

## Quantificação de Ferro em águas subterrâneas por espectrometria de absorção atômica de chama e sua remoção por adsorção em carvão

## Quantification of iron in groundwater by flame atomic absorption spectrometry and its removal by adsorption on charcoal

### RESUMO

**Vitória Mayumi dos Santos Souza**  
[vitoriasouza@alunos.utfpr.edu.br](mailto:vitoriasouza@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Julia Beatriz Sampaio Monteiro**  
[juliamonteiro@alunos.utfpr.edu.br](mailto:juliamonteiro@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Andreia Aparecida Piaia**  
[andreia.a.piaia@gmail.com](mailto:andreia.a.piaia@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Fábio Orssatto**  
[orssatto@utfpr.edu.br](mailto:orssatto@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Oldair Donizette Leite**  
[oldair@utfpr.edu.br](mailto:oldair@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Ilton José Baraldi**  
[baraldi@utfpr.edu.br](mailto:baraldi@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

O ferro é o quarto elemento mais abundante na Terra, sendo naturalmente encontrado em águas subterrâneas. O ferro é um elemento vital no nosso organismo, sendo cofator de muitas enzimas, porém existe um limite máximo recomendado pela OMS de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  em água potável. Com a redução de águas superficiais para abastecimento, se faz necessário a exploração de águas subterrâneas, onde existe uma maior possibilidade de encontrar minerais como o ferro. Um método com grande sensibilidade, poucos interferentes e rápido para análise de ferro em água é a espectrometria de absorção atômica de chama, e uma técnica simples para remover íons de soluções aquosas é a adsorção em carvão. Portanto, desenvolveu-se método para quantificar ferro em água por absorção atômica de chama, e validou-se o método em amostra de água subterrânea pelo cálculo da recuperação de padrão adicionado à amostra. Em seguida, efetuou-se adsorção de solução padrão de ferro ( $90 \text{ mg.L}^{-1}$ ), massas de carvão variando entre 0,05 a 0,50 g e calculou-se a quantidade de ferro adsorvido. Como resultado conseguiu-se construir uma curva de calibração linear para a faixa de  $0,01$  a  $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$  de Fe, e determinou-se ferro em uma amostra de água subterrânea que ficou entre  $0,11$  e  $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ , e os testes de recuperação de padrão ficou entre 87 e 100%, validando o método. Determinou também as concentrações de equilíbrio de Fe em carvão ativado, sendo modelado pela isoterma de Freundlich com  $R^2$  de 0,99 e com n igual a 5,09, mostrando que o Fe é favoravelmente adsorvido pelo carvão. Finalmente ajustou-se os dados de equilíbrio de Fe em carvão pela isoterma de Langmuir, apresentando um  $R^2$  igual a 0,86, mostrando que os dados não se ajustaram bem na faixa de estudo, porém permite estimar uma adsorção máxima de 21,0 mg de Fe por grama de carvão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção atômica. Íons ferro. Carvão de osso.

### ABSTRACT

Iron is the fourth most abundant element on Earth, being naturally found in groundwater. Iron is a vital element in our body, being a cofactor for many enzymes, but there is a maximum limit recommended by the WHO of  $0.3 \text{ mg.L}^{-1}$  in drinking water. With the reduction of surface water for supply, it is necessary to explore groundwater, where there is a greater possibility of finding minerals such as iron. A method with great sensitivity, few

**Recebido:** 31 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença





interferences and fast for analysis of iron in water is the atomic flame absorption spectrometry, and a simple technique to remove ions from aqueous solutions is the adsorption on charcoal. Therefore, a method was developed to quantify iron in water by atomic flame absorption, and the method was validated in a groundwater sample by calculating the recovery of the standard added to the sample. Then, a standard iron solution ( $90 \text{ mg.L}^{-1}$ ) was adsorbed in masses of charcoal ranging from 0.05 to 0.50 g and the amount of adsorbed iron was calculated. As a result, it was possible to construct a linear calibration curve for the range of 0.01 to  $2.00 \text{ mg.L}^{-1}$  of Fe, and iron was determined in a groundwater sample that was between 0.11 and  $0.15 \text{ mg.L}^{-1}$ , and the standard recovery tests were between 87 and 100%, validating the method. It also determined the equilibrium concentrations of Fe in charcoal, being modeled by the Freundlich isotherm with  $R^2$  of 0.99 and n equal to 5.09, showing that Fe is favorably adsorbed by charcoal. Finally, the equilibrium Fe in charcoal data was adjusted by the Langmuir isotherm, presenting a  $R^2$  equal to 0.86, showing that the data did not fit well in the study range, however it allows to estimate a maximum adsorption of 21.0 mg of Fe per gram of charcoal.

**KEYWORDS:** Atomic absorption. Iron ions. Bone charcoal.

## INTRODUÇÃO

Crises de abastecimento de água em centros urbanos, sejam devido às secas prolongadas ou devido à poluição de águas superficiais, conduzem as empresas de abastecimento de água à exploração de águas subterrâneas (VILLAR, 2016).

O ferro é o quarto elemento mais abundante na Terra, sendo naturalmente encontrado na água subterrânea em diversas formas, sendo o íon  $\text{Fe}^{2+}$  o mais abundante em águas subterrâneas. É um nutriente mineral vital, agindo como cofator de muitas enzimas, porém a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece um valor máximo de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro em água potável (KHATRI; TYAGI; RAWTANI, 2017)

A quantificação de ferro dissolvido em água por ser feito por diferentes métodos espectro químicos, porém a quantificação de traços de ferro total, a técnica mais recomendada é a espectrometria com absorção atômica de chama (EAAC), que possui boa sensibilidade, poucos interferentes e pode ser executada de maneira rápida (TAUTKUS; STEPONENIENE; KAZLAUSKAS, 2004).

Quando possuímos um contaminante em baixas concentrações, com é o caso do ferro, como: oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e sua precipitação em pH alcalino na forma de hidróxido, eletrocoagulação e filtração, tratamento em *wetlands*. Porém um método simples e barato é a adsorção, onde uma superfície com afinidade com os íons de ferro estabelece ligações físicas com os elementos a serem removidos, separando-os da água. A principal vantagem da adsorção é a sua aplicação quando o íon contaminante está em baixas concentrações (KHATRI; TYAGI; RAWTANI, 2017)

O adsorvente mais barato para a remoção de contaminantes é o carvão, já era utilizado na Grécia antiga por Hipócrates para a remoção de odores desagradáveis, e uma das primeiras aplicações em maior escala que se tem registro, é o uso do carvão na remoção de pigmentos durante a fabricação de açúcar. As principais vantagens estão na sua alta capacidade de adsorção, e poder ser fabricado através de resíduos agroindustriais (DĄBROWSKI, 2001).

Para compreender se existe adsorção de íons ferro em carvão, necessita-se construir uma isoterma de adsorção, colocando um volume de solução com concentração conhecida de ferro, em diferentes concentrações de carvão, e esperar tempo suficiente para que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico. Determina-se a concentração de ferro final, possibilitando a construção de isotermas de adsorção (DĄBROWSKI, 2001).

Portanto o objetivo deste trabalho é construir curva de calibração para o ferro em espectrofotômetro de absorção de chama para o ferro e que possibilite medir em águas concentrações até  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  e em seguida testar a adsorção de íons ferro em carvão com objetivo de utilizá-lo futuramente em um processo de tratamento de água.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as vidrarias de laboratório passaram por processo de descontaminação, sendo inicialmente imersas em detergente neutro 1% (v/v) em água deionizada ( $0,05 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ) por no mínimo uma hora, e após o enxague, imersos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por no mínimo 4 horas, e em seguidas enxaguadas com água deionizada. Utilizou-se solução padrão de Ferro (Merck), reagente de Schinkel (solução de cloreto de cério – cloreto de lântano) (Merck) que foi utilizado  $5 \mu\text{L}$  em todas as amostras.

Preparou-se soluções padrões de ferro com concentrações na faixa de  $0,1$  a  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e mediu-se a absorbância em espectrofotômetro Varian modelo AA 240, utilizando acetileno ( $2 \text{ L.min}^{-1}$ ) como combustível, suportado por ar ( $13,5 \text{ L.min}^{-1}$ ), com comprimento de onda de  $372 \text{ nm}$ , e construiu-se curva de calibração.

Para verificar o funcionamento do método para amostra de água, coletou-se água de poço subterrâneo (campus UTFPR-MD), e quantificou-se o ferro na água utilizando-se a curva de calibração, e em seguida adicionou-se solução padrão de ferro às amostras de água, e quantificou-se ferro novamente, sendo possível calcular a recuperação pela equação 1.

$$R = \frac{Fe_M}{Fe_T} 100 \quad (1)$$

Onde:  $R$  – recuperação (%),  $Fe_T$  – concentração teórica de Fe após adição de padrão,  $Fe_M$  – concentração de Fe medida após a adição do padrão.

Para determinar a capacidade de adsorção de ferro do carvão ativado, lavou-se uma porção de carvão ativado produzido com osso de bovino (Bonechar, Maringá-PR, Brasil), que possui área superficial BET de  $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , em água deionizada e em seguida filtrou-se a mistura até escorrer toda a água, e pesou-se seis massa de carvão ativado no intervalo entre  $0,05$  e  $0,50$  gramas.

Preparou-se solução padrão de ferro em água deionizada com concentração aproximada de  $90 \text{ mg.L}^{-1}$ , utilizando-se cloreto ferroso tetra hidratado PA (Synth).

Adicionou-se  $50 \text{ mL}$  de solução padrão de ferro em cada uma das amostras de carvão, e colocou-se em um Shaker (Sololab, modelo SL-222, Piracicaba-SP) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação de  $250 \text{ RPM}$  por  $24$  horas.

Coletou-se amostras antes de colocar no carvão, e após o equilíbrio com o carvão, que foram filtradas em filtro para seringa de Nylon com 0,45 µm de abertura e 25 mm de diâmetro, e em seguida analisadas por absorção atômica.

Com os resultados analíticos calculou-se a adsorção específica de ferro em cada amostra, de acordo com a equação 2.

$$q_E = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{ads}} \quad (2)$$

Onde:  $q_E$  – adsorção específica (mg.g<sup>-1</sup>),  $V$  – volume de solução de ferro (mL),  $C_i$  – concentração inicial de Fe (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_e$  – concentração final de Fe (mg.L<sup>-1</sup>).

Utilizando-se os resultados de adsorção específica e suas respectivas concentrações de ferro no equilíbrio e construiu-se as isotermas de adsorção, seguindo os modelos propostos por Freundlich (Equação 3) e modelo de Langmuir (Equação 4) (LINARES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018).

$$q_E = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (3)$$

Onde:  $K_F$  – constante de Freundlich (mg.g<sup>-1</sup>.L<sup>1/n</sup>.mg<sup>-1/n</sup>),  $C_e$  – concentração de Fe no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>),  $n$  – expoente da equação de Langmuir,  $q_E$  – adsorção específica (mg.g<sup>-1</sup>).

$$q_E = \frac{q_E^M \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

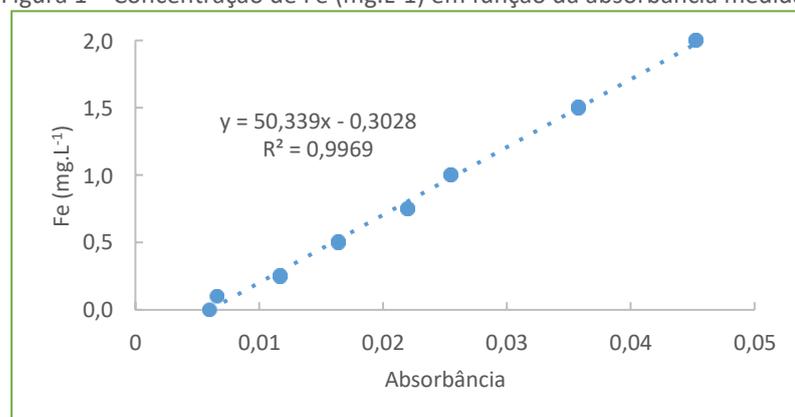
Onde:  $q_E^M$  – adsorção específica máxima (mg.g<sup>-1</sup>),  $K_L$  – constante e Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>),  $C_e$  – concentração de equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>),  $q_E$  – adsorção específica (mg.g<sup>-1</sup>).

O ajuste dos dados aos dois modelos foi feito por regressão não linear, de modo a calcular os parâmetros dos dois modelos minimizando os erros, utilizando-se o software Lab Fit Software V 7.2.50 (SILVA; SILVA, 2020).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos de absorvância para as concentrações das soluções de Fe padrão são observados na Figura 1, podendo verificar o comportamento linear da concentração de Fe com a absorvância ( $R^2 = 0,9969$ ).

Figura 1 – Concentração de Fe (mg.L<sup>-1</sup>) em função da absorvância medida



Fonte: autoria própria (2020)

Para estudos de ferro em água, é possível ver que o método determina com segurança concentrações de ferro na faixa de 0,01 a 2,00 mg.L<sup>-1</sup>, portanto a concentração máxima admissível pela OMS de 0,3 mg.L<sup>-1</sup> é facilmente determinada pela técnica de absorção atômica de chama.

A concentração de ferro contida em amostra de água, a concentração de ferro teórica obtida após a adição de padrão, a concentração de ferro medida após a adição de padrão e a recuperação de ferro (calculada pela equação 1) podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de quantificação de ferro em água e teste de recuperação

	Fe (mg.L-1)	Fe <sub>T</sub> (mg.L-1)	Fe <sub>M</sub> (mg.L-1)	R(%)
Amostra 1	0,15	0,45	0,40	89
Amostra 2	0,11	0,41	0,41	100
Amostra 3	0,15	0,45	0,39	87

Fe<sub>T</sub> – Ferro teórico após adição de padrão, Fe<sub>M</sub> – Ferro medido após a adição do padrão, R – recuperação da amostra. Fonte: autoria própria (2020).

Além de verificarmos que a água analisada possui baixa concentração de ferro, que está na faixa entre 0,11 e 0,15 mg.L<sup>-1</sup>, observou-se que as análises conseguiram detectar o ferro adicionado, apresentando uma recuperação entre 87 e 100%.

Tabela 2 – Dados de Equilíbrio de 50 ml de solução de Fe<sup>2+</sup> em carvão hidratado

m <sub>ads</sub> (g)	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>E</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
0,0594	92,53	64,63	23,49
0,1070	92,53	47,03	21,26
0,1130	89,39	40,20	21,76
0,1515	89,39	30,84	19,32
0,2510	89,39	10,39	15,74
0,4026	92,53	1,53	11,30
0,5006	92,53	0,62	9,18

m<sub>ads</sub>- massa de carvão, C<sub>0</sub>– concentração inicial, C<sub>e</sub> – concentração no equilíbrio, q<sub>E</sub> – adsorção específica. Fonte: autoria própria (2020).

Os ajustes dos dados de q<sub>E</sub> em função de C<sub>e</sub> da Tabela 2 ao modelo de Freundlich (equação 3), calculado por regressão não linear, apresenta R<sup>2</sup> de 0,99 e os parâmetro do modelo K<sub>F</sub> igual a 10,16 (mg.g-1).(L.mg-1)<sup>1/n</sup>, com n de 5,09.

Embora o modelo de Freundlich seja um modelo empírico, valor de n maiores do que a unidade, indicam a tendência do adsorvente (carvão de osso) remover o adsorbato (Fe) mesmo em baixas concentrações.

Por outro lado, o ajuste dos dados de q<sub>E</sub> em função de C<sub>e</sub> da Tabela 2 ao modelo de Langmuir (equação 4), calculado por regressão não linear, apresenta R<sup>2</sup> de 0,86 e os parâmetros do modelo K<sub>L</sub> igual a 0,865 L.mg<sup>-1</sup>, com adsorção específica máxima (q<sub>E</sub><sup>M</sup>) de 21,0 mg.g<sup>-1</sup>. Embora o modelo de Langmuir não representou com exatidão os dados obtidos na faixa de concentração de ferro estuda, temos um indicativo da adsorção específica máxima de Fe no carvão.

## CONCLUSÕES

O ferro dissolvido em água para abastecimento humano pode ser analisado por espectrometria de absorção atômica de chama, apresentando resposta linear na faixa de 0,01 a 2,0 mg.L<sup>-1</sup> de ferro.

O ferro dissolvido na água é adsorvido por carvão, sendo que no carvão produzido à partir de osso bovino ele pode ser modelado pela equação de Freundlich, mostrando uma isoterma favorável com o parâmetro n do modelo maior que 1,0.

Embora a isoterma de Langmuir não se ajustou ao modelo, na faixa do estudo, os dados indicam uma adsorção específica de aproximadamente 21 mg de ferro para cada grama de carvão.

## AGRADECIMENTOS

À SANEPAR e Fundação Araucária pelo financiamento do projeto no Programa Paranaense de Pesquisas em Saneamento Ambiental (Chamada Pública 26/2018), à CAPES e à CEANMED (Central Analítica Multiusuário de Medianeira) e à empresa Bonechar pela doação das amostras de carvão de osso bovino.

## REFERÊNCIAS

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

KHATRI, N.; TYAGI, S.; RAWTANI, D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 19, p. 291–304, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714417304063>.

LINARES-HERNÁNDEZ, I. *et al.* Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2119–2125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>.

SILVA, W.; SILVA, C. *Lab Fit*. [S.l.: s.n.]. Disponível em: [www.labfit.net](http://www.labfit.net). , 2020

TAUTKUS, S.; STEPONENIENE, L.; KAZLAUSKAS, R. Determination of iron in natural and mineral waters by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 69, n. 5, p. 393–402, 2004.

VILLAR, P. C. Groundwater and the right to water in a context of crisis. *Ambiente e Sociedade*, v. 19, n. 1, p. 85–102, 2016.