



MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO POR ABSORÇÃO ATÔMICA UV-VISÍVEL E VOLTAMETRIA CÍCLICA EM ÁGUAS DE REJEITO DE MINERAÇÃO

Margarida J. S. Horácio¹, Sílvia M.M. Tamborim¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M),

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

margaridahoracio103@gmail.com

Palavras-Chave: Absorção atômica UV-Vis, voltametria cíclica, tratamento de águas.

Introdução

Durante as fases da mineração, são gerados efluentes líquidos com elevada carga de sólidos dissolvidos e metais pesados, normalmente com acidez elevada. Os métodos químicos, como a precipitação química, e os métodos físico-químicos como a adsorção com adsorventes tradicionais ou alternativos (biocarvão, argilas modificadas, biomassa etc.), configuram os métodos mais tradicionais. Enquanto métodos de troca iônica como filtração por membranas, permuta iônica e eletrodialise configuram métodos de alta eficiência e investimento. Processos de fitoextração como a bioremediação são sistemas passivos de baixo custo, entretanto são propostos após fechamento das minas.

Com a transição para a era das tecnologias biodegradáveis, vem crescendo a necessidade de métodos com menor impacto ambiental. Neste sentido as tecnologias de tratamento eletroquímico, como a polarização, configuram como processos vantajosos visto que o elétron é uma tecnologia limpa minimizando o impacto do uso de insumos químicos excedentes.

Os processos tradicionais de eletrocoagulação usam eletrodos de ferro ou alumínio para atuarem como ânodo e eletrodos de liga de aço, grafite, cobre, níquel ou titânio como cátodo. Este processo depende do material do eletrodo, dos componentes da água de mineração (como por exemplo Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_3^- , Ca^{+2} e Mg^{+2}), pH e densidade de corrente. A eficiência da eletrocoagulação não é tão dependente do material do cátodo, quanto do material do ânodo o qual é oxidado a hidróxido como por exemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que proporciona a floculação/eletrocoagulação de metais pesados na cuba de eletrocoagulação.

A quitosana é um copolímero de 2-amino- β (1-4)-2-desoxi-D glicopirranose e 2-acetamido- β (1-4)-2-desoxi-D-glicopirranose, preparada a partir da reação de desacetilação da quitina - biopolímero presente nas cascas de crustáceos e fungos. Os grupos amina (Fig. 1)

conferem a esta molécula comportamento de biobase, capaz de neutralizar soluções ácidas, além da capacidade de adsorção eficiente de metais pesados.

Em relação ao ferro, a interação da quitosana é ainda pouco investigada; o que sabemos é que a interação com íons férricos (Fe^{+3}) é maior que com íons ferrosos (Fe^{+2}).

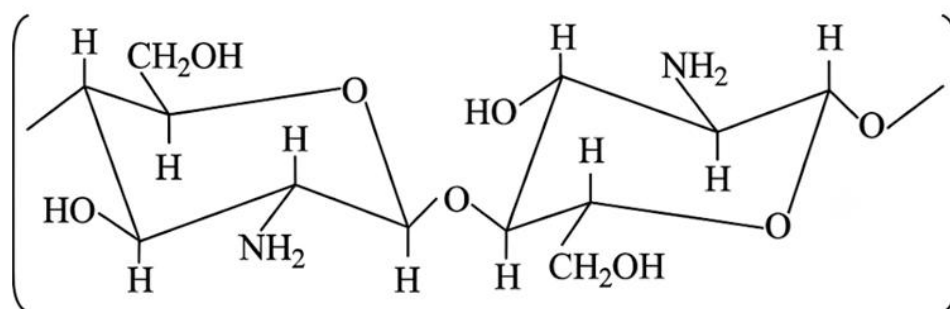


Figura 1: Estrutura molecular da quitosana.

Esta pesquisa tem o objetivo de monitorar e comparar duas técnicas quantitativas a absorção atômica por ultravioleta visível e a voltametria cíclica durante o processo de adsorção de ferro pela quitosana em águas de mineração.

Material e Métodos

Para a determinação de ferro dissolvido, foi preparada uma solução-mãe de ferricianeto de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com a concentração de 240 ppm, a partir da qual foram preparadas por diluições soluções padrões de 6, 8, 9 e 10 ppm.

As soluções padrão, antes de serem avolumadas até 100 ml com KCl 0,1 mol/L, receberam 10 mL de cloreto de hidroxilamina (agente redutor), 0,4 ml de acetato de sódio (solução tampão), 4 ml de ortofenantrolina (agente colorimétrico) ($\text{pH} < 3$).

Estas soluções padrões foram utilizadas nas medidas de absorção atômica UV-Vis realizadas conforme a norma de determinação de ferro NBR 13934. As leituras foram efetuadas no comprimento de onda de 510 nm no equipamento espectrofotômetro Cary 100 Cone, onde foi plotada a curva analítica de calibração de absorbância versus concentração de ferro em ppm.

As medidas de voltametria foram realizadas no equipamento microautolab variando de um potencial inicial de +0,8 V até -0,8 V a 5 mV/s nas mesmas soluções padrões utilizados nas medidas de UV-VIS.



As amostras foram preparadas a partir de material particulado proveniente de água de desaguamento de rejeitos da Usina de Brucutu, diluído em cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol num volume de 230 ml, e mantidas sob agitação para homogeneização prévia durante 10 minutos.

Esta solução foi colocada em contato com o material adsorvente, utilizou-se quitosana comercial, previamente convertida em gel. Em cada ensaio, foram adicionadas frações de 10 ml à solução de 230 ml de água de mineração sob agitação constante. Os ensaios de adsorção foram conduzidos avaliando-se a influência do tempo de contato entre o adsorvente e a solução de 10, 30 e 120 minutos, em que cada condição experimental foi realizada em triplicata. Estas amostras foram filtradas e posteriormente 50 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 100 ml. Foram adicionadas as mesmas quantidades dos reagentes dos padrões cloreto de amônio, acetato de sódio e 1,10-fenantrolina. Avolumadas em balão de 100 ml com KCl 0,1 mol L⁻¹.

Estas amostras foram submetidas à leitura espectrofotométrica para determinação da concentração residual de ferro, possibilitando o cálculo da eficiência de remoção (%) a partir da relação entre as concentrações inicial e final de ferro em cada amostra. Os dados foram tratados com auxílio do software Origin, calculando-se a média das triplicatas para cada tempo de contato avaliado, o que permitiu a construção das curvas de eficiência de adsorção para a remoção de ferro em função do tempo.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Fórmula Química	Nome	Concentração
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Ferricianeto de potássio	240 ppm
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio	10%
CH ₃ COONa	Acetato de sódio	2%
C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-Fenantrolina	10%
KCl	Cloreto de potássio	0,1 mol
(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n	Quitossana	1%

Resultados e Discussão

A curva padrão do monitoramento da concentração de ferro por espectrometria de absorção por UV-VIS mostrou comportamento linear conforme a equação da reta (R² = 0,9958) mostrada na figura 1.

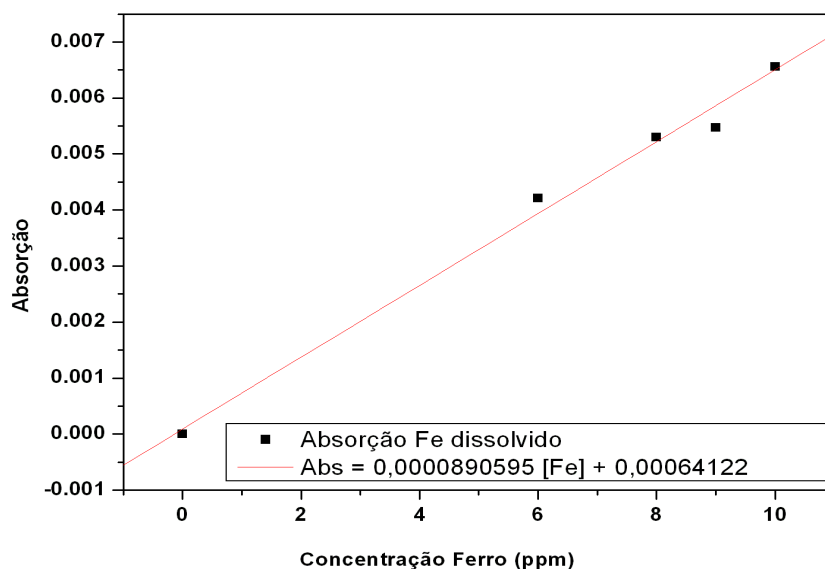


Figura 1: Espectrofotometria de absorção por UV-Vis de ferro dissolvido método da ortofenantrolina (NBR 13934)

O monitoramento de ferro dissolvido em 50 ml de amostra durante o processo de adsorção com quitosana em diferentes tempos de contato mostrou uma redução significativa de 6583 ppm para 863,9 ppm (120 min)

Para 30 min de tempo de contato da água de desaguamento de rejeitos da Usina de Brucutu com a quitosana, observou-se uma concentração de 1650,3 ppm.

A técnica de espectrometria de absorção de UV-Vis mostrou uma precisão satisfatória para o monitoramento de ferro adsorvido, com base nos dados obtidos na tabela abaixo.



Tabela 2: Monitoramento do ferro em função do tempo de contato com a quitosana por espectrometria de absorção UV-VIS e voltametria cíclica.

Tempo de contato com quitosana (min)	UV-Vis (ABS)	Concentração de ferro (ppm)	I pico catódico (A/cm ²)
0	0,583	6539,0	$6,61 \cdot 10^{-4}$
10	0,134	1497,0	-
	0,144	1609,0	-
	0,133	1486,0	-
Média	0,137	1530,7	$7,68 \cdot 10^{-5}$
30	0,144	1609,0	-
	0,153	1710,0	-
	0,146	1632,0	-
Média	0,148	1650,3	$7,21 \cdot 10^{-5}$
120	0,077	854,4	-
	0,070	778,8	-
	0,086	958,5	-
Média	0,078	863,9	$7,85 \cdot 10^{-5}$

O monitoramento dos picos de oxidação e redução de ferro dissolvido pela técnica de voltametria cíclica é uma excelente ferramenta para monitorar o decaimento da concentração de ferro após o tempo de contato com a quitosana para concentrações até 1650,3 ppm de ferro.

Na figura 2 podemos observar os picos de oxidação e redução de uma solução padrão contendo 240 ppm de Fe em cerca de +0,3 V.

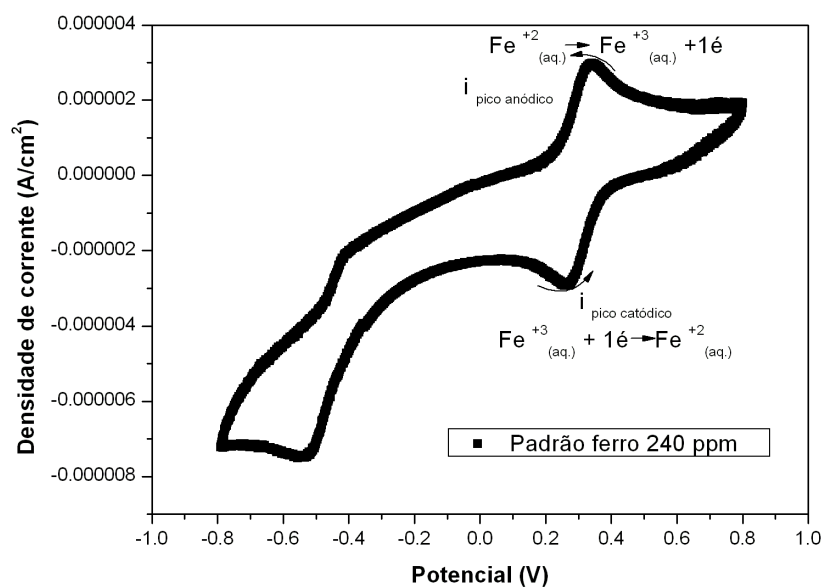


Figura 2: Picos de oxidação de redução

O pico de redução foi monitorado na água de desaguamento sem tratamento com quitosana, resultando em densidade de pico catódico de $6,609 \cdot 10^{-4}$ A/cm², que apresentou redução significativa à medida que o tempo de imersão com quitosana aumentava até 30 minutos, conforme a figura 3.

Os dois métodos permitiram a construção de uma curva de calibração relacionando a concentração de ferro dissolvido, determinada por UV-vis, *versus* intensidade do pico catódico na voltametria cíclica, até concentrações de 1650,3 ppm.

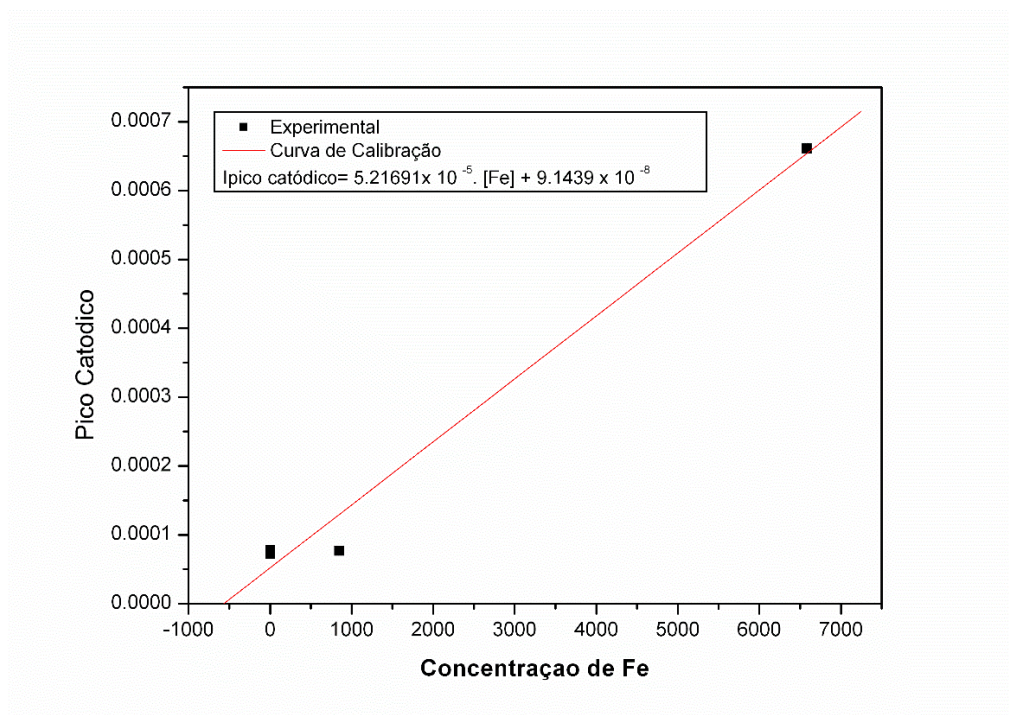


Figura 3: Intensidade de corrente de pico catódicos vs concentração de ferro dissolvido Calibração eletroquímica (I_p) e espectrometria UV-Vis ($R=0,99238$)

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que a partir de 30 min de tempo de contato da quitosana com a água de desaguento de rejeito de minério se obtém 76,6 % de redução da concentração de ferro dissolvido. Enquanto, para 120 minutos de tempo de contato, se obtém 86,8% de redução da concentração de ferro dissolvido.

A combinação das técnicas de espectrometria de absorção no UV-visível e de voltametria cíclica permitiu a construção de uma curva de calibração para a detecção de ferro dissolvido por polarização, podendo ser uma alternativa para a quantificação do ferro em aproximadamente 1650,3 ppm.



Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior – CAPES.

Ao Prof. André Camargo de Azevedo, do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS, pelo apoio prestado a esta pesquisa.

Referências

ABNT. NBR 13934 – Água- Determinação de ferro – Método colorimétrico da ortofenantrolina.

ABNT. NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.

YANG, R.; WANG, H.; ZHU, XU; SUN, Z.; Review on electrochemical processes for the treatment of heavy metal complexes in wastewater: Performance, mechanism, application and improvement. Int. J. of Electrochem. Sci. 20, 100971- 2025.

LAUS, R.; LARANJEIRA, C.M.; MARTINS, A.O.; FÁVERE, V.T.; PERDOZA, R.; BENASSI, J.C.; GEREMIAS, R.; Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (III) de águas contaminadas pela mineração de carvão, Quim. Nova 29(1) 34-39, 2006.

DOYO, A.N.; KUMAR, R.; BARAKAT, M.A.; Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate-based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals from wastewater, J. Taiwan Inst. of Chem Engin. 151 105095, 2023.