



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

FELIPE MOREIRA DOS SANTOS

**INVESTIGAÇÃO DO FENÔMENO DE CAPA ROSA EM ÁGUA DE POÇO NO
SERTÃO CEARENSE E TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO**

FORTALEZA

2023

FELIPE MOREIRA DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DO FENÔMENO DE CAPA ROSA EM ÁGUA DE POÇO NO SERTÃO
CEARENSE E TRATAMENTO POR ELETROCOCOAGULAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S235i Santos, Felipe Moreira dos.
Investigação do fenômeno de capa rosa em água de poço no sertão cearense e tratamento por eletrocoagulação / Felipe Moreira dos Santos. – 2024.
101 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.
1. Eletrocoagulação. 2. Capa Rosa. 3. Ferro-Bactérias. I. Título.

CDD 540

FELIPE MOREIRA DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DO FENÔMENO DE CAPA ROSA EM ÁGUA DE POÇO NO SERTÃO
CEARENSE E TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: 24/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Me. Luiz Thiago Vasconcelos da Silva

A Deus.

Aos meus pais e aos meus grandes amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, minha gratidão a Deus por me manter firme e invulnerável nessa jornada de vida, cheio de percalços e de obstáculos.

Também a minha família, em especial, a minha querida mãe M. Alice Moreira Barroso e querido pai José Iêdo Dos Santos, por serem meu alicerce nos momentos de dificuldade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de iniciação científica durante a graduação.

Ao Prof. Dr.^a Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela oportunidade de fazer parte do Laboratórios de Processos Oxidativos Avançados, pela orientação e pelas correções durante esta jornada. Ao Prof. Dr.^a Carlos Emanuel pela orientação na minha evolução profissional.

À banca examinadora, Prof. Dr.^a Ronaldo Ferreira do Nascimento, Me. Luiz Thiago Vasconcelos da Silva e Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, Adson Pereira, Thiago Vasconcelos, João Victor Sales, Inácio Loiola, André Gadelha, João Victor Cardoso, Mário Rodrigues, assim como todo grupo de pesquisa do Laboratório de Análise de Traços.

Aos queridos amigos de graduação e de vida, Paulo Henrique, Rangel Andrade, Lucas Rodrigues, Pedro Baracho, Gabriel Araújo, Roberto Azevedo, Cecília Brilhante, Luiz Paulo e Dalton Mendes, pela parceria durante a jornada na UFC e guardarei sempre uma grande admiração por estas pessoas.

RESUMO

A presença ferro e manganês em água de poço na região do semiárido brasileiro propicia o fenômeno Capa Rosa. Este trabalho investigou os fatores geologia e clima do semiárido e, como impactam na presença do ferro na água subterrânea. Foi investigado também o fator temperatura na formação do fenômeno de CR pela adição de ferro ferroso na própria matriz da água de Morada Nova, em diferentes temperaturas. Outro ponto investigado foi a caracterização do sólido formado no fenômeno. As técnicas de Difração de Raio X, Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e digestão dos sólidos para determinar a porcentagem de ferro e de manganês foram realizadas para caracterizar os sólidos. Os resultados foram respectivamente: todos sais de ferro e de manganês são de natureza amorfa; absorções em 3661 cm^{-1} e 3418 cm^{-1} revelaram a presença de possíveis hidróxidos metálicos e de água, absorções em 557 cm^{-1} , 566 cm^{-1} , 546 cm^{-1} e 605 cm^{-1} revelaram a presença da ligação ferro oxigênio e manganês oxigênio; as porcentagens de ferro e de manganês nos sólidos foram respectivamente 12,08% e 0,089%, 19,74% e 1,565% e por fim 38% e 0,122%. Em paralelo ao estudo anterior, empregou-se métodos eletroquímicos no tratamento de água de poço. A amostra de água foi caracterizada antes e após o tratamento pelos parâmetros: pH, turbidez, cor, concentração de ferro e de manganês. Os experimentos foram realizados tratando 0,8 L de amostra durante 10 minutos, utilizando três valores de corrente elétrica (0,1; 0,3 e 0,6 A), em que foram usados os eletrodos de alumínio e de grafite. A caracterização da amostra inicial foi: pH 7,81, turbidez 29,1 NTU, cor aparente 145 Pt-Co e cor real 3. Os melhores resultados de remoção média para o eletrodo de alumínio, foram, para a turbidez: 98% (0,1 A), 98 % (0,3 A) e 98,76 (0,6 A). Em relação a cor: 87,58% (0,1 A), 96,28 (0,3 A) e 95,17% (0,6 A). Para o eletrodo de grafite, a remoção média para a turbidez foram: 94,16% (0,1 A), 96,28% (0,3 A) e 96,80% (0,6 A). Para a cor: 87,85% (0,1 A), 86,89% (0,3 A) e 87,58% (0,6 A). Paralelamente foram produzidas soluções sintéticas de ferro e de manganês para passar pelo processo de Eletrocoagulação, avaliando a remoção média dos metais solúveis. Usou-se $\text{NaCl}_{(s)}$ como eletrólito de suporte e volumes de 0,8 L tratados. A remoção média para o eletrodo de alumínio, para ferro e manganês foram respectivamente: 83,28% e 12,34% (0,1 A), 98,60% e 50,24% (0,3 A) e por fim 98,60% e 30,80% (0,6 A). Para o eletrodo de grafite, a remoção média para ferro e manganês foram respectivamente: 48,19% e 33,33% (0,1 A), 98,60% e 19,09% (0,3 A) e por fim 98,60% e 23,60% (0,6 A).

Palavras-chave: Eletrocoagulação; Capa Rosa; Ferro-Bactérias.

ABSTRACT

The presence of iron and manganese in well water in the Brazilian semi-arid region contributes to the phenomenon known as Capa Rosa. This study investigated the geological and climatic factors of the semi-arid region and how they impact the presence of iron in groundwater. The temperature factor in the formation of the Capa Rosa phenomenon was also examined through the addition of ferrous iron to the water matrix of Morada Nova at different temperatures. Another point investigated was the characterization of the solid formed during the phenomenon. Techniques such as X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, and solid digestion to determine the percentages of iron and manganese were conducted for solid characterization. The results were as follows: all iron and manganese salts were found to be amorphous; absorptions at 3661 cm^{-1} and 3418 cm^{-1} indicated the presence of possible metal hydroxides and water; absorptions at 557 cm^{-1} , 566 cm^{-1} , 546 cm^{-1} , and 605 cm^{-1} revealed the presence of iron-oxygen and manganese-oxygen bonds; the percentages of iron and manganese in the solids were 12.08% and 0.089%, 19.74% and 1.565%, and finally 38% and 0.122%. In parallel to the previous study, electrochemical methods were employed for treating well water. The water sample was characterized before and after treatment using the following parameters: pH, turbidity, color, and concentrations of iron and manganese. The experiments were conducted by treating 0.8 L of sample for 10 minutes using three values of electric current (0.1, 0.3, and 0.6 A), utilizing aluminum and graphite electrodes. The initial characterization of the sample showed: pH 7.81, turbidity 29.1 NTU, apparent color 145 Pt-Co, and real color 3. The best average removal results for the aluminum electrode were as follows: for turbidity: 98% (0.1 A), 98% (0.3 A), and 98.76% (0.6 A). Regarding color: 87.58% (0.1 A), 96.28% (0.3 A), and 95.17% (0.6 A). For the graphite electrode, the average removal for turbidity was: 94.16% (0.1 A), 96.28% (0.3 A), and 96.80% (0.6 A). For color: 87.85% (0.1 A), 86.89% (0.3 A), and 87.58% (0.6 A). Additionally, synthetic solutions of iron and manganese were produced to undergo the electrocoagulation process, assessing the average removal of soluble metals. NaCl(s) was used as a supporting electrolyte, treating volumes of 0.8 L. The average removal for the aluminum electrode for iron and manganese were: 83.28% and 12.34% (0.1 A), 98.60% and 50.24% (0.3 A), and finally 98.60% and 30.80% (0.6 A). For the graphite electrode, the average removal for iron and manganese were: 48.19% and 33.33% (0.1 A), 98.60% and 19.09% (0.3 A), and finally 98.60% and 23.60% (0.6 A).

Keywords: Electrocoagulation; Pink Cover; Iron Bacteria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Água de poço acometida pelo fenômeno de capa rosa, coletada em Morada Nova (Ceará)	18
Figura 2	– Pluviosidade média das estações (a) Primavera, (b) Verão, (c) Outono e (d) Inverno, no Brasil entre os anos 1989 e 2018	23
Figura 3	– Média anual de chuvas no Brasil, entre 1989 e 2018	24
Figura 4	– Evapotranspiração média no Brasil	24
Figura 5	– Regiões de água potável no Nordeste brasileiro	25
Figura 6	– Infiltração da água meteórica e ilustração de zonas de saturação	26
Figura 7	– Possíveis aquíferos, em diferentes profundidades	26
Figura 8	– Rocha Gnaiss	28
Figura 9	– Rocha Xisto	28
Figura 10	– Rocha Migmatito	29
Figura 11	– Rocha Granito	29
Figura 12	– Rocha Quartzito	30
Figura 13	– Mapeamento de uma região para alocação de poço	34
Figura 14	– Transformações envolvendo o ferro em sistema eletrolítico	41
Figura 15	– Diagrama Pourbaix para o ferro	44
Figura 16	– Diagrama Pourbaix para o Manganês	48
Figura 17	– Comportamento de crescimento de Ferro-bactérias	53
Figura 18	– Evolução do pH com o tempo, meio biótico e abiótico.....	53
Figura 19	– Variação da concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$, em meio biótico e abiótico	54
Figura 20	– Variação do OD, em meio biótico e abiótico	54
Figura 21	– Em A Taxa de Crescimento Específico (μ) versus temperatura e B em Coeficiente de Rendimento de Biomassa por $Fe^{2+}_{(aq)}$ versus temperatura	56

Figura 22 – Visão de superfície das partículas coloidais em meio aquoso, denominado Dupla Camada Elétrica (DCE)	58
Figura 23 – Mecanismo de varredura e de adsorção e neutralização de cargas	59
Figura 24 – Distribuição de espécies de alumínio em distintos pH	64
Figura 25 – Distribuição de espécies de ferro em distintos pH	65
Figura 26 – Mecanismo de eletro-oxidação, (a) indireta e (b) direta	67
Figura 27 – Sonda Multiparâmetro	68
Figura 28 – Sensores da sonda	69
Figura 29 – Sólidos coletados do fenômeno de CR para análise de DRX	70
Figura 30 – Aparelhagem do sistema eletroquímico	71
Figura 31 – Fotômetro multiparâmetro	72
Figura 32 – Turbidímetro	72
Figura 33 – pHmetro	73
Figura 34 – Condutivímetro	73
Figura 35 – Difratoograma do sólido coletado da água de Morada Nova (Sólido 1)	79
Figura 36 – Difratoograma do sólido coletado da água na Morada Nova (Sólido 2)	79
Figura 37 – Difratoograma do sólido formado pela adição de Fe_2SO_4 a matriz real da água de Morada Nova (Sólido 3)	80
Figura 38 – Resultado FTIR do sólido 3	81
Figura 39 – Resultado FTIR do sólido 2	81
Figura 40 – Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 19 minutos	84
Figura 41 – Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 19 minutos	84
Figura 42 – Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 15 minutos, na faixa de 190 a 500 nm	85
Figura 43 – EC com eletrodo de Gf, removendo ferro solúvel	88

Figura 44 – EC com eletrodo de Gf, removendo ferro solúvel	88
Figura 45 – Decantação do lodo formado no tratamento	89
Figura 46 – Tratamento eletrolítico com eletrodo de alumínio	92

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Remoção média das duplicatas de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ solúvel de concentração 10 ppm	86
Gráfico 2	Remoção média das duplicatas de $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ solúvel de concentração 10 ppm	86
Gráfico 3	Remoção percentual média de cor, para os eletrodos Al e Gf	91
Gráfico 4	Remoção percentual média de turbidez, para os eletros Al e Gf	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica entre 2001 e 2008	19
Tabela 2	– Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica entre 2009 e 2015	20
Tabela 3	– Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica entre 2016 e 2020	21
Tabela 4	– Vazões por tipos de rochas nos poços do alto Paraíba	35
Tabela 5	– Qualidade da água por tipos de rocha	35
Tabela 6	– Relação dos tipos de estruturas com a potencialidade e qualidade da água no poço	36
Tabela 7	– Valores de K para a reação de oxidação do Fe^{2+}	47
Tabela 8	– Características das principais argilas encontradas nas ETA	57
Tabela 9	– Descrição de condições ótimas para coagulação	60
Tabela 10	– Poluentes tratados por ECF e porcentagem de remoção da técnica	65
Tabela 11	– Planejamento experimental para simulação do fenômeno de CR com matriz real	70
Tabela 12	– Planejamento dos experimentos eletrolítico com solução sintética de $Fe^{2+}_{(aq)}$ e de $Mn^{2+}_{(aq)}$, eletrodo de alumínio	74
Tabela 13	– Planejamento dos experimentos eletrolítico com solução sintética de $Fe^{2+}_{(aq)}$ e de $Mn^{2+}_{(aq)}$, eletrodo de grafite	75
Tabela 14	– Planejamento de tratamento de água de poço, com eletrodo de alumínio	75
Tabela 15	– Planejamento de tratamento de água de poço, com eletrodo de grafite	75
Tabela 16	– Resultado das medições físico-químicas <i>in situ</i> da água do poço	76
Tabela 17	– Resultado das medições físico-químicas <i>in situ</i> da água do poço	77
Tabela 18	– Resultado das análises físico-químicas da água após formação do fenômeno de CR, coletada em 14/03/2022	77

Tabela 19	– Resultado das análises físico-químicas da água após formação do fenômeno de CR, coletada em setembro de 2022	78
Tabela 20	– Porcentagem de ferro e de manganês nos sólidos 1, 2 e 3	80
Tabela 21	– Regiões de absorção de ligações de interesse	80
Tabela 22	– Controle do experimento, sem adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	82
Tabela 23	– Resultado da simulação do fenômeno de CR com a matriz real, avaliando os parâmetros cor, pH, turbidez e formação de precipitado	83
Tabela 24	– Resultados de remoção de cor e de turbidez, eletrodo Al	90
Tabela 25	– Resultados de remoção de cor e de turbidez, eletrodo Gf	90
Tabela 26	– Comportamento médio da condutividade e do pH, eletrodo Al	90
Tabela 27	– Comportamento médio da condutividade e do pH, eletrodo Gf	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IOB	Ferro-Bactérias
CR	Capa Rosa
OD	Oxigênio Dissolvido
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará
SOHIDRA	Superintendência de Obras Hidráulicas
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
Gf	Eletrodo de grafite
Al	Eletrodo de alumínio

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	– Classificação climática de acordo com Morize, 1922	22
Quadro 2	– Composição das rochas dos aquíferos do Nordeste	30
Quadro 3	– Composição química das rochas dos aquíferos do Nordeste	31
Quadro 4	– Minerais Ferromagnesianos	40
Quadro 5	– Diversidade de IOB existentes, modo de nutrição e ambiente favorável	50
Quadro 6	– Diversidade de IOB e locais encontrados	51

SUMÁRIO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA.....	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.1 Objetivo específicos	16
3 REFÊNCIAL TEÓRICO	17
3.1 Fenômeno de Capa Rosa.....	17
3.2 Água no Ceará e análise da Hidrogeologia	18
3.3 Transformações envolvendo Ferro da água subterrânea e a cinética de oxidação do Fe²⁺ e menção ao Mn²⁺	39
3.4 Ferro-Bactérias	48
3.5 Tratamento de Água etapa de Coagulação: Coagulação na estação de tratamento de água	57
3.6 Tratamento de Água etapa de Coagulação: Eletrocoagulação-flotação.....	61
3.7 Eletro-Oxidação	66
4 MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 Coleta de água de Morada Nova, armazenamento e caracterização química	68
4.2 Simulação do fenômeno de CR e planejamento experimental	69
4.3 Célula Eletrolítica	71
4.4 Parâmetros Analíticos: Porcentagem de remoção de Cor, de Turbidez e das análises físico-químicas da água armazenada no LABPOA	71
4.5 pH.....	73
4.6 Condutividade.....	73
4.7 Ferro Dissolvido.....	74
4.8 Tratamento para solução sintética de Ferro (II) e de Manganês (II).....	74
4.9 Tratamento da água de poço acometida pelo fenômeno CR.....	75

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Resultados da análise físico-química da água de Morada Nova	76
5.2 Resultado da simulação do fenômeno de CR e planejamento	82
5.3 Resultado da remoção de Ferro e de Manganês solúvel em soluções sintéticas de 10 ppm	85
5.4 Resultado da remoção de cor e de turbidez em água acometida pelo fenômeno de CR	89
6 CONCLUSÃO.....	93

1 INTRODUÇÃO

Diante das condições climáticas enfrentadas pela região Nordeste brasileira, em especial o estado do Ceará, que sofre períodos de estiagens e grandes índices de evaporação, a população cearense busca a alternativa a chuva na perfuração de poços, para suprir suas necessidades no consumo humano, na agricultura e na indústria. Sabe-se que região semiárida do Brasil tem uma média de pluviosidade entre 400 e 800 mm/ano, em contraposição a evaporação está entre 1.000 e 3.000 mm/ano, que demonstra que o cenário hídrico do Nordeste é complexo (FEITOSA *et al*, 2008, p. 45).

Um dado relevante de 2002 mostra que na cidade de Fortaleza, havia 7.281 poços cadastrado pela secretaria de Recursos Hídricos do Estado do Ceará, para abastecimento público, em que tais poços diminuiriam os custos com a Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará (CAGECE) e seria uma garantia contra a estiagem. O poder público e donos particulares dos poços fazem parte dessa estatística (GOMES; CAVALCANTE, 2015, p. 42 a 43). No ano 2020 foram perfurados 733 poços profundos, para abastecer importantes centros urbanos do estado do Ceará, identificados através dos estudos realizados pelo grupo de contingência da Seca. Desde o ano de 2015 já se totaliza 8.249 poços perfurados no Estado do Ceará. Este expressivo número representa 56% de todos os poços construídos ao longo de 33 anos (SUPERINTENDÊNCIA DE OBRAS HIDRÁULICAS, 2021).

Diante do exposto a qualidade dessas águas torna-se um fator relevante, com objetivo de se evitar danos a equipamentos na indústria e principalmente evitar problemas de saúde pública para a população cearense. Quando o fator qualidade é debatido, a escolha da alocação do poço passa por análise geológica e climática da região. Um dos problemas encontrados nas águas de poços está atrelado a grandes concentrações de ferro, que após estas águas entrarem em contato com ar apresentam o desenvolvimento de cor e de turbidez, devido a oxidação do ferro ferroso a férrico e este forma sais insolúveis e que se mantém em suspensão. A origem desse fenômeno é química e biológica, podendo Ferro-Bactérias (IOB) estarem presentes ou não na água. Tal fenômeno é conhecido popularmente no Brasil como Capa Rosa (CR) e as águas acometidas por esse fenômeno podem causar diversos problemas, como males a saúde, provocando a incidência de problemas cardíacos e diabetes ao ser consumida (NETO *et al*, 2013 p. 183).

Entendendo o contexto, este trabalho busca investigar o fenômeno de Capa Rosa que acomete águas de poço na cidade de Morada Nova (Ceará), quais fatores influencia sua ocorrência e se o problema é exclusivamente químico ou se há presença de IOB. Outra ação

tomada neste trabalho é tratar a água acometida pelo fenômeno de capa rosa, por técnica eletroquímica conhecida na literatura científica como Eletrocoagulaçãoflotação (ECF), substituindo a etapa de coagulação tradicional. Nesta técnica será avaliado o percentual de remoção de cor, de turbidez nas águas acometidas por CR, de ferro e de manganês solúveis em soluções sintéticas de ferro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar os fatores envolvidos na ocorrência do fenômeno Capa Rosa que acomete água de poços no sertão cearense, em particular a cidade de Morada Nova. O estudo passa análise da hidrogeologia da região, influência de microorganismo no fenômeno, influência da composição química da água, análise dos produtos no fenômeno. Outro objetivo é tratar a água acometida pelo fenômeno de Capa Rosa pela técnica de eletrocoagulação-flotação.

2.1 Objetivo específicos

Análise investigativa da ocorrência do fenômeno de Capa Rosa na cidade de Morada Nova (Ceará), desvendando quais fatores propiciam o fenômeno.

Análise da qualidade físico-química da água de poço de Morada Nova, acometida pelo fenômeno de Capa Rosa.

Análise dos produtos sólidos formados no fenômeno de Capa Rosa, pelas técnicas de DRX e de FTIR e criar hipóteses de possíveis caminhos para a formação dos produtos.

Tratar a água acometida pelo fenômeno de Capa Rosa por eletrocoagulação, avaliando o percentual de remoção de ferro solúvel, de turbidez e de cor.

3 REFÊNCIAL TEÓRICO

3.1 Fenômeno de Capa Rosa

O fenômeno de CR que acomete em grande parte água de poços artesianos, é provocado por duas origens, química e biológica. A Figura 1 demonstra uma amostra de água acometida por tal fenômeno. A cor marrom e a turbidez na água ocorrem devido presença de sólidos que contém ferro e em menor grau a presença de manganês. Tais sólidos são oriundos da oxidação do ferro ferroso (Fe^{2+}) em meio aeróbico, catalisada por IOB ou simplesmente pela oxidação natural provocada pelo $\text{O}_{2(\text{aq})}$, Oxigênio Dissolvido (OD). A formação desses sólidos ocorre quando a água do poço rica em $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, em meio anóxico, entra em contato com ar atmosférico, assim enriquecendo a água com o $\text{O}_{2(\text{aq})}$, que na presença de IOB oxidam o ferro ferroso a férrico (Fe^{3+}) e excretam diferentes sólidos, todos com presença de ferro. Segundo a literatura, esses sólidos incluem o hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, o oxihidróxido de ferro (FeOOH) e óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) (LIU *et al*, 2015, p. 493). Outra possibilidade inclui a oxidação natural provocada pelo $\text{O}_{2(\text{aq})}$, que provoca a precipitação de sólidos com presença de ferro. Sabe que em água doce em pH neutro e com presença de $\text{O}_{2(\text{aq})}$, o tempo de meia vida de oxidação do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ é 15 minutos (GHIORSE, 1989; STUMM; MORGAN, 1996 *apud* GU, 2018, p. 280). Desse ponto de vista, a oxidação natural do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ é considerado rápida e quando IOB está presente há uma competição pela oxidação do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e quantidade significativamente grandes de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ devem ser oxidados para que as IOB consigam produzir matéria orgânica para o seu próprio crescimento (GU, 2018, p. 281).

Os sólidos em suspensão na água tornam essa imprópria para o consumo humano, doméstico e industrial. A presença dos sólidos em suspensão dá características indesejáveis para a água, como sabor e coloração. Os males a saúde provocado pelo consumo de água com alta concentração de ferro, favorecem a incidência de problemas cardíacos e diabetes (GOMES *et al*, 2010, p. 5). Quando esta água tem o uso doméstico provocam o surgimento de manchas em roupas e em sanitários. Essa água também pode provocar mal funcionamento de equipamentos devido ao atrito, como por exemplo uma bomba, que as hélices do rotor se danificaram mais rápido devido ao choque mecânico provocado por estes sólidos presentes na água. Inúmeros outros exemplos podem ser dados, como o entupimento de tubulações etc. Sabe-se também que a presença de ferro na água pode provocar a proliferação de microrganismos, que gera uma camada de biofilme nos condutos (CASIMIRO, 2010, p. 83). Devido grande uso de água subterrânea para consumo humano, como no caso de Fortaleza, que até 2002, estimava-se que

estava entre 40 e 60 %, torna-se uma preocupação quanto altos teores de ferro e não menos importante sua qualidade físico-química em geral (CAVALCANTE, 1998 *apud* GOMES; CAVALCANTE, 2015, p. 42 a 43).

Figura 1 – Água de poço acometida pelo fenômeno de capa rosa, coletada em Morada-Nova (Ceará)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A presença do ferro na água de poço está em grande maioria dos casos atrelado a geologia e a hidrogeologia do local onde o poço é perfurado, porém a ação antrópica também não pode ser descartada. O ferro de origem antrópica pode vir a parar nos aquíferos pelo despejo inadequado de efluentes com alta concentração do metal ou por uso de defensivos agrícolas. Assim a presença do fenômeno de CR tem ocorrência em diferentes partes do mundo, entre eles Rússia, China, países europeus, países nortes americanos, Brasil etc. E isso tanto pela geologia do local do poço onde este foi alocado, como pela presença de IOB.

3.2 Água no Ceará e análise da Hidrogeologia

O estado do Ceará é um dos 9 estados da região nordeste do Brasil, o clima dominante do estado é o Semiárido, Quadro1. As temperaturas médias da região variam entre 27 e 31 graus Celsius, podendo chegar a 41 graus em períodos de seca. Tais temperaturas elevadas contribuem para as grandes taxas de evaporação dos açudes e rios do estado. As chuvas são escassas durante o ano e se concentram em poucos meses. As Tabelas 1, 2 e 3 mostram as chuvas médias anuais por região no estado, de 2001 a 2020.

Tabela 1 – Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica de 2001 a 2008

Estado: Ceará	Anos							
Subdivisão	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
COREAÚ	700,1 -1000	700,1- 1000	1000,1 -1300	1000,1 -1300	700,1 -1000	1000,1 -1300	700,1 -1000	1300,1 -1600
ACARAÚ	400,1 -700	700,1- 1000	700,1- 1000	1000,1 -1300	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000
LITORAL	400,1 -700	700,1- 1000	1000,1 -1300	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000
CURU	400,1 -700	700,1- 1000	700,1- 1000	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000
METROPOLITAN A	700,1 -1000	1000,1 -1300	1000,1 -1300	1000,1 -1300	700,1 -1000	700,1- 1000	700,1 -1000	700,1- 1000
BAIXO JAGUARIBE	400,1 -700	700,1- 1000	700,1- 1000	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000
SERRA DA IBIAPABA	400,1 -700	400,1- 700	400,1- 700	1000,1 -1300	400,1 -700	400,1- 700	400,1 -700	700,1- 1000
SERTÕES DE CRATEÚS	400,1 -700	400,1- 700	400,1- 700	700,1- 1000	400,1 -700	400,1- 700	400,1 -700	700,1- 1000
BANABUIÚ	400,1 -700	700,1- 1000	400,1- 700	1000,1 -1300	400,1 -700	400,1- 700	400,1 -700	700,1- 1000
MÉDIO JAGUARIBE	400,1 -700	700,1- 1000	400,1- 700	1000,1 -1300	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	700,1- 1000
ALTO JAGUARIBE	400,1 -700	400,1- 700	400,1- 700	700,1- 1000	400,1 -700	400,1- 700	400,1 -700	700,1- 1000
SALGADO	400,1 -700	700,1- 1000	700,1- 1000	1000,1 -1300	400,1 -700	700,1- 1000	400,1 -700	1000,1 -1300

Fonte: Adaptado de (FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS (FUNCEME), 2024).

Tabela 2 – Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica de 2009 a 2015

Estado: Ceará	Anos						
Subdivisão	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
COREAÚ	Acima	400,1-	1300,1-	400,1-	700,1-	400,1-	700,1-
	de 1600	700	1600	700	1000	700	1000
ACARAÚ	1300,1-	400,1-	1000,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1600	700	1300	400	700	700	700
LITORAL	Acima	400,1-	1000,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	de 1600	700	1300	400	700	700	700
CURU	1000,1-	200,1-	700,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1300	400	1000	400	700	700	700
METROPOLITANA	1300,1-	400,1-	1000,1-	400,1-	400,1-	400,1-	700,1-
	1600	700	1300	700	700	700	1000
BAIXO JAGUARIBE	1000,1-	400,1-	1000,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1300	700	1300	400	700	700	700
SERRA DA IBIAPABA	1000,1-	400,1-	700,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1300	700	1000	400	700	700	700
SERTÕES DE CRATEÚS	700,1-	400,1-	700,1-	200,1-	200,1-	400,1-	400,1-
	1000	700	1000	400	400	700	700
BANABUIÚ	1000,1-	400,1-	700,1-	200,1-	400,1-	400,1-	200,1-
	1300	700	1000	400	700	700	400
MÉDIO JAGUARIBE	1000,1-	400,1-	700,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1300	700	1000	400	700	700	700
ALTO JAGUARIBE	700,1-	400,1-	700,1-	200,1-	400,1-	400,1-	400,1-
	1000	700	1000	400	700	700	700
SALGADO	1000,1-	700,1-	1000,1-	400,1-	700,1-	700,1-	400,1-
	1300	1000	1300	700	1000	1000	700

Fonte: Adaptado de (FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS (FUNCEME), 2024).

Tabela 3 – Chuvas médias anuais em mm por região hidrográfica de 2016 a 2020

Estado: Ceará	Anos				
Subdivisão	2016	2017	2018	2019	2020
COREAÚ	700,1- 1000	1000,1- 1300	1000,1- 1300	1300,1- 1600	1300,1- 1600
ACARAÚ	400,1-700	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000
LITORAL	700,1- 1000	700,1-1000	700,1-1000	1000,1- 1300	1000,1- 1300
CURU	400,1-700	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000
METROPOLITANA	400,1-700	700,1-1000	700,1-1000	1000,1- 1300	1000,1- 1300
BAIXO JAGUARIBE	400,1-700	400,1-700	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000
SERRA DA IBIAPABA	400,1-700	400,1-700	700,1-1000	700,1-1000	700,1-1000
SERTÕES DE CRATEÚS	400,1-700	200,1-400	700,1-1000	400,1-700	700,1-1000
BANABUIÚ	400,1-700	400,1-700	400,1-700	400,1-700	700,1-1000
MÉDIO JAGUARIBE	400,1-700	400,1-700	400,1-700	400,1-700	700,1-1000
ALTO JAGUARIBE	400,1-700	400,1-700	400,1-700	400,1-700	700,1-1000
SALGADO	400,1-700	700,1-1000	1000,1- 1300	700,1-1000	1000,1- 1300

Fonte: Adaptado de (FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS (FUNCEME), 2024).

Com dados pluviométricos coletados do histórico do Ceará, pode-se comparar com as regiões do Brasil. A análise geral do país apresenta regiões com pluviosidades anuais bastantes distintas. O Quadro 1 apresenta as classificações climáticas proposto por Henrique Morize em 1922, para o Brasil.

Quadro 1 – Classificação climática de acordo com Morize, 1922

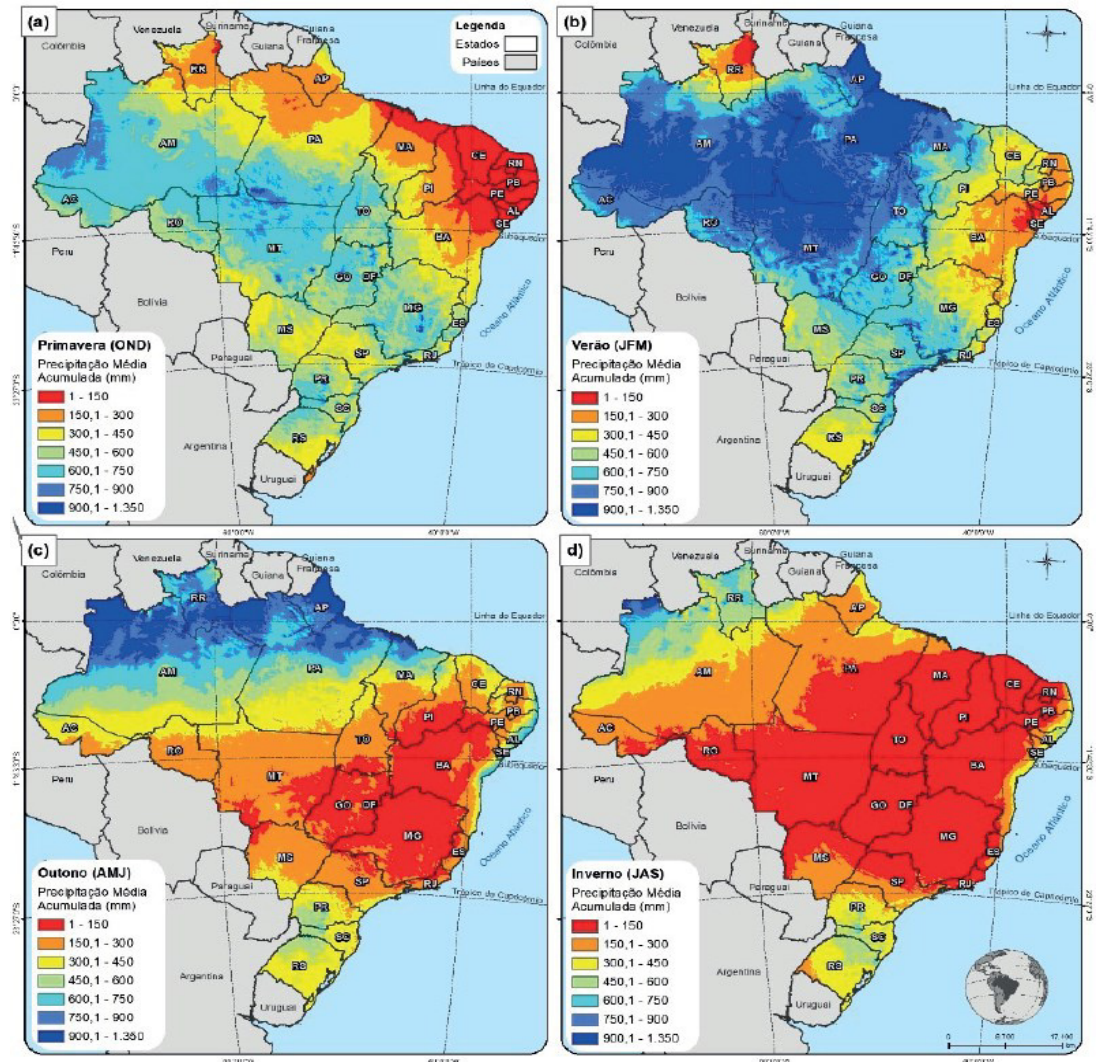
Tipo	Subtipo	Localização
Equatorial	Superúmido	Amazônia
	Úmido continental	Interior do Norte
	Semiárido	Nordeste
Subtropical	Semiúmido marítimo	Litoral oriental
	Semiúmido de altitude	Altiplanos centrais
	Semiúmido continental	Interior do Brasil
Temperado	Superúmido marítimo	Litoral meridional
	Semiúmido/Latitudes médias	Planícies do interior do sul
	Semiúmido das altitudes	Locais de grande altitude

Fonte: Adaptado de (NETO, 2001 *apud* NOVAIS, 2023, p. 55).

A avaliação pluviométrica do país diz que durante a primavera a chuva é concentrada no corredor Noroeste-Sudeste, chegando a valores de 900 mm, que passa no centro do país, ligando a umidade amazônica com o oceano Atlântico Sul. Nessa estação, os menores valores de chuvas acontecem no extremo Nordeste brasileiro, incluindo o sertão cearense, que há desprezíveis precipitações. No verão a mesma umidade amazônica influencia as precipitações, porém com extrema concentração de chuvas no Norte do país, ultrapassando 900 mm nesta região. Esses valores de chuvas atingem também as regiões do Planalto Central, serras do Sudeste e os litorais paulista e paranaense. Valores de 600 mm atingem grande parte do país, entretanto o Nordeste ainda registra valores menores que 600 mm. No outono ocorre uma transição de períodos secos e úmidos. No centro do país ocorre valores de precipitação em torno de 150 mm em três meses. No litoral setentrional do Nordeste, com maior ênfase para o Maranhão e o Piauí, incluindo também Pará e Amapá ocorrerá grandes de precipitações, com valores acima de 750 mm. O inverno inicia um período seco no país, registrando-se valores inferiores a 150 mm do Ceará a São Paulo. No centro do país a estiagem dura 90 dias. Maiores quantidades de chuvas acontecem no extremo Noroeste, com 900 mm. No litoral do Nordeste e no interior da região Sul registram precipitações superiores a 450 mm (NOVAIS, 2023, p. 91 a 92). As Figuras 3 e 4 demonstram as pluviosidades médias das quatro estações do ano e média anual, entre os anos 1989 e 2018. A situação nacional exposta demonstra como o cenário hídrico do estado do Ceará é delicada quando se depende somente das chuvas para todas as atividades do estado, isto é, para a indústria, para o consumo humano e para a agricultura. Tanto as baixas taxas de chuvas anuais e concentrada em poucos meses, como pelo efeito da evaporação

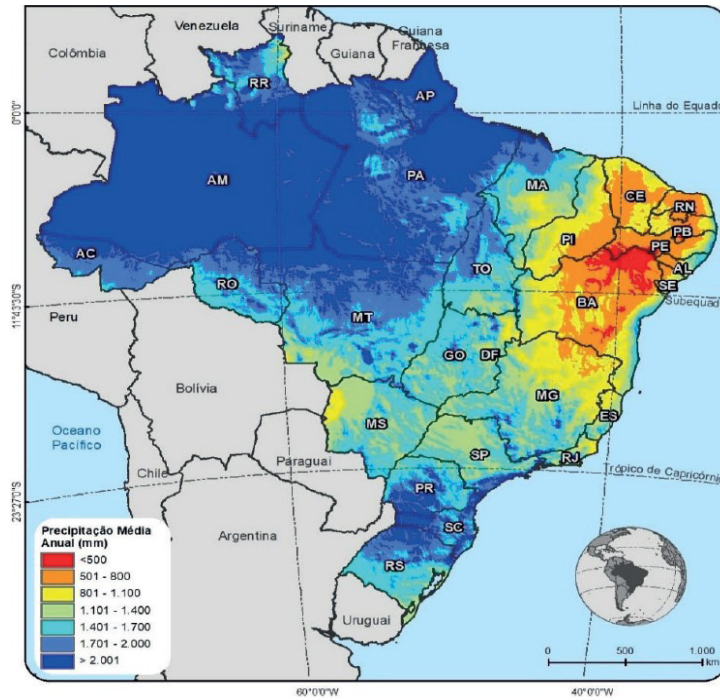
provocada pelas altas temperaturas castigam o Ceará. A Figura 4 demonstra os valores de evapotranspiração no país, comprovando que o estado do Ceará tem um déficit entre chuva e evaporação.

Figura 2 – Pluviosidade média das estações (a) Primavera, (b) Verão, (c) Outono e (d) Inverno, no Brasil entre os anos 1989 e 2018



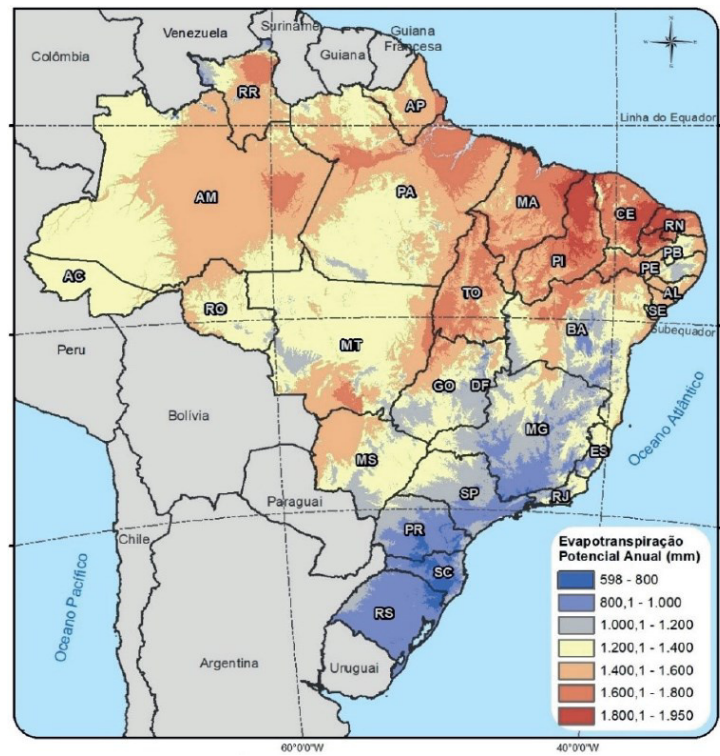
Fonte: Adaptado de (CHELSA, 2018 *apud* NOVAIS, 2023, p. 91).

Figura 3 – Média anual de chuvas no Brasil, entre 1989 e 2018



Fonte: Adaptado de (CHELSA, 2018 *apud* NOVAIS, 2023, p. 92).

Figura 4 – Evapotranspiração média no Brasil $MgCO_3$ e $CaCO_3$



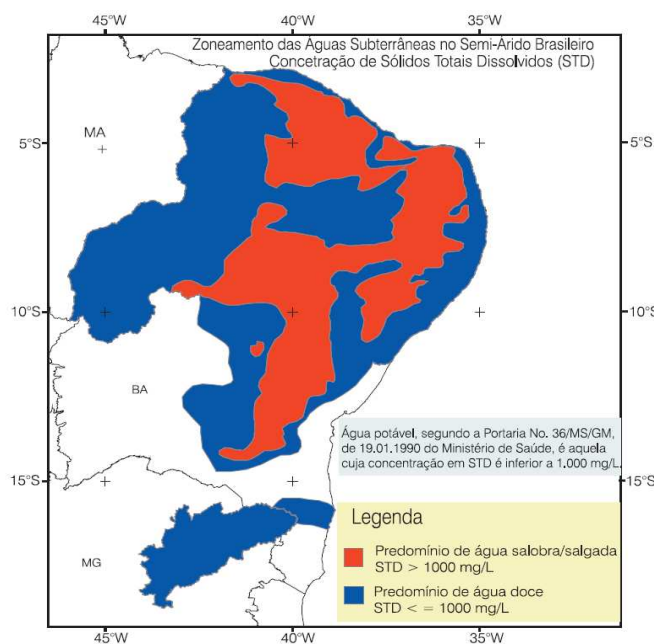
Fonte: Adaptado de (NOVAIS, 2023, p. 93).

Quando se compara um bom ano de chuva no Ceará, é comparável a um ano regular ou abaixo da média em outras regiões do país. Outra observação relevante que os dados da FUNCEME expõem é a irregularidade das chuvas anuais, fator bem conhecido do Ceará e do Nordeste. Por exemplo na Tabela 2, na região do Baixo Jaguaribe em 2011 a pluviosidade anual esteve entre 1000,1 e 1300,0 mm, enquanto no ano seguinte, 2012, a mesma região apresentou a pluviosidade entre 200,1 a 400,0 mm, mostrando como o estado oscila e sofre por estiagens constantes. Nas Tabelas 1 e 2, os anos de 2008 e de 2009 foram considerados excelentes pelas quantidades regulares de chuvas entre as regiões do estado e pela boa quantidade de chuva, porém em 2010, a situação mudou completamente, sendo a região de maior índice de pluviosidade anual, região do Salgado, se igualou as de menor índice de pluviosidade de 2009, as regiões do Alto Jaguaribe e do Sertões de Crateús. Feitosa *et al* (2008, p. 45) exprimem que, “Entretanto, deve-se considerar que o problema hidrológico verdadeiro do Nordeste semi-árido não é que chove pouco – entre 400 e 800 mm/ano – mas que evapora muito – entre 1.000 e 3.000 mm/ano.” Portanto, a situação não é só dependente chuvas.

Diante disso, soluções são buscadas, como a transposição do rio São Francisco, usinas de dessalinização e a perfuração de poços profundos.

A perfuração de poços profundos é sem dúvidas uma das alternativas viáveis diante do cenário estadual, por ter um custo menor, porém tem que ser considerado o estado de qualidade dessas águas, estando em muitos casos salinizadas. A Figura 5 expõem esta questão.

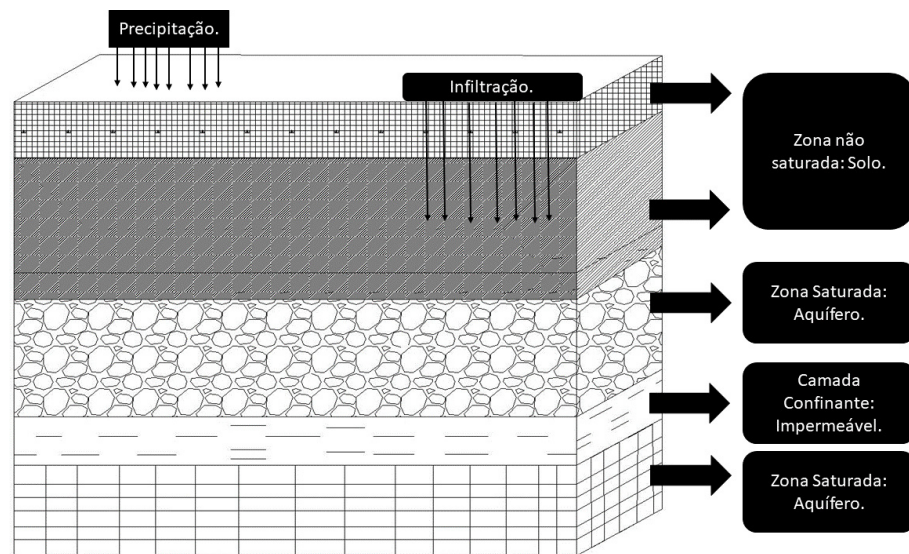
Figura 5 – Regiões de água potável no Nordeste brasileiro



Fonte: (FEITOSA *et al*, 2008, p. 303).

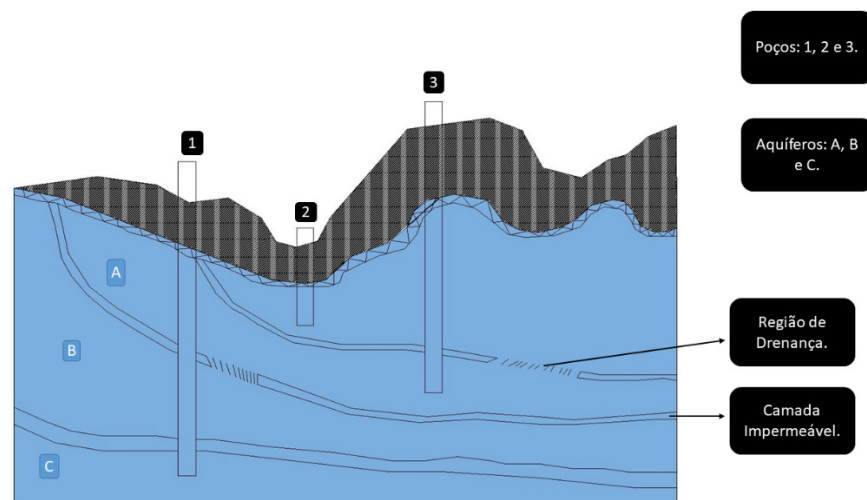
O parâmetro qualidade passa pela análise de como esta água foi parar no aquífero. Assim, quando ocorre as precipitações, parte da água evapora para atmosfera durante o ano e a outra se infiltra no solo, parando em aquíferos subterrâneos. O tempo de percolação ocorrerá por anos ou dias. Durante o percurso, a temperatura aumenta, devido ao gradiente geotérmico. A característica química da água será reflexo da geologia local e condições de pressão e de temperatura (FEITOSA *et al*, 2008, p. 360). As Figuras 6 e 7 exemplificam exemplos de infiltração da água meteórica e de possíveis aquíferos.

Figura 6 – Infiltração da água meteórica e ilustração de zonas de saturação



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 7 – Possíveis aquíferos, em diferentes profundidades



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os domínios dos aquíferos, têm-se dois tipos principais, que são os Sedimentais Aluviais e Dunas e Rochas Sedimentares. Sedimentares Aluviais e Dunas são depósitos de água subterrâneas rasas e muito vulneráveis as atividades praticadas naquele solo. Sua exploração decorre de poços rasos, 3 a 10 metros de profundidade, cravados ou perfurados (FEITOSA *et al*, 2008, p. 23).

Nas bacias sedimentares, os depósitos constituem camadas ou corpos rochosos, relativamente extensos e mais ou menos consolidados. Os aquíferos dominantes nestas áreas são do tipo confinado, os quais são captados, atualmente, por poços tubulares profundos (100, 200, 500, chegando até 3.000 m), os quais podem ser jorrantes. As águas aquíferos apresentam-se relativamente protegidas contra os agentes de poluição doméstica, industrial e agrícola com uso intensivo de insumos químicos modernos, seja pela ocorrência de camadas menos permeáveis, confinantes, seja pela filtração e reações bio-geo-químicas que ocorrem na camadas não saturadas (FEITOSA *et al*, 2008, p. 23 e 24).

As bacias sedimentares são as mais promissoras fontes de água subterrânea do Brasil, pelo seu grande volume de água armazenada e pela sua capacidade de recarga constante. O seu perfil é dito Arenosos e argilosos/siltosos, que geram em grande parte aquíferos confinados. Essas bacias sedimentares são divididas em três categorias: Aquíferos, Aquitardos e Aquicludes. As diferenças entre eles são devidos a dois parâmetros, que são a Porosidade Efetiva e a Condutividade Hidráulica. Em resumo os Aquíferos são os maiores detentores de água por ter maior Porosidade Efetiva e maior Condutividade Hidráulica (FEITOSA *et al*, 2008, p. 24).

A Província Escudo Oriental que engloba a região Nordeste e Sudeste do Brasil, diz muito sobre a hidrologia e o estado das águas dos aquíferos da região do Ceará. As rochas cristalinas dos aquíferos são compostas por Gnaisses, Xistos, Migmatitos, Granitos, Quartzitos, entre outras. O meio aquífero ocorre devido as fissuras e diaclases (fissuras provocadas por fenômenos de torção, tensão ou compressão experimentados pelas rochas) interconectadas, resultados de eventos tectônicos. O potencial hidrológico é fraco para o Nordeste, por um conjunto de fatores, entre eles a reduzida circulação das águas subterrâneas e às condições semiáridas e, como consequência as águas desses reservatórias são salinizadas. Os valores médios das vazões dos poços, ficam entre 1 e 3 m³/h. Os índices de Sólidos Dissolvidos podem chegar a 35.000 mg/L, que caracteriza estas águas impróprias para o consumo humano (Feitosa *et al*, 2008, p. 43 e 44). As Figuras 8, 9, 10, 11 e 12 são referentes aos tipos de rochas citadas anteriormente, que são Gnaisses, Xistos, Migmatitos, Granitos e Quartzitos.

Figura 8 – Rocha Gnaiss



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 9 – Rocha Xisto



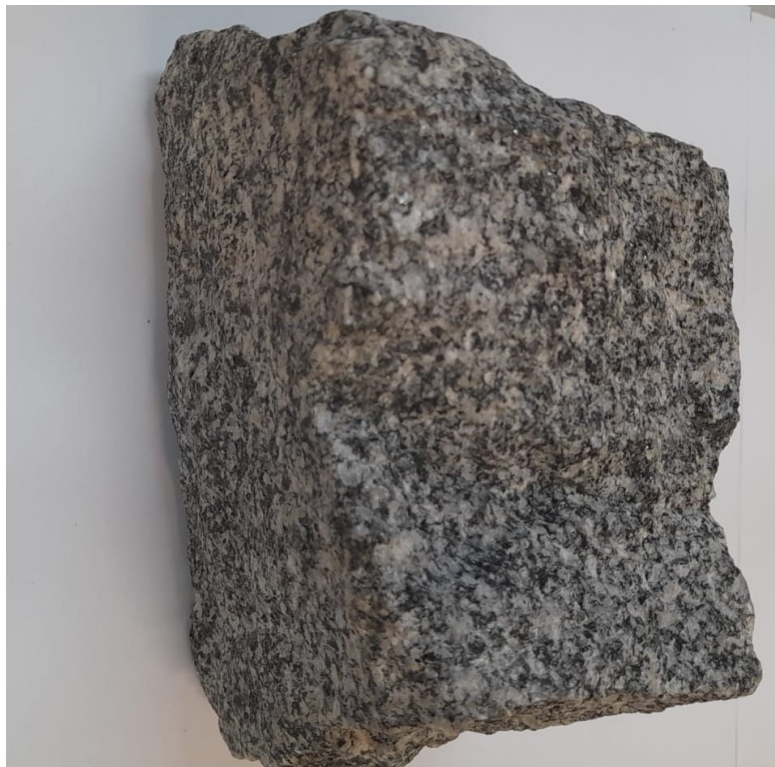
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 10 – Rocha Migmatito



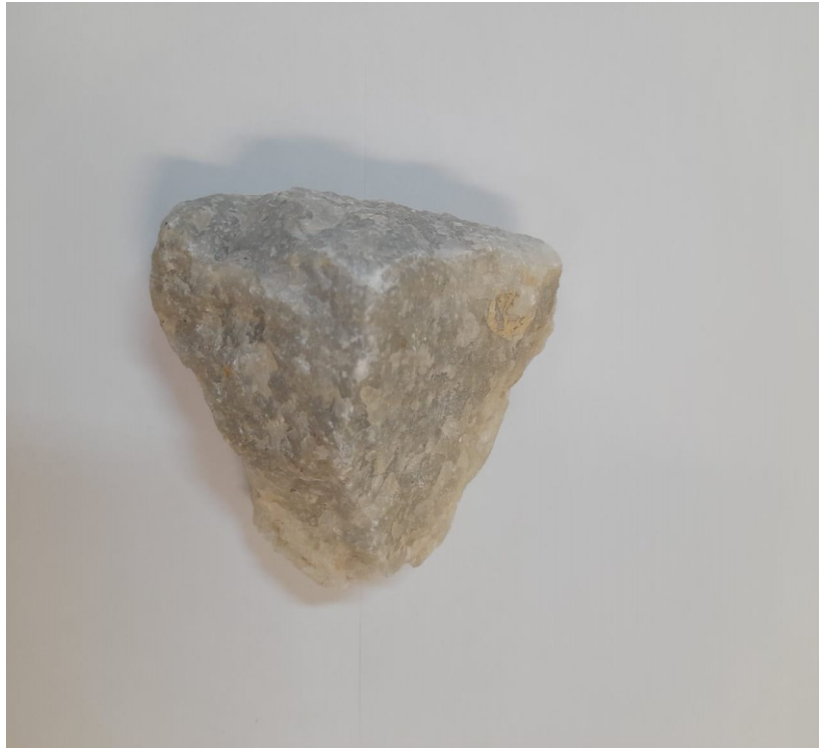
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 11 – Rocha Granito



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 12 – Rocha Quartzito



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os Quadros 2 e 3 trazem as composições dos minérios nas rochas e a composição química dos minerais das rochas mencionadas, que fazem parte dos aquíferos.

Quadro 2 – Composição das rochas dos aquíferos do Nordeste

Nome das Rochas	Composição de minérios
Gnaisses	Ferromagnesianos (Mica), Epídoto, Apatite, Turmalina, Magnetite, Zircónio e Titanite.
Xistos	Muscovitas, Biotita, Clorita, Talco e Serpentina.
Migmatitos	Quartzo, Feldspato Potássico, Plagioclase, Biotite, Hornblenda e Epídoto.
Granitos	Quartzo, Feldspato, Moscovite, Biotite, Anfíbola, Apatite, Zircão, Esfena e Magnetite.
Quartzitos	Quartzo (75%), Moscovita, Biotita, Sericita, Turmalina e Dumortierita.

Fonte: Adaptado de Geociência USP.

Quadro 3 – Composição química das rochas dos aquíferos do Nordeste

Composição de minérios	Composição Química
Gnaisses - Quartzo	SiO_2
Gnaisses - Mica	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ ou $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Gnaisses - Feldspatos	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Gnaisses - Epidoto	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$
Gnaisses - Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Gnaisses - Turmalina	$(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$
Gnaisses - Magnetite	Fe_3O_4
Gnaisses - Zircónio	ZrO_2
Gnaisses - Titanite	CaTiSiO_5
Xistos - Muscovita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Xistos - Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Xistos - Clorita	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$
Xistos - Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Xistos - Serpentina	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Migmatitos - Quartzo	SiO_2
Migmatitos – Feldspato Potássico	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Migmatitos - Plagioclase	$\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{x+1})\text{O}_8$ (x entre 0 e 1)
Migmatitos - Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$

Quadro 3 – Composição química das rochas dos aquíferos do Nordeste
(continuação)

Migmatitos - Hornblenda	$(Ca, Na)_{2-3}(Mg, Fe, Al)_5(Al, Si)_8O_{22}(OH, F)_2$
Migmatitos - Epídoto	$(Ca, Ce, La, Y, Th, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+})_2(Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Ti, Cr)_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$
Granitos - Quartzo	SiO_2
Granitos – Feldspato	$(K, Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$
Granitos – Moscovite	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH, F)_2$
Granitos – Biotite	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$
Granitos – Anfíbola	Fórmula geral: $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$ (exemplo: $(Mg, Fe)_7(Si_8O_{22})(OH)_2$)
Granitos – Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Granitos – Zircão	$ZrSiO_4$
Granitos – Esfena	$CaTiSiO_5$
Granitos – Magnetite	Fe_3O_4
Quartzitos - Quartzo	SiO_2
Quartzitos - Moscovita	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH, F)_2$
Quartzitos – Biotita	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$
Quartzitos – Sericita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Quartzitos – Turmalina	$(Na, Ca)(Li, Mg, Al)_3(Al, Fe, Mn)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$
Quartzitos – Durmortierita	$Al_7BO_3(SiO_4)_3O_3$

Fonte: Adaptado Museu de Minerais, Minérios e Rochas, Heinz Ebert.

Dois fatores devem ser discutidos referentes as águas subterrâneas, que são o Exógeno e o Endógeno, que descrevem os mecanismos que atuam na infiltração, na percolação, no armazenamento e por fim na qualidade da água. Explorando esses dois fatores, encontra-se a justificativa para as águas dos poços do Nordeste serem salinizados, exceção do litoral.

Exógeno: Clima, Relevo, Hidrografia, Vegetação, Infiltração de Soluções e Detritos e Coberturas Alóctones e Autóctones.

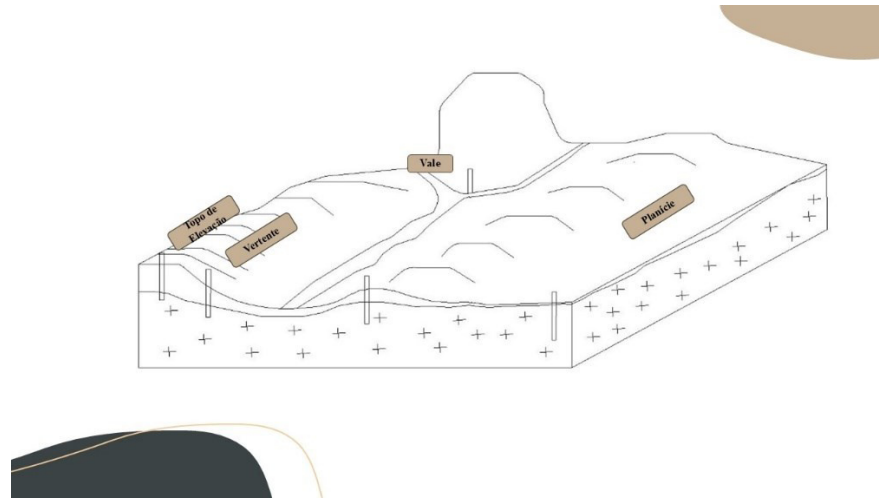
Endógenos: Constituição Litológica, Soluções Mineralizantes, Estruturas Geológicas.

O Clima está fortemente atrelado a qualidade da água. Se a região tem alta pluviosidade, os sais solúveis acabam-se por diluir, ficando em baixas concentrações. Isto ocorre no litoral nordestino, por ser uma região de maior pluviosidade, em torno de 2.000 mm. No entanto, no semiárido nordestino a situação muda, pois a pluviosidade é baixa e evaporação é alta. Os sais vão se concentrando nas fraturas e fissuras das rochas, em decorrência disso, as águas desses aquíferos têm altos teores de sólidos dissolvidos. Dados de salinidade média de poços da Paraíba comprovam esta afirmativa, são eles a bacia do rio Monteiro (2.400 ppm), a bacia do rio Boa Vista (11.027 ppm) e a bacia Soledade (42.800 ppm) (FEITOSA *et al*, 2008, p. 125).

Relevo está atrelado a vazão obtida na perfuração do poço e pode-se tirar algumas conclusões sobre a qualidade da água. A Figura 13 mostra os poços em diferentes situações. Em estudos em granito as vazões obtidas são maiores em zonas de depressão do que em elevações, vertente, planície ou vale. Planície e Vales são regiões com maiores vazões do que elevações e vertentes. O mesmo comportamento foi observado no Riolito e no Micaxisto. De todo o cenário para locação de poço, independentemente do tipo de rocha, a pior situação morfológica é no topo de uma elevação (colina, monte etc.). Em segundo nos flancos ou vertentes da elevação. Portanto, as depressões de bacias, secundada por áreas de planície é o lugar ideal para a locação de poço. Quanto à qualidade, a questão está ligada à dinâmica de fluxo e renovação (Feitosa *et al*, 2008, p. 126 a 127). Ainda se sabe devido a corpos hídricos perenes

Entretanto, a prática tem demonstrado, como no Nordeste semi-árido do Brasil, que os poços localizados nos vales dos rios principais tendem a possuir maior salinidade do que nos rios menores ou riachos trinitários. Ao contrário, os poços perfurados nos flancos das elevações, nas porções topográficas menos elevadas, apresentam salinidade em geral, mais reduzida, enquanto que no topo das elevações, aumenta a salinidade (FEITOSA *et al*, 2008, p. 127)

Figura 13 – Mapeamento de uma região para alocação de poço



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Hidrografia é um fator considerado, pois com a presença de fendas nos corpos hídricos, como nos rios perenes, a possibilidade de grande vazão é alta. Quanto à qualidade (salinidade), é dependente da qualidade da água do corpo hídrico (Feitosa *et al*, 2008, p. 127).

A Vegetação é um fator que gera menos impacto, tanto na qualidade como na vazão dos poços.

Infiltração de Soluções e Detritos, são consideradas concentração de sílica, que podem ter o Ferro associado, que provocam a cimentação total ou parcial do aquífero (fraturas). Pode-se dizer ocorreu a morte do aquífero, pois este fica inviabilizado. Outra situação é o carreamento de material detritico, a resultante será a obstrução parcial do aquífero ou total do mesmo, dependendo quando o detrito é grosseiro (fração areia) ou fino (argila). O impacto na qualidade da água não é significativo (Feitosa *et al*, 2008, p. 128).

Coberturas Alóctones e Autóctones, são as coberturas de solo oriunda do intemperismo químico e físico. O termo Alóctone refere-se a um material não oriundo das rochas da região. Já o termo Autóctone, quer dizer que o solo da região é da mesma origem da rocha predominante da região de estudo. Regiões do semiárido do Nordeste do Brasil, há o predomínio do intemperismo físico, devido à baixa pluviosidade, em decorrência disso, a região de solo é pouco espessa, chegando a poucos centímetros. Quando o intemperismo químico predomina, o solo é espesso, sendo quantificada por metros, chamado manto de intemperismo

A existência de um regolito de considerável espessura constitui uma importante fonte de recarga das rochas fraturadas subjacentes, pois atua como fonte de captação da água precipitada em toda a superfície permeável (ou semipermeável), diminuindo a perda por escoamento e evitando ou minimizando o processo de evaporação (FEITOSA *et al*, 2008, p. 128).

Portanto, a espessura do solo é um fator relacionado a vazão obtido no poço. Se a região apresenta maior espessura de solo, será indicativo que o aquífero fornecerá boa vazão na perfuração do poço. Assim, solos mais ralos, é um forte indicativo de uma região não adequada para perfuração de poços (Feitosa *et al*, 2008, p. 128).

Constituição Litológica diz que sobre a formação rochosa da região e conseqüentemente do solo. O fator então considerado está atrelado a vazão obtida na perfuração de poços nos aquíferos (Feitosa *et al*, 2008, p. 128 e 129). O trabalho de Costa em 1979, na Paraíba obteve os seguintes dados, como mostra as Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Vazões por tipos de rocha nos poços do alto Paraíba

Rocha	Vazão (L/h)	Vazão Esécífica (L/h/m)
Micaxisto	3.240 (28 amostras)	738
Gnaisse	3.060 (169 amostras)	511
Calcário Cristalino	2.700 (7 amostras)	421
Migmatito	2.556 (17 amostras)	245
Granito	1.825 (39 amostras)	176

Fonte: (COSTA, 1979 *apud* FEITOSA *et al*, 2008, p. 129).

Tabela 5 – Qualidade da água por tipos de rocha

Rocha	Resíduo Seco (mg/L)
Gnaisse	4.182
Granito	4.979
Migmatito	6.079
Micaxisto	7.649
Todas as Rochas	4.677

Fonte: (COSTA, 1979 *apud* FEITOSA *et al*, 2008, p. 129).

Soluções Mineralizantes, são solutos que atingem as fraturas de grandes profundidades, que ao esfriarem provocam o regelamento das fraturas, inviabilizando o aquífero. Sua ocorrência não é comum no Nordeste brasileiro.

Estruturas Geológicas, trata-se da análise do tipo de faturamento presente no aquífero. O trabalho de Costa, em 1965, obteve o seguinte resultado, apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação dos tipos de estruturas com a potencialidade e qualidade da água no poço

Tipo de Fratura	Nº Poços	Profundidade Poço (M)	Vazão (L/h)	Resíduo Seco (mg/L)
Transversal	23	44	5.140	2.090
Angular	24	52	2.580	3.970
Ortogonal	2	55	220	9.470
Longitudinal	1	30	4.400	1.210
Média geral	50 (Total)	48	3.700	3.160

Fonte: (FEITOSA *et al*, 2008, p. 130).

Fatores a serem considerados na infiltração até o aquífero são: a geoquímica das águas subterrâneas e gases dissolvidos.

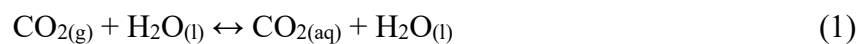
A Geoquímica das águas é um ponto central, pois diz muito sobre a composição química, consequência da interação da água entre solo e rochas. Uma informação importante a se considerar é a recarga do aquífero, que são de três tipos: Sistema de Fluxo Local (m/dia), Sistema de Fluxo Intermediário (0,1 cm/dia) e Sistema de Fluxo Regional (baixa velocidade). Quanto mais lento a infiltração, a velocidade, mais essas são mineralizadas, pois o tempo de contato com os minerais é maior. A água infiltrada desenvolve todo tipo de interações listadas: dissolução de gases; reação de ácido-base; sorção e troca iônica; dissolução/precipitação de minerais; oxidação-redução e biotransformação (FEITOSA *et al*, 2008, p 362).

Referente aos gases, a importância do $O_{2(g)}$ e $CO_{2(g)}$ merecem especial atenção. A solubilidade do $O_{2(g)}$ obedece a lei de Henry, que diz que a solubilidade do gás é $\lambda=K.P$, tal que λ é a solubilidade do gás em $mol.L^{-1}$, a uma temperatura constante, P é a pressão parcial do gás em atm e K a constante da lei de Henry. K é dado em $mol.L^{-1}.atm^{-1}$ (BROWN, 2005, p. 455 e

456). Muito do oxigênio dissolvido das águas superficiais decorre da ação de microrganismos fotossintetizantes e isso não ocorre nas águas subterrâneas. O $O_{2(g)}$ dissolvido em água meteórica é rapidamente consumido em regiões de recarga constante, pois o solo é espesso e existe uma rica ação de microrganismo aeróbicos, que converte a matéria orgânica em CO_2 , H_2O e outros produtos. Em zonas de baixa recarga, o $O_{2(aq)}$ se desprende da água, devido à baixa Condutividade Hidráulica e pelo aumento da temperatura a medida que água se infiltra. As interações entre os minerais também devem ser consideradas no escape do $O_{2(aq)}$ da água, como adsorção (FEITOSA *et al*, 2008, p. 363).

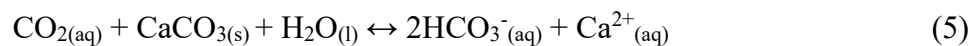
Nos sistemas de fluxo local, a infiltração da água meteórica com oxigênio dissolvido conduz a uma condição aeróbica em subsuperfície, principalmente quando a permeabilidade hidráulica do sistema permite uma circulação rápida da água. Nos sistemas de fluxo intermediário e regional, condições anaeróbicas são mais frequentes. Em geral, o nível de oxigênio dissolvido (OD) nas águas subterrâneas é baixo, devido ao consumo por parte dos microrganismos terrestres e reações de oxidação de minerais de Fe, S e Mn. A solubilidade do oxigênio na água também é baixa (9 mg/L a 20°C), e sua ausência favorece as fermentações anaeróbicas cujos produtos conferem gosto desagradável à água, tais como: CO_2 , Fe(II), sulfetos ou metano (FEITOSA *et al*, 2008, p. 363).

A solubilidade do $CO_{2(g)}$ não obedece a lei de Henry, pois este gás reage quimicamente com água e conseqüentemente com minerais, sofrendo precipitações, na forma de sais insolúveis. Em contato com a água, o gás $CO_{2(g)}$ desenvolve os seguintes equilíbrios exposto nas Reações 1, 2, 3 e 4.



Ainda tem que se considerar as interações dos ânions HCO_3^- e CO_3^{2-} derivados do $H_2CO_{3(aq)}$ com diversos cátions metálicos M^{n+} (M espécie química e n é o NOX do cátion), podendo sofrer precipitações na forma de Bicarbonato ou Carbonato metálico. Porém tem que se considerar que apenas uma fração do CO_2 dissolvido em águas subterrâneas é de origem atmosférica. Um ponto que se baseia esta afirmativa, é a própria concentração de $CO_{2(g)}$ na atmosfera, segundo National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), em maio de 2023 a concentração de $CO_{2(g)}$ foi 424 mg.L^{-1} . Assim, a presença do $CO_{2(aq)}$ provem de outras fontes, como minerais e biotransformações no solo. A predominância de um dos ânions nos

equilíbrios expostos nas Reações 1, 2, 3 e 4 dependerá do pH da água. Entretanto, esses constituintes fazem um efeito tampão, estando as águas subterrâneas entre 5,5 e 8,5 na escala de pH, porém pode existir exceções, mas não é comum. Sabe-se também que a presença do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ dissolve muitos minérios tendo na sua constituição o ânion CO_3^{2-} , exemplos são: Magnesita, aragonita, calcita, dolomita, siderita e rodocrosita. Um exemplo dessa dissolução é a reação do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ com a calcita, em que a Reação 5 exemplifica isto.



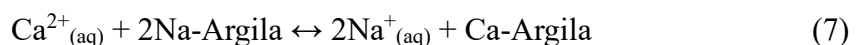
Uma breve menção ao pH, águas levemente ácidas ou ácidas, pH inferior a 7, são mais agressivas ou reativadas, digerindo minerais do solo, das rochas, tanto da zona saturada como não saturada. Favorecem reações de oxirredução, como a oxidação do Fe^{2+} na presença de $\text{O}_{2(\text{aq})}$. O pH básico, superior a 7, favorece a precipitação de metais, na forma de hidróxidos metálicos. Nos aquíferos do semiárido do Nordeste do Brasil, não se espera que as águas sejam ácidas, devido ao solo pouco espesso e a recarga dos aquíferos ser de origem meteórica.

Reações de complexação também são um agente importante de atuação nas águas subterrâneas. A quelação pode transportar cátion de metais tóxicos e aumentar a solubilidade destes nas águas, como o Pb. O $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ é um exemplo de um metal que pode ter sua solubilidade aumentada pela complexação. A Reação 6 exemplifica isso.



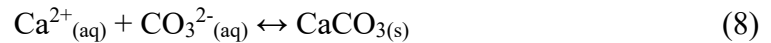
Outros exemplos de ânions quelantes são o $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ e $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, que aumentam a solubilidade dos metais presentes nos minerais, como o Ca, Na, Mn, Fe, Mg e Cu.

Outro ponto é a troca de cátions, entre a água e os minerais, quando a água se infiltra no solo até o aquífero. Neste processo, cátions que já estão solubilizados na água trocam com cátions presentes nos minerais, com condição de neutralidade do mineral e da água, com todas as cargas somadas. Um exemplo é a percolação de água, rica em Ca^{2+} , em argila rica em Na. O exemplo da reação é dado na Reação 7 (FEITOSA *et al*, 2008, p. 365).



Outros cátions poderiam fazer essa troca, como o Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} etc. Quando ocorre a troca de cátion, uma mudança de perspectiva, é verdade afirmar também que ocorreu uma troca de ânions. Este processo é muito comum na ZNS e em aquíferos sedimentares.

Outro ponto pertinente é precipitação, que decorre do produto de solubilidade de um sal, por exemplo, aplicado a um exemplo real, o $\text{CaCO}_3(\text{s})$ e a Reação 8 exemplifica isto.



O K_{ps} do CaCO_3 obedecerá a expressão $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$, assim determinando a solubilidade dos íons. Durante a percolação da água, as trocas de íons entre a água e os minerais podem causar a precipitação de muitos sais, pelo baixo valor do K_{ps} do sal formado. O efeito do íon comum e a força iônica são variáveis que influenciam na precipitação, assim como a temperatura e o pH. Um exemplo é se o pH da água subterrânea aumentar por evento desconhecido e ali estiver presente cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , estes precipitam na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.3 Transformações envolvendo Ferro da água subterrânea e a cinética de oxidação do Fe^{2+} e menção ao Mn^{2+}

Segundo Figueiredo (2000, p. 57) “O Ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (5,6% em peso), e isso faz com que os sulfetos e os óxidos de ferro sejam extremamente comuns nas paragêneses dos depósitos minerais metálicos.”

O Ferro dissolvido encontrado na água do aquífero é oriundo dos minerais presentes no aquífero, nos solos e nas rochas, entre eles se destaca os Silicatos Ferromagnesianos, com o predomínio NOX +2. O Quadro 4 mostra os detalhes desses minerais. O Ferro também está presente na forma de sais mais simples, como $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, FeCO_3 , FeSO_4 , FeS , FeCl_2 , FeF_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeO , Fe_3O_4 , FePO_4 e Fe_2O_3 .

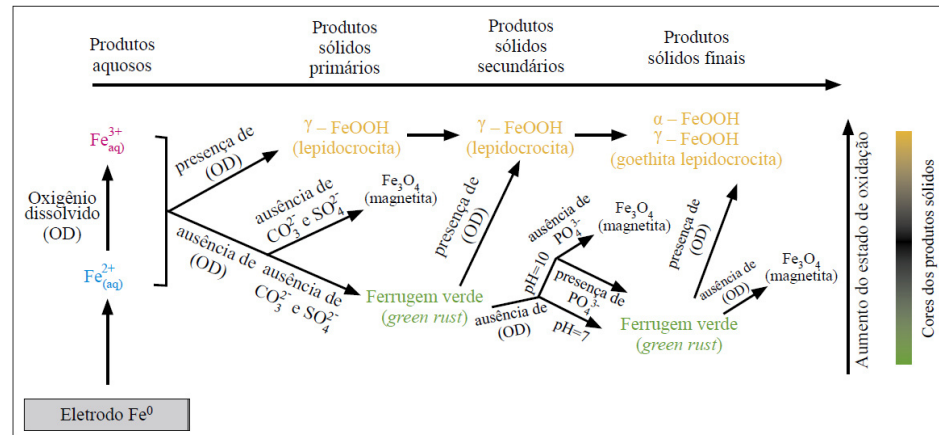
Quadro 4 – Minerais Ferromagnesianos

Mineral	Variedade	Composição	Rocha Ígnea	Rocha Metamórfica
Anfibólios	Tremolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Sim	Sim
	Hornblenda	$(\text{Na, K})_{0-1}\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al, Ti})_5(\text{Si}_6\text{Al}_2)_8\text{O}_{22}(\text{OH, O})_2$	Sim	Sim
Micas	Biotita	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$	Sim	Sim
	Clorita	$(\text{Mg, Al, Fe})_{12}[(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$	Sim	Sim
Piroxênios	Diopsídio	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	Sim	Sim
	Augita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_6$ e $(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Fe, Al, Ti})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$	Sim	Sim
Vidro-Vulcânico (não-mineral)	-	Ca, Mg, Na, K, Al, Fe silicato	Sim	-
Olivina	-	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	Sim	Sim

Fonte: Adaptado de (FEITOSA *et al*, 2008, p. 371).

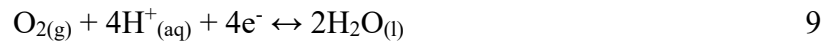
O Ferro em águas naturais na superfície, no pH comum a rios e a lagos e outros corpos hídricos, se encontra na forma de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e com passar do tempo precipita na forma de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$), oxihidróxido de ferro (FeOOH), óxidos de ferro (Fe_nO_m) e ausência de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ devido a oxidação do mesmo pelo $\text{O}_{2(\text{aq})}$. A cinética da oxidação do Fe^{2+} é importante para compreender completamente a química redox do ferro em ambientes quase neutros, água de poço artesianos por exemplo. A termodinâmica de oxidação do Fe^{2+} é fortemente influenciada pelo pH da solução, pela temperatura, pela concentração de OD e pelas interações com outras espécies iônicas no sistema aquoso (MUNDRA *et al*, 2023, p. 2). A Figura 14 mostra as transformações da espécie ferro, em técnica eletrolítica.

Figura 14 – Transformações envolvendo o ferro em sistema eletrolítico

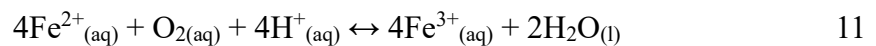


Fonte: Adaptado de (DUBRAWSKI, 2015; SONG, 2017 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2021).

As meias Reações 9 e 10 são reações de redução que são manipuladas para compreender a oxidação do ferro ferroso.



Invertendo a Reação 10, com E° (0,77 V) e somando com a Reação 9, com E° (1,229 V) e por fim ajustando os coeficientes estequiométricos, encontra-se a Reação 11.



Ao aplicar a equação de Nernst exposto na Equação 1 a reação 11, a 1 bar e a 25 °C, encontra-se a equação 2, que dá valores positivos em pH neutros a ácidos. Portanto, em pH de águas superficiais, a oxidação do ferro $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ é termodinamicamente favorável. Entretanto, cabe demasiada atenção que nada se sabe da cinética dessa reação.

Equação 1 – Equação de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}}$$

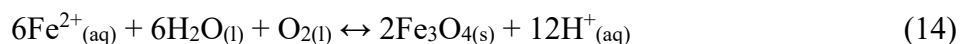
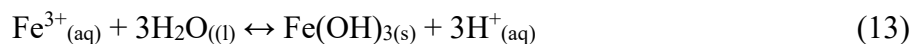
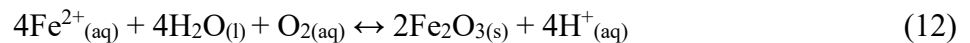
Fonte: (HARRIS, 2012).

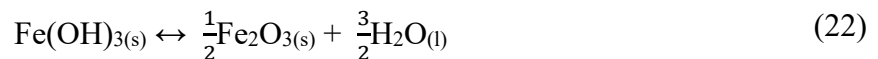
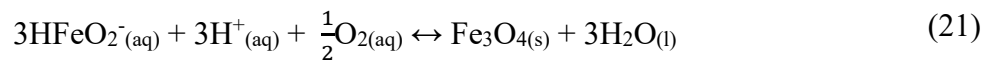
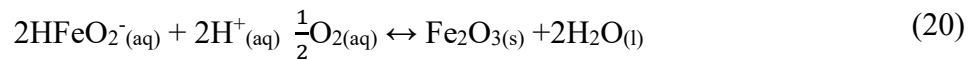
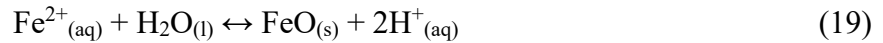
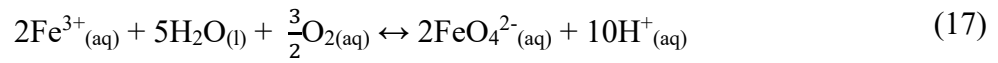
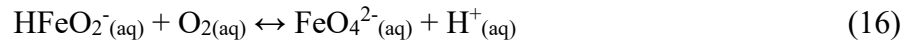
Equação 2 – Resultado da equação de Nernst aplicada a reação 11.

$$E = 0,459 - 0,059\text{pH} + 0,059\log \frac{[\text{Fe}(+2)]}{[\text{Fe}(+3)]}$$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Destrinchando a Equação 2, ela expõe que quando a concentração de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ é maior que a de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, o terceiro termo da equação contribui com valores positivos até que com o avanço da oxidação as concentrações de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ se igualem, neste momento o termo se reduz a 0, pois a razão das concentrações dá um e o $\log 1$ é 0. Quando a concentração de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ supera a de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, o terceiro termo contribui com valores negativos a equação. Em uma situação hipotética em que quase a totalidade de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ é convertido em $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, o terceiro termo contribui com valores maiores em módulo e de sinais negativos. A reação se estagnar e entrará em equilíbrio quando o resultado das somas dos termos for $E=0$ V. O segundo termo dependerá do pH e em um sistema com presença das espécies químicas H_2CO_3 e HCO_3^- agem como tampão, mantendo o pH constante. Em água subterrâneas, este pH se encontra em torno de 6 a 7. Com estes valores, a resultante fica bastante reduzida, dando potenciais positivos, porém não muito alto, inferior a 0,459 V. Tudo isso indica que a termodinâmica da oxidação do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ é favorável em meio com presença de $\text{O}_{2(\text{aq})}$, mas nada diz sobre a sua cinética de oxidação. Uma vez que cátion $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ está presente no meio, irá hidrolisar a água. Outras reações envolvendo os íons ferro com formação de sólido merecem menção. São as Reações 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22 (POURBAIX, 1966, p. 308 a 310; HARRIS, 2012, p. 842). A avaliação das Equações 3 e 4 mostram que as reações analisadas são dependentes do pH do sistema e da concentração do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Nada se sabe sobre cinética das reações citadas.





Os resultados da equação de Nernst para as Reações 12 e 14, nas condições de 25 °C e de 1 bar de pressão estão expostos nas Equações 3 e 4.

Equação 3 - Resultado da equação de Nernst aplicada a Reação 12

$$\Delta E = 0,5011 + 0,118\text{pH} + 0,059\log [\text{Fe}^{2+}]$$

Fonte: Adaptado de (POURBAIX, 1966, p. 310; HARRIS, 2012, p. 842).

Equação 4 - Resultado da equação de Nernst aplicada a Reação 14

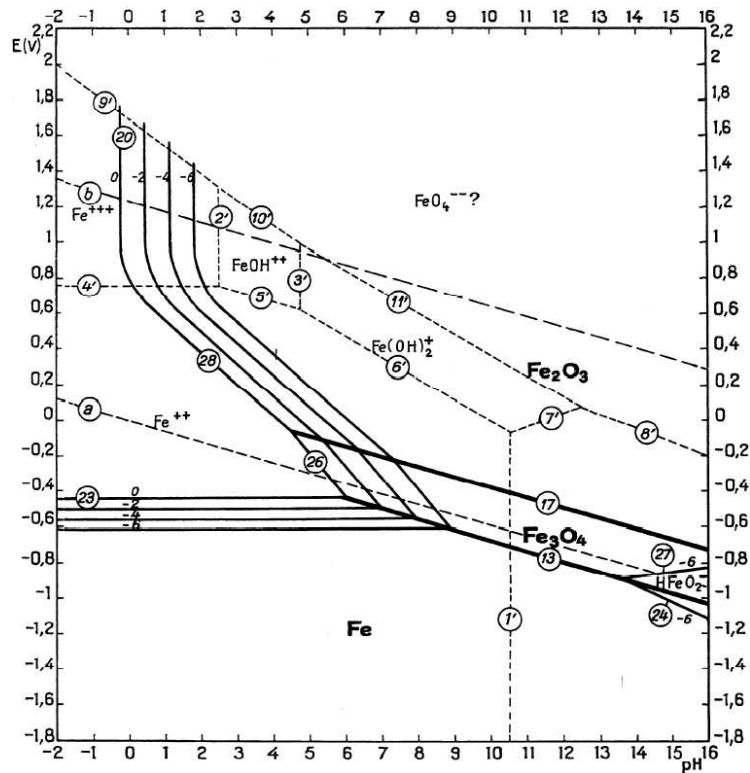
$$\Delta E = 0,249 + 0,177\text{pH} + 0,0886\log [\text{Fe}^{2+}]$$

Fonte: Adaptado de (POURBAIX, 1966, p. 310; HARRIS, 2012, p. 842).

Com auxílio de uma sonda que mede o potencial eletroquímico do sistema e o pH, seria possível encontrar a proporção de $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ e de $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$ em qualquer tipo de situação, considerando um ambiente anóxico e que se tenha caracterização química de tal sistema. Quando há oxidação do $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ a $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$, tem-se uma desprezível formação de complexos e precipitação das espécies $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$, FeOOH , $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s})$, cujo a cinética é desconhecida.

Outra ferramenta valiosa na análise da termodinâmica das transformações do ferro é o diagrama Pourbaix. Entretanto, a análise do diagrama Pourbaix para o Ferro isoladamente não é adequada, pois não considera a presença de outros íons presentes em águas naturais, seja de superfície ou de subterrânea. Quando se trata de água subterrânea, certos íons são comuns a todas elas, como $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$. Outro ponto é que as águas subterrâneas variam o pH na faixa de 6 a 8. De modo geral após a água subterrânea entrar em contato com ar sofre uma elevação do pH pelo escape de $\text{CO}_2(\text{g})$. Os parâmetros pH, potencial eletroquímico, composição iônica e temperatura influenciam na determinação de espécies em condições específicas. Como dito, a aplicação isolada do diagrama Pourbaix somente para cátions Ferro não é adequada, porém, a sua análise oferece pistas das espécies químicas predominantes, segundo a termodinâmica. A Figura expõe o diagrama Pourbaix para o Ferro, com a distribuição de espécies químicas (POURBAIX, 1966, p. 311).

Figura 15 – Diagrama Pourbaix para o Ferro

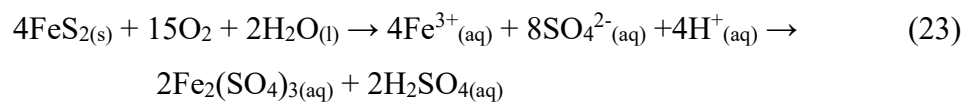


Fonte: (POURBAIX, 1966, p. 312).

Espera-se que um sistema aquífero, sem presença de $\text{O}_2(\text{aq})$, em pH ácido a levemente básico, potenciais dentro da faixa de estabilidade do $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, o $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ seja a espécie química predominante. Alterações de potencial podem ocorrer com o contato dessas águas com

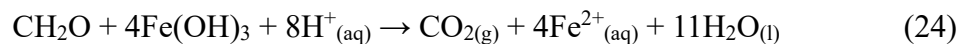
o ar atmosférico, assim ocorrendo transformações no $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Apesar de em certas condições de pH e potencial favorecem a formação de óxidos de Ferro, a cinética pode não ser favorável e tais óxidos terem tempo de formação demasiado longo. Desse ponto de vista, só ação de um catalisador poderia encurtar este tempo.

Muitos microrganismos utilizam o Fe presente na água nos seus processos metabólicos. Um exemplo disso é a formação de drenagens ácidas de minas. Esse processo ocorre na presença de $\text{O}_{2(\text{aq})}$, sendo o mineral Pirita atacado pelo microorganismo. A Reação 23 expõe o ataque ao mineral.



Devido a diminuição do pH pela formação do ácido H_2SO_4 na reação 23, a consequência será solubilização de metais pesados na mineração, como o Pb e o Hg na forma de cátions. Esses metais pesados são considerados tóxicos para a natureza e a saúde humana (FIGUEIREDO, 2000, p 328).

Outros microrganismos também agem reduzindo o ferro na presença de matéria orgânica, sem presença de $\text{O}_{2(\text{aq})}$. A reação hipotética gerada pela ação desses microrganismos é exposto na Reação 24 (FEITOSA *et al*, 2008, p. 368).



A cinética de conversão de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a espécie $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ em água naturais e sintéticas é apresentada na literatura como dependente do pH e da composição iônica da água, com pouca influência da temperatura na faixa de 5-35 °C, exceto em alguns pH específicos. A Equação 8 apresenta a lei de velocidade da reação de oxidação do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Existe uma faixa de variação nos valores de K encontrado na literatura e uma das justificativas para isso são os erros e variações dos pHmetros utilizados nas pesquisas. Isso implica que valores separados de K medidos por diferentes pesquisadores em diferentes laboratórios podem diferir em um fator de 6 devido ao uso de diferentes sistemas de eletrodos de vidro. Os erros de pH discutidos acima assumem que o eletrodo está respondendo adequadamente e foi cuidadosamente calibrado com os padrões apropriados à temperatura correta. Uma energia de ativação de 23 Kcal é reconhecida na literatura para o início da reação. É relatado que a presença de ânions $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ e $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ agem diminuindo o valor da K, pois complexam com o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, a força iônica I age

aumentando o valor de K, acelerando a oxidação (DAVISON; SEED, 1982, p. 68 a 77). A Tabela 7 traz diversos valores de K em diferentes condições. $K_1 = K \cdot pO_2 [OH^-]^2$

Equação 8 – Lei de velocidade da oxidação do $Fe^{2+}_{(aq)}$

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K[Fe^{2+}] \cdot pO_2 [OH^-]^2$$

Fonte: (DAVISON; SEED, 1982, p. 68).

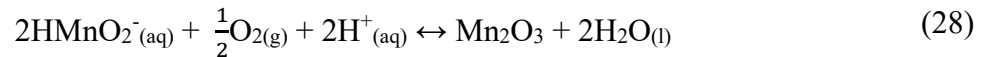
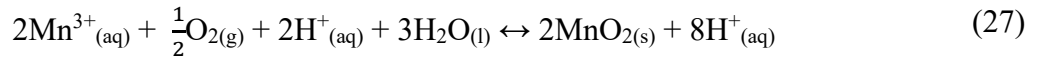
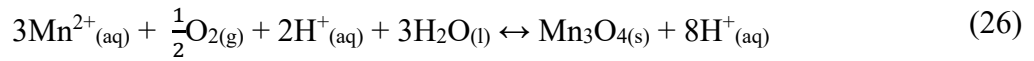
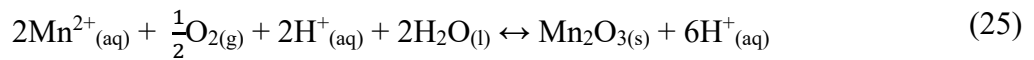
Tabela 7 – Valores de K para a reação de oxidação do Fe^{2+}

10^{13} ($M^{-2} \cdot atm^{-1} \cdot min^{-1}$)	T (°C)	pH	pO ₂ (atm)	I (mM)	[Fe ²⁺] ₀ (mM)	Meio	Referência
0,5 – 1,8	25	6,5	–	18	< 100	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Morgan e Birkner (1966)
		7,6		32			
2,1 ± 0,5	25	6,6	0,21	30	< 50	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Schenk e Weber (1968)
		7,1		50			
8 ± 2,7	25	6,4	0,1	29	< 50	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Stu., e Lee (1961)
		7,5		39			
2,8 – 5,3	20,5	6,8	0,2	0,3	10 - 60	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Ghosh (1974)
				40			
16 – 21	25	6,3	0,5	15	<100	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Theis e Singer (1973)
1,8	25	5,6	0,3	110	< 100	Na ₂ CO ₃ /CO ₂ +NaClO ₄	Tamura <i>et al</i> (1976)
		7,0					
2,1 – 4,9	25	6,84	0,2	120	35	Na ₂ CO ₃ /CO ₂ +NaClO ₄	Sung e Morgan (1980)
11,5	25	6,0	0,2	120	10000	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Higuchi <i>et al</i> (1978)
5,8	25	6,5	0,2	1	10000	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Higuchi <i>et al</i> (1978)

2,4 ± 1	25	7,0	0,08 0,09	1	3	Na ₂ CO ₃ /CO ₂ Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Este Trabalho
1 ± 0,9	10	7,0	0,07 0,54	110	3-5	Na ₂ CO ₃ /CO ₂	Este Trabalho
4,4	21	6,9 7,5	–	10 18	50	Na ₂ CO ₃ /CO ₂ +NaClO ₄	Goto <i>et al</i> (1971)
0,5 – 2,4	10,5 – 14,5	7,5 7,8	0,2	2	30-90	Água subterrânea	Grosh <i>et al</i> (1966)
2,9	25	6,8	0,18	–	30-90	Água venenosa	Grosh (1974)
0,003	25	7,9	0,21	620	200	Lodo Ativo	Theis e Singer (1973)
0,06	25	8,1	0,21	720	5	31% Água do mar	Kester <i>et al</i> (1975)
0,1	25	8,2	0,21	–	5	36% Água do mar	Kester <i>et al</i> (1966)
60	–	6,25	–	600	-	Água de Torneira	Stumm e Lee (1961)
0,09	10	7,2	0,2	1	5	intersticial	Murray e Gill (1978)
1,9 ± 0,7	10	7	0,09 0,54	5	40	lago oxigenado	Este Trabalho
2,2 ± 0,8	10	6,8 7,2	0,12 0,45	1 2	7-400	lago anóxico	Este Trabalho
2,2 ± 0,5	10	6,6 7,3	0,3	1 2	65	lago anóxico	Laxen e Sholkovitz

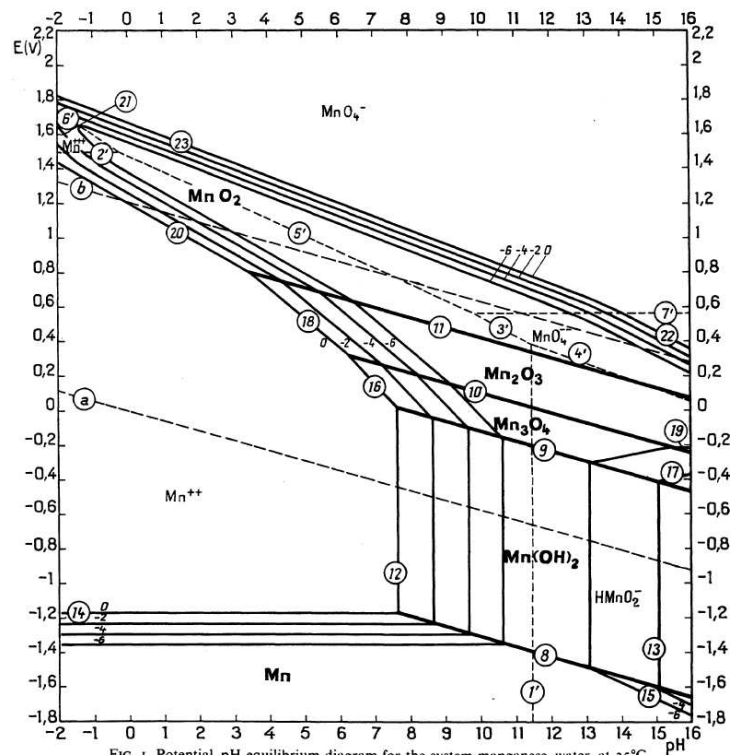
Fonte: Adaptado de (DAVISON; SEED, 1982, p. 74).

O cátion manganês ($Mn^{2+}_{(aq)}$) em contato com oxigênio aquoso é instável e é oxidado e conseqüentemente precipita como óxidos de manganês. As Reações 25, 26, 27 e 28 mostram a formação dos óxidos.



A avaliação do diagrama Pourbaix para o Manganês auxilia na identificação da espécie química termodinamicamente mais estável de um sistema. Em posse do pH e do potencial eletroquímico, a Figura 16 do diagrama Pourbaix do Mn ajuda identificar qual espécie está presente em um sistema.

Figura 16 – Diagrama Pourbaix para o Manganês



Fonte: (POURBAIX, 1966, p. 290).

3.4 Ferro-Bactérias

Ferro-Bactérias (IOB) são microorganismos aeróbicos, distribuídos em diferentes sistemas de corpos hídricos, como rios, drenagens de minas e aquíferos de média a pequena

profundidade. Sua atividade em tubulações provoca incrustações e corrosão das tubulações, gerando enormes custos de manutenção. Os microorganismos em questão agem excretando Óxidos e Hidróxido de Ferro, pela ação do seu metabolismo na oxidação do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e ligas de ferro. Quando as IOB produzem Hidróxido Férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), tem-se a formação de suspensão, que carrega Carbonatos de Cálcio e de Magnésio, provocando incrustações nas tubulações. Fatores físicos e químicos são agentes que proporcionam o florescimento dos microorganismos. Assim, um aquífero de grande profundidade por exemplo, que chegasse a temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, não seria capaz de suportar a vida das IOB (LEE; AZIZ; TAJARUDIN, 2022, p. 3 a 4). $\text{O}_{2(\text{aq})}$ Aceptor de elétrons

Espera-se que em uma água saturada em $\text{O}_{2(\text{aq})}$ na presença de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, as IOB rapidamente consumam o $\text{O}_{2(\text{aq})}$, que agirá como aceptor de elétrons, e oxidem o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, gerando intensa formação de precipitados. Análises de DRX dos produtos excretados por estes microorganismos são compostos por FeOOH , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (LIU *et al*, 2015, p. 10).

Sobre a necessidade do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ para o metabolismo das IOB “As ferro-bactérias podem ocorrer tanto em águas contendo elevada concentração de ferro (1-10 e 10-30ppm) quanto em água com pequeno teor (0,2 – 0,5ppm).” (MENEZES, 1992, p. 42-44). Sabe-se também que

O mecanismo de corrosão do ferro está relacionado a processos eletroquímicos e/ou microbianos. A reação dos tubos de ferro é considerada um processo complicado que é afetado pela qualidade da água a granel, incluindo pH, temperatura, concentração de oxigênio, alcalinidade e presença de sulfato e cloro, etc. As bactérias de ferro têm a capacidade de converter íons ferrosos em férrico, que posteriormente precipitam como hidróxido férrico, e podem obter energia do processo redox para crescimento [16]. É relatado que as bactérias do ferro podem produzir grandes quantidades de precipitados de óxidos de ferro durante um período muito curto, e a taxa de oxidação do ferro sob condições bióticas pode ser dez a centenas de vezes maior do que a condição abiótica [17] ¹(BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 546, tradução nossa).

Diferentes espécies de IOB podem ser encontradas e sobreviver em condições ambientais distintas, dependendo dos valores do E_h e do pH. É consenso científico que a maioria das IOB que sobrevivem em pH entre 5 e 8 são conhecidas como *neutrophils*, enquanto os

¹ The mechanism of iron corrosion is related to electrochemical or/and microbial process. The reaction of iron pipes is considered to be a complicated process that is affected by bulk water quality including pH, temperature, oxygen concentration, alkalinity and the presence of sulfate and chlorine, etc. [15]. Iron bacteria have the capability of converting ferrous to ferric ions, that afterward precipitating as ferric hydroxide, and they can obtain energy from the redox process for growth [16]. It is reported that iron bacteria may produce large amounts of iron oxide precipitates during a very short time, and the iron oxidation rate under biotic condition can be ten to hundreds of times higher than that of abiotic condition [17].

microorganismos que vivem em pH inferior a 5 são conhecidos como *acidophiles* (LEE; AZIZ; TAJARUJIN, 2022, p. 4). Os Quadros 5 e 6 mostram a diversidade IOB.

Quadro 5 – diversidade de IOB existentes, modo de nutrição e ambiente favorável

Classificação	Gênero	Modo de Nutrição	Ambiente Favorável
Bactérias com Bainhas	<i>Toxothrix</i>	Heterotrófico	Nascentes frias, lagos e pântanos contendo ferroso
	<i>Sphaerotilus</i>	Heterotrófico	Água corrente, plantas submersas e rochas. Seu crescimento causa problemas em poços. Culturas puras para algumas espécies.
	<i>Leptothrix</i>	Heterotrófico/Autotrófico	Água corrente e rochas. Causa problemas em poços.
	<i>Lieskella</i>	Heterotrófico	Lamas das camadas superiores dos corpos de água.
	<i>Crenothrix</i>	Heterotrófico	Água corrente e estagnada contendo matéria orgânica e sais de ferro.
	<i>Crenothrix</i>	Heterotrófico	Água de poços.
Bactérias Gemuladas e/ou Apendiculadas	<i>Gallionella</i>	Autotrófico	Água com ferro coloidal e em solos. Causa problemas em poços.
	<i>Pedomicrobium</i>	Heterotrófico	Solos e águas.
	<i>Seliberia</i>	Heterotrófico	Solos.
	<i>Planctomyces</i>	Heterotrófico	Superfície de lagoas.
	<i>Metallogenium</i>	Heterotrófico	Solo e água.

	<i>Caulococcus</i>	Heterotrófico	Lamas do fundo dos lagos.
	<i>Kusnezovia</i>	Heterotrófico	Amostras de lamas e lagos.
Bactérias Negativas Químio-Litotróficas	<i>Thiobacillus</i>	Autotrófico	Água ácidas com alto teor de ferro e em solos com pirita e marcassita.
	<i>Siderocapsa</i>	Heterotrófico	Água natural.
	<i>Baumannella</i>	Heterotrófico	Água com Ferro Coloidal.
	<i>Ochrobium</i>	Heterotrófico	Água com ferro coloidal.
	<i>Siderococcus</i>	Heterotrófico	Água natural.

Fonte: (BERGEY, 1974, SILVERMAN & EKRLICH, 1964 *apud* MENEZES, 1992, p. 48).

Quadro 6 – diversidade de IOB e locais encontradas

Tipo de Oxidante	Espécies Bacterianas	Localização
Acidófilo, aeróbico oxidantes de Ferro	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	-
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Sundargarh, India
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> QXS-1	Jiangsu, China
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> YY2	Anhui, China
	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Gansu, China
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> Y10	Yangminshan National Park, Taiwan
Neutrofilico, aeróbico oxidantes de ferro	<i>Gallionella ferruginea</i>	Germany; Sri Lanka
	<i>Sideroxydans lithotrophicus</i> ES-1	-
	<i>Mariprofundus ferroxydans</i> PV-1	Loihi Seamounts, Hawaii

	<i>Mariprofundus micogutta</i> ET2	Bayonnaise Knoll of Izu-Ogasawara arc
Ferro fototrópico oxidantes	<i>Rhodomicrobium sp. Az07</i>	Krasnodar, Russia
	<i>Rhodobacter capsulatus</i>	German
	<i>Rhodobacter capsulatus</i> SB1003	-
	<i>Rhodobacter ferroxidans</i> SW2	Hanover, Germany
	<i>Chlorobium masyutuem</i>	Minnesota, United States
Neutrofilico, ferro oxidantes respirando em nitrato	<i>Nocardiodes sp.</i>	Bremen, Germany
	<i>Rhodanobacter sp.</i>	-
	<i>Gallionellaceae sp.</i>	Bremen, Germany
	<i>Pseudomonas sp.</i>	Tang Yu reservoir, China

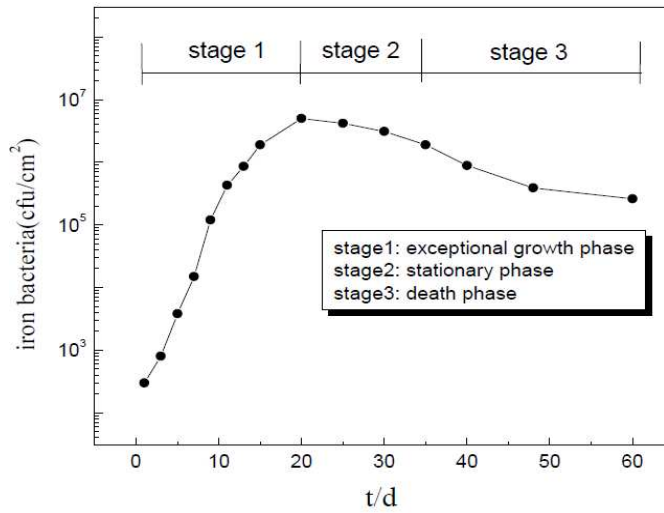
Fonte: (LEE; AZIZ; TAJARUJIN, 2022, p. 6).

Sabe-se que a presença em si das IOB na água não provoca males a saúde humana, excluindo as poucas exceções, sendo possivelmente destruída pelo sistema imunológico. Também é consenso afirmar que IOB não trazem males ambiental (LEE; AZIZ; TAJARUJIN, 2022, p. 10).

Ehrenberg em 1836 deu início aos estudos das Ferro-bactérias, seguido por Wlnognadsky em 1888, analisando suas fisiologias. Foi observado que *Lecptothrix Ochracea* prosperavam em culturas com alta concentração de ferro, sem adição de nutrientes. Os microorganismos obtinham energia pela oxidação do ferro e assim usavam a mesma energia para converter o $\text{CO}_{2(\text{aq})}$; em matéria orgânica e crescer de maneira autotrófica (GHIORSE, 1984 *apud* MENEZES, 1992, p. 44).

Pesquisas feita pelos pesquisadores Beimeng, Chongwei e Yixing, na China, estudaram ação das ferro-bactérias em liga de aço fundido em meio aquoso, tendo como referência a mesma liga em meio aquoso estéril, assim sendo um ambiente biótico e outro abiótico. Foi observado que a ação de corrosão do ferro metálico ocorria mais rapidamente em ambiente biótico. A bactéria do estudo foi isolada de depósitos de ferrugem e foi identificada como *Acinetobacter Baumannii*. A observação da curva de crescimento das bactérias no experimento foi mostrada através de um gráfico do tipo Unidade Formadora de Colônias (UFC) ou do inglês Colony Forming Unit (CFU) por cm^2 versus tempo em dias. A Figura 17 mostra o comportamento das IOB com o tempo.

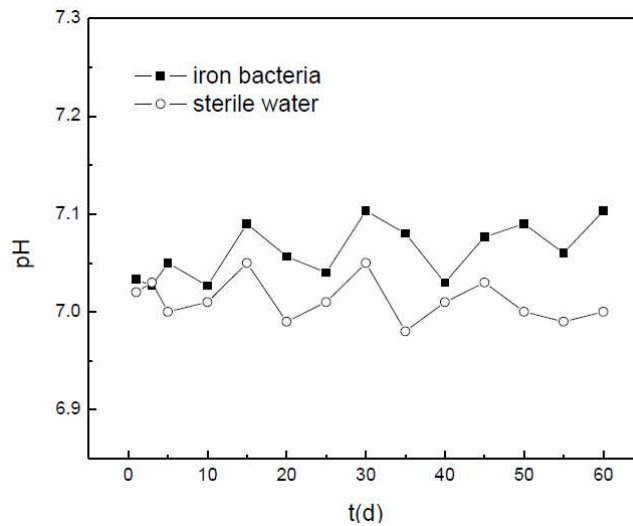
Figura 17 – Comportamento de crescimento de Ferro-bactérias



Fonte: (BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 549).

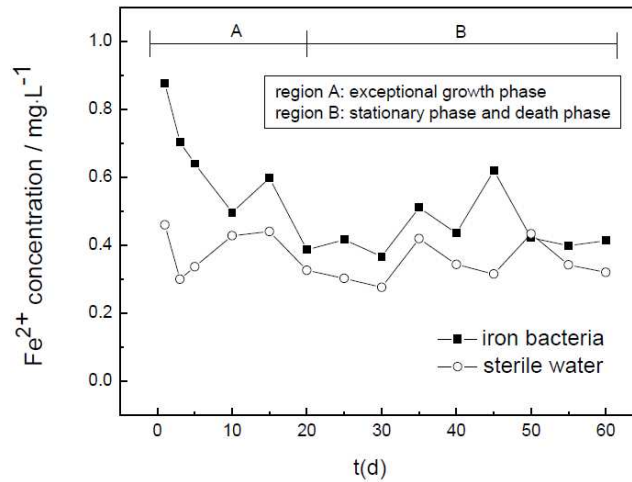
Os parâmetros ambientais na água também foram observados nesse estudo, são o pH, a concentração de ferro ferroso (Fe^{2+}) e o OD. Outra importante informação é que a origem do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ provinham dos produtos da corrosão, tanto em meio biótico, como abiótico. As figuras 18, 19 e 20 expõem as variações das variáveis com dias.

Figura 18 – Evolução do pH com o tempo, meio biótico e abiótico



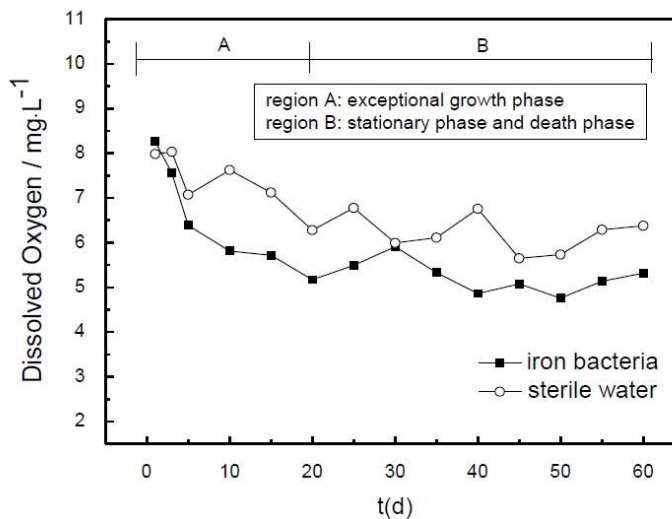
Fonte: (BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 556).

Figura 19 – Variação da concentração de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, em meio biótico e abiótico



Fonte: (BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 556).

Figura 20 – Variação do OD, em meio biótico e abiótico



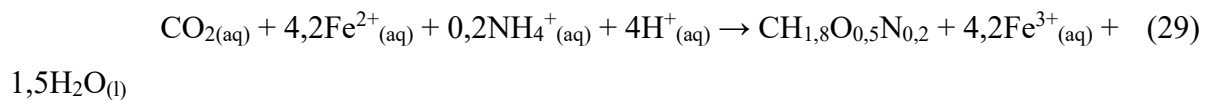
Fonte: (BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 557).

A interpretação desses gráficos demonstra o comportamento das ferro-bactérias no meio aquoso, nos três estágios: crescimento da colônia, estabilização da colônia e morte parcial da colônia. O pH variou de maneira aleatória, entretanto em meio biótico os valores estavam mais elevados. A justificativa está entrelaçado aos produtos cristalinos da corrosão, como a lepidocrocita γ - $(\text{FeO}(\text{OH}))$, que podem provocar o aumento do pH e assim pelo processo mais rápido de corrosão em meio biótico, o meio torna-se um pouco mais básico quando comparado com meio estéril. Quanto ao $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ este diminui bastante na fase de crescimento das bactérias e se estabiliza na mesma fase de estabilização da vida das bactérias e por fim aumenta com redução da colônia das bactérias. A diminuição do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ na fase crescimento dos

microorganismos comprova que ele oxida o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ no seu processo metabólico. Em contraponto ao experimento biótico, o experimento estéril mostra que oxidação físico-química é ligeiramente mais devagar e passa por oscilações. A última figura evidencia que as ferro-bactérias utilizam o OD no seu processo metabólico mais intensamente do que oxidação natural do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (BEIMENG; CHONGWEI; YIXING, 2015, p. 556-557).

Os pesquisadores Kupka, Bártoová e Hagarová estudaram a cinética de crescimento de três ferro-bactérias e a cinética de oxidação do ferro ferroso por estes microorganismos, em 2023, na Eslováquia. Os microorganismos autotróficos acidófilos estudados foram a *Acidithiobacillus (At.) ferrivorans*, *At. Ferrooxidans* e *Leptospirillum (L.) ferriphilum* foram. Os experimentos foram executados em pH baixo, com objetivo de evitar a precipitação do produto da via catabólica das ferro-bactérias, o Fe^{3+} (DOPSON *et al.*, 2007 *apud* Kupka; Bártoová; Haharová, 2023, p. 2). O trabalho dos pesquisadores explorou a atividade das ferro-bactérias em temperaturas que variou de 5 a 45 °C. Todas as três cepas cresceram, apesar das diferenças entre elas.

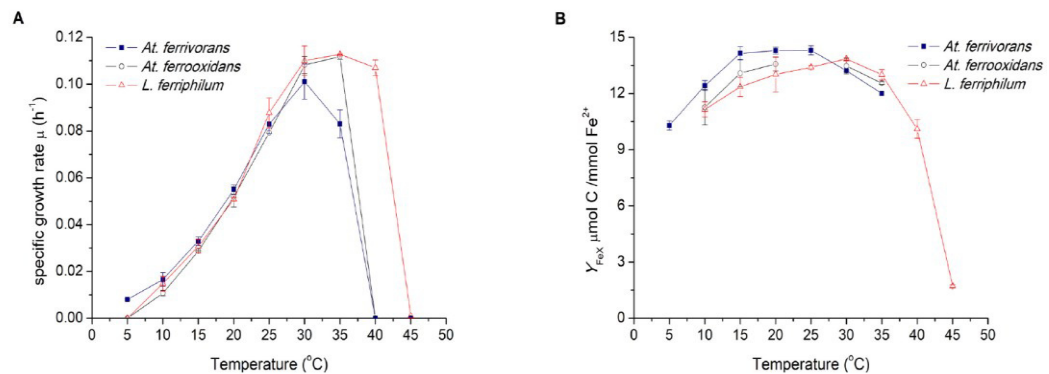
Os microorganismos estudados usam o CO_2 como fonte carbono para seu crescimento autotrófico, o $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ como fonte de nitrogênio e o Fe^{2+} como doador de elétrons. Acredita-se que a composição da biomassa sintetizado pelas bactérias segue o mecanismo da Reação 29.



O O_2 é o aceptor de elétrons na etapa catabólica, isto ocorrendo em pH igual 1,85. (HEIJNEN, 2009; ROELS, 1983 *apud* Kupka; Bártoová; Haharová, 2023, p. 3). “Todas as três espécies bacterianas estudadas mostraram muitas características comuns e cinética de oxidação de ferro e padrões de crescimento quase idênticos dentro da janela de temperatura 10-30 °C.”² (Kupka; Bártoová; Haharová, 2023, p. 8, tradução nossa). A Figura 21 demonstra de maneira gráfica o comportamento dos microorganismos no estudo.

² All three studied bacterial species showed many common traits and nearly identical iron oxidation kinetics and growth patterns within the temperature window 10–30 °C.

Figura 21 – Em A se tem a Taxa de Crescimento Específico (μ) versus temperatura e em B Coeficiente de Rendimento de Biomassa por Fe^{2+} versus temperatura



Fonte: (Kupka; Bártoová; Haharová, 2023, p. 4).

Em 2009 os pesquisadores Kalin Penev e Dimitre Karamanev estudaram a cinética de crescimento da ferro-bactéria *Leptospirillum ferriphilum*, por esta tolerar ambientes mais extremos. O estudo foi executado em concentrações de ferro ferroso variando entre 5 e 40 g.L^{-1} e pH baixo, entre 1,05 e 1,8. A importância do pH baixo tem o objetivo de evitar a formação de precipitados férricos.

Durante nossos experimentos, nenhuma precipitação férrica significativa foi observada em pH abaixo de 1,5. Enquanto precipitações intensas foram observadas em pH acima de 1,8. Observe que a formação de precipitado férrico pode ter interferido na concentração de ferro férrico observado, por esta razão a taxa da reação foi determinada em termos de diminuição da concentração de substrato (ferro ferroso), em vez de formação de produto (ferro férrico). Além disso, a jarosita e os precipitados férricos são considerados um fator importante para a formação de biofilme[32], o que pode explicar o menor rendimento celular aparente em $\text{pH} > 2$ (Figura 5). Estes resultados forneceram uma consideração importante no planejamento dos experimentos restantes: para evitar a precipitação excessiva de complexos férricos³ (PENEV; KARAMANEV, 2010, p. 59, tradução nossa)

³ During our experiments, no significant ferric precipitation was seen at pH below 1.5, while heavy precipitations were observed at pH above 1.8. Note that ferric precipitate formation may have interfered with the observed ferric iron concentration, for this reason the rate of the reaction was determined in terms of decreasing substrate concentration (ferrous iron), rather than product formation (ferric iron). In addition, jarosite and ferric precipitates are considered to be an important factor for biofilm formation [32], which may explain the lower apparent cell yield at $\text{pH} > 2$ (Fig. 5). These results provided an important consideration in the design of the remaining experiments: in order to avoid excessive precipitation of ferric complexes.

3.5 Tratamento de Água etapa de Coagulação: Coagulação na estação de tratamento de água

A água bruta quando chega na estação de tratamento (ETA) contém diversos tipos de contaminantes, desde macroscópicos a microscópico. Destacando-se partículas coloidais, substâncias húmicas e microorganismos em geral. Geralmente as partículas coloidais apresentam carga superficial negativa, que condiciona a repulsão entre essas partículas, condição esta que impede a aglomeração dessas partículas. Em decorrência disso, a etapa de coagulação é necessária em tratamento de água, pois esta etapa desestabiliza a repulsão entre as partículas. Após a etapa efetiva de coagulação, a floculação e a sedimentação (ou ainda a flotação) ocorrem na etapa seguinte, removendo as impurezas da água. A etapa de coagulação é dependente da temperatura, do pH, da alcalinidade, da cor, da turbidez, do potencial zeta, da concentração de poluentes e da condutividade (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 167).

As partículas coloidais são definidas como termodinamicamente estáveis e termodinamicamente instáveis. A primeira inclui moléculas de detergente ou de sabão, de proteínas, de amidos e de polímeros. A segunda inclui argilas, óxidos metálicos, microorganismos etc (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 167). Estas definições são importantes, pois assim pode-se classificar o tipo coloide a ser tratado na etapa de coagulação e assim otimizar esta etapa de tratamento. Ainda sobre os coloides estes podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos. Os coloides com presença de argilas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Características das principais argilas encontradas na ETA.

Tipo de argila	Estrutura	Superfície específica (m²/g)	Massa específica (Kg/m³)	Umidade (%)
Montmorilonita	Al{Mg}(Si ₈ O ₂₀)(OH) ₄ xH ₂ O	15,5	2,348	0
			1,772	46
Caulinita (0,3 µm)	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	15,5	2,667	0
	Al ₄ (Si ₄ O ₆)(OH) ₁₆		2,467	6,5
Illita (0,3 µm)	K _y Al ₄ {Fe ₄ Mg ₁₆ }(Si _{8y} Al _y)O ₂₀	97,1	2,642	0
			2,128	18

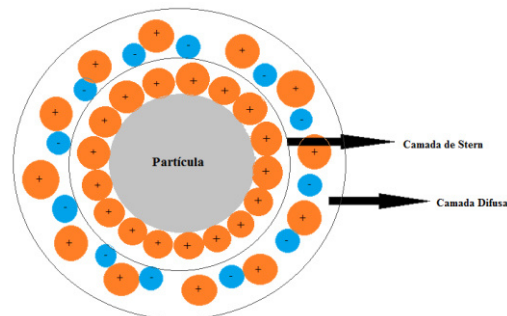
Fonte: (VAN OLPHEN, 1997 *apud* BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 168).

Referente a matéria orgânica presente na água, ela possui diversas origens, como animal, vegetal e torna-se complexa à medida que é transformada pelo metabolismo de microorganismos, produzindo compostos orgânicos diversos. Esta matéria orgânica presente na água pode ser definida como húmicas e não húmicas. As não húmicas têm características químicas definidas, como os carboidratos, as proteínas, os aminoácidos, as gorduras, as graxas e os ácidos orgânicos, sendo uma característica comum o baixo peso molecular. O período de vida dessas moléculas é curto por serem atacadas por microorganismos. As substâncias húmicas, em contraposição, são mais estáveis. Quando presente na água bruta dão a ela uma cor escura, sua massa molecular é alta e inclui tanto estruturas aromáticas, como alifáticas (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 168 a 169).

A superfícies das partículas coloidais desenvolvem com água e íons forças de interação do tipo ligações iônicas, covalente, hidrogênio, polar e forças de Van Der Waals. Tais ligações configuram a estabilização eletrostática dos coloides em meio aquoso e direcionam o tipo de coagulante que poderá ser usado. As Reações 30, 31, 32, 33 e 34 mostram como as cargas negativas surgem nos coloides (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 172 a 173). A Figura 22 mostra o estado das partículas dos coloides em meio aquoso.



Figura 22 – Visão da superfície das partículas coloidais em meio aquoso, denominado Dupla Camada Elétrica (DCE)

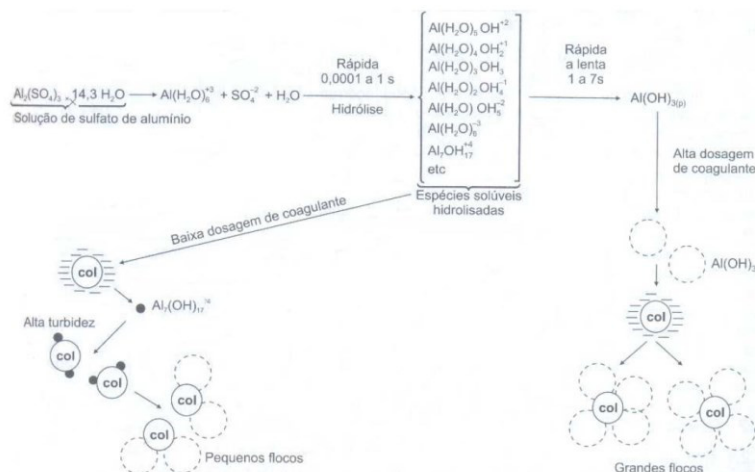


Fonte: Faria *apud* ResearchGate.

A diferença de potencial gerada entre a superfície negativa do coloide e as duas camadas, que são a Camada Compacta (camada de Stern) e a Camada Difusa é conhecido com potencial Zeta e é dado em mV. O potencial Zeta é um parâmetro importante na escolha do coagulante.

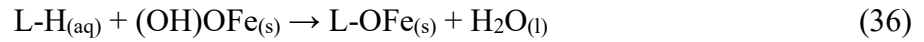
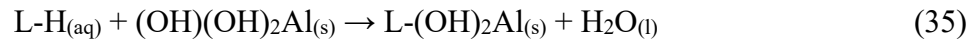
Os mecanismos da coagulação ocorrem pela alteração da força iônica do meio, com adição sais, principalmente de ferro e de alumínio ou ainda de polímeros sintéticos. Há quatro mecanismos distintos de coagulação, que são: compressão da DCE; adsorção e neutralização de carga; varredura; adsorção e formação de pontes. A compressão da DCE ocorre quando adição de um sal com cátion que não provoca hidrólise e este altera a força iônica do meio, agindo na camada difusa, aumentando a densidade de carga, que provoca a diminuição da camada difusa, assim diminuindo a estabilidade do coloide. Adsorção e neutralização de carga ocorrem quando um coagulante possui uma parte polar e outra apolar ou quando ocorre uma neutralização de carga, formando uma espécie insolúvel. A parte que possui carga do coagulante neutraliza o coloide, possibilitando a remoção. Um exemplo desse tipo de coagulante é a amina orgânica $C_{12}H_{25}NH_3^+$. Varredura ocorre quando existe a formação do hidróxido metálico, por exemplo o $Al(OH)_3$ que se aglomera ao coloide, tal hidróxido metálico é originado de sal, por exemplo o $AlCl_3$, que após solubilizado os cátions $Al^{3+}_{(aq)}$ provocam a hidrólise da água e precipitam como $Al(OH)_{3(s)}$. Os flocos gerados por este mecanismo são grandes, o que facilita a sedimentação. A Figura 23 mostra o mecanismo de coagulação de varredura e de adsorção e neutralização de cargas. Sobre o mecanismo de adsorção e formação de pontes ocorre devido ao uso de polímeros de cadeias moleculares grandes, que se aderem à superfície do coloide e outras partículas (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 179 a 182).

Figura 23 – Mecanismos de varredura e de adsorção e neutralização de cargas.



Fonte: (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 181).

O mecanismo por Adsorção e neutralização de carga de um coloide pode ser visto nas Reações 35 e 36 hipotéticas, em que L-H é um coloide qualquer.



Os coagulantes mais usados nas ETAs são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), o cloreto de alumínio (AlCl_3), cloreto de férrico (FeCl_3), sulfato de férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), aluminato de sódio (NaAlO_2), sulfato ferroso (FeSO_4), ainda existe os coagulantes naturais como Quitasona, Tanino, Moringa e por fim os coagulantes de polímeros sintéticos (BERNARDO; DANTAS, 2005, p. 228 a 229; NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 46). A Tabela 9 mostra coagulantes com faixa de dosagens e pH.

Tabela 9 – Descrição de condições ótimas para coagulantes

Processo químico	Faixa de dosagem (ppm)	pH	Comentários
Cal	150 – 500	9,0 – 11,0	Para coagulação de colóides e remoção de P. Águas residuárias com baixa alcalinidade e alta concentração de P.
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	75 – 250	4,5 – 7,0	Para coagulação de colóides e remoção de P. Águas residuárias com alta alcalinidade e baixa concentração de P.

FeCl ₃ , FeCl ₂	35 – 150	4,0 – 7,0	Para coagulação de colóides e remoção de P.
FeSO ₄ .7H ₂ O	70 – 200	4,0 – 7,0	Águas residuárias com alta alcalinidade e baixa concentração de P.
Polímeros catiônicos	2 – 5	Não muda	Usado para coagulação de colóides e para ajudar a coagulação com um metal
Polímeros aniônicos e iônicos	0,25 – 1,0	Não muda	Usado para aumentar a velocidade e sedimentação na floculação e aglomera os flocos para filtração
Argila	3 – 20	Não muda	Usado para suspensões coloidais muito diluídas

Fonte: (ECKENFELDER, 1989).

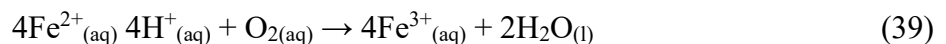
3.6 Tratamento de Água etapa de Coagulação: Eletrocoagulação-flotação

A eletrocoagulação-flotação (ECF) se trata da evolução do processo tradicional de coagulação, gerando coagulante *in situ* através de um mecanismo eletroquímico. O sistema é dito eletrolítico, termodinamicamente não espontâneo (eletrólise). O sistema é composto por uma fonte de alimentação, dois eletrodos (ânodo e cátodo), um reator que contém uma solução composta por íons e sólidos em suspensão. A Figura 30 no tópico matérias e método mostra o sistema. Tais sólidos podem ter diferentes naturezas, como orgânica ou inorgânica. Assim como na coagulação tradicional, os coagulantes gerados na eletrocoagulação provocam a desestabilização das forças repulsivas no coloide. Os mecanismos de coagulação também são

semelhantes ao da coagulação tradicional, entretanto não abrangendo todos. Os mecanismos são o de Varredura, o de adsorção e neutralização de carga e o da compressão da DCE. Após a etapa efetiva de coagulação, há formação de flocos que sedimentam pela ação da gravidade ou ocorre a flotação pela ação da baixa densidade do lodo gerado ou ainda devido a ação de um gás gerado pela técnica de ECF. Todo o processo ocorre sobre agitação, pois é necessário para a etapa de floculação.

Uma grande vantagem do uso da técnica de ECF é não ser necessário o uso de insumos químicos, como os sais de ferro e de alumínio, usados nas ETAs, pois estes aumentariam a quantidades de cloretos e sulfatos na água tratada. Outra grande vantagem é a produção de menos lodo gerado na técnica de ECF quando comparado com o processo tradicional. Ainda cabe colocar o baixo custo operacional quando comparado aos métodos tradicionais de tratamento. A técnica de ECF traz consigo também desvantagens, como lodo com alta concentrações em metais, que precisa passar por tratamento para o descarte, a perda de material do ânodo exige troca do eletrodo e reduções de cátions e formação de óxidos no cátodo, que prejudicarão a eficiência da técnica (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 50).

O processo de EC ocorre pela oxidação do ânodo (eletrodo de sacrifício) e de reduções no cátodo. A previsão dos produtos que serão formados no processo eletroquímico, dependerá do potencial de redução das espécies químicas, a qual é tabelado, assim se sabe se a técnica de EC é útil ou não, dependendo da característica química do efluente tratado. A oxidação do ânodo dará espécies químicas que dependerá do tipo de metal que é feito o eletrodo e será dependente do potencial de redução. As Reações 37 e 38 para o alumínio e o ferro mostram a oxidação do ânodo, para cada metal. A Reação 39 ocorre pela oxidação do ferro ferroso na presença do $O_{2(aq)}$ (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 48 a 57).



Reações de oxidação que não consome o material do eletrodo podem ocorrer em uma situação real, como a oxidação do cloreto na Reação 40. Reações como estas impactam na diminuição da eficiência do processo da eletrólise quando se analisa uma espécie isoladamente. Em uma situação hipotética com eletrodos de alumínio na presença de cloretos no eletrólito, o alumínio deve ser oxidado em preferência ao $Cl^{-}_{(aq)}$, pois o potencial de redução do $Al^{3+}_{(aq)}$ é -1,677 V e o do $Cl_{2(aq)}$ é 1,396 V. O maior de potencial de redução de uma espécie química

quando comparada a outra, é um fator que diz qual delas terá a termodinâmica de formação mais favorável. Em contraponto o menor valor diz qual será mais facilmente oxidada.



Após oxidação no ânodo, o cátion tende a formar hidróxido metálico, complexos de hidróxidos metálicos ou ainda está livre na sua forma de cátion, a depender do pH. Analisando o exemplo do Al^{3+} entre pH 4 a 9,5, o cátion irá hidrolisar a água, como mostrado na Reação 41. Uma vez formado o sólido $\text{Al}(\text{OH})_3$ este tem o mecanismo de coagulação por varredura.



No cátodo ocorrerá a redução de espécies químicas e isso será dependente do potencial de redução da espécie química. Por exemplo, considerando a redução de cátions hidrogênio, Reação 42 e, a redução do estrôncio, Reação 43.



Supondo um efluente em que as duas espécies estão presentes, a que tiver maior potencial de redução ocorrerá em predominância. O potencial de redução da Reação 42 é 0,0 V enquanto o da Reação 43 tem potencial de redução igual a -2,889 V. Espera-se a formação do produto de redução do cátodo seja o gás hidrogênio.

Um dos poucos parâmetros controlado na técnica de ECF é a corrente (i) e o t. Em posse disso e da lei Faraday que dá as relações de eletricidade transportada durante a eletrólise e massas dos produtos formados, Equação 9, pode-se ter uma aproximação do máximo de produto formado na eletrólise sem considerar possíveis reações paralelas. Na Equação 9, MM significa massa molar da espécie analisada, z o NOX do íon e F a constante de Faraday.

Equação 9 – Lei de Faraday

$$\text{Massa} = \frac{\text{MM} \cdot i \cdot t}{F \cdot z}$$

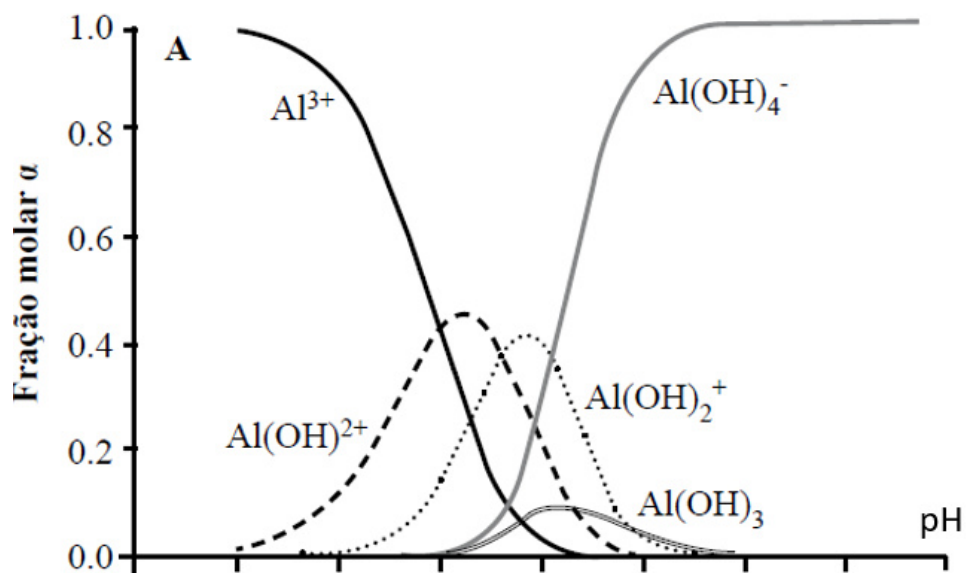
Fonte: (Pilla, 2010, p. 307).

Em uma situação real muitas reações paralelas ocorrem e nunca se consegue 100% de formação de um produto na eletrólise. Uma situação que pode ocorrer é a oxidação do ânodo pelo meio aquoso, devido a mudanças de pH, fenômeno conhecido como eficiência superfaradaica, que dá uma eficiência acima de 100% (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 54).

Os parâmetros controlados da técnica de EC são o material dos eletrodos, o arranjo dos eletrodos, o tipo de reator, a corrente, a distância intereletrodo, o tipo de corrente e o pH do efluente ou água tratada (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 55).

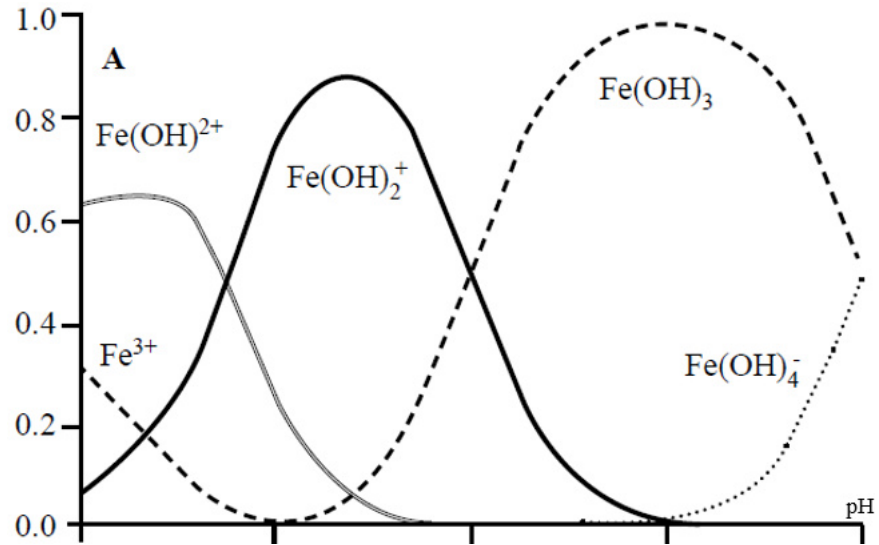
O pH é um fator importante no tratamento por ECF, pois valores extremos podem provocar a corrosão dos eletrodos. Em segundo, após a oxidação do ânodo, o tipo de produto formado com o cátion dissolvido do eletrodo será dependente do pH. Um exemplo disso é o alumínio, que em pH inferior a 3, estará na forma predominante $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$. Em pH entre 4 a 9,5, a espécie predominante será o $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Em pH acima de 10 complexos do tipo $\text{Al}(\text{OH})_m^{n-}$ ($n = m - 3$) serão formados. Estas variações vão impactar na eficiência do tratamento por EC (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 56). As Figuras 24 e 25 expõem a influência do pH sobre as espécies de alumínio e de ferro.

Figura 24 – Distribuição de espécies de alumínio em distintos pH



Fonte: (DUAN, 2003; GREGORY, 2001; HAKIZIMANA, 2017; HARIF, 2012 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 71).

Figura 25 – Distribuição de espécies de ferro em distintos pH



Fonte: (DUAN, 2003; GREGORY, 2001; HAKIZIMANA, 2017; HARIF, 2012 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 75).

É relatado também que os eletrodos de alumínio e ferro são eficientes em remover arsênio, cobre, níquel e cromo em efluentes de galvanoplastia (AKBAL; CAMCI, 2011; HEIDMANN; CALMANO, 2010 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 57 a 58). A Tabela 10 traz dados sobre o potencial da técnica de EC para alguns íons e moléculas orgânicas.

Tabela 10 – Poluentes tratados por EC e porcentagem de remoção da técnica

Poluente/tipo de efluente	Densidade de corrente, corrente elétrica ou tensão (mA.cm ⁻²)	Tempo (min)	pH _{inicial}	Ânodo - Cátodo	Remoção (%)
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	62	15	7,0	Fe-Fe	71,3 e 30
Cianeto (CN ⁻)	15,0	20	11,5	Fe-Fe	87,0
	5,0	90	3,0	Al-Al	87,0
	2,0	30	6,0	Al-Al, Fe-Fe	97,6 e 83,6
Cromo (III) (Cr ³⁺)	48,78 e 32,78	40 e 60	3,4	Fe-Fe	100
	9,14 (V)	10	4,23	Al-Al	91,0
Cromo (VI)	3,3	120 e 150	5,5	Al-Al	70-75
	1,0	20	4,5	Fe-Fe	

	24 (V)	24	5,0	Al-Al	98,2 e
	15,0	60	5,0	Al-Al	98,8
					90,4
					67,3
Fármaco tetraciclina	17,5	15	2,0	Al-Al	99,0
Surfactante Dodecil sulfato (SDS)	0,5	10	5,0	Fe-Fe	81,6

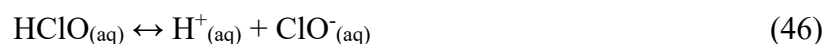
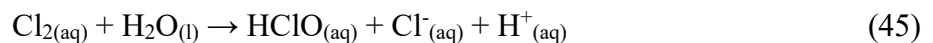
Fonte: adaptado (SEGURA, 2017 *apud* NASCIMENTO *et al*, 2021).

3.7 Eletro-Oxidação

A eletro-oxidação é um processo semelhante a eletrocoagulação, composto pelo mesmo sistema eletrolítico, Figura 30, entretanto há uma pequena mudança nos eletrodos, que serão inertes, não havendo oxidação do ânodo. Nesse processo quem passa a ser oxidado são eletrólitos ou a matéria orgânica presente na água ou no efluente tratado. Uma característica da eletro-oxidação é a geração de radicais. Sabe-se que os radicais são instáveis, são excelentes agentes oxidantes e reagem com a matéria orgânica a degradando em moléculas mais simples.

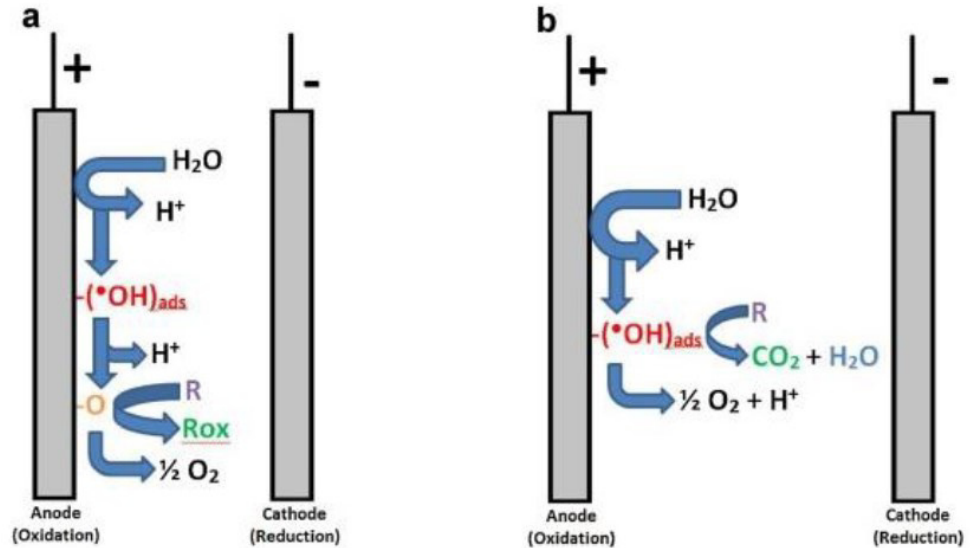
Na eletro-oxidação direta o poluente é diretamente oxidado na interface do ânodo, assim é necessária adsorção do poluente na superfície do ânodo. Na eletro-oxidação indireta ocorre quando é gerado radicais que provocam por consequência a oxidação da matéria orgânica (NASCIMENTO *et al*, 2021, p. 43).

Muitas espécies podem ser geradas na eletro-oxidação, como as espécies de cloro ou espécies oxidantes de oxigênio. Por exemplo quando o cloreto (Cl^-) é oxidado no ânodo, surge no seio do sistema tratado as espécies expostas nas Reações 44, 45 e 46. O hipoclorito gerado na Reação 45 é um agente de desinfecção usado em tratamento de água, reduzindo a população de patógenos a valores mínimos.



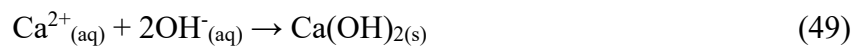
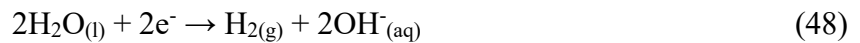
A Figura 26 mostra a diferença de mecanismo de oxidação direta, indireta e a geração de radicais hidroxilas (OH^\cdot).

Figura 26 – Mecanismo de eletro-oxidação, (a) indireta e (b) direta



Fonte: Adaptado de (SEGURA, 2017 *apud* AMAZONAS, 2021, p. 22).

Assim como na EC na eletro-oxidação as reações no cátodo serão importantes e dependentes do potencial de redução. No cátodo espera-se que a remoção de poluentes, como cátions, seja pela redução deles. A redução da água também é importante, pois gera ânions hidróxidos (OH^-) que pode precipitar hidróxidos metálicos, devido baixo K_{ps} de alguns hidróxidos metálicos. As Reações 47, 48 e 49 mostram a redução de um cátion qualquer, a redução da água e a formação de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta de água de Morada Nova, armazenamento e caracterização química

Foi escolhido um poço na cidade de Morada Nova, visitado na data 14/03/2022, conhecido por apresentar o fenômeno de CR, para as medições em *in situ* de temperatura, do pH, do potencial eletroquímico, da turbidez, da condutividade e da resistência, com o auxílio de um medidor multiparâmetro (HANNA, HI 9829), as Figuras 27 e 28 mostram o equipamento. Amostras de água do mesmo poço de Morada Nova de diferentes datas do ano foram recebidas pelo LABPOA, pela colaboração do estudante Hector. Estas águas passaram por caracterização físico-química. As análises físico-químicas foram cor, turbidez, pH, condutividade, Difração de Rai-X (DRX) e Espectroscopia Infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) dos precipitados formado no fenômeno e concentrações de íons. A análise de DRX foi feita no Laboratório de Raio-X (LRX) e a de FTIR foi feita pelo Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM). Após as análises DRX e FTIR, os sólidos foram digeridos com a mistura dos ácidos HCl e HNO₃, na proporção 6:2 (volume), com a aquecimento de 100 °C durante uma hora, para se determinar a concentrações de ferro e de manganês por espectroscopia de absorção atômica. Um volume 50 L da água do poço foi destinado ao tratamento eletroquímico no LABPOA.

Figura 27 – Sonda Multiparâmetro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28 – Sensores da sonda



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 Simulação do fenômeno de CR e planejamento experimental

A primeira via de simulação do fenômeno de CR foi feita com solução de composição química afim a água de Morada Nova. A composição iônica seguiu os valores obtidos pela caracterização da água. Os sais usados foram todos da marca NEOQUÍMICA. Após a solução está feita foi exposta a elevação da temperatura de 23 a 35 °C e exposta a luz solar. O experimento foi feito em triplicata. A observação do pH, da cor e da turbidez foram realizadas antes e depois a exposição a luz e a elevação de temperatura.

A segunda via usou a própria matriz da água de Morada Nova, exaurido de ferro solúvel e com a remoção dos precipitados formados no fenômeno de CR real. A remoção ocorreu por longo tempo de espera, dias, até que todos os sólidos decantassem. Os experimentos ocorreram pela adição massas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NEOQUÍMICA). Tais experimentos foram realizados em duplicata mais o controle, que era a água sem a adição do sal, para as temperaturas de 18, 25, 30, 35 e 40 °C em volumes de 125 mL, na concentração de 15 ppm de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Foi usado o equipamento de Banho Termostático (MICROCLIMA, MQBTC 99-20) para manter a água em temperaturas de interesse e após adição de sal de ferro, a temperatura foi controlada

pelo mesmo equipamento durante 20 minutos. Com o término do tempo, as soluções foram levadas para a leituras de cor, de pH e de turbidez. A Tabela 11 demonstra o planejamento experimental com o uso da matriz real. Um dos experimentos conduzidos a 25 °C foi monitorado pela absorção no espectro UV ao visível, com o uso do espectrofotômetro (SHIMADZU, UV-1800).

Tabela 11 – Planejamento experimental para simulação do fenômeno de CR com a matriz real

Temperatura (°C)	Volume constante (mL)	Concentração de Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)
18	125	15
20	125	15
25	125	15
30	125	15
35	125	15
40	125	15

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os sólidos formados nos experimentos foram coletados e mandados para análise de DRX e de FTIR junto com o sólido formado após a água retirado do poço. A Figura 29 mostra esses sólidos. O programa usado na identificação dos sólidos, usando os dados gerados pela técnica de DRX foi o X'Pert HighScore Plus.

Figura 29 – Sólidos coletados do fenômeno de CR para análise de DRX e de FTIR

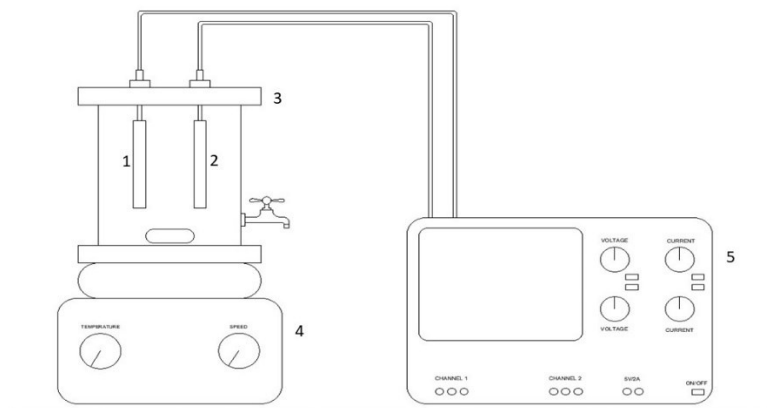


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 Célula Eletrolítica

A célula eletrolítica utilizada era elaborada por um reator cilíndrico de acrílico com capacidade volumétrica para 1 L de amostra. Foram utilizados 2 eletrodos: alumínio e grafite. As dimensões dos eletrodos foram: alumínio 9,9x5,05x0,3 cm e os de grafite 12,9x3,8x0,3 cm. Os espaçamentos entre os eletrodos foram constantes e no valor de 0,3 cm. O reator foi conectado a uma fonte (MINIPA, MPL-3305M), operando em corrente contínua: 0,1 A, 0,3 A e 0,6 A. Para impulsionar a agitação, foi utilizado um agitador magnético com a barra a 600 rpm. A Figura 30 demonstra a aparelhagem completa usada no tratamento da água. Em que 1-cátodo, 2-anôdo, 3-reator de acrílico, 4-agitador magnético e 5-fonte de corrente contínua.

Figura 30 – Aparelhagem do sistema eletroquímico



Fonte: elaborado pelo autor.

4.4 Parâmetros Analíticos: Porcentagem de remoção de Cor, de Turbidez e das análises físico-químicas da água armazenada no LABPOA

Foi utilizado o equipamento fotômetro multiparâmetro (HANNA, HI 83200) para determinar a cor da amostra antes e após tratamento eletroquímico, equipamento exposto na Figura 31. Na determinação da turbidez, usou-se o turbidímetro (HANNA, HI 98703), exposto na Figura 32. Os mesmos equipamentos citados foram usados na determinação de cor e de turbidez na análise físico-química da água de Morada Nova e nas simulações em laboratório do fenômeno de CR. A Equação 10, foi usada como meio para obter os valores de remoção, tanto para cor, como para turbidez no tratamento eletroquímico.

Equação 10 – Percentual de remoção de cor e de turbidez

$$R\% = \frac{(F_i - F_f)}{F_i} \times 100\%$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em que R%: Porcentagem de remoção de cor ou de Turbidez; F_i : Cor ou Turbidez antes do tratamento; F_f : Cor ou Turbidez após o tratamento.

Figura 31 – fotômetro multiparâmetro



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 – Turbidímetro



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 pH

O pH foi monitorado através das análises de amostras com o pHmetro (HANNA, HI 2221), antes e após o tratamento eletrolítico e na simulação do fenômeno de CR no laboratório. A Figura 33 apresenta o pHmetro.

Figura 33 – pHmetro



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 Condutividade

A sonda multiparâmetro (HANNA, HI 9829), foi utilizada para medir a condutividade *in situ* da água do poço em Morada Nova. Nas análises de laboratório o Condutímetro (HANNA, EDGEEC) foi usado para monitorar a condutividade da água tratada por ECF e EO. Figura 34 apresenta o condutímetro.

Figura 34 – Condutímetro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.7 Ferro Dissolvido

O ferro dissolvido, cátions $Fe^{n+}_{(aq)}$ em que $n=2$ ou 3 , foi determinado por meio do Espectrômetro de Absorção Atômica por chama (VARIAN, SpectrAA 220 FS). As amostras eram filtradas com papel de filtro antes de serem levadas para leitura. As porcentagens de remoção do ferro solúvel foram obtidas pela Equação 11. O Mesmo equipamento foi usado para se determinar a concentração de ferro e de manganês de sólidos digeridos.

Equação 11 – Cálculo da remoção de ferro solúvel

$$R_{Fe\%} = 100 - \frac{[Fe]_f}{[Fe]_i} \times 100$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em que $R_{Fe\%}$: Porcentagem de remoção de Ferro; $[Fe]$ concentração de Ferro e os termos i e f significam inicial e final.

4.8 Tratamento para solução sintética de Ferro (II) e de Manganês (II)

O tratamento para as soluções sintéticas seguiu o planejamento exposto nas Tabelas 12 e 13, as quais representam a distribuição dos experimentos para cada corrente usada.

Tabela 12 - Planejamento dos experimentos eletrolítico com solução sintética de $Fe^{2+}_{(aq)}$ e de $Mn^{2+}_{(aq)}$, eletrodo de alumínio

Experimentos	Corrente (A)	Tempo (min)	[Fe] _i (ppm)	[Mn] _i (ppm)
A ₁	0,1	10	10	10
A ₂	0,1	10	10	10
B ₁	0,3	10	10	10
B ₂	0,3	10	10	10
C ₁	0,6	10	10	10
C ₂	0,6	10	10	10

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 13 - Planejamento dos experimentos eletrolítico com solução sintética de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e de $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, eletrodo de grafite

Experimentos	Corrente (A)	Tempo (min)	[Fe] _i (ppm)	[Mn] _i (ppm)
D ₁	0,1	10	10	10
D ₂	0,1	10	10	10
E ₁	0,3	10	10	10
E ₂	0,3	10	10	10
F ₁	0,6	10	10	10
F ₂	0,6	10	10	10

Fonte: elaborado pelo autor.

4.9 Tratamento da água de poço acometida pelo fenômeno CR

O tratamento para as amostras de água de poço acometidas pelo fenômeno de CR, seguiu o planejamento experimental das Tabelas 14 e 15, com tempo fixo e variação de dois parâmetros: corrente e material do eletrodo.

Tabela 14 – Planejamento de tratamento de água de poço, com eletrodo de alumínio

Eletrodo (alumínio) e experimentos em duplicata.	Corrente (A)	Tempo de tratamento (min)	Cor inicial (Pt-Co)	Turbidez da água (NTU)	pH da água
A ₁	0,1	10	145	29,1	6,7
A ₂	0,1	10	145	29,1	6,7
B ₁	0,3	10	145	29,1	6,7
B ₂	0,3	10	145	29,1	6,7
C ₁	0,6	10	145	29,1	6,7
C ₂	0,6	10	145	29,1	6,7

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 – Planejamento de tratamento de água de poço, com eletrodo de grafite

Eletrodo (grafite) e experimentos em duplicata.	Corrente (A)	Tempo de tratamento (min)	Cor inicial (Pt-Co)	Turbidez da água (NTU)	pH da água
D ₁	0,1	10	145	29,1	6,7
D ₂	0,1	10	145	29,1	6,7
E ₁	0,3	10	145	29,1	6,7
E ₂	0,3	10	145	29,1	6,7
F ₁	0,6	10	145	29,1	6,7
F ₂	0,6	10	145	29,1	6,7

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da análise físico-química da água de Morada Nova

Os resultados das medições *in situ* da água de Morada Nova são apresentados nas Tabelas 16 e 17. A Tabela 16 traz os valores de temperatura, pH, potencial eletroquímico (ORP) e turbidez. A Tabela 17 apresenta os valores de condutividade, resistência e o teor de sólidos totais dissolvidos. As coordenadas do poço são latitude (507'50.0"S sul) e longitude (38° 24'59.4" oeste). A análise do pH e do ORP, com respectivos valores médios de 4,46 e de 0,261 V pode confirmar qual espécie ferro está presente no poço, pela análise do diagrama Pourbaix, na Figura 16. De acordo com o par de valores 4,46 e 0,261 V a espécie termodinamicamente favorável é o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, com a suposição de ausência do $\text{O}_{2(\text{aq})}$, o que corrobora com os dados de baixa turbidez, nos respectivos valores de 1,6 e 1,5 FNU. Outro aspecto importante dessa água é sua baixa condutividade, média de $605 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, quando comparada com águas salinizadas, que a condutividade está na ordem de $53.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Outra observação é a baixa quantidade de STD, em média 302,5 ppm, a qual está inferior ao valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde, Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021, no valor de 500 ppm. Diante disso, referente ao parâmetro STD, a água possui boa qualidade. Segundo a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), a faixa de pH aceitável para consumo humano é 6,0 a 9,5. O pH da água analisada está inferior ao valor 6, com média de 4,46. Entretanto, esta água ao entrar em contato com ar atmosférico, tem uma subida no valor de pH pelo escape de $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Isso é confirmado pela leitura do pH da água armazenada no LABPOA, no valor de 6,79. Portanto, o pH da água também está dentro do padrão aceitável para o consumo humano. As análises físico-químicas realizadas após a formação do fenômeno de CR, são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 16 – Resultado das medições físico-químicas *in situ* da água do poço

Data	Horário	Temperatura (°C)	pH	Potencial Eletroquímico ORP (mV)	Turbidez (FNU)
14/03/2022	08:45:06	31,16	4,29	340,5	1,6
14/03/2022	08:47:32	31,71	4,63	183,0	1,5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 17 – Resultado das medições físico-químicas *in situ* da água do poço

Data	Horário	Temperatura (°C)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Resistência (Ohm.cm^{-1})	Sólidos Totais Dissolvido STD (ppm)
14/03/2022	08:45:06	31,16	614	307	307
14/03/2022	08:47:32	31,71	596	298	298

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 18 – resultados das análises físico-químicas da água após formação do fenômeno de CR, coletada em 14/03/2022

Íons	Concentração (ppm)
Al^{3+}	1,131
Ca^{2+}	15,01
Fe^{3+} (Após digestão)	8,81
K^{+}	3,87
Mg^{2+}	8,75
Mn^{2+}	0,588
Na^{+}	78,1
Cl^{-}	64,1
SO_4^{-}	13,8
HCO_3^{-}	36
Turbidez (NTU)	116
pH	6,79
Cor Aparente (Pt-Co)	923
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	558

Fonte: Dados produzidos pelo LABPOA.

Tabela 19 – resultados das análises físico-químicas da água após formação do fenômeno de CR, coletada em setembro de 2022

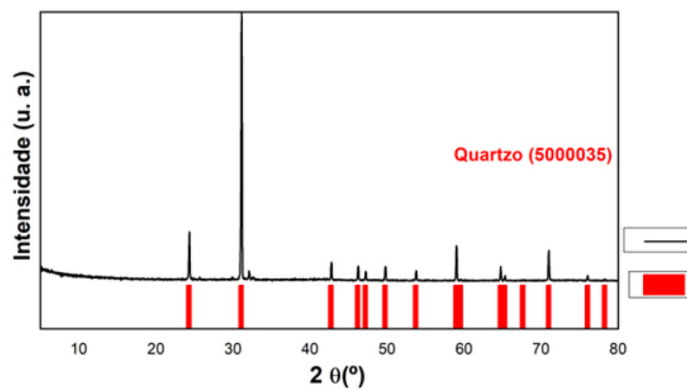
Parâmetros Físico-químicos	Concentração (ppm) e valor
Zn ²⁺	< LD
Cu ²⁺	< LD
Ca ²⁺	21,403 (25 °C)
Fe ³⁺	< LD
K ⁺	-
Mg ²⁺	75,826 (25 °C)
Mn ²⁺	< LD
Na ⁺	-
Cl ⁻	307,83 (21,1 °C)
SO ₄ ⁻	217,89 (21,1 °C)
NO ₃ ⁻	14,48 (21,1 °C)
HCO ₃ ⁻	31,83
Turbidez (NTU)	29,1
pH	6,7
Cor Aparente (Pt-Co)	145
Cor Real	3
Condutividade (µS/cm)	585

Fonte: Dados produzidos pelo LABPOA.

O resultado da análise de DRX apresentou bastante ruído (Figuras 36 e 37) e não foram identificados compostos de ferro e nem de manganês nos difratogramas. Entretanto uma justificativa para isso é que a técnica identifica sólidos cristalinos e os amorfos não são contabilizados. As Figuras 35, 36 e 37 mostram os difratogramas obtidos pela técnica de DRX. A presença dos sais CaCO₃ e NaCl nos sólidos obtidos da água do poço é justificada como sendo partes minoritárias, já que o aspecto do sólido coletado difere muito desses sais e estão na forma cristalina. O SiO₂ foi identificado no sólido 1, Figura 35, e sua presença não representa nenhuma anormalidade em se tratando de sólidos de água de poço. O resultado do DRX do experimento com adição de FeSO₄, Figura 37, apresentou bastante ruído e no tratamento dos dados não foi possível identificar nenhum sólido cristalino, se tratando de um sólido amorfo, como o que ocorreu os sólidos não identificados nas Figuras 35 e 36. A formação do sólido amorfo ocorre de maneira mais rápida que o cristalino. A distinção entre um sólido cristalino e

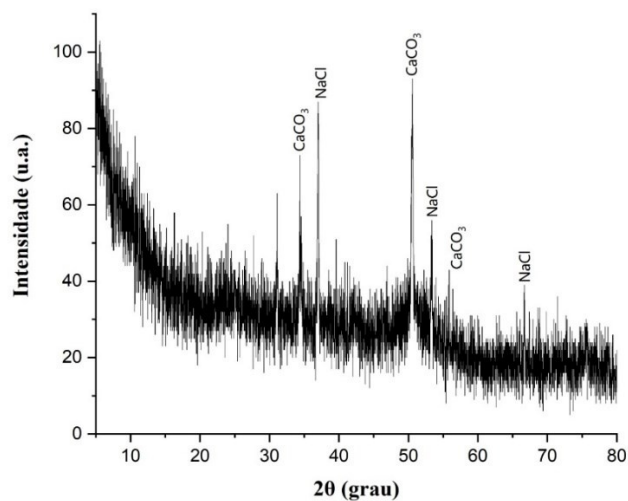
amorfo está vinculado ao fator ordenamento periódico dos arranjos dos átomos. Os sólidos amorfos não apresentam esse ordenamento, de como que não produzem um padrão de difração (WELLER *et al*, 2017, p. 234 a 238). Diante do exposto, a digestão desses sólidos foram feitas e apresentaram a porcentagem de ferro e de manganês apresentado na Tabela 20. As altas porcentagens de ferro mostram que os sólidos não detectados por DRX são representativos na constituição dos sólidos. Uma análise de FTIR complementar foi solicitada para os sólidos 2 e 3, os resultados são apresentados nas Figuras 38 e 39. A Tabela 21 auxilia a identificar as regiões de absorção das ligações de interesse.

Figura 35 – Difratoograma do sólido coletado da água de Morada Nova (Sólido 1)



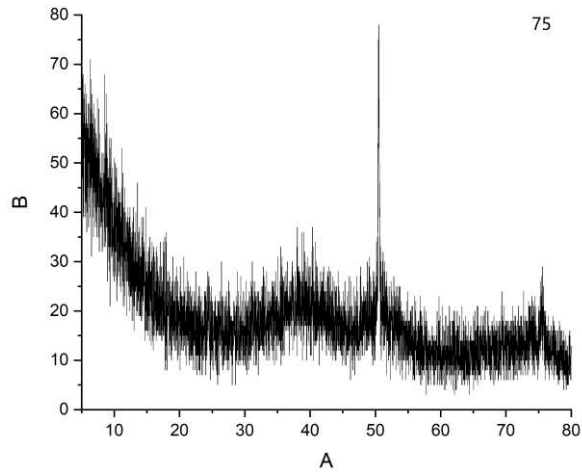
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 36 – Difratoograma do sólido coletado na água de Morada Nova (Sólido 2)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 37 – DRX do sólido formado pela adição de FeSO₄ a matriz real da água de Morada Nova (Sólido 3)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 20 – Porcentagem de ferro e de manganês nos sólidos 1, 2 e 3

Sólidos	Porcentagem de Fe (%)	Porcentagem de Mn (%)
1	12,08	0,0980
2	19,74	1,565
3	38,00	0,1223

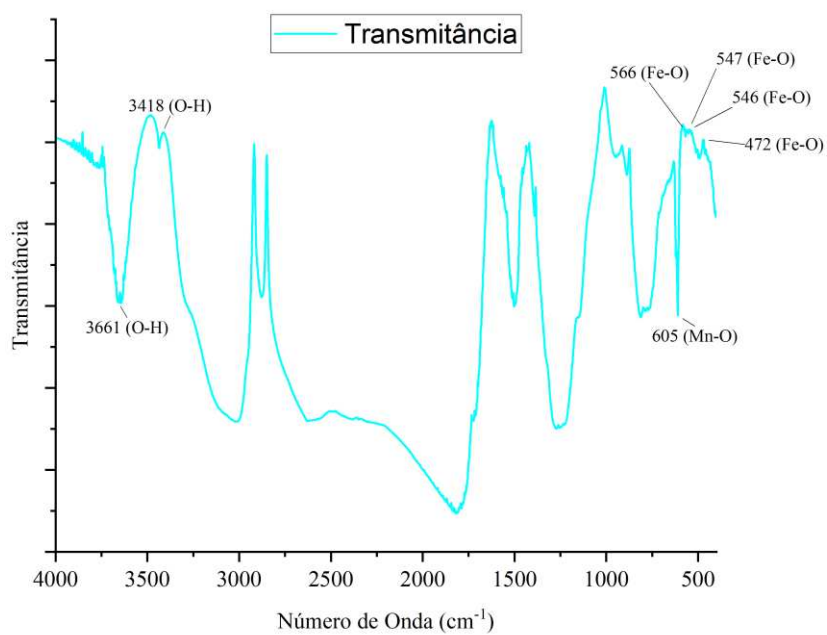
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 21 – Regiões de absorção de ligações de interesse

Tipo de ligação	Região de absorção (cm ⁻¹)
O-H	3200 e 3700
Fe-O	472, 536, 546 e 566
Mn-O	605

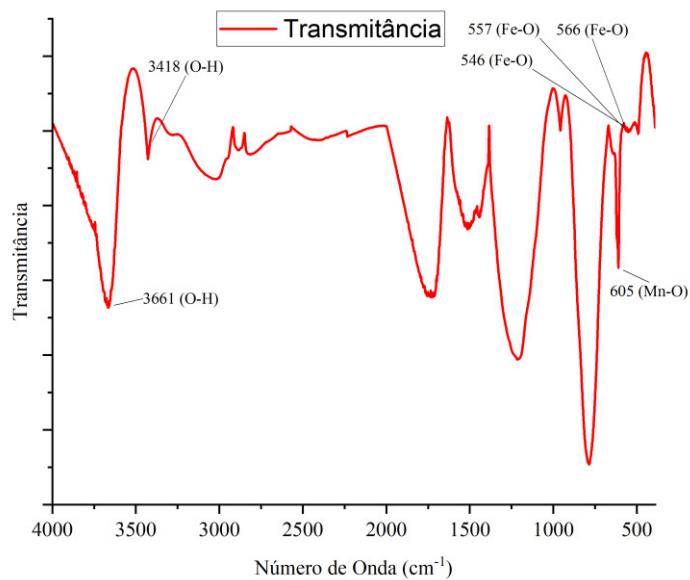
Fonte: Adaptado de (ABBASI; HEKMAT; SHAHROKHIAN, 2021, p. 190; VARGHESE *et al*, 2023, p. 8; SHAIK *et al*, 2021, p. 1199).

Figura 38 – Resultado FTIR do sólido 3



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 39 – Resultado FTIR do sólido 2



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados das análises de FTIR não servem para distinguir quais produtos foram formados no fenômeno de Capa Rosa, entretanto confirmam a presença dos produtos do fenômeno. A confirmação da absorção correspondente ao grupo OH em 3661 cm^{-1} e 3418 cm^{-1} tem duas justificativas, a primeira é a possível presença de moléculas de água adsorvidas nos sólidos e a segunda corresponde aos compostos FeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A presença da Hematita e da Magnetita também não podem ser descartadas e nem confirmadas. As Regões de Absorção da ligação Fe-O estão parcialmente cobertas, não sendo muito nítido a região de transmitância, porém a digestão dos sólidos confirma a presença do ferro. Foi observado também a absorção da ligação Mn-O, em 605 cm^{-1} , apesar da pequena concentração de manganês presente nos sólidos.

5.2 Resultado da simulação do fenômeno de CR e planejamento

A simulação do fenômeno de CR em laboratório se baseou na concentração de íons da Tabela 18. A simulação em soluções sintéticas com a composição química semelhante a água de Morada Nova e sobre teste de influências físicas, com a elevação temperatura (25 a $37\text{ }^\circ\text{C}$) e influência da radiação solar, apresentaram resultados inexpressivos, não sendo observado fenômeno conhecido como CR. Diante desse cenário a segunda via simulação do fenômeno CR ocorreu pela adição de massas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 125 mL da matriz real, água do poço exaurida de ferro solúvel. Os experimentos realizados em duplicatas mais o controle, apresentaram os resultados na Tabela 23. Na Tabela 22 é apresentado o controle dos experimentos.

Tabela 22 – Controle do experimento, sem adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Concentração inicial de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (ppm)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Cor aparente (CPU)	Cor Real (CPU)	pH	Turbidez	Precipitado
0	18,5	3	3	7,83	0	Não
0	25	3	3	6,7	0	Não
0	30	3	3	7,78	0	Não
0	35	3	3	7,75	0	Não
0	40	3	3	7,75	0	Não

Fonte: Elaborado pelo autor.

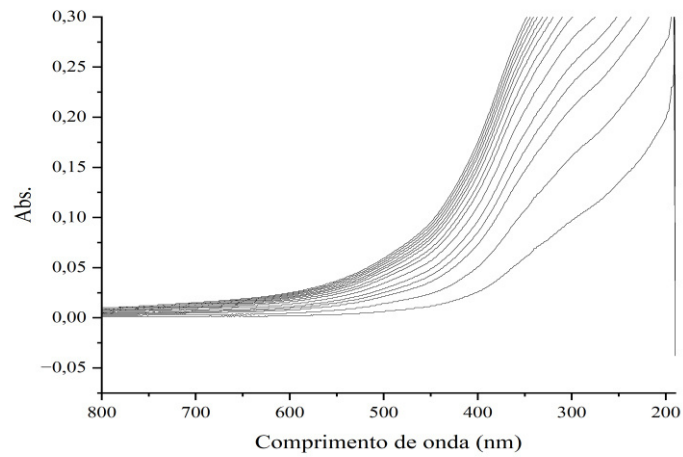
Tabela 23 – Resultado da simulação do fenômeno de CR com a matriz real, avaliando os parâmetros cor, pH, turbidez e formação de precipitado

Concentração inicial de Fe²⁺_(aq) (ppm)	Temperatura	Cor aparente (CPU)	Cor Real (CPU)	pH	Turbidez	Precipitado
15	18,5	> 500	93	6,65	24,3	Sim
				6,68	35,2	
15	25	> 500	143	6,63	44,5	Sim
				6,57	48,2	
15	30	> 500	156	6,13	105	Sim
				6,62	93,2	
15	35	> 500	186	6,40	93,2	Sim
				6,25	99,3	
15	40	> 500	234	6,57	85,5	Sim
				6,61	70,2	

Fonte: Elaborado pelo autor.

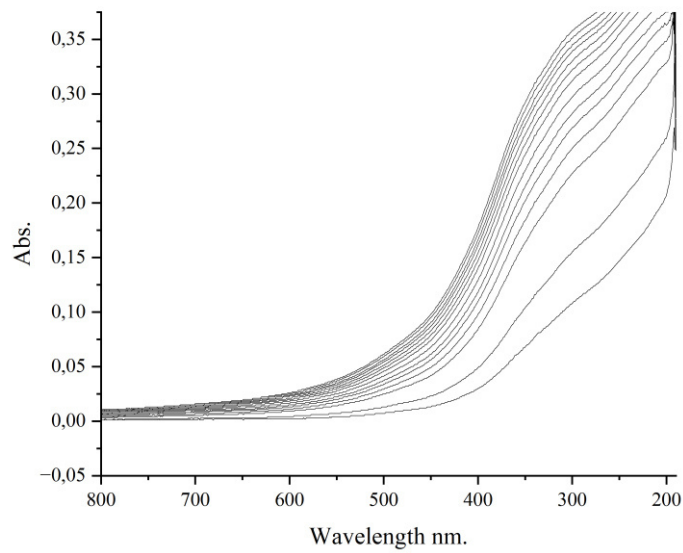
Em todas as temperaturas houve a formação de precipitado, como elevação de cor e de turbidez. A cor aparente e a cor real mostram há contribuição dos produtos sólidos formados na cor e deve existir a formação de complexos que dão cor a água. A diminuição do pH evidencia a participação da água na reação, com liberação de H⁺_(aq). Com intuito de observar o tempo de reação e padrão de absorção dos produtos formado pela adição de FeSO₄ a água de Morada Nova, o espectro de absorção, no intervalo entre 190 e 800 nm foi monitorado. Os resultados são apresentados nas Figuras 37, 38 e 39. Através do espectro de absorção foi possível observar que a reação tem um tempo estagnação em torno de 19 minutos.

Figura 40 – Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 19



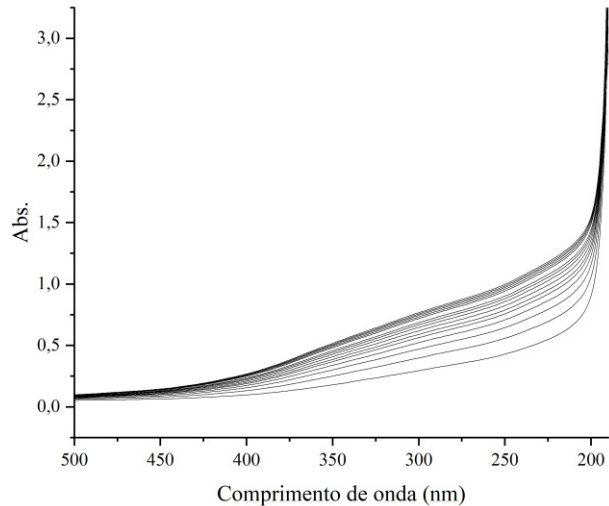
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 41 - Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 19 minutos



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 42 - Observação do espectro de absorção no UV-VÍIS para simulação do fenômeno, no tempo de 15 minutos, na faixa de 190 a 500 nm

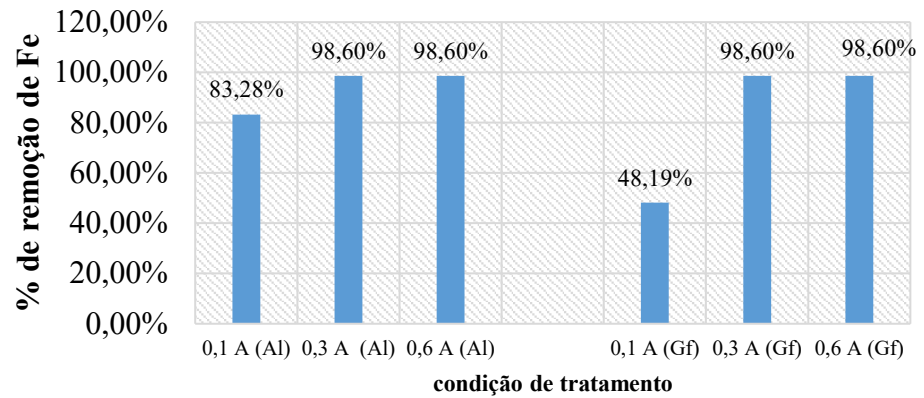


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Resultado da remoção de Ferro e de Manganês solúvel em soluções sintéticas de 10 ppm

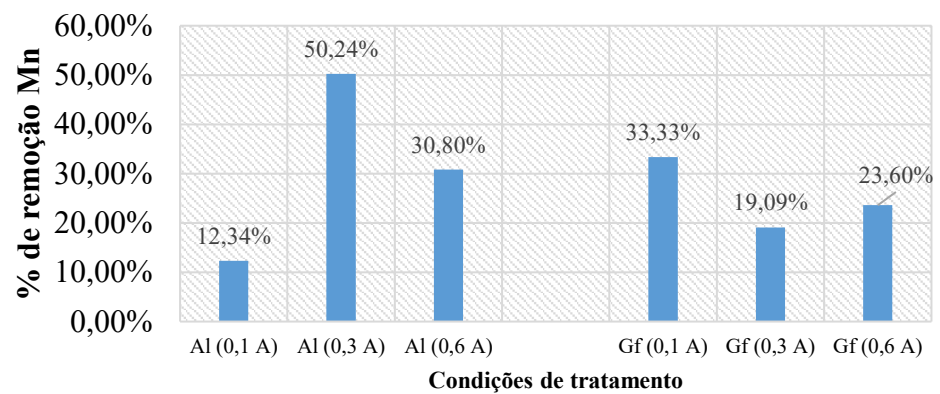
Os melhores resultados de remoção de ferro no tratamento das soluções sintéticas na concentração inicial de 10 ppm e tempo fixo de tratamento de 10 minutos, com 0,3 g de NaCl como eletrólito de suporte, foram obtidas nas correntes de 0,3 A e 0,6 A, dando valores de concentrações finais inferior a 0,14 ppm, a qual é o limite de detecção para o ferro, do espectrômetro de absorção atômica por chama (VARIAN, SpectrAA 220 FS). Esses resultados foram iguais tanto para o eletrodo de grafite, como para o eletrodo de alumínio. Pode-se afirmar que a remoção foi equivalente ou superior a 98,6%. Na corrente de 0,1 A, a remoção média do ferro solúvel foi igual a 83,28% para os eletrodos de Alumínio e 48,19% para os eletrodos de grafite. O Gráfico 1 mostra a porcentagem de remoção de ferro solúvel. O tratamento para remoção do Mn não foi eficiente em nenhum dos eletrodos. O resultado do tratamento é apresentado no Gráfico 2.

Gráfico 1 – Remoção média das duplicatas de Ferro solúvel



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 2 - Remoção média das duplicatas de Manganês solúvel



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os melhores resultados em correntes maiores são interpretados pela lei de Faraday, dado pela equação 12.

Equação 12 – Lei de Faraday

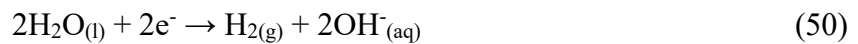
$$Massa = \frac{MM \cdot i \cdot t}{F \cdot z}$$

Fonte: Fonte: (PILLA, 2010, p. 307).

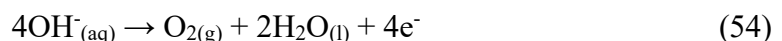
F é a constante de Faraday, z é o número de oxidação da espécie química, t é o tempo, MM é a massa molar da espécie química e Massa é a massa de produto formado. Assim, pelo maior valor da corrente (i), tem-se o aumento também da massa de produto formado

durante o tratamento em relação as correntes menores. Assim a massa de produtos da eletrólise é proporcional corrente aplicada.

No cátodo, tanto para o Alumínio como o Grafite, não é esperada a redução de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a $\text{Fe}_{(\text{s})}$ e sim a formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$ pela redução da água. Se ferro ferroso foi oxidado a ferro férrico, é possível que haja redução do $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ para $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ no cátodo, devido ao seu maior potencial de redução, no valor 0,77 V, quando comparado a redução da água, no valor de -0,82 V. Um dos produtos de extrema importância também gerado no cátodo pela redução da água é o $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$, que precipita com o Ferro nas formas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As Reações 50 e 51 são as reações esperadas no cátodo, para os dois materiais dos eletrodos.



No ânodo, com o eletrodo de alumínio, é esperado a sua oxidação em predominância devido ao baixo potencial de redução da espécie química $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$. Outras espécies químicas podem ser oxidadas, mas não em predominância, como o $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ e o $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$. As Reações 52, 53 e 54 demonstra as reações que ocorreram no ânodo.

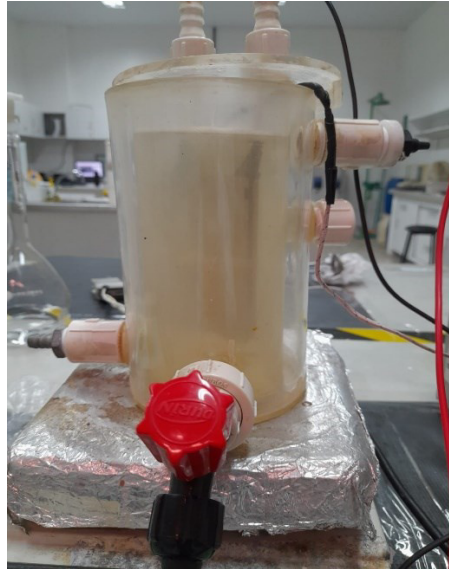


O potencial de oxidação ditará qual espécie química será oxidada em maior quantidade, a qual tiver menor valor, será termodinamicamente mais favorável. No caso do ânodo de grafite, as Reações 53 e 54 são esperadas, com maior predominância da Reação 54, por ter um potencial de oxidação no valor de -0,401, enquanto a Reação 53 tem potencial de oxidação no valor de -1,39 V.

Como detalhado, com a maior produção de $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ pela lei de Faraday, o Ferro precipita na forma do sal $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n=2$ ou 3) e isso ocorre devido ao seus baixos produtos de solubilidade (K_{ps}), no valor de $4,1 \cdot 10^{-15}$ ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e de $2 \cdot 10^{-39}$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (SKOOG *et al*, 2006, p. 1005). Portanto, a remoção de água com grandes quantidades de ferro solúvel ocorre pela precipitação deste pela formação de hidróxido de ferro. A formação dessa espécie química removeria contaminantes em suspensão caso estivesse presente na água, devido ao mecanismo

de varredura. As Figuras 43 e 44 mostram o tratamento eletrolítico, enquanto a Figura 45 mostra a decantação do lodo formado no tratamento.

Figura 43 – EC com eletrodo de Al, removendo ferro solúvel



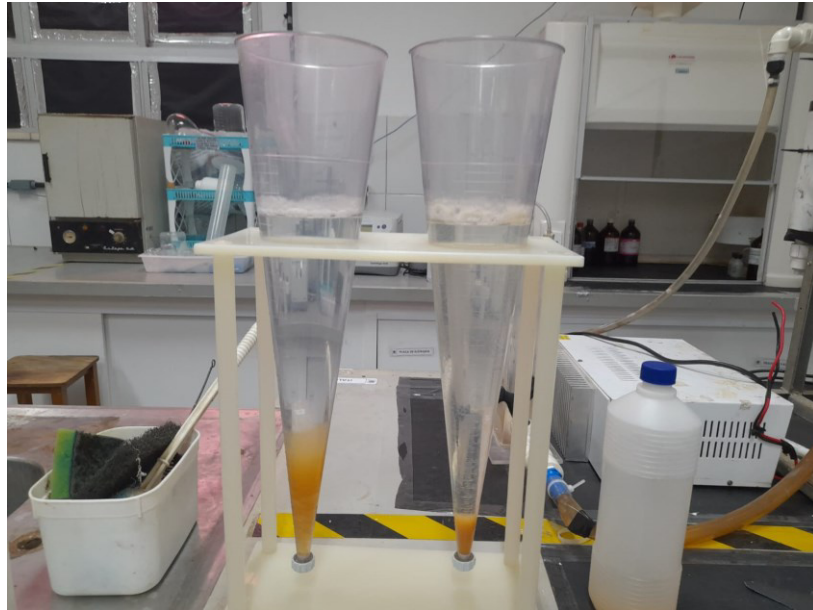
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 44 - EC com eletrodo de Gf, removendo ferro solúvel



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 45 – Decantação do lodo formado no tratamento



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.4 Resultado da remoção de cor e de turbidez em água acometida pelo fenômeno de CR

As remoções de cor e de turbidez foram excelentes em todas as correntes aplicadas nos experimentos, tanto para o eletrodo de grafite, como o de alumínio. As Tabelas 24 e 25 expõem os resultados.

A condutividade e o pH foram registradas no início e após o tratamento eletrolítico e estão expostos nas Tabelas 26 e 27, com os valores médios das duplicatas. Devido ao abaixamento do pH com eletrodo de grafite, a condutividade subiu e isso ocorre porque cátions $H^+_{(aq)}$ tem maior mobilidade iônica que todos os demais íons presentes na natureza. Assim, uma vez que pH sobe, espera-se uma menor condutividade do meio eletrolítico, como ocorreu no tratamento com eletrodo de alumínio (PILLA, 2010, p. 332). Devido ao abaixamento do pH com eletrodo de grafite, a condutividade subiu e isso ocorre porque cátions $H^+_{(aq)}$ tem maior mobilidade iônica que todos os demais íons presentes na natureza. Assim, uma vez que pH sobe, espera-se uma menor condutividade do meio eletrolítico, como ocorreu no tratamento com eletrodo de alumínio (PILLA, 2010, p. 332).

As remoções de cor e de turbidez percentuais após o tratamento eletrolítico são apresentados nos Gráficos 3 e 4.

Tabela 24 – Resultados de remoção de cor e de turbidez, eletrodo Al

Experimento (Al)	Tempo (min)	Cor (Pt-Co)	Turbidez (NTU)
Controle	0	145	29,1
A ₁ (0,1 A)	10	51	1,02
A ₂ (0,1 A)	10	16	0,57
B ₁ (0,3 A)	10	12	0,49
B ₂ (0,3 A)	10	18	0,47
C ₁ (0,6 A)	10	7	4,43
C ₂ (0,6 A)	10	28	0,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 25 – Resultados de remoção de cor e de turbidez, eletrodo Gf

Experimento (Gf)	Tempo (min)	Cor (Pt-Co)	Turbidez (NTU)
Controle	0	145	29,1
D (0,1 A)	10	18	3,4
D (0,1 A)	10	22	1,7
E (0,3 A)	10	18	1,08
E (0,3 A)	10	19	3,6
F (0,6 A)	10	18	5,6
F (0,6 A)	10	21	0,93

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 26 – Comportamento médio da condutividade e do pH, eletrodo Al

Experimento eletrodo Al	Tempo (min)	pH	Condutividade (uS.cm⁻¹)
Controle	0	6,7	290,5
A _m (0,1 A)	10	6,95	276,65
B _m (0,3 A)	10	7,19	268,75
C _m (0,6 A)	10	7,41	261,25

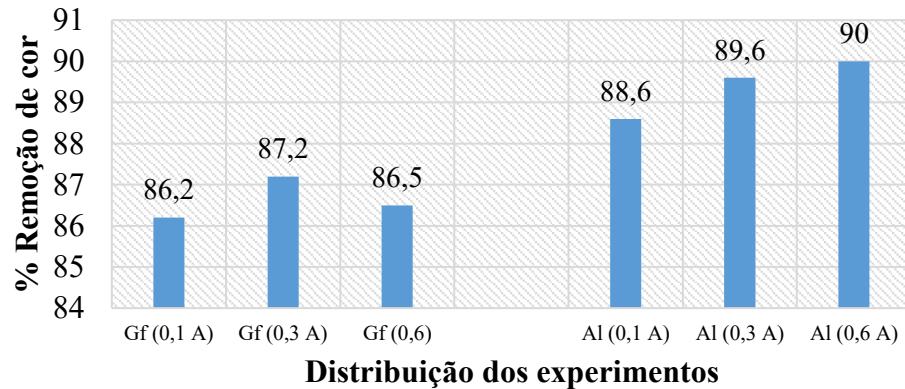
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 27 - Comportamento médio da condutividade e do pH, eletrodo Gf

Experimento eletrodo de Gf	Tempo	pH	Condutividade
Controle	0	6,7	290,5
D _m (0,1 A)	10	6,56	371
E _m (0,3 A)	10	6,27	339
F _m (0,6 A)	10	6,02	347

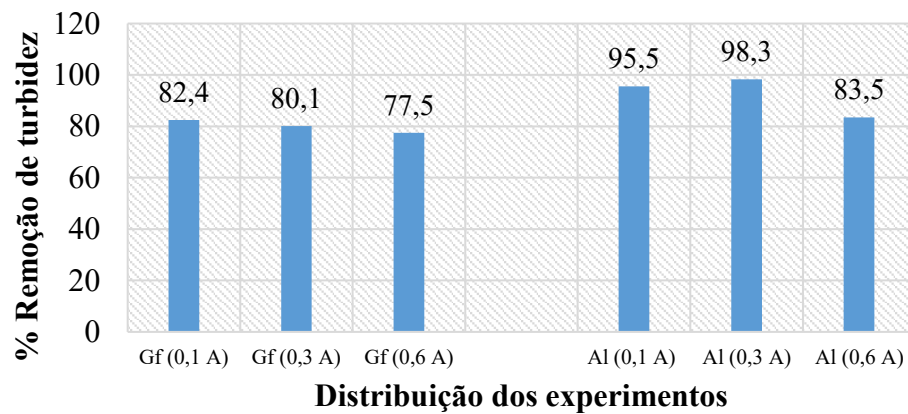
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 3 – Remoção percentual média de cor, para Al e Gf



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 4 – Remoção percentual média de turbidez, para Al e Gf

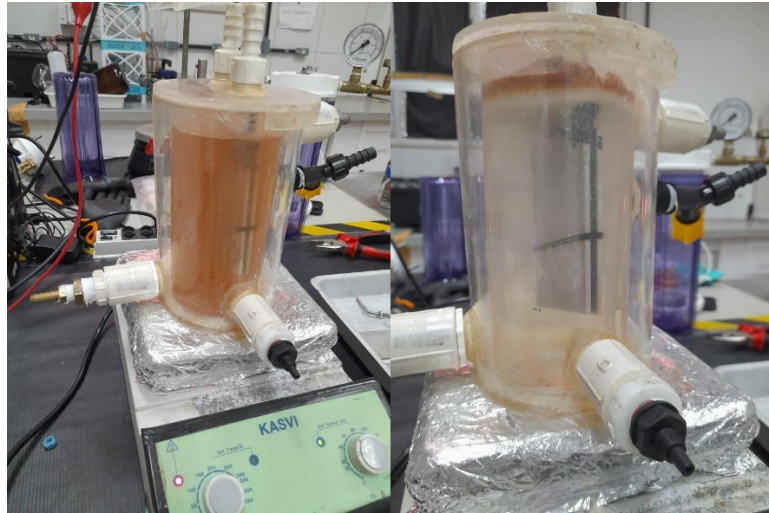


Fonte: Elaborado pelo autor.

No tratamento com eletrodo de alumínio, o agente removedor dos sólidos em suspensão é o $\text{Al}(\text{OH})_3$, coagulante gerado pelo produto da redução da água no cátodo e a oxidação do ânodo de alumínio (eletrodo de sacrifício). O $\text{Al}(\text{OH})_3$ age aglutinando os sólidos em suspensão em coágulos maiores, que decantam pela ação da gravidade, ou ainda há a flotação pela ação de bolhas, devido a geração de gás no tratamento eletrolítico. O mecanismo de coagulação será de varredura devido ao pH do meio eletrolítico, entre 4 e 10, como mostrado nas Tabelas 23 e 24. O gás $\text{H}_{2(\text{g})}$ e outro gás qualquer formado no tratamento arrasta a matéria inorgânica e o coagulante para cima, processo conhecido como flotação. A Figura 46 tirada antes e após o término de um dos experimentos demonstra esse processo. No caso do eletrodo de grafite, a remoção também ocorre pela flotação, devido formação do gás $\text{H}_{2(\text{g})}$ e outros gases, como o $\text{O}_{2(\text{g})}$ e o $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. Outra justificativa prevista no tratamento com eletrodo de grafite é a

formação dos precipitados $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ e $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$, pois os cátions $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ estão presentes na água tratada. Os K_{ps} dos respectivos hidróxidos são $6,5 \cdot 10^{-6}$ e $2 \cdot 10^{-13}$ (SKOOG *et al*, 2006, p. 1005 a 1006). Esses precipitados uma vez formados, aglutinam partículas presentes na água em partículas maiores, que podem decantar ou sofrer o processo de flotação.

Figura 46 – Tratamento eletrolítico com eletrodo de alumínio



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

6 CONCLUSÃO

O estudo dos fatores hidrogeologia, clima, IOB, e transformações envolvendo o ferro mostra a complexidade do fenômeno Capa Rosa. Dados físico-químicos do poço, na cidade de Morada Nova, auxiliaram a supor hipóteses das condições iniciais do ferro na água do poço. Após a formação do fenômeno análises de DRX confirmou que os sólidos têm natureza amorfo, no caso desse trabalho. As porcentagens de ferro e em menor grau de manganês, confirmam que o fenômeno observado no poço de Morada Nova se trata da Capa Rosa, conhecido pela literatura brasileira. As análises de FTIR dão pistas dos sólidos formados no fenômeno podem ser $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e quantidades diminutas de óxidos de manganês. Não possível distinguir qual produto se forma em maior quantidade, sendo necessário análises físico-químicas extras dos sólidos formados, como Espectroscopia Raman. Duas análises futuras seriam de extrema importância para o trabalho, que é a determinação de oxigênio dissolvido na água do poço e a análise microbiológica.

O tratamento da água acometida pelo fenômeno de Capa Rosa pela técnica de ECF mostrou-se muito eficiente, deixando a água dentro dos padrões de potabilidade para cor e turbidez. A técnica também removeu de maneira muito eficiente cátions ferro de soluções sintéticas, sem grandes alterações de pH. Entretanto, o uso da técnica está descartado para remoções de manganês solúvel, não sendo eficiente. No entanto, a remoção desses metais em águas naturais ocorre de maneira natural, pela formação de óxidos e hidróxidos metálicos. Diante de uma situação em que esses metais estão em grandes concentrações, a técnica de ECF pode ser aplicada. Se houver mudanças drásticas do pH, este deve ser corrigido.

REFERÊNCIAS

- AMAZONAS, Á. A. **ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO DE ELETRO OXIDAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO POR DISSOLUÇÃO CATÓDICA DE EFLUENTE TÊXTIL**. 2021. Trabalho de conclusão de curso (Monografia em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/simple-search?query=%C3%81lvaro+Amanaj%C3%A1s>. Acessado em: 23/04/2023.
- ABBASI, S.; HEKMAT, F.; SHAHROKHIAN, S. Beyond hierarchical mixed nickel-cobalt hydroxide and ferric oxide formation onto the green carbons for energy storage applications. **Journal of Colloid and Interface Science.**, Iran, v. 593, p. 182-195, jul. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979721002265>. Acessado em: 15/09/2024.
- BURSTEN, B. E.; LEMAY, E.; BROWN, T. **Química: A CIÊNCIA CENTRAL**. 9 ed. São Paulo: PEARSON, 2005.
- BEIMENG, Q.; CHONGWEI, C.; YIXING, Y. Effects of Iron Bacteria on Cast Iron Pipe Corrosion and Water Quality in Water Distribution Systems. **International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE.**, Harbin, v. 10, p. 545-558, ago/out 2015. Disponível em: <http://electrochemsci.org/papers/vol11/110100545.pdf>. Acessado em: 23 set. 2023.
- BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. D. B. **MÉTODOS E TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2 ed. São Paulo: RiMa, 2005.
- CASIMIRO, P. J. N. **Materiais de contacto com água para o consumo humano, mecanismos de degradação e contaminação**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/5086/1/Casimiro_2010.pdf. Acessado em: 20 jul. 2023.
- DAVISON, W; SEED, G. The kinetics of the ferrous iron in synthetic and natural Waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, v. 47, ed. 1, p. 67-79, mar. 1982/out. 1982. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016703783900911>. Acessado em: 02/08/2024.
- FEITOSA, F. A. C. *et al.* **HIDROGEOLOGIA: CONCEITOS E APLICAÇÃO**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008.

FIGUEIREDO, B. R. **MINÉRIOS E AMBIENTE**. 1 ed. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000.

FARIA, A. N. **ResearchGate**. Berlin: 2024. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-7-Representacao-esquemática-da-estrutura-da-dupla-camada-eletrica-Camada-de-Stern_fig2_322084045. Acessado em: 23 jan. 2024.

GOMES, M. DA C. R.; CAVALCANTE, I. N. ANÁLISE HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE FORTALEZA, CEARÁ – BRASIL. **Águas Subterrâneas.**, v. 29, n. 1, p. 42-48, mai. 2014/jan. 2015. Disponível: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27917>. Acessado em: 13 jun. 2023.

GU, Ji-Dong. Chapter 14 - Microbial Biofilms, Fouling, Corrosion, and Biodeterioration of Materials. **Handbook of Environmental Degradation of Materials.**, China, p. 273-298, jun. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323524728000149#preview-section-cited-by>. Acessado em: 8 jul. 2023.

GOMES, M. D. C. R. *et al.* DEMANDA X OFERTA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA: ESTUDO DE CASO. **Águas Subterrâneas.**, São Paulo, p. 1-11, agost. 2010. Trabalho apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/23163/15278/83865>. Acessado em: 15 jul. 2023.

Governo do Estado do Ceará. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME)**. Fortaleza, 2023. Disponível em: <http://www.hidro.ce.gov.br/hidro-ce-zend/app/pagina/show/168>. Acessado em: 24 jul. 2023.

GEOCIÊNCIAS USP. **Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2023. Disponível em: <https://didatico.igc.usp.br/>. Acessado em: 28 jul. 2023.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8 ed. Rio de Janeiro: GEN, 2012.

KUPKA, D.; BÁRTOVÁ, Z.; HAHAROVÁ, L. Kinetics study comparing bacterial growth and iron oxidation kinetics over a range of temperatures 4-45 °C. **Hydrometallurgy.**, Slovakia, v. 222, p. 1-9, jun/set. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X23001639?via%3Dihub>. Acessado em: 1 out. 2023.

LIU, H. *et al.* Corrosion Behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water. **Corrosion Science.**, v. 100, p. 484-495, agost. 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X1530055X?via%3Dihub>.

Acessado em: 5 jul. 2023.

LEE, W. S.; AZIZ, H. A.; TAJARUDIN, H. A. A recente development on iron-oxidising bacteria (IOB) applications in water and wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering.**, v. 49, p. 1-11, out. 2022. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714422005530?via%3Dihub>.

Acessado em: 29 ago. 2023.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. Rio Claro – SP. Disponível em:

<https://museuhe.com.br/>. Acessado em: 9 agos. 2023.

MUNDRA, S. *et al.* Aerobic and anartobic oxidation of ferrous ions in near-neutral solutions.

Chemosphere., Suíça, v. 335, n. 138955, p. 1-12, set. 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653523012225?via%3Dihub>.

Acessado em: 20 ago. 2023.

MENEZES, M. A. S. **FERRO-BACTÉRIAS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ESTUDO DE CASOS NO CEARÁ.** 1992. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1992. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-05102015-143452/pt-br.php>.

Acessado em: 18 set. 2023.

NETO, F. O. L. *et al.* Avaliação da Qualidade da água Subterrânea em Poços da Comunidade do Trairussu Inserida no Litoral Oriental do Ceará, Brasil. **Espaço Aberto, PPGG.**, v. 3, n. 1, p. 173-188, mar. 2013. Disponível em:

<https://revistas.ufrj.br/index.php/EspacoAberto/article/view/2105/1872>. Acessado em: 28 jun. 2023.

NOVAIS, G. T. **CLIMAS DO BRASIL:** classificação climática e aplicações. 1. ed. Porto Alegre: Totalbooks, 2023.

NASCIMENTO, R. F. D. *et al.* **PROCESSOS ELETROLÍTICOS:** Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade do Ceará, 2021.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2 ed. Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PENEV, K.; KARAMANEV, D. Batch kinetics of ferrous iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* at moderate to high total iron concentration. **Biochemical Engineering Journal**, Ontario, v. 50, p. 54-62, nov. 2009/mar. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X10000835>. Acessado em: 15 jan. 2024.

PILLA, L. **Físico-química II: Equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica**. 2 ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SOHIDRA. **Programa de perfuração de poços no Estado do Ceará**. Disponível em: <https://www.sohidra.ce.gov.br/2021/01/07/programa-de-perfuracao-de-pocos-no-estado-do-ceara-3/>. Acessado em: 22 jun. 2023.

SHAIK, M. R. *et al.* Mn₃O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and their antimicrobial and anticancer activity Against A549 and MCF-7 cell lines. **SAUDI BIOLOGICAL SOCIETY**, v. 28, ed. 2, p. 1196-1202, fev. 2021. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X20306513>. Acessado em: 16 set. 2024.

VARGHENE, T. *et al.* One-pot green synthesis of yttrium and zirconium doped iron oxide nanoparticles using Simarouba Glauca leaf extract. **MATERIALSTODAY: PROCEEDINGS**, India, p. 1-12, nov. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323051490?via%3Dihub>. Acessado em: 14 nov. 2024.

WELLER, M. *et al.* **Química Inorgânica**. 6. Ed. Porto Alegre: BOOKMAN ETDA, 2017.