

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO PEDRO MOGNON MATTIELLO

**Estudo comparativo entre titulação potenciométrica e espectroscopia de absorção  
molecular na quantificação de ferro solúvel em água do mar artificial**

Porto Alegre  
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO PEDRO MOGNON MATTIELLO

**Estudo comparativo entre titulação potenciométrica e espectroscopia de absorção molecular na quantificação de ferro solúvel em água do mar artificial**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto tecnológico - Química” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau Bacharel em Química Industrial

Orientadora:

Profa. Dra. Silvia Margonei Mesquita Tamborim

Porto Alegre  
2022

CIP - Catalogação na Publicação

Mattiello, João Pedro Mognon  
Estudo comparativo entre titulação potenciométrica  
e espectroscopia de absorção molecular na  
quantificação de ferro solúvel em água do mar  
artificial / João Pedro Mognon Mattiello. -- 2022.  
34 f.  
Orientadora: Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Ferro. 2. Riser flexível. 3. o-fenantrolina. 4.  
Dicromatometria. 5. Anular alagado. I. Tamborim,  
Sílvia Margonei Mesquita, orient. II. Título.

## RESUMO

O trabalho comparou a utilização de titulação potenciométrica, utilizando dicromato de potássio, e espectrofotometria, utilizando *o*-fenantrolina, na determinação de ferro solúvel em água do mar artificial, proveniente de ensaios de corrosão com alta razão de confinamento. Buscou-se observar o efeito de filtração, conservação e faixa de concentração das amostras nos resultados obtidos. As amostras foram retiradas de dois ensaios que visam simular a região do anular de risers flexíveis e então submetidas a filtrações e conservação a 4°C com HCl por uma semana. Através dos resultados obtidos realizou-se quatro análises de variância alterando os parâmetros de filtração na coleta, filtração após uma semana e faixa de conservação das amostras. Os resultados obtidos por análise de variância ( $p < 0,05$ ) mostraram que a filtração no ato da coleta é significativa em todos os casos estudados, o que também é observado nas amostras da faixa alta de concentração analisadas por espectrofotometria, onde se observa uma redução do desvio padrão de 96,7 ppm para 20,3 ppm quando a amostra é filtrada. A filtração após uma semana não aparentou influenciar significativamente os desvios padrão encontrados. Observações empíricas também evidenciaram a importância da agilidade na realização das análises pela técnica dicromatométrica, uma vez que observou-se a redução no teor de ferro das amostras com o acúmulo de tempo. A técnica espectrofotométrica aparentou ser mais adequada para a aplicação uma vez que utiliza pequenos volumes de solução, não expõe o operador ao risco do manuseio de cromo hexavalente e permite melhor estabilização do ferro em solução.

**Palavras-chave:** *o*-fenantrolina. Anular alagado. Corrosão. CO<sub>2</sub>. Dicromatometria. Riser Flexível.

## ABSTRACT

The present study aims to compare potentiometric titration, using potassium dichromate, and spectrophotometry, using *o*-phenanthroline, on the determination of soluble iron in substitute seawater from restricted corrosion tests. The effect of sample filtrations, sample preservation and concentration range were evaluated on the obtained results. The samples were taken from two corrosion studies aiming to simulate the annulus of flexible pipelines and then filtrated and preserved at 4°C using HCl for a week. The obtained results were then used on four variance analysis, switching the input parameters of filtration immediately after sampling, after one week of preservation, and the samples concentration range. The variance analysis shows in all cases ( $p < 0,05$ ) that the filtrations immediately after the sampling has an impact

on the results, as evidenced by the high concentration sample determined by the *o*-phenanthroline method, reducing its standard deviation from 96,7 ppm to 20,3 ppm, when the sample is filtrated. The filtrations after one week of preservation didn't seem to influence the standard deviations. Empirical observations also evidenced the importance of reading de samples as quickly as possible using potentiometric titration, once the iron contents seemed to drop with the passage of time. The spectrophotometric method seemed to be more adequate for the determination of soluble iron content in samples of the said nature, as it allow the usage of smaller sample amount, doesn't expose the operator to the risk of handling hexavalent chromium and allows for better stabilization of iron.

**Keywords:** *o*-phenanthroline. Annulus corrosion. Dichromatometric titration. CO<sub>2</sub>. Flexible pipelines.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Adaptado de "Corrosion of metals in marine environments an overview"

FIGURA 2 – Especificação de ferro em água do mar como função do pH. "A" ferro (II) e "B" ferro (III). Retirado de "The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. MILLERO, F. J.; Yao, W.; Aicher, J. – 1995. Pg. 29 e 35"

FIGURA 3 – Esquema da estrutura de um duto flexível. (Adaptado de Ribeiro (12))

FIGURA 4 – Fluxograma de análises de amostras

FIGURA 5 – Teor de ferro (ppm) obtido por UV em amostras sem reflitração. "A" faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e "B" faixa alta (1000-3000 ppm)

FIGURA 6 – Teor de ferro (ppm) obtido por dicromatometria em amostras sem reflitração. "A" faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e "B" faixa alta (1000-3000 ppm)

FIGURA 7 – Teor de ferro (ppm) obtido por UV em amostras com reflitração. "A" faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e "B" faixa alta (>1000ppm)

FIGURA 8 – Teor de ferro (ppm) obtido por dicromatometria em amostras com reflitração. "A" faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e "B" faixa alta (>1000 ppm)

FIGURA 9 – Diagrama esquemático dos parâmetros de entrada analisados por ANOVA. "A" Análises 1 e 2 e "B" Análises 3 e 4

## **LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 – Classificação das zonas marinhas

TABELA 2 – Composição da água do mar sintética, segundo ASTM D1141

TABELA 3 – Especificação de Fe(II) e Fe(III). Retirado de “The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. MILLERO, F. J.; Yao, W.; Aicher, J. – 1995. Pg. 29

TABELA 4 – Teor de ferro (ppm)

TABELA 5 – Teor de ferro (ppm)

TABELA 6 – Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância

TABELA 7 – Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância

TABELA 8 – Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância

TABELA 9 – Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância

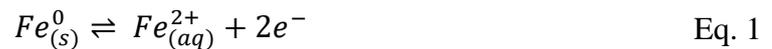
TABELA 10 – Médias e desvios padrões dos resultados (ppm) obtidos em cada condição

# SUMÁRIO

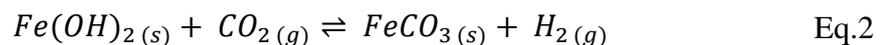
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	8
<b>2.1. ÁGUA DO MAR</b> .....	8
<b>2.2. FERRO EM ÁGUA DO MAR</b> .....	11
<b>2.3. CONFIGURAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS</b> .....	12
<b>2.4. FENÔMENO CORROSIVO NA REGIÃO DO ANULAR</b> .....	13
<b>2.5. DETERMINAÇÃO DE FERRO</b> .....	15
2.5.1 Titulação Potenciométrica .....	16
2.5.2 Espectrofotometria .....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	18
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	19
<b>4.1. AMOSTRAGEM</b> .....	19
4.1.1 Titulação Potenciométrica .....	19
4.1.2 UV-Vis .....	20
<b>4.2. ANOVA</b> .....	20
<b>5. RESULTADOS</b> .....	22
<b>5.1. EFEITO DA FILTRAÇÃO</b> .....	22
5.1.1 Efeito da filtração no ato da coleta .....	22
5.1.2 Efeito da refiltração após 1 semana de conservação .....	24
<b>5.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA ANOVA</b> .....	26
5.2.1 Faixa alta de concentração .....	27
5.2.2 Faixa baixa de concentração .....	27
5.2.3 Alta concentração com fator de filtragem no dia .....	28
5.2.4 Baixa concentração com fator de filtragem no dia .....	28
<b>6. DISCUSSÃO</b> .....	29
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	31
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	32

# 1. INTRODUÇÃO

O processo de exploração de petróleo *off-shore* necessita de mais estudos sobre a corrosão das estruturas de aço que compõem as armaduras de tração envolvidas, nesse sentido mecanismos de monitoramento da integridade dessas estruturas metálicas são de grande importância na prevenção de possíveis acidentes e/ou impactos ambientais (1,2). A operação dos dutos flexíveis empregados na indústria *off-shore* ocorre em condições severas de temperatura, pressão e com altos teores de gases corrosivos, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Eventuais rupturas na capa de proteção externa dos dutos, as quais promovem a entrada de água do mar nas armaduras de tração, geram a corrosão da armadura. Nesse sentido, fazem-se necessários mais trabalhos direcionados a dutos que operam com anular alagado, ou água do mar confinada, não só para prever a vida útil das estruturas metálicas, mas também para compreender o efeito dos contaminantes no eletrólito. O processo de corrosão das estruturas de aço tem como principal reação anódica a oxidação do ferro metálico.



O íon ferroso pode permanecer dissociado na água do mar, precipitado na superfície do aço na forma de hidróxido de ferro, ou até mesmo reagir com os gases oriundos do processo. Neste sentido, a formação de carbonato de ferro, como mostrado na reação abaixo, consiste em um dos subprodutos mais comuns nestes sistemas de estruturas de aço expostas à corrosão por CO<sub>2(g)</sub> (3–5):



É consenso na literatura que as camadas de carbonato de ferro têm uma ação protetora e mitigadora na corrosão das estruturas de aço na interface metal/eletrólito conforme condições de pH, temperatura e fluxo da solução (2). Portanto o monitoramento da concentração de ferro dissolvido em água confinada trata-se de um indicativo do processo corrosivo o que está intimamente relacionado com a vida útil destes sistemas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ÁGUA DO MAR

O ambiente marinho pode ser classificado em 5 regiões: região atmosférica, zona de respingos, faixa de variação da maré, zona submersa e zona de lama. No que se refere à corrosividade, os principais agentes corrosivos de cada região ou zona estão listados na Tabela 1 abaixo (6):

Tabela 1 - Classificação das zonas marinhas

Zona marinha	Fatores que afetam a corrosão	Características corrosivas
Atmosfera marinha	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Substâncias poluentes;</li> <li>- Temperatura;</li> <li>- Umidade relativa;</li> <li>- Ventos;</li> <li>- Chuvas.</li> </ul>	Ocorrência de corrosão por aeração diferencial, podendo ter sua intensidade afetada pela deposição de partículas salinas e umidade. Além disso, os ventos podem trazer poluentes que agravam o processo corrosivo. Formação de película líquida devido à higroscopicidade de sais presentes na água do mar. As chuvas removem as partículas salinas e retardam o processo corrosivo.
Zona de respingos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Frequente umedecimento;</li> <li>- Máxima Difusão de oxigênio;</li> <li>- Ação mecânica das ondas.</li> </ul>	É a zona mais sujeita à ação corrosiva. As estruturas ficam quase continuamente molhadas com água bem aerada. Ventos e ondas contribuem para destruição mecânica e abrasão/remoção de películas de tintas. Não se observa a formação de bioincrustações.
Faixa de variação de maré	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentração de oxigênio;</li> <li>- Bioincrustações.</li> </ul>	Corrosão acentuada devido a sinergia entre a ação mecânica do mar e a ocorrência de pilhas de aeração diferencial, com áreas anódicas variáveis de acordo com o nível da maré. Formação de bioincrustações que podem proteger a estrutura, ou favorecer a corrosão por frestas

Zona marinha	Fatores que afetam a corrosão	Características corrosivas
Continuação...		
Submersa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura;</li> <li>- Pressão;</li> <li>- Concentração de O<sub>2</sub>;</li> <li>- Salinidade.</li> </ul>	<p>Imersão contínua e concentração de O<sub>2</sub> variável com a profundidade. Em águas superficiais observa-se corrosão acentuada devido a quase saturação de oxigênio, maior formação de bioincrustações que podem proteger o sistema, mas também podem aumentar a tensão sobre as armaduras dos dutos. Em águas profundas observa-se menor tendência à formação de bioincrustações e baixos níveis de O<sub>2</sub> que resulta em baixa ação corrosiva.</p>
Zona de lama		<p>Pode conter bactérias anaeróbicas, que dependendo dos sais presentes na região podem produzir H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub>. Dados empíricos apontam para ação corrosiva praticamente inexistente.</p>

Sob condições imersas o processo de corrosão varia bastante já que não apenas a salinidade muda com a profundidade (Figura 1) mas também a atividade biológica, temperatura, pressão e pH.

Observando-se a diversidade dos parâmetros da água do mar de acordo com a profundidade, optou-se pela utilização de água do mar sintética, segundo a norma ASTM D1141, com a intenção de eliminar a influência da composição da solução nos ensaios de corrosão e permitir comparação com dados da literatura. A Tabela 2 mostra a composição da água do mar sintética conforme a norma. (7)

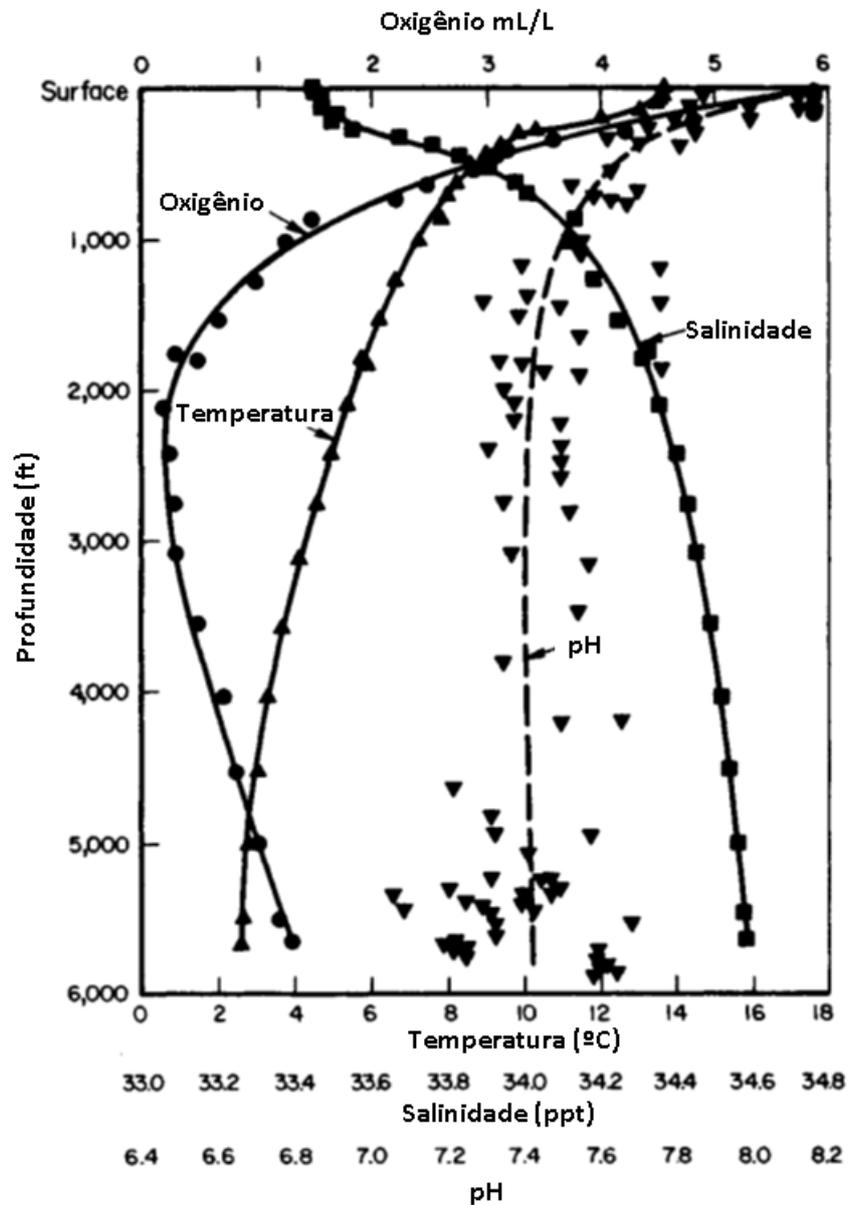


Figura 1 - Adaptado de “Corrosion of metals in marine environments an overview”

Tabela 2 - Composição da água do mar sintética, segundo ASTM D1141(7)

Concentração (g/L)			
NaCl	24,530	NaHCO <sub>3</sub>	0,201
MgCl <sub>2</sub>	5,200	KBr	0,101
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,090	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027
CaCl <sub>2</sub>	1,160	SrCl <sub>2</sub>	0,025
KCl	0,695	NaF	0,003

\*Adição de NaOH para ajuste de pH = 8,2 ± 0,1, se necessário.

## 2.2. FERRO EM ÁGUA DO MAR

A concentração de ferro em água do mar é no nível de traços e varia de 0,05 a 2 nmol L<sup>-1</sup> (8). Historicamente, diferentes formas de ferro foram definidas como sendo o que passa por um filtro-membrana de 0,45, 0,4, ou 0,2 µm. Atualmente, ferro particulado é definido como as espécies com diâmetro superior a 0,2 µm, ferro dissolvido como espécies que compreendem a faixa de 0,02 a 0,2 µm e o ferro solúvel espécies com diâmetro inferior a 0,02 µm. O ferro existe em quatro diferentes estados de oxidação, sendo eles 0, +II, +III e +VI, sendo Fe(II) e Fe(III) os dois estados predominantes. A transição redox entre Fe(II) e Fe(III) é dependente do pH e atividade eletroquímica (9). O principal mecanismo de controle da especiação inorgânica de ferro em meio iônico é através de reações de hidrólise e subsequente precipitação de oxi-hidróxidos férricos (Fe<sub>n/2</sub>(OH)<sub>3-n</sub> · xH<sub>2</sub>O) que com o passar do tempo convertem-se a fases mais estáveis como a hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goetita (α-FeO(OH)), lepidocrocita (γ-FeO(OH)) e maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O Fe (II) é mais solúvel que o Fe (III) em condição de pH neutro e concentração de O<sub>2</sub> ambiente na superfície dos oceanos, porém o Fe(II) é rapidamente oxidado pelo O<sub>2</sub>. Em condições de baixas concentrações de O<sub>2</sub>, o Fe(II) se torna a espécie dominante de ferro dissolvido. Outros fatores que reduzem a taxa de oxidação do íon ferroso, consequentemente aumentando sua concentração, são pH ácido, baixas temperaturas, baixa salinidade, ou complexação com ligantes (9,10).

Tabela 3 - Especiação de Fe(II) e Fe(III). Retirado de “The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. MILLERO, F. J.; Yao, W.; Aicher, J. – 1995. Pg. 29”

Table 5 The speciation of Fe(II) and Fe(III) in seawater at pH = 8.0 <sup>a</sup>			
Species	Fraction	Species	Fraction
Fe <sup>2+</sup>	0.75837	Fe <sup>3+</sup>	2.9 × 10 <sup>-11</sup>
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.00538	FeCl <sup>2+</sup>	
FeCO <sub>3</sub>	0.22583	FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.00053	FeF <sup>2+</sup>	
FeOH <sup>+</sup>	0.00989	FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	0.00000	FeF <sub>3</sub>	
		FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
		Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
		FeOH <sup>2+</sup>	
		Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.03660(0.02666) <sup>b</sup>
		Fe(OH) <sub>3</sub>	0.91807(0.66865)
		Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.04533(0.03301)
		FeL	(0.27168)

<sup>a</sup> Fractions less than 0.00001 are not given for minor Fe(III) species.

<sup>b</sup> The values in parentheses have been calculated for seawater with organics ([Fe(III)] = 10 nM, [L] = 4 nM and K<sub>FeL</sub><sup>\*</sup> = 10<sup>20</sup>; Gledhill and van den Berg, 1994).

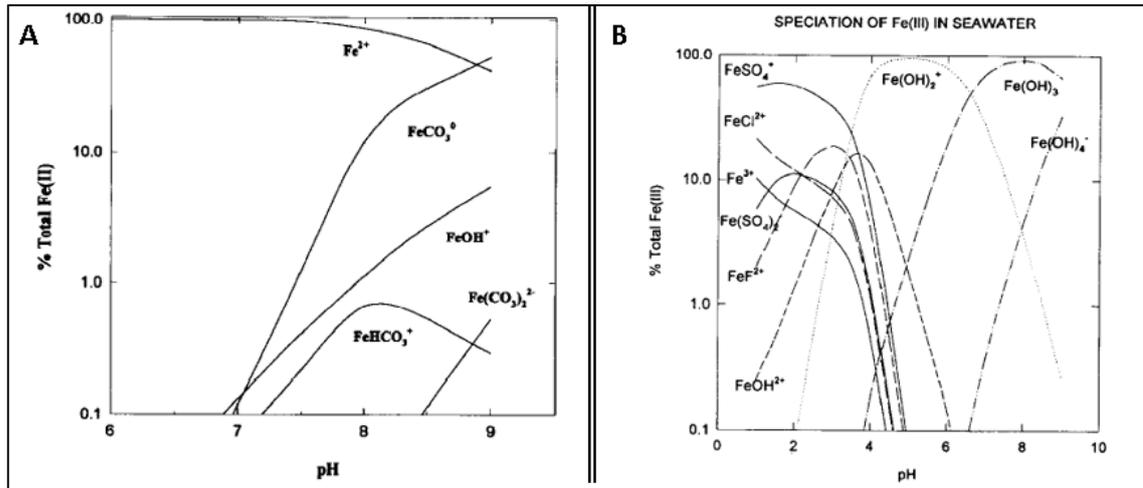


Figura 2 – Especiação de ferro em água do mar como função do pH. “A” ferro (II) e “B” ferro (III). Retirado de “The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. MILLERO, F. J.; Yao, W.; Aicher, J. – 1995. Pg. 29 e 35”

A solubilidade de ferro em água do mar é maior que em soluções de NaCl, ou água do mar irradiada com luz UV, indicando que a presença de ligantes orgânicos deve ser responsável pelo aumento de solubilidade do íon. Corroboram com essa observação análises de campo usando técnicas eletroquímicas apontando que aproximadamente 99% do ferro dissolvido está na forma de complexo orgânico (11). A utilização de água do mar sintética, segundo norma técnica ASTM D1147, elimina a contribuição de compostos orgânicos na solubilidade e especiação do ferro em solução.

### 2.3. CONFIGURAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Os dutos flexíveis são estruturas constituídas de camadas concêntricas de aço e polímero e são uma opção viável para o transporte de hidrocarbonetos do solo oceânico às unidades produtoras. O termo “flexível” descreve uma peculiaridade na construção dessas estruturas relacionada à liberdade de movimento entre as camadas da estrutura. São compostos, do interior para o exterior, de carcaça, capa interna, armadura de pressão, camadas anti-desgaste, armadura de tensão, *holding bandage* e capa externa.(12)

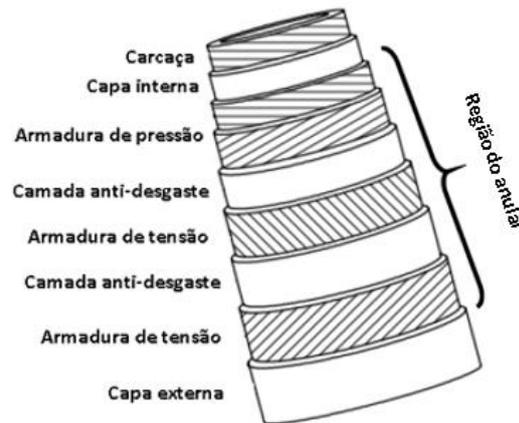


Figura 3 - Esquema da estrutura de um duto flexível. (Adaptado de Ribeiro (12))

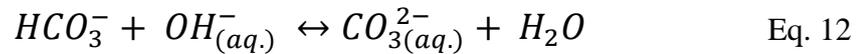
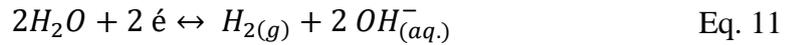
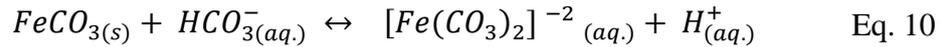
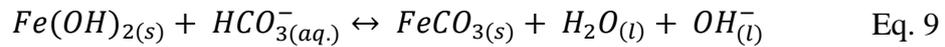
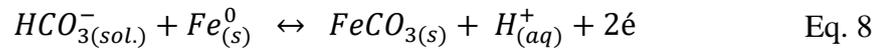
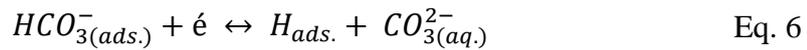
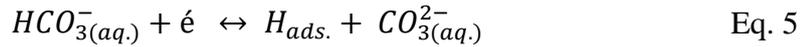
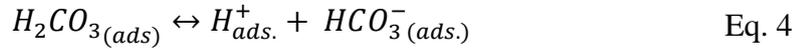
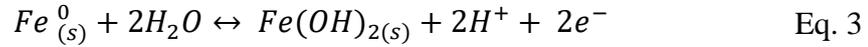
O fenômeno corrosivo entre os componentes metálicos do duto flexível e a água do mar ocorrem em um espaço confinado, também conhecido como região anular, situado entre as capas poliméricas interna e externa (Figura 3). A razão de confinamento desta região em dutos flexíveis geralmente situa-se entre 0,03 e 0,1 mL cm<sup>-2</sup>.(13)

#### 2.4. FENÔMENO CORROSIVO NA REGIÃO DO ANULAR

A corrosão de aços na região anular de dutos flexíveis ocorre em sistemas confinados, onde a razão entre o volume de solução e a área superficial de aço exposta é muito pequena. Em sistemas confinados a concentração de íons provenientes do processo corrosivo varia de forma mais rápida.

Em ambientes aquosos contendo CO<sub>2</sub>, o processo de corrosão de aços se dá de forma eletroquímica e contempla a reação anódica de dissolução de ferro (Eq. 3), a reação de dissociação do ácido carbônico (Eq. 4) e as reações catódicas em ambiente anóxico (Eqs. 5, 6 e 8), conforme o pH. Quando pH < 5, a principal reação no sistema está representada pela Eq. 4. As reações representadas pelas Eq. 5 – 7 são as “semi-reações” catódicas alternativas à Eq. 4 quando o pH do sistema está entre 6,5 e 6,8. Em pH > 6,8 a Eq. 5 representa a principal reação catódica do sistema, enquanto as reações anódicas passam a produzir siderita, Eq. 8. A camada previamente formada de hidróxido de ferro (Eq. 3) reage com bicarbonato espessando o filme de siderita formado (Eq. 9), enquanto o excesso de íons bicarbonato podem reagir com a siderita causando dissolução do filme, de acordo com a Eq. 10. Em pH ≥ 7 a reação catódica

dominante é a de redução da água, Eq. 11, aumentando a concentração de  $\text{OH}^-$  no meio e causando acúmulo de  $\text{CO}_3^{2-}$ , de acordo com a Eq. 12.



O produto de corrosão comumente encontrado nesse tipo de ambiente é a siderita (carbonato de ferro, ou  $\text{FeCO}_3$ ). A formação de um filme de carbonato de ferro pode proteger o aço do processo de corrosão, dependendo das condições do sistema. Os fatores que influenciam a formação e as propriedades do filme são pH, temperatura, alcalinidade ( $[\text{HCO}_3^-]$ ) e concentração de ferro dissolvido. Considera-se protetora a camada quando a taxa de precipitação do filme é superior à taxa de corrosão do aço (4).

A corrosão em meio *sour* contém, além da dissolução parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{HS}^-$ , a reação catódica de redução de  $\text{H}_2\text{S}$ . Em  $\text{pH} > 6$  a espécie dominante passa a ser  $\text{S}^{2-}$ . (14)



O produto de corrosão mais encontrado em ambientes *sour* é a *mackinawite* ( $\text{FeS}$ ) e pode ocorrer tanto por precipitação, quando as concentrações de ferro e sulfeto excedem o limite de solubilidade, ou por quimissorção de  $\text{H}_2\text{S}$  na superfície do aço (15).

## 2.5. DETERMINAÇÃO DE FERRO

Existem diversas formas de se quantificar o teor de ferro em um determinado material, mas muitos trabalhos recentes focam na determinação do íon em água do mar. O ferro é considerado um dos metais mais importantes na água do mar, mesmo apresentando concentração subnanomolar, pois é um micronutriente chave na regulação da produtividade primária marinha em grande porção dos oceanos e, conseqüentemente, influencia o ciclo global de carbono e o clima no planeta.(16)

Uma das primeiras tentativas de se quantificar ferro em água do mar foi realizada por Cooper em 1935, utilizando um método espectrofotométrico com tripiridil como composto formador do grupo cromóforo. Outros ligantes, tais como a 1,10-fenantrolina e a batofenantrolina, foram desenvolvidos para determinação espectrofotométrica de ferro apresentando maior seletividade e sensibilidade. Ainda assim, apesar da metodologia apresentar vantagens como preço e simplicidade, a sensibilidade não é suficiente para determinação de traços de ferro em água do mar.(9)

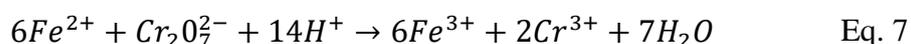
Entre as décadas de 70 e 80, a principal abordagem para determinação de ferro em água do mar era de pré-concentração utilizando extração com solvente, ou coprecipitação, seguido de análise em forno de grafite (GFAAS). A metodologia de extração mais popularmente empregada foi desenvolvida por Bruland, em 1979. Atualmente o principal método para determinação de ferro é através de espectrometria de massas com plasma acoplado induzido (ICP-MS), fornecendo alta sensibilidade e agilidade às análises. (17)

Um dos principais desafios na quantificação de ferro, e especialmente na especiação, está contido nos procedimentos de amostragem, pois a amostra ao ser coletada pode rapidamente passar por transformações devido à alta reatividade do ferro. Dessa forma várias metodologias estão sendo desenvolvidas para a realização de análises em tempo real. (9,17)

As amostras de água do mar em ensaios que visam simular a região do anular alagado são geralmente super saturadas em ferro, e por isso fazem-se necessário mais trabalhos que busquem comparar e validar metodologias clássicas de determinação de ferro para esses sistemas confinados.

### 2.5.1. Titulação potenciométrica

O dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) é um agente oxidante tal como o permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), porém não tão forte. Pode ser obtido puro, é estável até seu ponto de fusão e suas soluções são estáveis por tempo indeterminado, desde que se evite evaporação, fazendo dele um excelente padrão primário. Além disso, ele não reage com HCl e possui preço moderado. As desvantagens do  $K_2Cr_2O_7$  em relação ao  $KMnO_4$  são seu menor potencial e baixa taxa de reação com alguns agentes redutores. O preparo de uma solução padrão de concentração conhecida é simples e direto, sendo necessário apenas a secagem do sal entre 150 e 200 °C antes da pesagem. A principal aplicação do dicromato é na quantificação de Fe(II) através de titulação, segundo a Equação 7 abaixo.



A técnica consiste da oxidação do íon Fe(II) pelo íon dicromato, quando há excesso de prótons no meio e é frequentemente utilizada na determinação do teor de ferro em minérios, pois envolvem uma etapa de digestão ácida. O ponto final da titulação não pode ser determinado de forma visual devido à complexidade da mistura de verde proveniente do Cr(III) e alaranjado do Cr(VI), tornando necessária a utilização de um indicador redox, tal como o ácido difenilaminosulfônico, ou a utilização de outras metodologias para determinação do ponto final, tal como técnicas potenciométricas de titulação. (18,19)

### 2.5.2. Espectrofotometria

A espectrofotometria consiste na absorção/emissão da radiação eletromagnética por parte de um componente na solução. A luz é uma forma de radiação a qual o olho humano é sensível com coloração dependente do seu comprimento de onda, sendo a luz branca constituída da mistura de todas as cores. Quando a radiação atinge um meio homogêneo, uma porção da luz incidente é refletida, outra absorvida pelo meio e o restante é transmitido. Quando a luz emitida possui comprimento de onda na faixa do ultravioleta ao visível, refere-se à técnica como espectrofotometria Uv-Vis.

A lei de Lambert-Beer afirma que a atenuação da luz incidente depende da concentração das moléculas absorventes e do caminho ótico no qual a absorção ocorre. A razão entre a intensidade da luz transmitida pela solução e da luz emitida pela fonte é chamada de transmitância. A absorbância se relaciona com a transmitância por um fator

logarítmico e é proporcional à concentração do analito na solução e ao caminho óptico percorrido pelo feixe de luz.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{Eq. 8}$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_t} \quad \text{Eq. 9}$$

$$A = alc \quad \text{Eq. 10}$$

onde T é a transmitância,  $I_t$  a intensidade de luz transmitida pela solução,  $I_0$  a intensidade de luz emitida pela fonte, A a absorvância,  $a$  uma constante chamada absorvividade,  $l$  o caminho óptico percorrido e  $c$  a concentração da solução. Quando se trabalha com concentrações molares, a constante  $a$  é chamada de absorvividade molar e representada por  $\epsilon$ .

Um dos métodos espectrofotométricos mais consagrados e desenvolvidos é o da 1,10-fenantrolina. O Fe(II) reage com a *o*-fenantrolina, com estequiometria 1:3 (ferro: *o*-fenantrolina), formando um complexo de coloração laranja avermelhado que é independente do pH na faixa de 2 a 9 e estável por um longo período. Para determinação de ferro total pode-se utilizar cloreto de hidroxilamônio para reduzir o Fe(III) a Fe(II) antes da adição da *o*-fenantrolina. O íon ferroso é quantificado utilizando-se uma luz monocromática com comprimento de onda de 510 nm. As principais causas de interferência para essa técnica são Ag, Bi, Cu, Ni, Co,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  e elevados teores de matéria orgânica. Além disso, outra fonte de erro é o espalhamento de luz para amostras que apresentam turbidez. (18,19)

### **3. OBJETIVOS**

O trabalho tem como objetivo principal a comparação entre duas técnicas de quantificação de ferro solúvel: titulação potenciométrica e espectrofotometria por UV-Vis em soluções de água do mar sintética submetidas a ensaios de corrosão em ambientes confinados.

Como objetivos específicos avaliaremos o efeito de três variáveis em ambas as técnicas: efeito de filtração, do tempo de conservação e de concentração das amostras.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. AMOSTRAGEM

Uma série de amostras, simulando o ambiente confinado da água do mar sintética de estruturas em aço, serão analisadas através de titulação potenciométrica e espectroscopia de absorção molecular, utilizando dicromato de potássio como titulante e *o*-fenantrolina como formador de cromóforo, respectivamente. As amostras foram divididas em dois grupos, de alta concentração (com teor de ferro acima de 1000 ppm) e baixa concentração (com teor de ferro abaixo de 1000 ppm) e analisadas seguindo o fluxograma abaixo, Figura 4. A filtragem das amostras deu-se através de um filtro membrana com diâmetro de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ . Para garantir a reprodutibilidade das análises, todas as vidrarias utilizadas na manipulação de amostras contendo ferro foram lavadas a quente com HCl P.A. diluído a 70% (v/v) seguido de água deionizada.

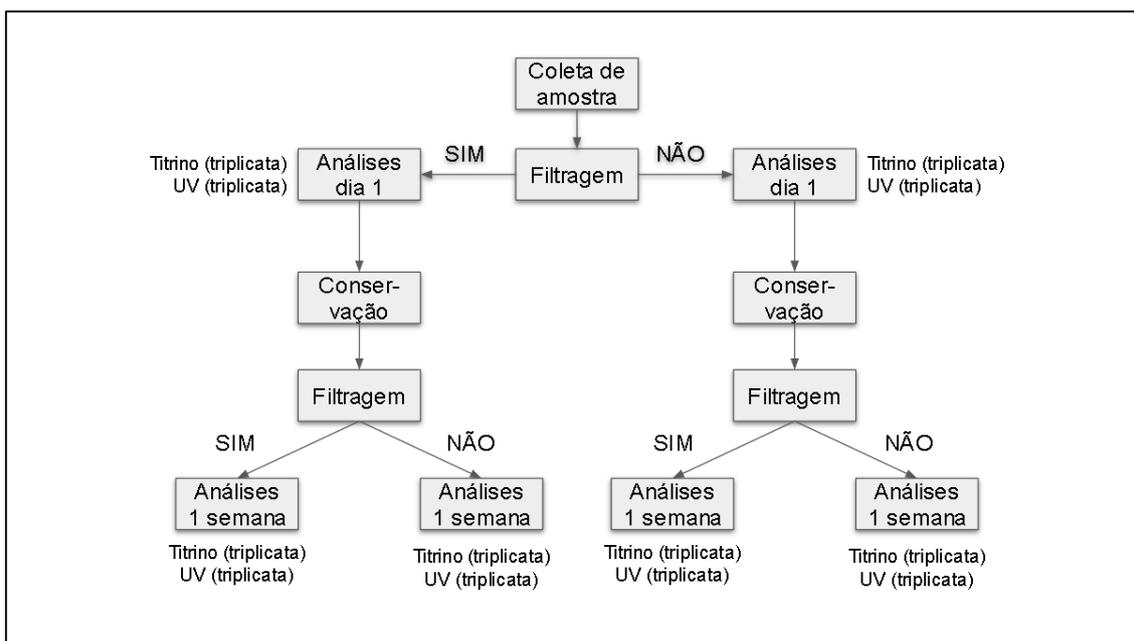


Figura 4 - Fluxograma de análises de amostras

#### 4.1.1. Titulação potenciométrica

Em uma alíquota de 10 mL de amostra adicionou-se 20 mL de HCl 4 mol L<sup>-1</sup>, 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> P.A. e 8 gotas de solução aquosa de ácido difenilamino sulfônico 0,2%. Essa solução é então titulada usando K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,00016 mol L<sup>-1</sup>, com monitoramento do potencial

do sistema utilizando um eletrodo combinado e a titulação é encerrada quando ocorre uma rápida e nítida queda de potencial. Cada amostra foi analisada em triplicata.

#### 4.1.2. UV-Vis

A quantificação de ferro nas amostras se deu através da comparação das amostras com uma curva de calibração. Os padrões de ferro foram preparados utilizando sulfato ferroso amoniacal, tampão de acetato de sódio (pH = 2), soluções de cloreto de hidroxilamina (5%) e *o*-fenantrolina (0,2%) e suas absorbâncias lidas em  $\lambda = 510$  nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV 1900i. As amostras analisadas foram diluídas 1000 vezes em balão volumétrico de 100 mL e a esse foi adicionado 5 mL da solução de Cloreto de Hidroxilamina (5%), 0,4 mL do tampão de acetato de sódio (pH = 2) e 1 mL da solução de *o*-fenantrolina (0,2%), para amostras de baixa concentração (até 1000ppm). Às amostras de alta concentração, adicionou-se o dobro da quantidade de cada reagente. Os controles foram preparado do mesmo modo que as amostras, porém utilizando 0,1 mL de água do mar sintética não ensaiada. As cubetas utilizadas possuíam caminho óptico de 1 cm. Cada amostra foi analisada em triplicata.

#### 4.2. ANOVA

Para verificar se houve, ou não, mudanças significativas entre as diferentes condições de análises foi utilizado o software Minitab com a ferramenta ANOVA, como teste complementar, considerando significativa uma variável quando seu “p-valor” for menor que 0,05. Os resultados foram analisados em 4 grupos distintos considerando as seguintes variáveis:

- Análise 1 comparou os resultados de amostras da faixa alta de concentração analisadas no dia da coleta e com uma semana de conservação, com ou sem filtração na coleta e a técnica (dicromatometria e espectrofotometria) utilizada para quantificação;
- Análise 2 usou as mesmas variáveis da análise 1, porém para amostras da faixa baixa de concentração;
- Análise 3 comparou os resultados de amostras da faixa alta de concentração analisadas com ou sem filtração na coleta, com ou sem filtração após uma semana de conservação (refiltragem) e a técnica utilizada para quantificação;
- Análise 4 comparou as mesmas variáveis da análise 3, porém para amostras da faixa baixa de concentração.

Como a faixa de concentração não é um parâmetro de entrada da análise, mas sim um desfecho, buscou-se avaliar se a faixa de concentração poderia ser uma variável significativa através da comparação dos resultados entre as análises 1 e 2, e 3 e 4.

## 5. RESULTADOS

Afim de comparar as duas técnicas de quantificação de ferro no presente trabalho, avaliou-se as três variáveis conforme ilustrado na Figura 4. O presente capítulo está dividido em 3 partes:

- **Efeito do tempo de conservação;**
- **Faixa de concentração das amostras;**
- **Efeito das filtrações.**

Para facilitar a apresentação dos resultados, utilizou-se um sistema de códigos para identificar as amostras construído da seguinte forma:

t-FC-xFI-xFD-técnica

onde t refere-se ao momento da análise, sendo “0” no dia da coleta e “1S” após uma semana de conservação; FC às faixas de concentração das amostras, sendo “FB” faixa baixa e “FA” faixa alta; xFI e XFD à ocorrência ou não de filtração na coleta da amostra e após uma semana de conservação, respectivamente, sendo “CFI e CFD” com filtração e “SFI e SFD” sem filtração; e a técnica representada por “UV” para amostras analisadas pela técnica colorimétrica e “TI” por dicromatometria.

### 5.1. EFEITO DA FILTRAÇÃO

Efeito da filtração: neste capítulo, avaliou-se o efeito da filtração em relação ao tempo de conservação, ou seja, filtração no ato da coleta e/ou no dia da análise, após uma semana (refiltração);

#### 5.1.1. Efeito da filtração no ato da coleta

Os resultados de amostras de baixa concentração analisadas no dia da coleta (Tabela 3) apresentaram teores de ferro de  $413,5 \pm 10,9$  ppm e  $541,5 \pm 5,4$  ppm, utilizando dicromatometria e espectrofotometria, respectivamente, para amostras que passaram por filtração em membrana de  $0,2 \mu\text{m}$ , e de  $491,9 \pm 12,2$  ppm e  $578,5 \pm 4,1$  ppm de ferro, para amostras que não foram filtradas na coleta.

Já as amostras de alta concentração analisadas no dia da coleta apresentaram teores de ferro de  $2722,6 \pm 115,9$  ppm e  $2901,7 \pm 20,3$  ppm, utilizando dicromatometria e espectrofotometria, respectivamente, para amostras que passaram por filtração em membrana

de 0,2  $\mu\text{m}$ , e de  $2961,7 \pm 64,4$  ppm e  $2783,1 \pm 96,7$  ppm de ferro, para amostras que não foram filtradas na coleta.

Tabela 4 – Teor de ferro (ppm)

		MÉDIA E DESVPAD							
		COM FI				SEM FI			
		TITRINO		UV		TITRINO		UV	
		MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD
<b>BAIXA C</b>		413,5	10,9	541,5	5,4	491,9	12,2	578,5	4,1
<b>ALTA C</b>		2722,6	115,9	2901,7	20,3	2961,7	64,4	2783,1	96,7
		<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>
<b>BAIXA C</b>			438,9		515,5		463,8		521,17
			9,2		5,7		9,7		11,2
<b>ALTA C</b>			2660,5		2922,4		3015,4		2969,1
			150,9		15,3		62,6		14,7

Pela técnica de UV-Vis, independente da filtração no ato da coleta, as amostras da faixa baixa mostraram teores de ferro menores após uma semana de conservação, ver Figura 5-A. Entretanto as amostras de faixa alta mostraram maiores valores sem filtração além de um elevado desvio padrão (96,7 ppm), conforme visualizado na Figura 5-B.

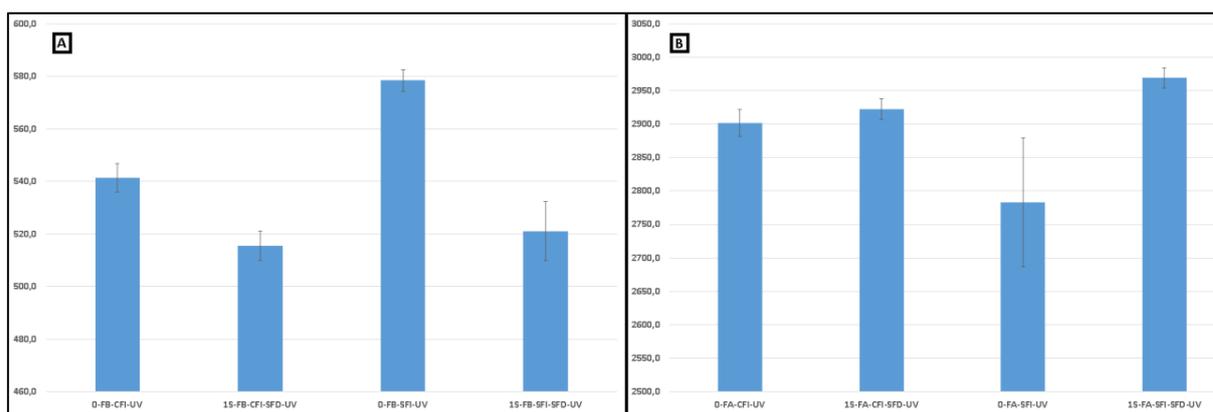


Figura 5 – Teor de ferro (ppm) obtido por UV em amostras sem re filtração. “A” faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e “B” faixa alta (1000-3000 ppm)

Pela técnica de dicromatometria, independente da faixa de concentração (faixa baixa Figura 6-A e faixa alta Figura 6-B), observamos que as amostras não filtradas mostram

valores significativamente maiores que as filtradas. Os desvios padrões encontrados para essa técnica não apresentaram discrepância entre os valores obtidos.

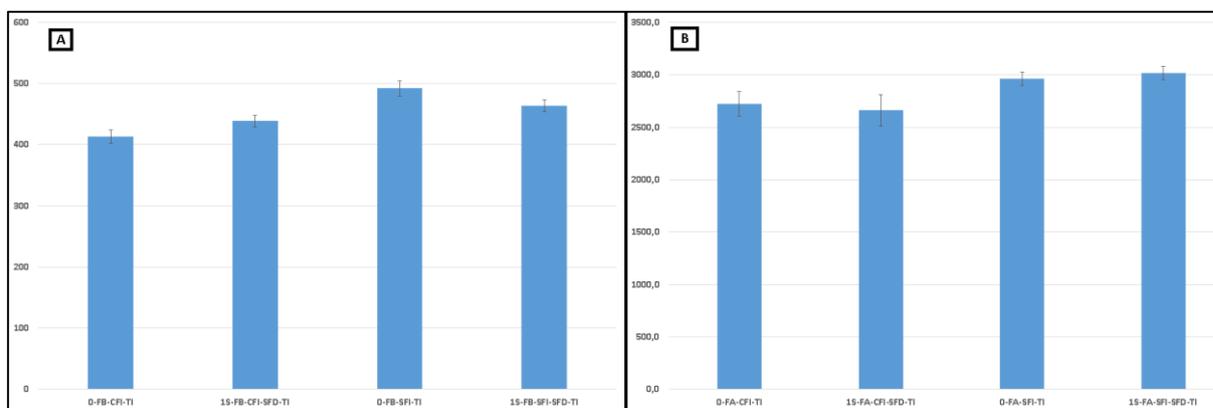


Figura 6 – Teor de ferro (ppm) obtido por dicromatometria em amostras sem reflitração. “A” faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e “B” faixa alta (1000-3000 ppm)

### 5.1.2. Efeito da refiltração após 1 semana de conservação

As mesmas amostras do capítulo anterior foram novamente analisadas após uma semana de conservação com HCl a 4 °C, sendo cada uma (baixa ou alta concentração e filtrada, ou não filtrada) submetida a nova filtração, ou não. Os teores de ferro encontrado na amostra de baixa concentração que foi filtrada na coleta foram de  $446,1 \pm 7,5$  ppm e  $438,9 \pm 9,2$  ppm por dicromatometria, para amostra com e sem nova filtração respectivamente, e de  $515,6 \pm 1,4$  ppm e  $515,5 \pm 5,7$  ppm pelo método da *o*-fenantrolina, em amostras com e sem nova filtração respectivamente. Já a amostra que não foi filtrada na coleta apresentou concentração de ferro de  $465,8 \pm 8,8$  ppm e  $463,8 \pm 9,7$  ppm por titulação potenciométrica, em amostras com e sem nova filtração respectivamente, e de  $523,9 \pm 2,6$  ppm e  $521,1 \pm 11,2$  ppm pelo método colorimétrico, para amostras com e sem nova filtração respectivamente.

A amostra de alta concentração com filtragem na coleta apresentou resultados de  $3017,1 \pm 60,1$  ppm e  $2660,5 \pm 150,9$  ppm utilizando titulação, para amostra com e sem nova filtração respectivamente, e de  $2941,7 \pm 6,4$  ppm e  $2922,4 \pm 15,3$  ppm por UV-Vis, para amostras com e sem nova filtração respectivamente. Enquanto a amostra de alta concentração sem filtragem na coleta apresentou concentração de  $3063,7 \pm 81,6$  ppm e  $3015,4 \pm 62,6$  ppm por dicromatometria, para amostra com e sem nova filtragem respectivamente, e de  $2939,2 \pm 6,9$  ppm e  $2969,1 \pm 14,7$  ppm por espectrofotometria, com e sem nova filtragem respectivamente.

Tabela 5 - Teores de ferro

		MÉDIA E DESVPAD							
		COM FI				SEM FI			
		TITRINO		UV		TITRINO		UV	
<b>BAIXA</b>									
<b>C</b>		413,5	10,9	541,5	5,49	491,9	12,2	578,5	4,1
<b>ALTA C</b>		2722,6	115,9	2901,7	20,3	2961,7	64,4	2783,1	96,7
		MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD
		<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>
<b>BAIXA</b>		446,1		515,6		465,8		523,9	
<b>C</b>		7,5		1,4		8,8		2,6	
<b>ALTA C</b>		3017,1		2941,7		3063,7		2939,2	
		60,1		6,4		81,6		6,9	

Para as amostras que foram refiltradas, observa-se uma queda significativa do teor de ferro na faixa baixa de concentração (Figura 7-A), enquanto as amostras de alta concentração apresentaram comportamento diferente. Na faixa alta, observou-se um grande desvio padrão para amostra não filtrada na coleta (96,7 ppm), o que torna o dado não confiável, além disso, todas as amostras que foram filtradas, não apresentaram variações significativas.

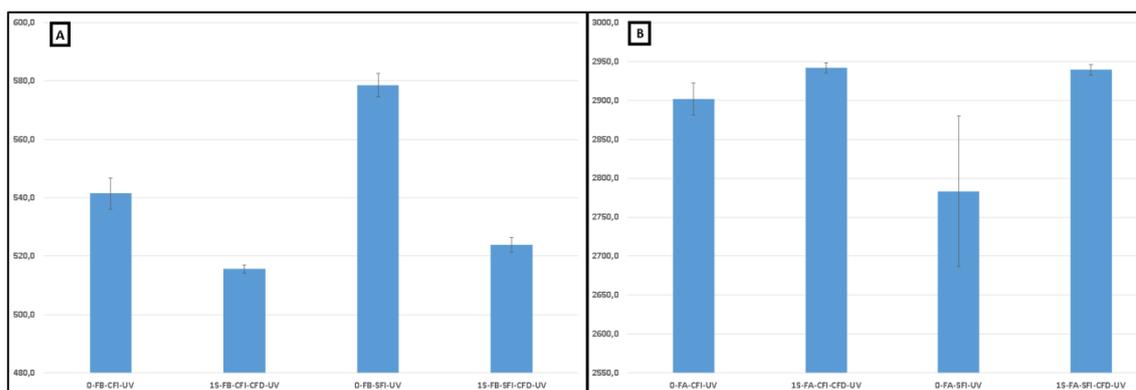


Figura 7 – Teor de ferro (ppm) obtido por UV em amostras com refiltração. “A” faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e “B” faixa alta (>1000ppm)

Para as amostras que foram refiltradas, tanto na faixa baixa (Figura 8-A), quanto na faixa alta (Figura 8-B) não apresentaram diferenças nas medidas, independente de ter ocorrido filtração na coleta, ou não. Todas as medidas apresentaram desvios padrões menores que 116 ppm.

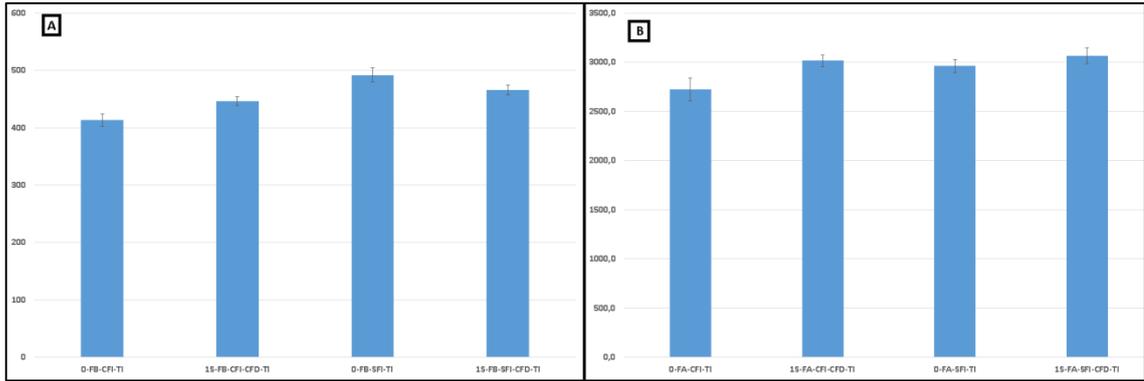


Figura 8 – Teor de ferro (ppm) obtido por dicromatometria em amostras com re filtração. “A” faixa baixa (0-1000 ppm) de concentração e “B” faixa alta (>1000 ppm).

### 5.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA ANOVA

A análise estatística dos dados obtidos utilizando a técnica ANOVA foi utilizada para observar quais variáveis são significativas na determinação do teor de ferro. Foram avaliadas as seguintes variáveis:

- Faixa de concentração;
- Tempo de conservação;
- Filtragem na coleta;
- Refiltragem;
- Técnica.

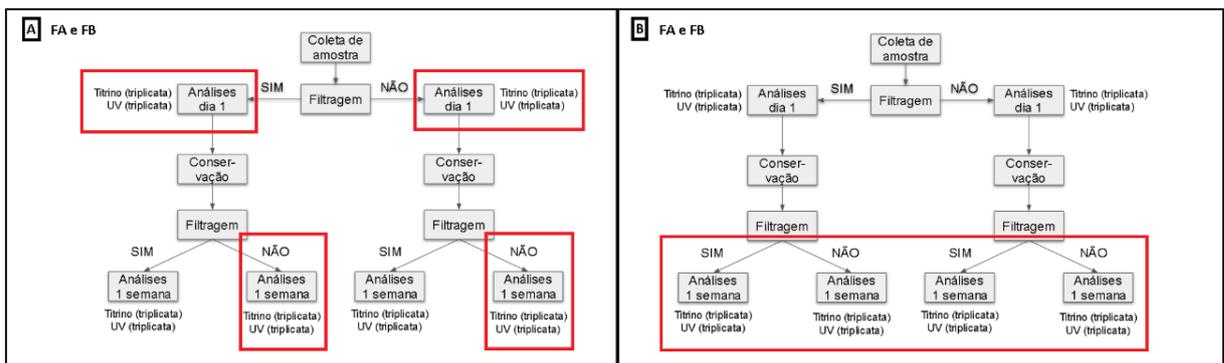


Figura 9 – Diagrama esquemático dos parâmetros de entrada analisados por ANOVA. “A” Análises 1 e 2 e “B” Análises 3 e 4.

### 5.2.1. Faixa alta de concentração

O momento da análise de uma amostra da faixa alta de concentração de ferro (no dia da coleta, ou 7 dias depois) e a técnica de análise (dicromatometria, ou UV-Vis) não tiveram diferenças significativas nos teores obtidos. Contudo a filtração no ato da coleta das amostras apresentou diferenças significativas nos resultados, conforme pode ser observado pelo “p-valor” na Tabela 6.

Tabela 6 – Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância.

Factor	Type	Levels	Values
Tempo	fixed	2	NoDia; UmSem
Filtragem inicial	fixed	2	Não; Sim
Tecnica	fixed	2	Titrimo; UV
Repetição	fixed	3	1; 2; 3

Analysis of Variance for Desfecho					
Source	DF	SS	MS	F	P
Tempo	1	14755	14755	0,90	0,356
Filtragem inicial	1	102231	102231	6,21	0,023
Tecnica	1	17510	17510	1,06	0,316
Repetição	2	81219	40610	2,47	0,113
Error	18	296411	16467		
Total	23	512127			

### 5.2.2. Faixa baixa de concentração

O momento da análise da amostra (no dia ou 7 dias depois), a técnica utilizada (Titulação ou UV-Vis) e a filtração da amostra no ato da coleta apresentaram diferenças significativas nos resultados obtidos para amostras com baixa concentração de Fe, conforme observado pelo “p-valor” na Tabela 7.

Tabela 7 - Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância.

Factor	Type	Levels	Values
Tempo	fixed	2	NoDia; UmSem
Filtragem inicial	fixed	2	Não; Sim
Tecnica	fixed	2	Titrimo; UV
Repetição	fixed	3	1; 2; 3

Analysis of Variance for Desfecho					
Source	DF	SS	MS	F	P
Tempo	1	2791	2791	6,02	0,025
Filtragem inicial	1	7999	7999	17,25	0,001
Tecnica	1	45511	45511	98,14	0,000
Repetição	2	329	164	0,35	0,706
Error	18	8348	464		
Total	23	64977			

### 5.2.3. Alta concentração com fator de filtragem no dia

A técnica (Titulação ou UV-Vis) não apresentou diferenças significativas nos resultados obtidos para amostras com alta concentração de Fe. Entretanto a filtragem na coleta da amostra apresentou diferenças significativas nos teores obtidos. A refiltragem apresentou resultados que indicam uma possível relevância desse fator, pois apresentou “p-valor” próximo a 0,05, conforme observado na Tabela 8.

Tabela 8 - Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância.

Factor	Type	Levels	Values
Filtragem inicial	fixed	2	Não; Sim
Filtragem no dia	fixed	2	Não; Sim
Tecnica	fixed	2	Titrimo; UV
Repetição	fixed	3	1; 2; 3

Analysis of Variance for Desfecho					
Source	DF	SS	MS	F	P
Filtragem inicial	1	74512	74512	5,30	0,034
Filtragem no dia	1	58322	58322	4,15	0,057
Tecnica	1	93	93	0,01	0,936
Repetição	2	44977	22489	1,60	0,230
Error	18	253258	14070		
Total	23	431163			

### 5.2.4. Baixa concentração com fator de filtragem no dia

A filtragem na coleta e técnica utilizada (Titulação ou UV-Vis) apresentaram diferença significativa nos resultados obtidos para amostras da faixa baixa de concentração de Fe, conforme observado pelo “p-valor” na Tabela 9.

Tabela 9 - Variáveis consideradas e output do software Minitab para análise de variância.

Factor	Type	Levels	Values
Filtragem inicial	fixed	2	Não; Sim
Filtragem no dia	fixed	2	Não; Sim
Tecnica	fixed	2	Titrimo; UV
Repetição	fixed	3	1; 2; 3

Analysis of Variance for Desfecho					
Source	DF	SS	MS	F	P
Filtragem inicial	1	1279,7	1279,7	13,69	0,002
Filtragem no dia	1	55,4	55,4	0,59	0,451
Tecnica	1	25637,7	25637,7	274,28	0,000
Repetição	2	148,4	74,2	0,79	0,467
Error	18	1682,5	93,5		
Total	23	28803,7			

## 6. DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos, podemos fazer inicialmente uma discussão desses baseada no processo de filtração e conservação afim de posteriormente podermos comparar as duas técnicas estudadas.

Quanto ao processo de filtração podemos observar que em baixa concentração a filtração no ato da coleta diminui o teor de ferro na amostra independente da técnica utilizada para quantificação. A técnica de UV-Vis mostrou uma queda mais proeminente nos desvios padrão encontrados, quando comparada à dicromatometria, o que se atribui, possivelmente, a eliminação de particulados em solução que vêm a causar o retroespalhamento do feixe de luz incidente. Em amostras da faixa alta de concentração observou-se um desvio padrão elevado (na ordem de 96 ppm) para técnica de UV-Vis, quando a amostra não é filtrada na coleta. Dessa forma é plausível supor que, pela técnica espectrofotométrica se mostrar mais sensível ao processo de filtração, propõe-se que as amostras sejam filtradas na coleta, independente da concentração, o que corrobora com o resultado obtido por ANOVA, que mostrou que a filtragem no ato da coleta é sempre significativa, independente da faixa de concentração da amostra.

As análises das amostras que foram submetidas a refiltragem após uma semana de armazenamento, sob condições de conservação já descritas no trabalho, mostram menores desvios padrão independentemente da técnica de análise. Além disso, observa-se que a filtração no ato da coleta já é suficiente para reduzir os valores de desvio padrão das amostras e ainda minimiza o tempo de contato da amostra com o O<sub>2</sub> atmosférico, pois o processo de filtração pode ser dispendioso. A análise de ANOVA complementa estes resultados indicando uma tendência da refiltragem ser afetada em condições de alta concentração. Novamente, destaca-se a relevância da filtragem no ato da coleta para fins de melhoria da precisão das técnicas quando aplicadas a amostras com uma semana de conservação.

A técnica de UV-VIS aparentou ser mais adequada para a aplicação em questão, uma vez que os ensaios ocorrem com volume limitado de solução e a extração de alíquotas maiores de amostra, como proposto pela metodologia dicromatométrica, pode afetar a razão de confinamento do sistema, influenciando diretamente o processo corrosivo e de formação de filme de siderita. Além disso, a técnica de UV-Vis estabiliza de forma mais eficiente as amostras (triplicata) durante o procedimento experimental, devido à complexação do ferro

com a *o*-fenantrolina, quando comparada às amostras analisadas por dicromatometria. Acredita-se que, apesar da elevada acidez do preparo das amostras para análise dicromatométrica, ainda ocorre a oxidação do ferro (II) no sistema, pois a análise de uma amostra em triplicata apresentou queda sistêmica do teor de ferro da primeira até a terceira medida, devido o acúmulo de tempo. A utilização de cromo hexavalente na dicromatometria também fortalece a opção da utilização preferencial da técnica espectrofotométrica.

Tabela 10 - Médias e desvios padrões dos resultados (ppm) obtidos em cada condição

		MÉDIA E DESVPAD							
		COM FI				SEM FI			
		TITRINO		UV		TITRINO		UV	
		MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD	MÉDIA	DESVPAD
<b>BAIXA</b>		413,5	10,9	541,5	5,4	491,9	12,2	578,5	4,1
<b>C</b>									
<b>ALTA C</b>		2722,6	115,9	2901,7	20,3	2961,7	64,4	2783,1	96,7
		<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>	<b>C FD</b>	<b>S FD</b>
<b>BAIXA</b>		446,1	438,9	515,6	515,5	465,8	463,8	523,9	521,1
<b>C</b>		7,5	9,2	1,4	5,7	8,8	9,7	2,6	11,2
<b>ALTA C</b>		3017,1	2660,5	2941,7	2922,4	3063,7	3015,4	2939,2	2969,1
		60,1	150,9	6,4	15,3	81,6	62,6	6,9	14,7

## 7. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho é possível concluir que, dentre as metodologias propostas, o método espectrofotométrico é o mais indicado para quantificação de ferro em sistemas confinados por aparentar ser mais sensível e permitir a utilização de volume até 100x menores que na dicromatometria, causando menores alterações no sistema com alta razão de confinamento, além de não expor o operador ao risco de manuseio de cromo hexavalente e permitir rápido preparo de múltiplas análises com melhor estabilização do ferro em solução, devido à complexação com a *o*-fenantrolina.

Além disso, é possível concluir que a filtração no ato da coleta das amostras melhora de forma geral a reprodutibilidade dos resultados obtidos, como evidenciado pela redução do desvio padrão de 96 para 20 ppm na amostra da faixa alta de concentração analisada pelo método da *o*-fenantrolina e que a agilidade com que se executa as análises também afeta diretamente o resultado obtido, conforme observado empiricamente, uma vez que a concentração das amostras analisadas sequencialmente por dicromatometria apresentou uma tendência de queda no teor obtido. A realização de nova filtração, após uma semana de conservação da amostra, não aparentou melhorar significativamente a reprodutibilidade das análises.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, T. d. C. et al. New insights on the role of CO<sub>2</sub> in the mechanism of carbon steel corrosion. **Corros Sci.** v. 120, p. 239-250, 2017.
2. SK, M. H. et al. Local supersaturation and the growth of protective scales during CO<sub>2</sub> corrosion of steel: Effect of pH and solution flow. **Corros Sci.** v. 126, p. 26-36, 2017.
3. DE MOTTE R. et al. A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO<sub>2</sub> corrosion of low alloy steel. **Corros Sci.** v.172, p. 108666, 2020.
4. ROGOWSKA M. et al. Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> environment. **Corros Eng Sci Technol.** v. 51, p. 90-103, 2016.
5. SRIVASTAVA, S. et al. Utilising the principles of FeCO<sub>3</sub> scaling for cementation in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>(g)-Fe system. **Corros Sci.** v. 169, p. 108613, 2020.
6. GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360 p.
7. ASTM D19 Committee. ASTM D1141 - Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. USA: ASTM International; 2013.
8. ACHTERBERG, E. P. et al. Determination of iron in seawater. **Anal Chim Acta.** v.442, p. 1-14, 2001.
9. LIN, M. et al. Determination of iron in seawater: From the laboratory to in situ measurements. **Talanta.** v. 188, p. 135–144, 2018.
10. BLAIN, S.; TAGLIABUE, A. Iron cycle in oceans. London, UK: ISTE, Hoboken, NJ, USA: Wiley; 2016. 118 p.
11. VAN DEN BERG, C. M. G. Evidence for organic complexation of iron in seawater. **Mar Chem.** v. 50(1-4), p. 139-157, 1995.
12. RIBEIRO, R. F. **Annulus CO<sub>2</sub>-corrosion of high strength steel wires from unbounded flexible pipes**. 2019. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
13. CHOI, Y-S. et al. Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review. **Int J Greenh Gas Control.** v. 16, p. 70-77, 2013.
14. BARDAL, E. Corrosion Types with Different Cathodic Reactions. In: BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. Engineering Materials and Processes. London, UK: Springer; 2004. 315 p.

15. ZHANG, W. et al. Pitting mechanism of mild steel in marginally sour environments— Part I: A parametric study based on formation of protective layers. **Corros Sci.** v. 183, p. 109305, 2021.
16. WURL, O. **Practical guidelines for the analysis of seawater.** Boca Raton: CRC Press, 2009. 401 p.
17. WORSFOLD, P. J. et al. Determination of dissolved iron in seawater: A historical review. **Mar Chem.** v. 166, p. 25-35, 2014.
18. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry.** 9<sup>th</sup> edition. Belmont, USA: Brooks/Cole Cengage Learning, 2014. 958 p.
19. JEFFERY, G. H. et al. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis.** 5<sup>th</sup> edition. London, UK: Longman Scientific & Technical, 1989. 877 p.