo subestimar a dosagem por insucesso na etapa de redução (adição de hidroxilamina somada à digestão ácida) ou por insuficiência de ortofentrolina para formação do quelato com a totalidade do ferro contido na amostra. Além disso, se estas amostras apresentarem aumento da condutividade elétrica e de íons dissolvido em geral, o tamponamento do pH na faixa ideal para formação do composto colorido torna-se obstada.

Possivelmente, em função destes fatos, constatou-se que durante as primeiras análises de água subterrânea ferruginosa, usando o método original de APHA (1998), houve uma instabilidade na cor formada após a adição dos reagentes. Então, verificou-se que com a adição de uma pequena quantidade de tampão, além do recomendado na referida metodologia, a coloração aumentou, evidenciando a insuficiência do volume original de tampão recomendado para o devido tamponamento. Nesse caso, uma diluição da amostra antes da adição dos reagentes poderia ser suficiente. Porém, essa estratégia torna-se inviável, porque a adição dos reagentes deve ser feita logo após a amostragem (caso das análises de ferro ferroso) e, além disso, não se sabe se a concentração de ferro da amostra está ou não dentro da faixa de trabalho recomendada para a análise descrita no método original, ou seja, se precisa ou não ser diluída. Ainda, deve ser considerado que a diluição da amostra antes da adição dos reagentes, usando água destilada com alto potencial oxidante, poderia causar a oxidação das formas ferrosas (originalmente reduzidas) antes da reação e, consequentemente, a subestimação da concentração das mesmas.

Deste modo, visando padronizar e otimizar o procedimento para as amostras de água subterrânea, foi proposto um aumento na quantidade do tampão e da ortofenantrolina. No presente estudo foi proposto o novo volume desses reagentes que gera a estabilidade da intensidade do composto formado com a totalidade do ferro presente na amostra e, assim, a representatividade da real concentração da amostra.

Para tanto, foram elaborados dois testes analíticos. Esses foram aplicados em duas réplicas de cinco amostras de água coletadas em ambientes distintos em termos de provável concentração de ferro (águas com muito e com pouco ferro). Destas amostras, quatro foram de água subterrânea ferruginosa e uma de água superficial de uma lagoa muito oxigenada, teoricamente pobre em ferro.

No primeiro teste todas as amostras foram submetidas ao procedimento usado para dosagem do ferro total. Cada amostra foi analisada três vezes, sendo que em cada vez adicionou-se um volume crescente de tampão, conforme detalhado na Figura 3. O menor volume (10 mL) é o recomendado pelo método original. No segundo teste as amostras foram igualmente submetidas aos procedimentos para dosagem de ferro total. Uma vez fixado o volume de tampão (15 mL), escolhido a partir dos resultados do teste anterior, testou-se dois volumes do redutor hidroxilamina:1 mL (recomendado no método original) e 2 mL.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nos dois testes acima descritos demonstraram que para amostras não confinadas, o pequeno aumento do volume do tampão e de hidroxilamina adicionados não alterou a intensidade da cor formada. Entretanto, para amostras ferruginosas e iônicas (alta condutividade, e

baixo pH), o aumento do volume do tampão permitiu a integralidade da reação do ferro presente na amostra com a ortofenantrolina e, do mesmo modo, o aumento do volume de redutor possibilitou que todo ferro férrico fosse reduzido à forma ferrosa (Figura 3), ou seja, a quantidade do composto colorido formado atingiu sua integralidade e, assim, sua estabilidade. Concluiu-se, então, que o ideal para essas água é um aumento de 50% do volume original recomendado de tampão (15 mL ao invés de 10 mL) e aumento de 100% do volume original recomendado de redutor.

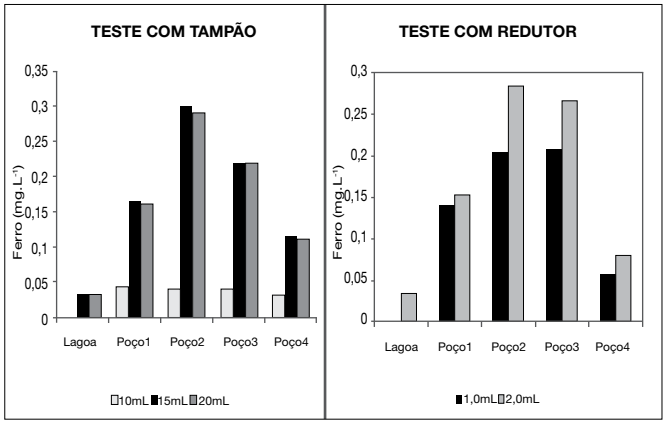


Figura 3. Concentrações de ferro total em 5 amostras de água: **A)** analisadas com adição de diferentes volumes de solução tampão e **B**) analisadas com diferentes volumes de redutor. Obs: Lagoa refere-se à água de superfície de uma lagoa natural e poços de 1 a 4 são amostras de água subterrânea

O aumento do volume dos reagentes garantiu a reação em sua plenitude e não interferiu no volume final da amostra a ser analisada (50 mL), pois no caso das análises de ferro total e ferro dissolvido as amostras sofrem evaporação parcial e são aferidas a 50 mL depois da adição dos reagentes. No caso da análise de ferro ferroso trabalha-se com a concentração nominal, ou seja, as amostras não sofrem evaporação parcial, mas a diluição sofrida por essas é a mesma que ocorre com os padrões na obtenção da equação da curva de calibração (reta padrão) relativa a essa forma de ferro, sendo, portanto igualmente diluídos.

Procedimento analítico otimizado

A seguir, na Figura 4, está apresentado o esquema do procedimento analítico definido após a otimização do método de APHA (1998) para as diferentes formas do ferro na água subterrânea. Resumidamente, as modificações feitas foram:

Ferro total e ferro dissolvido total:

a) aumento do volume da solução tampão de 10 mL para 15 mL;
b) aumento do volume da solução de hidroxilamina (redutora), de 1 mL para 2 mL;
c) aumento do volume de solução de ortofenantrolina de 4 mL para 6 mL;

Ferro ferroso:

a) Aumento do volume da solução tampão de 5,0 mL para 7,5 mL;
b) Aumento do volume da solução de ortofenantrolina de 10 mL para 13 mL.

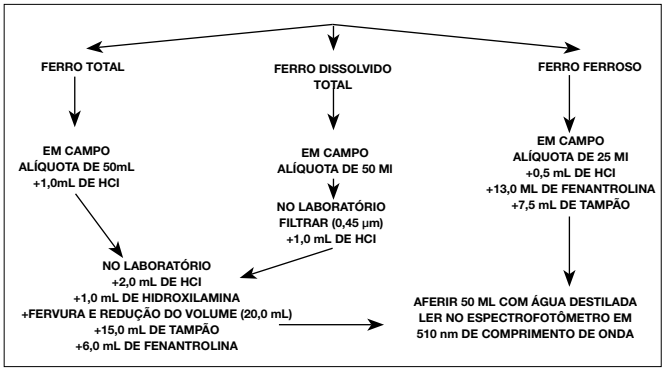


Figura 4. Esquema do procedimento analítico definido após a otimização do método de APHA (1998) para as diferentes formas do ferro na água subterrâneas

Roteiro analítico para cada forma de ferro

a) Ferro ferroso

- Imediatamente após a chegada no laboratório das amostras já reagidas, aferir cada tubo de ensaio com água destilada até 50 mL.
- Realizar a leitura da transmitância ou diretamente da absorbância (valor de A) em espectrofotômetro, em comprimento de onda de 510 nm e depois de ler a Prova em Branco (reagentes adicionados à água destilada) ou zerar o equipamento com a mesma. Nesse último caso, já se obtém a absorbância corrigida das amostras e padrões diretamente na leitura.

Observações:

1- Se as amostras ficarem pouco coradas, a leitura deverá ser feita numa cubeta de trajeto ótico de 50 mm, para que a Lei de Lambert-Beer seja respeitada. No caso de muito coradas, usar um trajeto ótico de 10 mm, sempre com a Prova em Branco acompanhando a análise.

2- Se as amostras estiverem turvas ou naturalmente apresentarem alguma coloração deve-se zerar o espectrofotômetro com a amostra sem reagentes (branco de turbidez). Nesse caso, a Prova em Branco deverá ser lida e descontada das leituras das amostras, não sendo usada para zerar o equipamento.

Curva de Calibração (Reta Padrão) para o ferro ferroso

Como já descrito anteriormente, as amostras destinadas as análises de ferro ferroso e as destinadas às demais formas de ferro sofrem processos distintos. Por isso, no caso da análise de ferro ferroso a aferição até 50 mL depois da adição dos reagentes resulta numa diluição da amostra original.

Assim, os cálculos da concentração da amostra devem ser baseados em padrões analisados exatamente igual às amostras. Isso implica em preparo de uma bateria de padrões específica para análise do ferro ferroso, gerando uma reta independente da preparada para os cálculos das outras formas de ferro, em que as amostras têm procedimentos analíticos diferenciados, principalmente em termos de volume de água destilada adicionado para aferição a 50 mL.

Gama de concentrações da curva de calibração: caso as amostras sejam muito concentradas (intensamente coradas), os padrões devem ser preparados em concentrações maiores de ferro ferroso, sendo recomendado 0,0 mg.L^{-1} (Prova em Branco); 0,5 mg.L^{-1}; 1,0 mg.L^{-1}, 2,0 mg.L^{-1}; 3,0 mg.L^{-1}, todos lidos em cubeta de 10 mm de trajeto ótico (TO). Caso as concentrações das amostras sejam baixas (fracamente coradas), os padrões devem ter as concentrações de 0 mg.L^{-1}, 0,05 mg.L^{-1}; 0,1 mg.L^{-1}, 0,2 mg.L^{-1} e 0,4 mg.L^{-1} e lidos em cubetas de 50 mm de TO, da mesma forma que as amostras.

Equação da reta padrão obtidas com o método APHA, 1998, otimizado

10 mm de TO: y = 0,1046x - 0,0044 (R^2=0,996)

50 mm de TO: y = 0,5004x - 0,0039 (R^2= 0,997)

Sendo y a concentração em mg.L^{-1}, x a absorbância corrigida e R^2 o coeficiente de correlação.

b) Ferro dissolvido

Imediatamente após a coleta, passar a amostra por um filtro de 0,45 µm de porosidade (filtração a vácuo). Do filtrado, retirar uma alíquota de 50 mL e adicionar 1 mL de ácido clorídrico. Manter essa mistura refrigerada e no escuro até a análise e, então, proceder exatamente como descrito abaixo para o ferro total.

c) Ferro total

- Colocar 50 mL da amostra homogeneizada no frasco Erlenmeyer de 125 mL;
- Adicionar 2,0 mL de ácido clorídrico e 2,0 mL de hidroxilamina e colocar em chapa de aquecimento com fervura branda até que o volume se reduza a 20 ou 15 mL;
- Esfriar e transferir a amostra para tubo de ensaio graduado de 50 mL;
- Adicionar 15 mL da solução tampão de acetato de amônio e 6,0 mL da solução de fenantrolina;
- Aferir o volume a 50 mL, tampar e agitar e fazer a leitura a partir de 10 minutos. Se a leitura for prorrogada, manter as amostras no escuro.

Curva de Calibração (reta padrão para o ferro dissolvido e ferro total)

Tendo em vista que para as análises de ambas as formas de ferro as amostras sofrem igual digestão, evaporação e reação, a Curva de Calibração (reta padrão) é a mesma, cujos padrões deverão ser analisados seguindo as mesmas especificações em termos de volumes de reagentes e cubetas utilizadas nas análises das amostras.

Gama de concentrações da curva de calibração: devem ser seguidas as recomendações acima descritas para o ferro ferroso, podendo os padrões ser ampliados até concentração de 6mg/L caso as amostras sejam muito ferruginosas.

Equação da Curva de Calibração (reta padrão):

-10 mm de TO: y = 0,1372x + 0,0284 b= 0,01 (R^2= 0,997)

-50 mm de TO: y = 0,9117x + 0,0125 b= 0,056 (R^2= 0,998)

Sendo, y a concentração da amostra em mg.L^{-1}, x a absorbância corrigida e R^2 o coeficiente de correlação.

CONCLUSÃO

Em termos metodológicos, as otimizações aplicadas no método original de APHA (1998) são satisfatórias para análises de águas muito iônicas e enriquecidas em ferro, pois o aumento dos volumes dos reagentes permitiu maior integralidade e estabilidade das reações colorimétricas e assim uma determinação mais confiável das reais concentrações de ferro das águas analisadas.

REFERÊNCIAS

SIQUEIRA, E.M.A.; ALMEIDA, S.G.; ARRUDA, A. Papel adverso do ferro no organismo. *Comum. Ciênc. Saúde*. 17-229, 2006.

ARÉVALO, P. R. Monografia de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 2008.

MONTEIRO C.A.; CONDE W.L.; POPKIN, B.M. Is obesity replacing or adding to undernutrition? Evidence from different social classes in Brazil. *Pub. Health Nutr*. 12-105, 2002.

PIERRE, J.L.; FONTECAVE, M. Iron and activated oxygen species in biology: The basic chemistry *BioMetals*. 12-195, 1999.

GIARDI, C.; AREZZINI; B., FORTINO, V.; COMPORTI, M. Effect of free iron on collagen synthesis, cell proliferation and MMP-2 expression in rat hepatic stellate cells. *Biochem Pharmacol*. 45-139, 2002.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water. A guide to their Public Health consequences, monitoring and management. *Water Resources*. 211- 416, 1999.

http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica.html, acessada em Julho de 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 396. Classificação e diretrizes ambientais para enquadramento de águas subterrâneas. 1-13, 2008.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewaters. American Public Health Association, America Water Works Association, *Water Enviromental Federation*. 20th Ed. Washington. 1998

NAGAI, T.; IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; YOKOI, K.; FUKUSHIMA, T. Dissolved Iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing Rivers. *Water Research*. 11- 781, 2007.

PIUCI, J.; FENZI, N. Ocorrência, Consequência e remoção do ferro nas águas subterrâneas. *Águas Subterrâneas*. 29- 40, 1981.

Guia

2011/2012

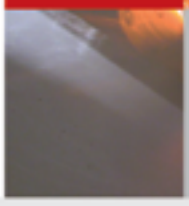
ANALYTICA®

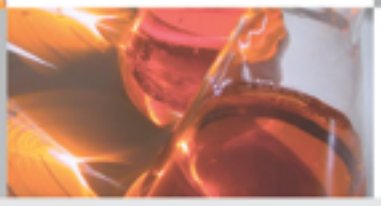
AS MELHORES OPORTUNIDADES PARA O SEU NEGÓCIO

Fornecedores, produtos e serviços para instrumentação e controle de qualidade das áreas:

- Alimentícia
- Ambiental
- Cosmética
- Farmacêutica
- Life Sciences
- Mineração
- Petroquímica
- Química
- Tintas

De A a Z





O Guia Analytica 2011/2012
está disponível na web, acesse:
www.revistaanalytica.com.br