

Ocorrência, consequência e remoção do ferro nas ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

ABSTRACT

High concentrations of dissolved iron upto 4 mg/l and more are commonly found in shallow ground water, specially in humid tropical regions and may cause serious problems in water supply systems.

This study is an attempt to summarize the current state of knowledge about dissolved iron in ground water, the consequences of high iron contents, as well as the various methods of removal of iron according to the specific use of water.

The first part of the study points with broad strokes the behavior of iron during the several stages of the geochemical cycle.

INTRODUÇÃO

As pesquisas que estão sendo efetuadas no Laboratório de Análises de Águas do Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas de Universidade Federal do Pará, apontaram a necessidade de se compreender melhor a problemática do ferro nas águas subterrâneas.

Teores até 4 mg/l de ferro têm sido encontrados nas águas subterrâneas rasas de Ponta de Pedras - Ilha de Marajó. Essas concentrações variam em função do ano hidrológico, e apresentam problemas sérios nos sistemas de abastecimento público.

Para entender melhor a complexidade que o ferro oferece nas águas naturais fez-se, através deste trabalho, um resumo de todas as informações disponíveis para facilitar a compreensão da ocorrência deste elemento e suas consequências nas águas subterrâneas.

GENERALIDADES

O ferro tem as seguintes características químicas (Rösler e Lange, 1972, p.21-23, Tab.1):

Símbolo		Fe
Número Atômico (Z)		26
Massa Atômica (A)	no ano de 1959	55,85(b)
	no ano de 1961	55,84(a)

- a) Estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada em agosto de 1961.
 b) Calculada experimentalmente, com aproximação de ± 0.003 .

Configuração eletrônica	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Número de elétrons	2	2	6	2	6	6	2

Deduz-se, da configuração eletrônica e do número de elétrons correspondente, que o sub-nível 3d não está saturado necessitando mais quatro elétrons para saturar-se. Naturalmente o sub-nível 4s é facilmente desligado do átomo dando origem ao íon Fe^{+2} , porém, o sub-nível 3d, sob condições oxidantes, perde um elétron para dar origem ao íon Fe^{+3} . Isso é a razão do ferro ferroso (Fe^{+2}) ser mais abundante em meios naturais não oxidantes, sendo mais estável sem os elétrons do sub-nível 4s. A tendência que o ferro tem para permanecer em suas formas reduzidas em ambientes não oxidantes pode ser explicada também pelos valores do potencial de ionização do ferro:

$$I_1 = 7,83 \text{ eV ou } 181 \text{ Kcal/mol}$$

$$I_2 = 16,5 \text{ eV ou } 373 \text{ Kcal/mol}$$

onde I_1 e I_2 são, respectivamente, o primeiro e o segundo potencial de ionização. Segundo Pauling (1964) o raio atômico do ferro é igual a 1,26 Å. Seus raios iônicos (valores em Å) para suas formas mais importantes são:

	Goldschmidt (1926)	Pauling (1927)*	Wycroff (1948)*	Ahrens (1952, p.168, Tab.16)
Fe^{+2}	0,82	0,80	0,80	0,74
Fe^{+3}	0,67	-	0,67	0,64

* em Rösler e Lange (1972, p.62, Tab.18).

Observe-se que o raio do íon Fe^{+3} é menor que o raio do íon Fe^{+2} . Embora o ferro tenha tendência para perder elétrons, sua valência máxima é igual a +6 (Kossel, 1916 e Remy, 1955 em Rösler e Lange, 1972, p.66-67, Fig.13, Tab.19 e Pascal, 1956). O efeito de polarização aumenta com a carga positiva e com o decréscimo do raio iônico, resultando em aumento de energia no cristal na intensidade de cores (Rösler e Lange, 1972, p.68). Isso é observado nos precipitados de hidróxidos e óxidos férricos.

O potencial iônico (ϕ) do ferro pode ser calculado pela fórmula:

$$\phi = \frac{\text{valência}}{\text{raio iônico}} \quad (\text{Cartledge, 1928, 1930 e 1951})$$

Os valores de ϕ calculados para Fe^{+2} e Fe^{+3} estão entre 4 até 5 e 10 até 12 respectivamente. Isto explica a tendência dos cátions formarem hidróxidos e óxidos em formas insolúveis (Rösler e Lange, 1972, p.69).

FERRO NO CICLO GEOQUÍMICO

NA CROSTA TERRESTRE

O ferro é, contando o oxigênio, o quarto elemento mais abundante nas rochas ígneas e nos folhelhos, o quinto elemento mais abundante nas rochas sedimentares "resistates" (arenitos); e o sexto elemento mais abundante nas rochas sedimentares "precipitantes" (carbonatos) (Horn e Adams, 1966, p.285, Tab.3).

Nas rochas ígneas, os principais grupos de minerais ou minerais portadores de ferro são olivinas, piroxênios, anfibólios, biotita e magnetita.

Em todas as rochas ígneas o ferro ferroso é a forma mais comum, mas pode estar associado com ferro férrico como no caso da magnetita ($FeO.Fe_2O_3$). Rochas basálticas são fontes consideráveis de ferro em águas subterrâneas. No Estado de São Paulo, por exemplo, a maioria das águas subterrâneas com teores excessivos de ferro é proveniente de poços perfurados em basaltos (CETESB, 1977, p.30).

Em sedimentos o ferro ocorre na forma ferrosa em polissulfetos-pirita ou marcasita (FeS_2). Em rochas ígneas ou metamórficas o ferro pode-se encontrar na forma de siderita e magnetita.

O ferro férrico está comumente associado com o ferroso em glauconitas e encontra-se espalhado como menor componente na maioria dos sedimentos.

Os óxidos férricos hidratados (como por exemplo a limonita - $2Fe_2O_3.3H_2O$) contidos nas rochas e solos são geralmente resistentes por sua coloração vermelha e amarela.

A dissolução de ferro a partir de minerais silicáticos é um processo normalmente lento, mas próximo da superfície de alteração de silicatos portadores de ferro, pode haver uma acumulação de hidróxido de ferro. As espécies de minerais - óxido e sulfeto - são geralmente as principais fontes de ferro dissolvido nas águas subterrâneas. Em regiões de clima tropical, onde o metabolismo vegetal e animal é intenso, a forte lixiviação das zonas de solos e sub-saturadas predomina no processo de enriquecimento das águas subterrâneas em ferro.

As argilas podem funcionar como veículo de ferro, quando este associa-se ao mineral como:

- constituinte essencial
- constituinte secundário na estrutura cristalina
- precipitações ferruginosas superficiais

Os principais minerais de argila que contêm ferro são:

Mineral	%Fe2O3	%FeO
Nontronita	29	-
Hidromica	4,5	1-2
Algumas Cloritas	5,5	2
Vermiculita	4	-
Glauconita	18	3
Chamosita	-	40

A caulinita e halloysita não contêm ferro por falta do espaço no interior de suas estruturas cristalinas. Entretanto, as lâminas de óxido de ferro nas superfícies da caulinita podem chegar até 15% de seu peso total. Normalmente a estabilidade do ferro em minerais de argila está relacionada ao pH e Eh, sendo que a atividade bacteriana parece necessária na manutenção das condições redutoras nessas argilas. Mudanças de pH e Eh podem causar:

- redução de Fe^{3+} para Fe^{2+}
- trocas iônicas

- instabilidade da estrutura cristalina

NA BIOSFERA

O ferro é um elemento químico essencial no metabolismo vegetal e animal. Nas plantas o ferro é um micronutriente exigido em quantidades relativamente pequenas - cuja essencialidade como elemento mineral para as plantas é fator de crescimento para todos os grupos; plantas superiores, algas, fungos e bactérias. O sintoma mais revelador de deficiência do ferro é caracterizado por uma clorose geral das folhas novas. A carência é comum em árvores frutíferas onde, associada com altos teores de carbonato é conhecida como clorose induzida pelo calcáreo (Epstein, 1971). No grupo das bactérias existem, pelo menos 60 tipos distintos de bactérias do ferro (Höll, 1970, p. 405). Os mais importantes sendo representados pelos grupos CRENOTHRIX e LEPTOTHRIX (Hem, 1970, p.125). No corpo humano o ferro participa com 0,012 % de seu peso total (Epstein, 1971). Johnson (1978, p. 52) considera que o homem requer cinco a seis miligramas de ferro por dia.

Na biosfera outras substâncias contendo ferro também estão presentes, por exemplo a Humboldtina $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ é um oxalato ferroso hidratado natural na biosfera (Rankama e Sahama, 1968, p. 662). Assim o ferro, estando presente em restos orgânicos em decomposição nos solos e fazendo parte das atividades da biosfera tem uma forte influência na ocorrência de ferro nas águas subterrâneas, especialmente em regiões tropicais.

NA HIDROSFERA

Na composição média da água do mar, o ferro é o vigésimo elemento químico mais abundante (0,01 mg/l) (Goldberg, 1963, p.3-25). Boyle et al. (1977), estudando a remoção do ferro em estuários, consideram que os colóides negativamente carregados reagem rapidamente com os cátions da água do mar para formar precipitados. Assim, a concentração de ferro nos oceanos apresenta aproximadamente 10% do valor primário dos rios, equivalendo a uma concentração menor que 1 μ mol por litro de água do rio (Hem, 1970, p. 12, Tab. 3).

Em três coleções de dados diferentes, o mesmo autor apresenta a concentração do ferro em águas de rios variando de 0,04 até 0,64 mg/l e apesar de não ser um elemento abundante nessas análises, o ferro aparece como o terceiro elemento mais importante. Praticamente todas as águas potáveis são portadoras de ferro, embora muitas vezes em pequenas quantidades.

OCORRÊNCIA DO FERRO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As águas subterrâneas geralmente apresentam teores de ferro bem mais elevados do que as águas superficiais. Sendo as primeiras mais deficientes em oxigênio, observa-se em muitos aquíferos uma estratificação vertical dos teores de ferro. Águas próximas do fundo do aquífero podem alcançar assim um baixo Eh, condição favorável para reter o ferro ferroso em solução, (Livingstone, 1963). Águas ácidas são geralmente capazes de manter grandes quantidades de Fe em solução. Certas análises de amostras de águas subterrâneas rasas da Ilha de Marajó refletem claramente a relação entre o pH e os teores de ferro (Pluci, 1978).

Águas subterrâneas com um pH entre 6 e 8 podem estar suficientemente reduzidas para carregar até 50 mg/l de ferro ferroso em equilíbrio, quando a concentração do bicarbonato não excede 61 mg/l. Em muitas áreas, a ocorrência de 1,0 até 10 mg/l de ferro em águas subterrâneas é comum. Esse tipo de água é clara quando é retirada do poço, mas depressa torna-se escura e turva com a precipitação de hidróxido férrico ao contato com o ar (Hem, 1970, p. 122).

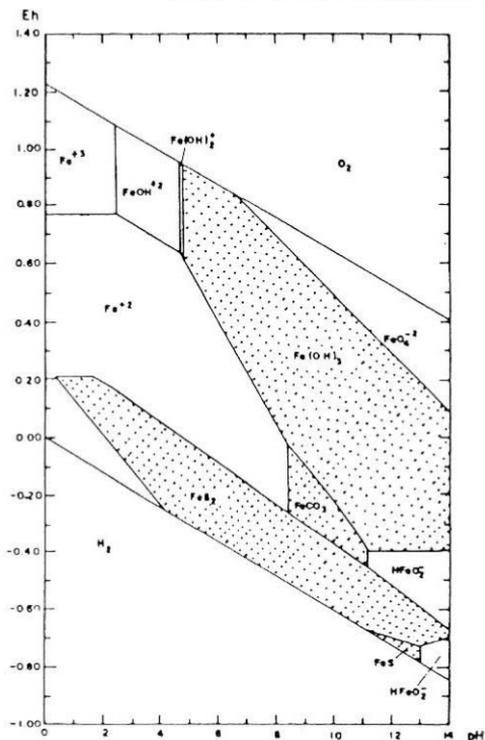


Fig. 1-Compos de estabilidade para formas sólidas e dissolvidas do ferro em função do Eh e do pH (à 1ATM, 25°C). A atividade das espécies do enxofre sob forma de sulfato é de 96 mg/l, das espécies de dióxido de carbono sob forma de bicarbonato é 1000 mg/l. A concentração de ferro dissolvido é de 0,0056 mg/l. (HEM, 1970).

ESPÉCIES DE FERRO EM ÁGUAS NATURAIS

A forma mais comum do íon de ferro em solução nas águas subterrâneas é o íon Fe^{+2} (Hem, 1970 e 1977). O complexo $FeOH^{+}$ pode ocorrer em concentrações muito pequenas em soluções com baixas concentrações de CO_2 . Complexos ferrosos são formados por um grande número de moléculas orgânicas, mas informações exatas sobre as espécies que podem ser esperadas em águas naturais não são disponíveis. Para $pH > 4,8$ a solubilidade de espécies férricas é menor que 0,01 mg/l. As soluções mais concentradas de ferro férrico podem conter formas polimerizadas de hidróxido férrico e espécies $Fe(OH)_3(aq)$ (Lamb e Jacques, 1936). Hidróxido férrico coloidal está comumente presente em águas superficiais e pequenas quantidades podem persistir igualmente em águas de aspecto límpido e transparente. Espécies férricas aniônicas semelhantes a FeO_4^{-2} são improváveis de serem encontradas em águas naturais porque elas requerem fortes condições oxidantes e valores de pH dificilmente atingidos em sistemas naturais.

SOLUBILIDADE DO FERRO NAS ÁGUAS

O diagrama Eh-pH (elaborado para condições de 25°C, 1 atm obedecendo a lei de massas e a equação de Nernst) é uma aproximação aceitável para reconhecer as condições de estabilidade e de solubilidade do ferro nas águas subterrâneas (Hem, 1970 e 1977). Além dos fatores de maior importância Eh e pH, a solubilidade do ferro depende fundamentalmente da presença do dióxido de carbono e de certas espécies de enxofre nas águas. É necessário considerar que o pH nem sempre reflete as condições naturais do meio ambiente mas pode também ser consequência da poluição das águas naturais por dejetos e lixos urbanos. Por isso altas concentrações de ferro nas águas superficiais e subterrâneas podem ser conseqüência de efeitos antropogênicos. A validade do diagrama Eh-pH tem sido verificada em estudos de campo em águas subterrâneas (Barnes e Back, 1964). Apesar dos diagramas serem simplificados e limitados para condições experimentais, podem-se tirar as seguintes conclusões, (Fig.1):

- O íon Fe^{+3} permanece em solução na forma de $FeOH^{+2}$ e $Fe(OH)_2$;
- Para $pH > 4,8$ o Fe^{+3} precipita-se como hidróxido férrico;
- Para $pH > 6,5$ e $Eh = 0,010$ até $0,80$ Volts, o ferro atinge seu valor máximo de oxidação e com valência +6 combina-se com o oxigênio dando o composto solúvel FeO_4^{+2} ;
- O ferro ferroso Fe^{+2} é solúvel em águas naturais com $pH < 8,5$ sendo que sua solubilidade aumenta com a diminuição do pH;
- Para qualquer pH na faixa de 0,5 até 14, o íon Fe^{+2} precipita na presença de enxofre (na experiência: 10 mg/Kg) dando pirita (Fig.1) em um ambiente com $Eh < 0,20V$;
- Por outro lado o Fe^{+2} precipita com enxofre (no mínimo 96 mg/l sob forma de sulfatos) para formar o composto FeS apenas em soluções bastante alcalinas com um potencial Eh entre -0,65 e -0,80;
- Para um pH alcalino entre 8,3 e 11,2 e $Eh < 0$ o Fe^{+2} precipita em presença de bicarbonato (a partir de 1000 mg/l) sob forma de carbonato ferroso $FeCO_3$;
- Para um $pH > 11,2$ e Eh entre -0,40 e 0,67 o Fe^{+2} apresenta-se na forma do íon $HFeO_2$.

Em consequência:

- O ferro tem tendência para permanecer solúvel na forma Fe^{+2} em ambientes redutores e pH ácido, em condições naturais;
- O ferro tem tendência para precipitar como óxido ou hidróxido férrico em presença de ambientes oxidantes e pH desde ácidos até alcalinos.

TEORES DE FERRO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As concentrações de ferro em águas subterrâneas podem variar desde traços (0,01 mg/l) até algumas centenas de mg/l, de dependendo das condições de acidez, temperatura, Eh, etc... os valores máximos encontrados na literatura (i.e. acima de 100 mg/l) se referem a águas termais ou águas provenientes de minas ácidas com um $pH < 2$ (White et al, 1963).

Em perfurações de grandes profundidades (alguns km) realizadas na bacia sedimentar de Thüringen, formação Plattendolomit, foram encontradas águas com concentrações excepcionalmente elevadas de 780 mg/l de ferro (Möller, 1969).

Águas minerais também podem ser portadoras de altos teores de ferro iguais a 499,5 mg/l de Fe^{+2} e 152,7 mg/l de Fe^{+3} (Ovchinnikov, 1963 e Jordan, 1967).

Em análises químicas de 15 amostras de águas subterrâneas da Bacia do Maranhão (Ilha de São Luis), das quais 5 de poços profundos em aquíferos confinados, e uma de poço profundo livre não apresentaram ferro; 5 amostras indicaram teores entre

0,50 e 0,20 mg/l; 3 análises mostraram teores entre 1,90 e 2,80 mg/l. A água do poço tubular n° 58 apresentou teor de ferro igual a 8,0 mg/l e mesmo depois de tratada continha ainda 2,0 mg/l (SUDENE, 1972).

Quase todos os poços localizados nos diferentes aquíferos da Bacia do Paranã na região de Ribeirão Preto - São Paulo têm águas com teores de ferro variando entre 0,01 e 0,10 mg/l. Apenas em quatro desses poços as concentrações de ferro são maiores que 0,3 mg/l (D.A.E.E., 1974). Das 450 amostras de águas subterrâneas dos aquíferos da Bacia do Paranã nas regiões de Bauru, S.J. do Rio Preto e Araçatuba - São Paulo, o ferro foi um dos elementos analisados com mais detalhe. Na maior parte das águas os teores de Fe estão em torno de 0,1 mg/l (D.A.E.E., 1976). No estudo da poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, o ferro é o segundo elemento mais importante a ser conhecido (CETESB, 1977). Um mapa da distribuição de teores de ferro superiores a 0,3 mg/l dessa região mostra que as águas mais ricas em ferro estão localizadas, em geral, na Grande São Paulo e na região industrial do Vale de Paraíba, embora outros centros industriais menores apresentem concentrações elevadas. Em 1.500 análises processadas, os teores de ferro variam ao redor de 0,1 mg/l. Nos três principais aquíferos (Bauru, Basalto e Botucatu) as concentrações variam entre 0,01 a 0,10 mg/l, sendo que a maior incidência de teores excessivos de ferro é encontrada no aquífero Basalto.

Poços no aquífero Botucatu com teores excessivos de ferro, provavelmente ganham ferro através de contato com o basalto. Na Bacia Terciária de São Paulo, 56% das análises de águas subterrâneas indicaram teores maiores que 0,3 mg/l, sendo que uma amostra acusou concentração máxima de 62,8 mg/l. Na Bacia Terciária do Iaubatê a maioria das águas contém concentrações de ferro inferiores a 0,3 mg/l, porém existem casos como por exemplo um poço em Roseira onde foi registrado 46,8 mg/l de ferro. Na região de Ponta de Pedras - Ilha de Marajó, as águas subterrâneas rasas apresentam, geralmente teores de ferro acima de 0,3 mg/l, sendo que a concentração máxima encontrada foi de 4,0 mg/l. A fonte principal de ferro nessas águas é o metabolismo animal e vegetal que libera ferro a partir de compostos orgânicos no solo e na zona sub-saturada (Fenzl e Piuci, 1977).

A COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PARA MEDIR TEORES DE FERRO

O ferro no estado ferroso é instável e muda para o estado férrico quando a água é exposta ao ar. Dessa maneira, o ferro dissolvido precipita-se na forma de óxidos e hidróxidos conhecidos como "ferrugem". A água pode adquirir ferro pelo contato com o revestimento do poço, filtros, partes da bomba e encanamentos (especialmente no caso de águas desoxigenadas). A água acumulada em poços que permaneceram inativos acusa maior teor de ferro que a água do aquífero. Nesse caso, antes da amostragem, a bomba deve ser acionada durante um tempo suficiente para remoção de toda a água que permanecia estacionária. Quando a água se torna completamente límpida, a amostra é colhida o mais próximo possível da descarga da bomba para evitar se possível o contato com o ar (Johnson, 1978, p.53). O teor de ferro total dissolvido da amostra pode diminuir após a amostragem no poço até o momento em que é analisada em laboratório, devido a precipitação de hidróxidos de ferro dando assim resultados falsos sobre as condições naturais da água do aquífero. Para evitar esse problema, adiciona-se ácido (por ex. HCl) na amostra onde se medirá apenas o teor de ferro dissolvido. Essa adição ácida deve ser feita no momento da coleta e tem por objetivo baixar o pH mantendo o ferro em solução (Hem, 1970).

CONSEQUÊNCIA DO FERRO NAS ÁGUAS

Teores altos de ferro em águas para consumo não prejudicam o ser humano. O ferro nas águas não é tóxico nem delatatório à saúde. Durante gestações, crescimento das crianças e a períodos

de convalescência, o corpo humano pode requerer até 50 mg de ferro por dia. Em condições normais, o metabolismo do homem necessita de 5 a 6 mg por dia, correspondente a um volume de 17 a 20 litros de água com 0,3 mg/l de ferro. Entretanto, para que águas de consumo sejam consideradas potáveis, não podem conter mais que alguns décimos de miligramas de ferro por litro, segundo padrões de potabilidade estabelecidos por várias instituições controladoras da qualidade das águas. Em geral, esses limites estão estabelecidos em função de problemas ligados a engenharia hidráulica e aspectos sanitários, além do gosto desagradável que as águas de consumo apresentam quando possuídas de teores excessivos de ferro. Os padrões de qualidade são estabelecidos para água tratada. No Brasil, a portaria 013 de 15 de janeiro de 1976 do Ministério do Interior (Ambiente) não especifica limites de teores de ferro para água bruta. Entretanto, para água tratada é estabelecido um limite permissível de 1 mg/l de ferro - Decreto Federal nº 79.397 de 09 de março de 1977 e Portaria nº 56 de 14 de março de 1977 do Ministério da Saúde (Água Potável). A organização Mundial da Saúde (1972) estabelece um limite de 0,3 mg/l de Fe^{++} para água bruta. A "Drinking Water Standards" de 1962 nos Estados Unidos dos limita em 0,8 mg/l o teor de ferro em águas tratadas mas os padrões do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos sugerem que o teor de ferro da água potável não deve exceder 0,3 mg/l.

Teores excessivos em geral acima de 0,5 mg/l - produzem efeitos prejudiciais de várias ordens:

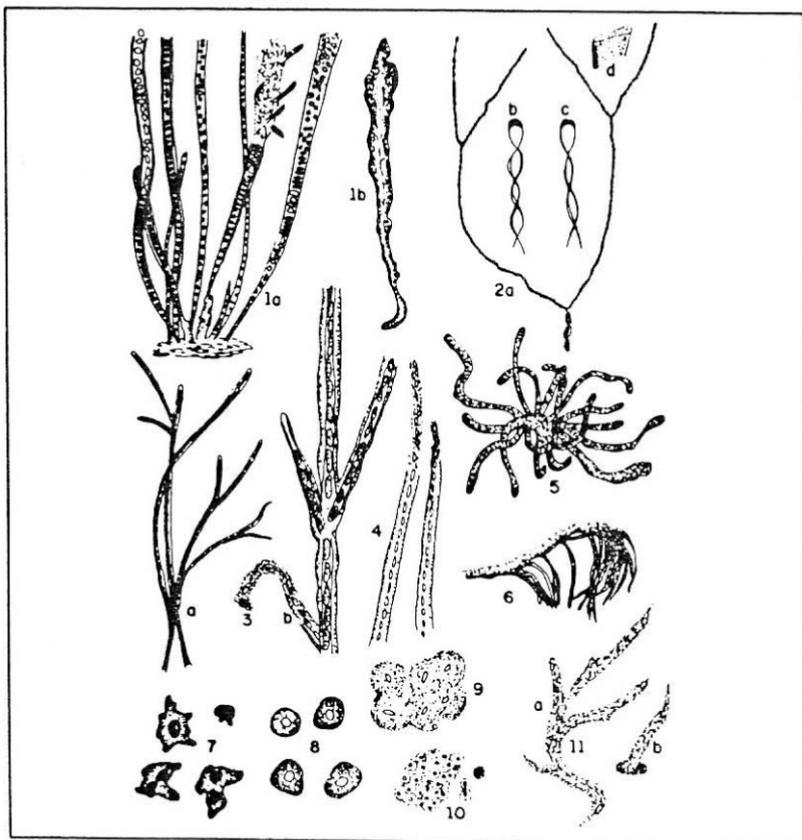
- Problemas de gosto (sabores metálicos, medicinais e adstringentes). Águas com 2 a 4 mg/l de ferro possuem sabores nauseantes. Água mesmo com pouco ferro tem mau gosto a partir de 1 mg/l (ou menos);
- Manchas em roupas lavadas nas lavanderias caseiras ou industriais;
- Manchas em instalações sanitárias (pias, tanques, banheiras, azulejos, pisos, torneiras, metais, etc.);
- Deterioração das instalações técnicas que entram em contato com essas águas (sistemas de distribuição, barragens, etc...);
- Depósitos em canalizações (tubulações, registros, filtros, caixas e reservatórios) causando obstruções e redução da vazão;
- Incrustações de filtros de poços causando redução da vazão;
- Obstruções de aquíferos reduzindo a transmissibilidade;
- Incrustações em caldeiras, funcionando como isolante térmico;
- Incrustações em sistemas de refrigeração e ar condicionados;
- Na preparação de alimentos em cozinhas caseiras ou industriais. Concentrações acima de 1 mg/l de ferro prejudicam a preparação de café, chá e comidas em geral. Água ferruginosa torna o chá e o whiskey preto.

Alguns processos industriais não admitem mais que 0,1 mg/l de ferro. Muitos procedimentos tecnológicos precisam de águas desprovidas de ferro, como por exemplo laticínios, cervejarias, lavanderias, indústrias têxteis e de celulose, etc. Provavelmente o maior empecilho para se usar águas com qualquer teor de ferro é a proliferação das bactérias do ferro e de manganês. Entretanto, é importante notar que as bactérias de ferro não figuram entre os hospedeiros intestinais dos homens e animais e não constituem elementos patogênicos (Stanier et al., 1976). Porém as bactérias do ferro e do manganês apresentam inconvenientes higiênicos (as colônias de bactérias podem hospedar e acumular sujeiras e às vezes bactérias patogênicas) e inconvenientes técnicos pois a partir de um certo tamanho as colônias obstruem filtros, tubulações, etc...

Quase todas as chamadas "bactérias do ferro" são também capazes de se desenvolverem em presença de manganês mesmo quando

as concentrações de Fe não são excessivas, de tal modo que as bactérias que liberam Fe também estão capacitadas para liberarem Mn (Höll, 1970, p.405). As bactérias geralmente filamentosas, crescem em presas às paredes de poços e condutos artificiais ou naturais como nos aquíferos provocando obliteração dos mesmos. Frequentemente essas proliferações se rompem, desprendendo-se em grandes massas. Em geral as bactérias do ferro prosperam melhor no escuro e são encontradas mais frequentemente em águas que contêm pouco ou nada de oxigênio e considerável quantidade de dióxido de carbono junto com o ferro dissolvido. Os processos de proliferação de bactérias do ferro são realizados em parte pela oxidação do ferro ferroso (Hem, 1970). De aproximadamente 60 tipos de bactérias do ferro as principais estão reunidas nos três grupos: Leptothrix, Gallionella e Crenothrix (Fig.2). As espécies frequentes são:

- Leptothrix ochracea, Leptothrix echinata, Leptothrix trichogena, Gallionella ferruginea, Gallionella minor, Crenothrix fusca, Crenothrix fusca e Crenothrix polyspora.



- | | | | |
|-------------------------|-------------|---------|-------------------------|
| 1 a, b - CRENOTHRIX | POLISPORA | 7 | -SIDEROCAPSA TREUJII |
| 2 a, b, c - GALLIONELLA | FERRUGINEA | 8 | - " MONOECIA |
| 3 a, b - CRENOTHRIX | FUSCA | 9 | -SIDEROCYSTIS VULSARIS |
| 4 | -LEPTOTHRIX | 10 | -SIDEROCAPSA BOTRYOIDES |
| 5 | - " " | 11 a, b | -LEPTOTHRIX DISCOPHORA |
| 6 | - " " | | |

FIG. 2 - AS BACTÉRIAS DE FERRO (HÖLL, 1970)

As bactérias de ferro e manganês podem enquadrar-se entre os seres vivos autótrofos, mixotrófos e heterotrófos. As bactérias autótrofas podem viver sem a presença de compostos orgânicos e recebem a energia necessária para o crescimento da oxidação de Fe^{+2} ou Fe^{+3} em presença de pequenas quantidades de O_2 . As bactérias mixotrófas podem usar compostos orgânicos ou CO_2 como fonte de carbono para crescer. As bactérias heterotrófas só vivem em presença de compostos orgânicos. Condições indispensáveis para o desenvolvimento das bactérias do ferro são relacionadas ao:

- O_2 dissolvido na água;
- CO_2 dissolvido na água;
- Algum conteúdo em Fe^{+2} (a partir de 1,6 mg/l);
- pH entre 5,4 e 7,2.

A partir de concentrações maiores que 14 mg/l de Fe^{+2} , o crescimento das bactérias não mais se processa. Também foi anotado um potencial redox mais elevado nas proximidades de colônias de *Leptothrix*. Velocidades mais altas de circulação da água nos arredores dos poços aumentam o crescimento das bactérias. Para se observar melhor o crescimento dessas bactérias, métodos modernos têm sido desenvolvidos como câmaras fotográficas ou de televisão montadas em grandes tubulações, galerias de poços (Höll, 1970, p. 407). Bactérias de oxidação do ferro ferroso em ambientes geotérmicos mais de fontes quentes e ácidas se desenvolvem em uma temperatura entre 85-90°C. Essas bactérias são representadas pela *Thiobacillus ferrooxidans* e foram estudadas no Yellowstone National Park - USA (Brock et al., 1976).

A REMOÇÃO DO FERRO

Diversos métodos para eliminar ou diminuir os teores de ferro nas águas naturais foram desenvolvidas e podem ser aplicadas dos segundo as necessidades e os tipos de sistemas de abastecimento.

DEFERRISAÇÃO AO AR LIVRE

Em certos casos o ferro pode ser removido por simples aeração. O oxigênio do ar provoca uma oxidação do ferro, geralmente sob forma de $Fe(III) - HCO_3$, para precipitá-lo sob forma de hidróxido de ferro (III). Durante esse processo a água é forçada a fluir através de cascatas artificiais (madeira ou matérias plásticas) e em seguida é dirigida através de um sistema de filtros formado de areia grossa e uma "bacia de coagulação". Águas com altas concentrações de CO_2 devem ser tratadas pelo método de "bico de pulverização" ou pelo método "Lehmann" para garantir uma aeração bem mais intensa. Porém certas precauções devem ser tomadas durante esses processos. O equilíbrio $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ deve ser mantido inalterado para evitar a deposição de carbonatos nas tubulações e filtros. Filtros entupidos somente podem ser restaurados por uma forte redclagem da água, com uma velocidade mínima de 25 km/h (Höll, 1970, p.194). O inconveniente desse método é que nem sempre responde aos princípios higiênicos requeridos.

DEFERRISAÇÃO EM SISTEMA FECHADO

Para águas que não precisam uma remoção simultânea de CO_2 , os sistemas fechados apresentam algumas vantagens. Com ar comprimido, a água é sugada através de um sistema de filtros (de 1, 2 e 3 mm de ϕ dos poros) constituído de areia quartzosa. Durante o procedimento uma certa quantidade de oxigênio é introduzida no sistema (aproximadamente 0,5-1 l de ar por 1 g Fe). Uma insuficiência de ar provoca a desoxigenação de água tratada e terá como consequência, uma nova ferrisação nas tubulações de distribuição, eliminando assim, todo efeito do tratamento anterior. Este método tem as seguintes limitações:

- O tratamento só tem rendimento válido para água com uma dureza de carbonatos média e um pH 7;
- Altas concentrações de cloroto dificultam o processo de deferrisação;
- O método se mostra pouco eficaz para águas contendo

- NaHCO₃;
- Águas húmicas (geralmente com teores de ferro notáveis) não podem ser tratadas por aeração porque entopem os filtros utilizados. Neste caso um tratamento químico será necessário;
 - A velocidade de circulação da água durante o tratamento não deve ultrapassar 15 km/h.

Além dessas limitações importantes devem ser tomadas as seguintes precauções:

- Durante a injeção de ar no sistema fechado as quantidades excessivas precisam ser retiradas imediatamente para não provocar um aspecto leitoso nas águas distribuídas;
- É aconselhável efetuar a cloração da água depois do tratamento de desferrisação.

DESFERRISAÇÃO QUÍMICA

A remoção química do ferro é efetuada sem contato com o ar em filtros fechados de MAGNO ou AKDOLITA (filtros compostos de magnesita ou dolomita calcinada). Esses filtros, além de precipitar e reter o ferro, eliminam também o gás carbônico em excesso. A circulação ideal da água através dos filtros é de cerca de 15 km/h. Se a água ultrapassar teores de 5 mg Fe/l, um tratamento prévio (em bacias de reação) será aconselhável. Águas húmicas com ferro em grande parte ligado a complexos orgânicos apresentam uma problemática especial, sendo que estes compostos orgânicos não podem ser eliminados por filtragem física ou química. Nesses casos uma precipitação das substâncias pode ser efetuada com sulfato de alumínio, sulfato de sódio ou através de uma oxidação com um sal de permanganato, (Hödl, 1970, p.196). Água para pequenos abastecimentos (uso doméstico, etc...) e com teores até um máximo de 0,4 mg Fe/l, podem ser tratadas por injeções de pirofosfato de sódio. Assim, evitam-se os altos custos dos grandes sistemas de desferrisação. Se as águas apresentam uma deficiência (ou ausência) de oxigênio, recomenda-se um suplemento de tripolisulfato de sódio para evitar uma nova ferrisação depois do tratamento. Finalmente, o método mais simples para o uso doméstico individual consiste em ferver a água e colocar em recipiente de cerâmica ou de madeira para deixar depositado o ferro no fundo dos mesmos. Além dos métodos acima mencionados, existem no mercado vários tipos de filtros para o uso do pequeno consumidor (pequenos laboratórios, etc...). Por exemplo, filtros de MgO ou de carvão ativado. Todos os métodos anteriormente descritos devem ser aplicados segundo as necessidades individuais. Uma análise físico-química completa da água a ser tratada assim como um estudo do sistema de distribuição e dos requerimentos do futuro consumidor, indicam o método adequado.

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L.H. - (1952) - The use of the ionization potentials. I. Ionic Redd of the Elements Geochim.. Cosmochim. Acta. n°2, p.155-169. London.
- BARNES, J.; BACK, W. - (1964) - Geochemistry of iron-rich ground water of Southern Maryland. Jour. Geology, v.72, p.435-447.
- BOYLE, E.A. et alii. - (1977) - The mecanism of iron removal in estuaries, Paper in Geology. v.41, n°9, p.1313-1324. Great Britain.
- BRASIL - Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE - (1974) - Estudo de águas subterrâneas. Região Administrativa, 6. v.2. Ribeirão Preto, São Paulo.
- BRASIL - Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE - (1976) - Estudo de águas subterrâneas. Região Administrativa, 7, 8 e 9. Bauru. v.1, S.J. do Rio Preto. Aracatuba. São Paulo.
- BRASIL - Secretaria dos Serviços e Obras Públicas. Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE - (1977) - Poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo; Estudo Preliminar. São Paulo.

- CARTLEDGE, G.H. - (1928) - Studies on the Periodic System. I. The ionic potential as a periodic function. II. The ionic potential and related properties. J. Amer. Chem. Soc. v.50.
- CARTLEDGE, G.H. - (1930) - Relation Between Ionization Potential and Ionic Potential. J. Amer. Chem. Soc., n°52, p.3076.
- CARTLEDGE, G.H. - (1951) - The correlation of thermo. Chemical data by the Ionic potential. J. Phisic. Chem., n°55, p.248-256.
- FENZL, N.; PIUCI, J. - (1977) - Estudo hidroquímico das águas subterrâneas de pequenas profundidades nas áreas piloto de Ponta de Pedras - Ilha do Marajó - Pará. In: Anais do 5 Congresso Venezuelano de Geologia, Caracas.
- GOLDBERG, E.D. - (1963) - Chemistry of the oceans as a chemical system. In: Hill, M.N. Composition of sea Water, Comparative and descriptive oceanography. v.2 of the Sea. Interscience. Publishers, p.3-25. New York.
- GOLDSCHMIDT, V.M. - (1926) - Probleme und Methoden der Geochemie Gerlands Beitr. Geophys. v.15, p.38-50.
- HEM, J.D. - (1977) - Reaction of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. Geochemica et Cosmochimica Acta. v.41, n°4, p.527-538.
- HEM, J.D. - (1970) - Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 2 ed., Geological Survey Water-Supply Paper 1473.
- HÖLL, K. - (1970) - Wasser. 5 ed., Verlag De Gruyter, Berlin.
- HORN, M.K.; ADAMS, J.A.S. - (1966) - Computer derived geochemical balances and element abundances. Geochm. et Cosmochim. Acta. v.30, p.279-297.
- JOHNSON - (1974) - Água subterrânea e poços tubulares, 2 ed., CETESB, São Paulo.
- JORDAN, H. - (1967) - Bäderbuch der Deutschen Demokratischen Republik. Verlag. G. Thieme, Leipzig.
- LAMB, A.B.; JACQUES, A.O. - (1938) - The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution, 2. The change in hydrogen-ion concentration. Am. Chem. Soc. Jour., v.60, p.1251.
- LIVINGSTONE, D.A. - (1963) - Chemical composition of rivers and lakes. In: Data of Geochemistry, 6 ed., Survey Prof. Paper. 440-g, GI-G64.
- MÖLLER, E.P. - (1969) - Zur Geochemie der Tiefenwässer und der organischen Substanz im Nordteil der DDR. Z. angew. Geologie, n°15, v.3, p.113-124.
- OVCHINNIKOV, A.M. - (1963) - Mineral Waters, 2 ed. Gosgeotekhnizdet. Moscow.
- PASCAL, P. et alii. - (1956) - Nouveau Traité de Chimie Minerale, Masson, Paris. v.1.
- PAULING - (1964) - Die Natur der chemischen Bindung. 2 ed. Verlag Chemie, Weinheim.
- PIUCI, J. - (1978) - Hidrogeologia da área piloto de Ponta de Pedras - Ilha do Marajó. Belém, UFPA/NCCG, 143p. Tese de mestrado
- RAIKAMA, K.; SAHAMA, T.H.G. - (1968) - Geochemistry. University of Chicago Press, p.657-675. USA.
- RÖSLER, H.J.; LANGE, H. - (1972) - Geochemical tables. Elsevier Publishing, German Democratic Republic.
- STANIER, R.Y.; DOVDOREFF, M.; ADEBERG, G.A. - (1976) - Mundo dos Microbios. Editora Edgar Blucher, São Paulo.
- SUDENE - (1972) - Abastecimento Geral São Luis - MA. v.2, março, Recife.
- WHITE, D.E. et alii. - (1963) - Chemical composition of subsurface Waters. U.S. Geol. Surv. Profers. Papers, 440p.