

## **Especiação do ferro em águas subterrâneas: otimização do método espectrofotométrico na região da luz visível.**

Mariele Lopes de Paiva; Marília Kabke Wally e Maria da Graça Zepka Baumgarten  
Laboratório de Hidroquímica – IO . Dqmmgzb@furg.br

### **Introdução**

As águas subterrâneas, em geral, apresentam consideráveis quantidades de ferro, cujas formas químicas dependem do potencial oxi-redutor dessas águas. O excesso de ferro prejudica a potabilidade da água, causa incrustações ou entupimentos em filtros e canalizações, manchas em roupas ou outros materiais. Por isso, é muito necessário o estudo da especiação de ferro em águas subterrâneas, principalmente em locais onde esta água é utilizada pela população.

A metodologia da análise colorimétrica é descrita em APHA (1998) para dosagem de: ferro total (dissolvido mais em suspensão); ferro dissolvido (que passa num filtro de 0,45µm de porosidade); ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). A partir disso, calcula-se o ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pela subtração do ferro ferroso da concentração de ferro total e o ferro em suspensão, pela subtração do ferro dissolvido da concentração do ferro total. A descrição dos procedimentos desses métodos é resumida e não relata detalhes de procedimentos a serem adotados quando as amostras são muito iônicas, ricas em ferro e têm pouco oxigênio (quimicamente instáveis quando expostas ao ar), como as águas subterrâneas em geral.

Assim sendo, o presente trabalho otimizou os processos de amostragem e análise colorimétrica de cada forma de ferro em águas subterrâneas, aplicando a metodologia na avaliação da qualidade da água subterrânea consumida pelos ilhéus da Ilha dos Marinheiros (Rio Grande), onde não há suprimento de água potável.

### **Fundamento do método**

O método está fundamentado no fato do ferro presente na água ser reduzido a ferroso depois da adição de solução de cloridrato de hidroxilamina em meio ácido e sob aquecimento (evaporação parcial da amostra). Então, é adicionada solução de 1,10-fenantrolina, formando um composto alaranjado, num pH tamponado (com solução de acetato de amônio) entre 2,9 a 3,5.

### **Otimizações que foram feitas nos métodos descritos em APHA (1998)**

Reagentes: preparados conforme recomendações originais. Entretanto, se recomenda que também seja feita uma solução estoque e uma reta padrão de ferro ferroso. Esta solução estoque é igual a do ferro férrico recomendada no método original, mas sem adição do oxidante  $\text{KMnO}_4$ . É instável e de curta duração.

Coletas: cada forma deve ser amostrada individualmente e necessita de um cuidado especial. Os primeiros volumes coletados sem turbilhamento devem ser descartados. A preservação das formas é com 1mL de HCl para cada 50mL de amostra, antes da sua estocagem com refrigeração. O ferro ferroso deve reagir logo após a coleta, no próprio ambiente. A amostra de ferro dissolvido deve ser filtrada o mais rápido possível, acidificada e resfriada até a análise.

Análises: os procedimentos básicos seguiram as recomendações descritas em APHA (1998), mas para todas as formas foram aumentados os volumes dos reagentes antes da aferição. Isso foi feito porque com os volumes originais de cada reagente, se notou uma instabilidade na formação do composto intensamente colorido (aumentava a cor se uma gota a mais dos reagentes fosse adicionado na amostra já corada). Assim, ao invés as quantidades originais foram aumentadas em 60% antes da aferição a 50mL com água destilada. Esse procedimento se repete para as provas em branco e os padrões. Isso evitou de ser feita a diluição das amostras antes da reação ou faltar reagente para reagir

com todo o ferro da amostra. Visto que a diluição com água destilada em caso de amostras com carência de oxigênio, altera a especiação real do ferro na amostra original. Esta estratégia foi satisfatória, com linearidade da reta até concentrações de 5mg/L de ferro, o que resultou numa absorvância analítica de cerca de 0,9, num T.O. de 10mm.

### **Estudo de caso: análise da água subterrânea da Ilha dos Marinheiros**

Foi feita uma amostragem na água subterrânea do lençol freático superficial (cerca de 2m de prof.) de 5 locais da ilha, e uma amostragem na água superficial da Lagoa das Noivas (controle), de visando avaliar as variações espaciais das diversas formas de ferro (Tab.1).

**Tabela1.** Especiação do Ferro na água subterrânea e comparação com a água da Lagoa das Noivas (Ilha dos Marinheiros), em Julho de 2009.

Local	Ferro Total (mg/L)	Ferro dissolvido (%)	Ferro particulado (%)	Ferro Ferroso (%)	Ferro Férrico (%)
1	1,43	93,0	7,0	59,8	40,2
2	1,79	55,0	45,0	55,7	44,3
3	3,69	66,8	33,2	55,7	44,3
4	4,04	79,0	21,0	65,9	34,1
5	2,66	44,6	55,4	60,8	39,2
Lagoa	0,08	75,0	25,0	0,0	100,0

As formas férricas foram as mais freqüentes na água oxigenada da Lagoa. Essas formas geralmente apresentadas como hidróxidos, formam flocos que precipitam, removendo o excesso de ferro da água, justificando a baixa concentração de ferro total na coluna d'água da Lagoa. O contrário ocorreu na água subterrânea pobre em oxigênio, cujos percentuais de ferro férrico são menores que 45%. Já as formas reduzidas (ferrosas) foram mais abundantes, sendo predominantemente solúveis e menos aparentes na água, até essa entrar em contato com o ar, causando rapidamente a oxidação do ferro ferroso (quimicamente instável), o qual precipita por ser menos solúvel e amarela essa água.

A água subterrânea apresentou muita riqueza em ferro, chegando a ultrapassar mais de dez vezes o limite máximo recomendado para águas potáveis (0,3mg/L) (CONAMA,2008). Portanto, é uma séria evidencia de que essa água não deve ser consumida sem, pelo menos, ser filtrada, pois a ingestão contínua em demasia pode acarretar doenças gástricas, além de conferir gosto metálico e coloração indesejável (Piuci&Fenzi, 1981). Portanto, a especiação do ferro em águas subterrâneas permite avaliar seu real potencial de uso, principalmente em termos de água potável. Além de permitir o melhor entendimento do ciclo do ferro em ambientes naturais.

Em termos metodológicos, as otimizações do método original foram satisfatórias para análises de águas enriquecidas em ferro, sendo que para uma especiação mais completa das formas de ferro na água, sugere-se que na forma do ferro dissolvido total ainda seja quantificado quanto é ferroso e quanto é férrico. Sendo para isso necessário a análise de ferro ferroso na amostra filtrada e subtrair do ferro dissolvido total, o que não foi realizado no presente trabalho.

### **Referências**

- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 2008; Resolução n° 396, 03/abril. Classificação e diretrizes ambientais para enquadramento de águas subterrâneas. 13p.  
Piuci, J. & Fenzi, N.,1981; Ocorrência, Conseqüência e remoção do ferro nas águas subterrâneas. Revista Águas Subterrâneas. Páginas: 29 a 40.