

ESTUDO DOS CONDICIONAMENTOS GEOQUÍMICOS QUE
PODEM LEVAR A CIMENTAÇÃO DE FILTROS DE
BARRAGENS PELO FERRO

Carlos Leite Maciel Filho

Departamento de Geociências. Centro de Ciências Naturais e Exatas.
UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

Através de um estudo teórico aliado a observação de fatos geológicos explica-se o fenômeno de cimentação de filtros de barragens pelo ferro. São levados em conta conhecimentos de limnologia, geoquímica e biogeoquímica do ferro, ocorrência de crostas ferruginosas e fluxo da água em barragens de terra.

SUMMARY

MACIEL FILHO, C.L., 1983. Study of geochemical conditioning which leads to dam filter cementation by iron. *Ciência e Natura*, 5:25-43.

A theoretical study with observation of geological events justify the dam filter cementation by iron. Knowledge of limnology, geochemistry and biogeochemistry of iron, occurrence of ferruginous crust, water flow by earth dams, are taken into account.

INTRODUÇÃO

A precipitação de compostos ferruginosos em filtros de barragens tem comprovação em alguns casos como na barragem do Rio Grande (Infanti & Kanji, 13; Guerra, 7) e vem preocupando o meio geotécnico, como no XI Seminário Nacional de Grandes Barragens (Oliveira & Camargo, 21).

De 1977 a 1982 foi desenvolvida uma pesquisa ligada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências na Universidade de São Paulo sobre o processo geoquímico de obstrução de filtro de barragens (Maciel Filho, 18), incluindo revisão das teorias e estudos relacionados, levantamentos de campo e experimentos de laboratório. Neste artigo é apresentada apenas a primeira fase, sendo seu objetivo demonstrar que os conhecimentos de limnologia, geoquímica e biogeoquímica do ferro combinados com o estudo do fluxo da água em barragens e exemplos de natureza geológica explicam o fenômeno observado de cimentação pelo ferro.

GEOQUÍMICA DO FERRO NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUB-SUPERFICIAIS

Abundância do ferro

O ferro é um dos elementos mais comuns, com uma abundância média na crosta de 5,6 % (Krauskopf, 15), só inferior ao oxigênio,

silício e alumínio, devindo aí, em grande parte, a sua importância. Destaque-se que os solos de climas tropicais e sub-tropicais são mais ricos em ferro. Se este fosse totalmente inerte, não teria possibilidade de provocar a cimentação de filtros durante a vida útil de uma barragem. Mas como será demonstrado, é um elemento reativo e móvel no meio ambiente em questão.

Oxidação-redução e equação de Nernst

A geoquímica do ferro é, em grande parte, comandada pelas reações de oxidação e redução. Com efeito a forma reduzida permite a mobilização, enquanto a forma oxidada, salvo em condições de pH muito ácido, é sinônimo de bloqueamento e precipitação.

A partir da equação de Nernst (Krauskopf, 15) pode-se deduzir o comportamento dos íons ferroso e férrico nas águas. Nas reações de oxidação-redução do ferro a 25°C esta equação fica sendo:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{(Fe^{+++})}{(Fe^{++})} \quad E^0 = + 0,77 \text{ V}$$

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{(Fe^{+++})}{(Fe^{++})}$$

Os potenciais de oxidação-redução de ambientes são representados pelo símbolo Eh (15).

Em pH baixo, até próximo a 3, onde o Fe^{+++} é solúvel, se as concentrações de Fe^{+++} e Fe^{++} forem iguais, o potencial de oxidação-redução será 0,77, variando para mais ou menos se predominar o primeiro ou o segundo termo respectivamente. Em pH neutro ou próximo deste, o Fe^{+++} precipita e sai do sistema de solução, tornando o último termo da equação negativo e o Eh inferior a 0,77 se não houver outras interferências. Por isso, em meios com pH neutro e Eh superior a 0,77, é muito difícil se encontrar ferro em solução, pois o Fe^{++} se oxidaria e precipitaria. Se, no entanto, certa quantidade de Fe^{+++} migra de um meio oxidante para um redutor recebe elétrons, se reduz em parte a Fe^{++} , e restabelece o equilíbrio entre as formas conizente com o Eh reinante.

Compostos presentes nas águas naturais

As águas naturais podem conter ferro na forma de bicarbonato ferroso, $Fe(HCO_3)_2$, fluoreto férrico, FeF_3 , hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$, fosfato férrico, além de cloreto ferroso, $FeCl_2$, carbonato ferroso, $FeCO_3$, e sulfato ferroso, $FeSO_4$. Os dois primeiros são completamente dissociados; o hidróxido férrico permanece na água como coloidal; o carbonato ferroso e o sulfato ferroso são instáveis na presença de oxigênio dissolvido, sendo prontamente convertidos em compostos férricos. A forma mais abundante, especialmente nas águas de fontes, é a de bicarbonato ferroso, aparecendo as outras em pro

porções bem menores, merecendo certo destaque, entretanto o hidróxi do fêrrico. As águas de pântanos podem ser ricas em ferro, graças aos compostos húmicos estáveis desse elemento (Rankama e Sahama, 23).

Origem do ferro ferroso nas águas

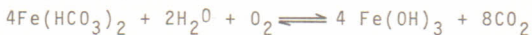
Ferro fêrrico pode ser solubilizado após a redução ao estado ferroso. H_2S , produzido durante a decomposição de compostos orgânicos contendo enxofre, é um dos mais importantes redutores encontrados na natureza e está, muitas vezes, em pequenas quantidades em soluções de intemperismo. Em adição, soluções orgânicas contendo compostos húmicos também reduzem o ferro fêrrico a compostos solúveis. Complexos húmicos de ferro formam soluções coloidais que são estáveis e conseqüentemente tornam o ferro apto a migrar nesta forma (23).

Para Hem e Cropper (11) "a água abaixo da superfície da terra e sem contato com o ar provavelmente tem um valor de Eh de 0,20 volts ou menos e um pH relativamente baixo (menor que 6), se suficiente excesso de dióxido de carbono estiver presente. Sob estas condições, soluções ferrosas tão altas em ferro como 50 ppm são permanentemente estáveis.

Se esta água surge numa fonte e se água com baixo Eh é fornecida com suficiente rapidez, o nível de concentração de íon ferroso permanecerá alto, mesmo que o Eh na superfície possa ser considerado acima do que os cálculos de equilíbrio indicam ser compatível com a presença de íon ferroso dissolvido".

Deposição de compostos de ferro

Quando o bicarbonato ferroso se oxida em contato com o oxigênio dissolvido, ocorre a seguinte reação, com a conseqüente deposição de hidróxido fêrrico.



Relacionado os pesos moleculares, vê-se que
 $4 \times 177,886 + 2 \times 18,016 + 32,00 = 4 \times 106,874 + 8 \times 44,01$.

Note-se que esta reação requer somente uma molécula de oxigênio para cada 4 moléculas de hidróxido fêrrico produzido, ou lg de O_2 oxida 22,24 g de $Fe(HCO_3)_2$ produzindo 13,36 g de $Fe(OH)_3$. Considerando-se o teor de O_2 no ar e a pressão atmosférica verifica-se que um cm^3 de ar pode provocar a precipitação de 3,5 mg de $Fe(OH)_3$. Hem (10) observou que pequenas quantidades de ar podem provocar a precipitação de hidróxido fêrrico em amostras de águas naturais coletados em garrafas. Esta ocorrência foi também observada pelo autor nos trabalhos de campo.

Há também precipitação de ferro como sulfeto em águas estagnadas na presença de sulfeto de hidrogênio. Por outro lado, sulfetos ferrosos podem também ser oxidados (23).

Complexos e colóides de ferro

Foi visto, nos itens anteriores, que o estado de oxidação que permite a solubilização e mobilização do ferro é o reduzido, com valência 2. Verifica-se, entretanto, que mesmo com valência 3, como hidróxido ou outros compostos, é possível manter-se o ferro em solução ou ao menos em suspensão por longo tempo, graças à formação de complexos e colóides.

A importância dos complexos inorgânicos de ferro ainda não é inteiramente explorada, mas complexos com substâncias orgânicas são importantes (10). Ions com cargas opostas ou íons e moléculas polares interagem muitas vezes um com outro muito fortemente. E esta forte interação é tratada como uma espécie dissolvida independente com sua própria atividade e coeficiente de atividade (Berner, 1).

O ferro pode também estar contido em colóides.

O colóide é uma suspensão de qualquer material finamente granulado (15). A eficiência do sol como transportador do metal dependerá de sua estabilidade, pois é obvio que um colóide que flocule facilmente não serviria para este fim. Por exemplo, o ferro, no estado fêrrico, forma um hidróxido muito insolúvel que frequentemente permanece disperso sob a forma de um sol estável de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A quantidade desse sol nas correntes fluviais é maior do que no mar, uma observação que sugere (embora não prove) que o sol é floculado ao entrar em contato com os eletrólitos do mar (15).

Uma observação curiosa sobre a estabilidade dos colóides é o fato de um certo colóide poder ser muito estável em presença de outro, mais do que quando sozinho. Este outro é chamado colóide protetor. Em geral os colóides protetores são hidrófilos. Geologicamente, os colóides protetores têm particular importância no estudo das águas superficiais que contêm muita matéria orgânica, pois os colóides orgânicos hidrófilos agem como protetores de manganês, tornando-os mais estáveis e, conseqüentemente, mais facilmente transportáveis (15).

Melfi (19) conclui que "os constituintes amorfos fêrricos ou ferrissilícicos encontrados em sedimentos ou solos, são instáveis e devem ser considerados transitórios no meio natural" e que "a priori, as condições operatórias utilizadas em suas experiências deveriam facilitar a formação de ligações Si - O - Fe, que favoreceria o transporte do ferro complexado pela sílica. Entretanto, exceto a reação de adsorção ocorrida na superfície do gel, nenhuma outra houve entre o hidróxido de ferro e a sílica, eliminando-se, portanto, a hipótese de a mobilidade do ferro no meio natural, encontrar-se ligada à formação de complexos ferrissilícicos pseudo-solúveis".

As partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ permanecem em suspensão por muito

tempo, dias e até meses, podendo ser removidas por sedimentação, por centrifugação e por filtração (11). O tamanho dessas partículas de ve ficar entre 0,5 e 4 μ . Hem e Cropper (11) removeram o hidróxido fêrrico suspenso de amostras naturais e preparadas com um filtro de até 0,5 micron de diâmetro, enquanto que com outro filtro incapaz de reter partículas menores que 4 μ não obtiveram o mesmo resultado.

Pode-se admitir, portanto, que é praticamente impossível o transporte de ferro até o filtro de uma barragem passando pelo ma ciço de argila como colóide, enquanto que a forma complexada poderia permitir essa migração.

Concentrações esperadas

O ferro está normalmente presente em água inteiramente ae rada, de pH normal, em quantidades menores que 0,5 ppm e muitas ve zes que 0,1 ppm, provavelmente na forma fêrrica. Em águas ácidas pos suidoras de um pH inferior a 3,0, o ferro ferroso pode estar presen te em quantidades que excedem 100ppm, mas tais águas sã são: encon tradas em algumas fontes termais e em águas de superfície fortemen te afetadas por despejos de esgotos contendo ácidos e ferro (10).

Sziksay (27), em levantamento das condições geoquímicas dos principais rios da Bacia do Paranã, apresenta uma tabela da composi ção química média dos solutos nas águas desses rios a qual é trans crita na Tabela I.

TABELA I. MÉDIA DOS SOLUTOS NAS ÁGUAS DOS RIOS DA BACIA DO PARANÃ (B.P.) E DA AMÉRICA DO SUL (A.S.) EM mg/l (SZIKSAY, 27).

	Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO ₃	SO ₄	NO ₃	Total
B.P.	2,0	1,4	3,4	1,9	7,2	0,72	0,86	2,1	18,4	7,4	1,25	46,43
A.S.	4,4	2,0	7,2	1,5	5,5	1,4	-	4,9	15,1	4,8	0,7	47,1

Estas águas podem ser classificadas como carbonáticas, o que, aliãs, é mais comum em climas tropicais e subtropicais, devido à abundância de água de precipitação rica em ácido carbônico (27).

Ferro ferroso pode ocorrer na água subterrânea sujeita a ambientes redutores. Raramente concentrações acima de 50 mg/l podem ocorrer em águas com pH de 5 a 8. Concentrações acima de 10 mg/l são comuns (10).

O ferro, nas amostras de água subterrânea, geralmente não está em equilíbrio. A precipitação do hidróxido fêrrico não alcança o nível previsto pelo produto de solubilidade, e a reação entre o íon ferroso e o oxigênio não dispõe de tempo suficiente para estabe lecer concentrações entre os íons fêrrico e ferroso (11).

Hem e Cropper (11), analisando uma fonte, verificaram que

as condições de pH e Eh, combinadas com a solubilidade, não justificavam o teor de ferro encontrado. Concluíram, então, que nestas condições o ferro ferroso era instável. No aquífero devia ser estável enquanto que na fonte, devido ao suprimento rápido, conseguia manter-se em solução. O pH medido corresponderia ao real devido ao efeito tampão do HCO_3^- . Portanto o Eh medido não corresponderia às condições de equilíbrio do aquífero.

Foram vistas até aqui as condições químicas de solubilização e precipitação do ferro, bem como as formas pelas quais pode ocorrer nas águas naturais e suas concentrações ambientais. Resta ver se as condições reinantes numa barragem são favoráveis à solubilização do ferro, transporte através do núcleo e posterior precipitação no filtro.

CONSIDERAÇÕES SOBRE O AMBIENTE LACUSTRE

Estratificação térmica

O reservatório de uma barragem é um lago artificial e, por isso convém fazer um estudo sobre as condições geoquímicas em ambientes lacustres.

Em todos os lagos de suficiente profundidade, a água tende a se dividir em uma região superior de temperatura mais ou menos uniforme, com circulação e certa turbulência, denominada epilimnio, e outra região profunda, fria e relativamente não perturbada denominada hipolimnio. Estas definições são atribuídas a Birge em 1910. (in 12). A região de rápida queda na temperatura separando o epilimnio do hipolimnio foi denominada de "sprungschicht" por Richter em 1892, de "Thermocline" por Birge em 1897 e de camada de descontinuidade por Wedderburn em 1907. Termoclinio é o termo mais usado atualmente e deve ser redefinido como o plano de máxima taxa de decréscimo de temperatura (Hutchinson, 12).

A circulação da água nos lagos é devida ao vento. Uma vez estratificada termicamente, a água do epilimnio resiste a ser empurrada para dentro do hipolimnio pois este possui uma densidade maior em função da temperatura mais baixa.

Com relação aos modelos de estratificação há dois tipos de lagos, os dimícticos e os monomícticos. Os primeiros ocorrem nas regiões temperadas onde a temperatura cai abaixo de 4°C e durante o outono, o epilimnio é resfriado até atingir a temperatura do hipolimnio. Nestas ocasiões o lago inteiro entra em circulação, chegando a água proveniente da superfície até as profundidades. Este fenômeno de circulação total é destacada por Twenhofel (28), Krumbein e Sloss (16) e Bradley (2) para explicar o regime químico do hipolimnio. Durante o inverno ocorre uma estratificação inversa ficando a água mais fria e abaixo de 4°C no epilimnio. Durante a primavera ocorre

outra circulação devido ao aquecimento da superfície (2).

Nas regiões sub-tropicais, onde a temperatura da água não cai abaixo de 4°C , há geralmente apenas uma circulação durante o inverno, quando então a temperatura do epilimnio se iguala a do hipolimnio e por isso são chamados de monimícticos. Em invernos menos rigorosos o resfriamento da superfície pode não ser suficiente para causar uma circulação até o fundo do lago (12). A estratificação thermal é aí mais durável e mais estável que nos lagos temperados, porque a água superficial aquecida é muito menos densa que aquela do hipolimnio, embora a diferença de temperatura não seja grande. Acontece que na faixa dos 20°C a diminuição da densidade com o aumento de temperatura é mais acentuada que em faixas mais baixas (2).

Nas regiões equatoriais, onde não existem estações de temperaturas definidas, os lagos tornam-se estratificados, mas podem ter sua água revolvida toda a vez que a temperatura permanecer uns poucos graus abaixo do normal, por vários dias (2).

As figuras 1 e 2 mostram perfis de lagos brasileiros extraídos de Kleerekoper (14).

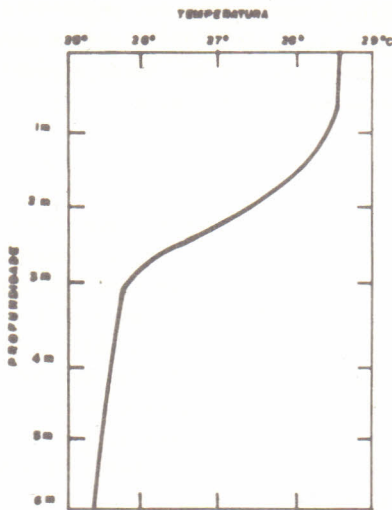


Figura 1. Termoclinia no açude Bodocongo, Campina Grande, Paraíba, em 12/4/1943, segundo dados de Stillman Wrigt (Kleerekoper, 14).

Condições geoquímicas

As condições do epilimnio dos lagos temperados e tropicais são favoráveis ao máximo desenvolvimento da vida e da oxidação.

Há abundância de oxigênio para os animais e dióxido de carbono adequado para as plantas. O hipolimnio de pequenos lagos comu

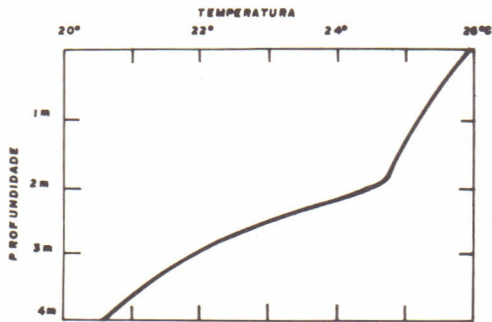


Figura 2. Termoclinótipo na represa de Santo Amaro, São Paulo, na estação G, em 01/12/1937 (Kleerekoper, 24).

mente tem água com maior teor de dióxido de carbono, menor teor de oxigênio e pH mais baixo que o epilimnio. Estas condições favorecem a redução pela matéria orgânica, a solução dos carbonatos e a escassez de vida (28).

No hipolimnio, a respiração dos organismos e a degradação da matéria orgânica usam o oxigênio dissolvido e aumentam a quantidade de dióxido de carbono dissolvido. Sendo consumido todo o oxigênio a água torna-se progressivamente mais carregada com sulfeto de hidrogênio (2).

Não há dúvida de que o déficit de oxigênio no hipolimnio é devido à oxidação da matéria orgânica que entra no lago em suspensão ou em solução. O oxigênio dissolvido pode diminuir no hipolimnio ou por consumo na interface lama-água ou por consumo na água livre.

O consumo de oxigênio na interface lama-água foi constatado por vários pesquisadores. Alsterberg em 1922 (*in* 12) verificou a formação de uma microzona com perda de oxigênio sobre a lama dos lagos. Lönnerblad, em 1930 (*in* 12), verificou que sobre a lama de lagos produtivos mas transparentes o consumo de oxigênio poderia ser abolido colocando-se bactericida na lama e, noutro experimento com sedimentos turfosos de lagos húmicos marrons, determinou um consumo de oxigênio puramente químico.

A formação dessa microzona pela respiração microbiana foi também considerada por Grote em 1934 (*in* 12), que calculou a profundidade, na qual o oxigênio desaparece inteiramente. Admitindo uma taxa muito razoável de 400 cm^3 de O_2/cm^3 . dia para taxa de respiração das bactérias por unidade de volume na lama, a concentração de oxigênio será reduzida de 11,5 mg/l na superfície da lama para zero em 2 cm de profundidade.

Para manter este estado contínuo $9,2 \text{ mg}$ de O_2/cm^2 . dia de

vem passar da água para a lama. Enquanto o lago estiver em plena circulação isto é possível, mas tão logo a água se torne relativamente estagnada, formar-se-á uma microzona de desoxigenação (12). Esta microzona influencia o resto do hipolímnio.

O potencial redox de sedimentos lacustres geralmente está em torno de 0,0 volt e, portanto, com exceção de casos especiais, possui propriedades redutoras. Alguns valores medidos por Kusnetzow, em lagos próximos a Moscou, dão valores de $E_h = -0,122$ até $E_h = +0,058$ (12). Outros valores para lagos de Wisconsin variam de $E_h = -0,140$ até $E_h = +0,200$. Mas em vista da natureza complexa das mudanças verticais próximo à superfície da lama, estas variações tem pouco significado. Mortimer (in 12) instalou duas estações para medida ao longo do tempo tendo constatado em ambas que a várias profundidades abaixo de 4 cm da interface lama-água o E_h permanece em valores cerca de 0,0 volt.

O ferro é praticamente insolúvel na forma iônica nos valores normais de pH e potencial redox encontrados nas águas do epilímnio dos lagos.

A distribuição vertical do ferro reflete a distribuição vertical do potencial redox.

Sempre que uma microzona de déficit de oxigênio for bem desenvolvida e a superfície da lama estiver no estado reduzido, o ferro ferroso tende a se difundir para a água livre. Se as camadas mais baixas estiverem ainda recebendo alguma quantidade apreciável de oxigênio, o hidróxido fêrrico pode se formar e permanecer por algum tempo nas águas profundas. Quando as águas inferiores forem essencialmente livres de oxigênio, consideráveis quantidades de ferro ferroso usualmente se acumulam nas águas profundas do hipolímnio.

BIOGEOQUÍMICA APLICADA AO FERRO

Generalidades

Os seres vivos que participam de processos biogeoquímicos de importância são as bactérias, fungos, algas e protozoários.

As pesquisas em biogeoquímica geralmente têm se dirigido para o aproveitamento de minerais de baixo teor, tanto no exterior (Kuznetzov, 17; Goñi, 4), como no Brasil (Vaisbich, Pinto e Borzani, 30), onde está se estudando o processo de biolixiviação.

Muitos desses estudos e conclusões partem de meios de cultura altamente favoráveis ao desenvolvimento de microorganismos. Mes sineva (20) observou uma grande discrepância entre o número e taxa de desenvolvimento de bactérias nas culturas e nos meios naturais. Nestes, as células se dividem uma vez cada duas semanas. A morte das bactérias tem a mesma taxa que sua multiplicação, pois a biomassa permanece a mesma.

Tomando-se um grupo de parâmetros selecionados, verifica-se que os micróbios crescem dentro de certos níveis máximo e mínimo. A faixa sobre a qual ocorre o crescimento, forma o contínuo biológico (Zajic, 32). Esses níveis são: -20°C e 104°C de temperatura; -450 mV e $+850\text{ mV}$ para o Eh; 1 a 10,1 para o pH; $70\ \mu\text{g}$ de matéria orgânica por litro de água (água destilada) e 4,1 M de MgSO_4 (quase 50 % de sal para a salinidade); 0,1 a 1000 atm de pressão; existência de água. A dependência da água pelos micróbios neste planeta deve estar diretamente ligada à sua abundância (32).

As bactérias que aparecem na água subterrânea a milhares de metros de profundidade podem ter a mesma idade que os sedimentos ou provir de infiltração a partir da superfície atual. Quase todas as águas subterrâneas na biosfera sofreram uma alteração singentica em sua composição química, em algum grau e a vários estágios em sua história geológica. O fator essencial mas inadequadamente estudado é a transformação biogênica, isto é, mudanças na composição iônica e gasosa através da atividade dos microorganismos (Gurevich, 8).

É forçoso constatar que as tentativas de explicação por via puramente química, de processos onde intervêm o ferro e o manganês na biosfera, são pouco convincentes. Assim observa-se os ciclos desses elementos sob um prisma biótico. Foi o que fizeram C.G. Ehrenberg, M.S. Vinogradsky, G. Bertrand, respectivamente em 1836, 1883 e 1905 (in 5).

Processos

Os processos pelos quais os microorganismos modificam os minerais foram resumidos por Silverman e Ehrlich (26) em enzimicos e não enzimicos.

Dentre os processos enzimicos há as reações redox representadas por transformações minerais em grande escala causadas por oxidações ou reduções enzimicas diretas. Processos autotróficos quimiossintéticos oxidam os minerais para obter tanto a energia como o poder de redução requerido para a assimilação do CO_2 . Autotróficos fotossintéticos assimilam CO_2 com a ajuda da energia da luz solar, sendo o poder redutor necessário fornecido pela oxidação dos minerais. A redução de minerais por certos heterotróficos fornece o poder de oxidação requerido para a oxidação anaeróbia de nutriente orgânico e a produção de energia usual. Por causa da magnitude das exigências relativas à energia e poder de redução ou oxidação desses organismos, grande quantidade de minerais precisa ser transformada (26).

A digestão de complexos metálicos, outro processo enzimico, atinge alguns íons inorgânicos em solução aquosa, particularmente íons de ferro, cobre, manganês, zinco, cálcio e magnésio que formam quelatos ou complexos com certos compostos químicos orgânicos e

outros (26). Muitas bactérias heterotróficas e fungos são capazes de usar um ou outro dos agentes complexantes orgânicos como carbono, nitrogênio, ou outra fonte de energia, e com isso libertam o íon inorgânico complexado. Os íons liberados precipitam como hidróxidos insolúveis, óxidos ou sais, devido a reações espontâneas com a água ou outras substâncias dissolvidas, a um pH e Eh apropriado (26).

Agentes complexantes podem também auxiliar a dissolver substâncias inorgânicas parcialmente solúveis, complexando um ou mais produtos da dissociação, mudando assim o equilíbrio químico em favor da solução. Agentes complexantes formados por micróbios podem, assim, levar à solubilização de minerais (26).

Dentre os processos não enzimáticos há a função dos produtos metabólicos. Transformações minerais podem ser efetuadas pela interação com os produtos finais do metabolismo. Microorganismos heterotróficos podem formar ácidos inorgânicos, tais como H_2S , H_2CO_3 , HNO_3 , ou H_2SO_4 , ácidos orgânicos, amônio, bases orgânicas e íons inorgânicos, como sulfeto, sulfato, carbonato, fosfato e fosfito. Todas estas substâncias podem reagir não biologicamente com a matéria inorgânica dissolvida ou sólida. Os ácidos inorgânicos e orgânicos podem dissolver minerais insolúveis, tais como, calcário, gipsita, anidrita, silicatos e outros (26).

Adsorção na superfície das células é outro mecanismo não enzimático envolvendo microorganismos e que pode reagir extensivamente com o ambiente mineral. Consiste na adsorção da matéria mineral à superfície da célula. Esta é considerada uma importante função das bactérias embaçadas (clamidobactérias) e certos flagelos. Supõe-se que a composição química destas células tenha uma afinidade singular para o ferro e manganês, os quais se fixam à superfície da célula na forma de hidróxidos e sais. De fato, as bainhas de algumas dessas bactérias foram descritas como consistindo de $Fe(OH)_3$ e óxidos inorgânicos. Sabe-se que os óxidos de ferro e manganês são bons adsorventes eles mesmos, óxidos de ferro para substâncias aniônicas e óxido de manganês para substâncias catiônicas, e que parte do processo de adsorção provavelmente não é atribuível à superfície da célula propriamente mas à precipitação inorgânica sobre ela. Entretanto, é interessante notar que são descritos organismos que acumulam ferro preferencialmente. Tem sido reivindicado, entretanto, que a acumulação de ferro e manganês nas bainhas ou caules de algumas bactérias corresponde ao estabelecimento do produto final da oxidação enzimática do ferro e manganês, particularmente no caso da *Gallio* nela (26).

Redução do ferro por ação de microorganismos

Para Silverman e Ehrlich (26) a redução enzimática do íon

fêrrico para íon ferroso não tem sido inequivocamente demonstrada, embora evidências muito sugestivas de tais atividades tenham sido publicadas.

A redução do ferro foi observada em certo número de solos, favorecida pelo baixo pH e sendo mais comum onde há suficiente matéria orgânica (32). Kalakutskii (*in* 32) isolou uma cultura de pseudomonas de um solo gley-podzólico que produziu 10 a 15 g de Fe^{++} por litro, sob condições anaeróbicas.

Muitos pesquisadores observaram que óxidos de ferro e de manganês são usualmente destruídos pela redução microbiana para ferro ferroso e manganês manganoso (32). Organismos específicos que se têm mostrado ativos na redução do ferro e do manganês incluem membros do grupo *Bacillus macerans polymixa* e *Thiobacillus thiooxidans*. Outros organismos, no entanto, devem estar também envolvidos (32).

Através de uma ação indireta, ou não enzimática os microorganismos podem produzir um ambiente redutor pela formação de produtos finais metabólicos que podem agir como redutores do ferro e do manganês. Desta forma, as bactérias sulfato-redutoras tomam importância na biogeoquímica do ferro. As importantes são: *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio aestuarii*, *Desulfovibrio rebentshikii*, *Desulfovibrio orientis*, *Clostridium nigrificans* (32).

Os sulfatos redutores utilizam sulfato como oxidante para numerosos substratos orgânicos, em adição ao hidrogênio. Os materiais orgânicos que provêem energia para a redução do sulfato não foram enumerados em detalhe. Ácidos orgânicos e carboidratos são utilizados dos rapidamente (32).

Para o desenvolvimento de bactérias redutoras é necessário um ambiente anaeróbico com hidrogênio e suprimento adequado de matéria orgânica. Normalmente estes micróbios toleram alta acidez, condições halofílicas, altas concentrações de sulfetos e níveis tóxicos de metais. Quase todas as formas de matéria orgânica proporcionam o crescimento de um ou mais micróbios que caem neste grupo, por exemplo, celulose, lignina, despejos de esgotos, etc. Estes micróbios são bons limpadores dos produtos de despejos orgânicos de fontes naturais ou industriais (32).

O ambiente sulfato redutor deve ter um Eh de 600 a -400mV. Os micróbios sulfato-redutores crescem sobre uma grande faixa de acidez e alcalinidade, embora as condições neutra ou levemente alcalina sejam preferidas (Bass-Becking *et alii*, *in* 32).

O crescimento de redutores de sulfato nas águas de subsuperfície é favorecido pela baixa mineralização (Dostalek e Kvet, *in* 32).

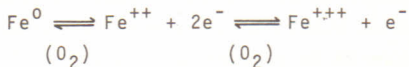
Solubilização do ferro contido em rocha sob influência de microorganismos

Ribeiro, Santos e Martelli (24) fizeram um ataque experimental sobre um diabásico com um líquido onde havia cultura de um fungo, *Aspergillus niger*, extraído do solo. Após 25 dias, o conteúdo de ferro das soluções com fungo era 26 vezes maior do que nas soluções estéreis. A solubilidade do ferro nesses minerais dependeu de sua natureza, da superfície de ataque e da concentração dos produtos metabólicos. Concluíram, ainda, que a ação do fungo sobre a rocha não é direta, mas resulta dos produtos do metabolismo e que o ferro iônico liberado dos minerais forma, com os produtos metabólicos do fungo, um complexo organo-metálico.

Oxidação e deposição do ferro por ação de microorganismos

Harder (9) fez extenso estudo sobre depósitos sedimentares de ferro do mundo e desenvolveu uma série de experiências em laboratório onde verificou que, nas soluções inoculadas com bactérias, havia precipitações de ferro, enquanto que nas esterilizadas não ocorria o mesmo.

A formação geoquímica de depósitos sedimentares e autígenicos tem sido definida por vários autores. A base para essa defesa assenta em parte no achado de bactérias fósseis ou vivas ou algas nos depósitos de ferro e de manganês e, em parte, nas demonstrações de laboratório segundo as quais tais organismos podem causar a formação de óxidos de ferro e de manganês. Os tipos de minerais de óxidos de ferro e de manganês com os quais os microorganismos estão associados incluem limonita, goethita, $-MnO_2$ e óxido de manganês amorfo (26). Os micróbios catalizam a oxidação e a redução do ferro através de todos seus estados de valência importantes (32).



Por ação indireta ou não enzimática, alguns microorganismos podem oxidar os compostos de ferro e de manganês, causando a precipitação desses elementos pela geração de um ambiente oxidante, através da geração de O₂ ou consumo de CO₂ (função dos produtos metabólicos). Algumas algas, *Cyanophyceae*, *Chrysophyceae*, *Volvocales*, *Chlorococcales*, *Eugleneae*, *Conjugales*, *Ulotricales*, são particularmente ativas desta maneira, precipitando óxidos de ferro e manganês, que podem incrustar a superfície das células. Por outro lado, os micróbios podem simplesmente acumular ferro e manganês já oxidados. A adsorção de óxidos de ferro e de manganês pré-formados pode ser devida a uma capacidade especial de ligação para esses compostos. Acha-se que muitas das bactérias laminadas (*Crenothrix*, *Clonothrix*, *Leptothrix*), uma das bactérias com caule (*Gallionella*), e alguns protozoa

rios flagelados (*Anthophyssa*, *Siderodendron*, *Bikosoeca*, *Siphomonas*) funcionem desta maneira, embora elas possam também participar na formação destes óxidos (26).

Em ação direta ou enzimática, os microorganismos podem interagir enzimaticamente com compostos de ferro e de manganês. Por exemplo, os *Thiobacilli* ferro oxidantes oxidam o ferro ferroso para ferro férrico sob pH ácido, onde a autooxidação do ferro é extremamente vagarosa. *Gallionella* pode oxidar o ferro enzimaticamente sob pH neutro, onde a autooxidação é rápida e difícil de distinguir de uma oxidação biológica. A prova da oxidação do ferro pela *Gallionella* repousa sobre a observação do seu crescimento na ausência de carbono orgânico, onde o ferro é a única fonte de energia possível para o crescimento. *Leptothrix ochracea* pode também oxidar o ferro na ausência de uma fonte de carbono orgânico; isto é descrito como uma autotrofia facultativa (26).

A interação enzimática com compostos de ferro e de manganês pode se manifestar também através de digestão de complexos contendo ferro ou manganês.

A eficiência na oxidação do ferro e fixação do CO₂ depende também das condições fisiológicas da cultura, decaindo em culturas velhas.

As deposições ferruginosas em poços de exploração de água subterrânea, por influência de bactérias, são bastante conhecidas. Apenas como exemplo citam-se casos relatados por Brown (3) e Grime (6).

O primeiro autor verificou que de 19 poços na Califórnia, 9 estavam afetados por organismos da família dos ferro bactérias. O crescimento destas bactérias em grandes quantidades é manifestado pela turbidez nos sistemas de distribuição e nos reservatórios, por massas floculentas que aderem às paredes e flutuam na água.

O segundo relata a obstrução de um poço profundo em Washington. Devido a uma época de retirada intensa, o nível dinâmico baixou a uma cota inferior à da bomba, provocando assim um bombeamento de ar e forte aeração da água. No tanque formou-se uma placa de mais ou menos 7,5 cm avermelhada. A análise deste material mostrou 450.000 bactérias por ml. Relata ainda o caso de outro poço que teve seu filtro obstruído por bactérias sulfato redutoras, ferro-bactérias, como *Crenothrix*, e algas.

DEPOSIÇÃO DO FERRO EM CAMADAS ARENOSAS

Se existem condições químicas para deposição de hidróxido férrico na natureza, devem ocorrer camadas arenosas cimentadas com essa substância.

Todos os processos discutidos anteriormente citam reações num meio líquido, acima dos sedimentos. Pouco existe sobre a precipitação de compostos fêrricos nos poros das rochas. Berner (1) explica a difusão dentro dos sedimentos recobertos por água, devido à existência de gradientes químicos verticais, especialmente em sedimento anaeróbico cuja água dos poros seja alta em Mn^{++} ou Fe^{++} , recoberto por água aerada livre de Mn^{++} ou Fe^{++} . Estes íons, devido a quelé gradiente, ascenderiam por difusão e precipitariam na interface solo-água.

Persons (22) explica a formação de "lateritas sedimentares" pela deposição ou cimentação de areia situada sobre substrato impermeável, situando os elementos alimentadores dessa deposição, tais como sais de ferro e alumínio, acima dessa interface. Com a introdução de sais em solução, nesta situação, formar-se-iam concreções ao redor de determinados grãos de areia e, pelo crescimento destas, uma camada fina e dura na interface com o estrato impermeável subjacente deixando, freqüentemente, interstícios de areia não cimentada.

Suguio e Barbour (25) descreveram as crostas limoníticas existentes na Bacia de São Paulo e encontraram esses materiais não só na situação mencionada acima, mas também em camadas arenosas, logo abaixo de outras argilosas, e em outras diversas posições dentro das camadas. Admitem como fatores básicos, as diferenças de permeabilidade e "controles ditados pelos equilíbrios físico-químicos (concentração, Eh, pH, etc) das soluções que transportam o ferro". As espessuras destas crostas são, em geral, de 10 a 20 cm, podendo chegar até 1m.

Willig e Formoso (31) estudando a gênese das couraças de ferro da formação Rio Bonito, no Rio Grande do Sul, descrevem a existência de cimentação ferruginosa, de maior intensidade no topo das camadas arenosas daquela formação, numa espessura menor que 50 cm observando, ainda, que as partes mais permeáveis apresentam maior espessura. Essas camadas estão situadas imediatamente abaixo de outra argilosa da formação Palermo. A origem dessas crostas é interpretada como resultado de um processo em que a água satura os solos derivados da formação Palermo por serem argilosos e pouco permeáveis, carregam-se de íons ferrosos, devido ao ambiente redutor desses solos, depois cai nas camadas arenosas, permeáveis e aeradas da Formação Rio Bonito. Nelas o ferro se oxida e precipita como hidróxido fêrrico.

CONCLUSÕES

Através desta revisão bibliográfica é possível estabelecer uma teoria sobre o processo de obstrução do filtro de uma barragem de terra e, assim, explicar os casos mencionados na introdução.

Uma barragem barrando um rio, cria um ambiente de águas qua

se paradas que se comportam como num lago. Esse lago artificial deve desenvolver um hipolímnio, o qual teria um ambiente redutor.

As águas do hipolímnio podem conter ferro dissolvido proveniente ou dos rios ou da lama do fundo. Confirmando a primeira origem, existem os dados sobre o conteúdo de ferro em rios da Bacia do Paraná que embora em pequena percentagem podem representar acumulação considerável após um período suficiente de tempo. Esse ferro fluviatil pode estar sob a forma fêrrica, em partículas muito finas em suspensão, ou sob a forma de complexos. Na primeira seria incapaz de atravessar o maciço argiloso com poros muito finos (Veja-se a experiência de Hem e Cropper, (11). Mas tanto numa como em outra forma pode se reduzir ao entrar no hipolímnio e encontrar condições do pH e Eh favoráveis conforme foi visto da fórmula de Nernst. Passando ao estado reduzido, esse ferro entra em solução verdadeira e pode atravessar o maciço de terra. A outra origem do ferro no hipolímnio é explicada pela difusão dos íons ferrosos que se formam na lama do fundo. Nesta, com certa acumulação de matéria orgânica, desenvolve-se o ambiente favorável às bactérias redutoras, especialmente as redutoras de sulfatos, propiciando todos os processos biogeoquímicos de redução do ferro.

Foi visto ainda, no ambiente lacustre, que a poucos centímetros abaixo da superfície da lama, o Eh chega a zero. Essa lama existe tanto abaixo do hipolímnio quanto do epilímnio, esperando-se que abaixo daquele seja mais redutora do que abaixo deste. A água do reservatório, ao penetrar no maciço de terra, tem de atravessar necessariamente aquela lama, levando consigo tanto o ferro dissolvido como os produtos metabólicos ou íons que poderão reduzir o ferro contido no solo do maciço de terra.

Tudo isto faz supor que a água que percola na maciço de terra, principalmente em sua parte inferior, está num estado reduzido e carrega-se gradativamente de ferro.

Se a primeira parte do processo foi a redução e solubilização, a segunda será de oxidação e precipitação, identificando-se o oxigênio do ar como principal oxidante. Esta deposição poderá ocorrer ou sobre a faixa de capilaridade, ou no filtro, ou na saída dos drenos e à jusante da barragem.

Se houve oxidação e precipitação dentro do maciço de terra esse fato não terá nenhuma importância prática, o mesmo ocorrendo se essa reação se der na saída dos drenos, parte fácil de ser limpa, e nas águas de jusante, ao menos para o funcionamento da barragem. Todo o problema se concentra na precipitação dentro do filtro, o qual possui difícil acesso e se constitui elemento essencial da barragem. O início da oxidação no filtro ainda não constituiria

problema desde que houvesse suficiente fluxo para impedir a precipitação, como foi visto no caso de fontes de água subterrânea em equilíbrio instáveis.

Pelo estudo em camadas naturais, foi visto que as cimentações ferruginosas podem situar-se na base de camadas arenosas, por descida de material cimentante (Persons, 22); no topo, devido à subida e posterior oxidação dos íons (Berner, 1) ou devido à descida de soluções provenientes de camada superior menos permeável e posterior oxidação abaixo da interface (Willig e Formoso, 30).

Admite-se que a migração do ferro se processe sob a forma de bicarbonato ferroso, uma vez que o HCO_3^- é o ânion mais comum, e precipite sob a forma de hidróxido férrico quando encontra ambiente oxidante, sendo essa reação auxiliada ou não por bactérias. As crostas que se formassem no filtro poderiam tomar qualquer uma das posições mencionadas acima, embora a explicação mais adaptada pareça ser a de Willig e Formoso (30).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERNER, R.A. *Principles of chemical sedimentology*. New York, McGraw-Hill, 1971. 240 p.
2. BRADLEY, W.H. Limnology and the eocene lakes of the Rocky Mountain region. *Bulletin of the Geological Society of America*, Boulder, 69:635-48, 1948.
3. BROWN, K.W. The occurrence and control of iron bacteria in water supplies. *Journal of America Water Works Association*. New York, 10(11): 1648-1700, 1934.
4. GOÑI, J. Aperçu sur les études poursuivies au B.R.G.M. em microbiologie. *Bulletin du Bureau de Recherches Geologiques et Minieres*, Orléans, (1):27-9, 1973. Deuxième série. Section IV.
5. GOÑI, J. et alii. La géomicrobiologie et la biominéralurgie. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, (96):252-66, 1973.
6. GRIME, E.M. Problems with iron in deep well supplies. *Journal of American Water Works Association*, New York, 37:1173-7, 1945.
7. GUERRA, M.O. Ação química e biológica na colmatação de filtros e drenos implicações no comportamento da barragem do Rio Grande. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE GRANDES BARRAGENS, 13, Rio de Janeiro, 1980. *Anais ... Rio de Janeiro, Comitê Brasileiro de Grandes Barragens*, 1980. p. 257-89.
8. GUREVICH, The role of microorganisms in producing the chemical composition of ground water. In: *Geological activity of microorganisms*. New York, Institute of Microbiology, 1961, p.65-75.
9. HARDER, E.C. Iron-depositing bacteria and their geologic relations.

- Professional Paper*, Washington, (113):1-89, 1919.
10. HEM, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *Water-Supply Paper*, Washington (1473):11-363. 1979.
 11. HEM, J.D. & CROPPER, W.H. Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and a redox potentials. *Water-Supply Paper*. Washington (1459A):1-31, 1959.
 12. HUTCHINSON, G.E. *A Treatise on Limnology*. Geography physics and chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1957. V.1. 1015 p.
 13. INFANTI, Jr, N.R. & KANJI, M.A. Preliminary considerations on geochemical factors affecting the safety of earth dams. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ENGINEERING GEOLOGY, 2, São Paulo, 1974. *Proceedings...* São Paulo, International Association of Engineering Geology, 1974. Tema 4, p.33, 1-11.
 14. KLEERECOPER, H. *Introdução ao estudo da limnologia*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura - Departamento Nacional de Produção Animal, 1944. 329 p. (Série Didática, 4).
 15. KRAUSKOPF, K.B. *Introdução à geoquímica*. São Paulo Universidade de São Paulo, 1972. V. 1, 294 p.
 16. KRUMBEIN, W.C. & SLOSS, L.L. Sedimentary environments. In: *Stratigraphy and sedimentation*. San Francisco, W.H. Freeman, 1959 p.186-223.
 17. KUZNETSOV, S.I. Principal trends in the investigation of geological activity of microorganisms. In: *Geological activity of microorganisms*. New York, Institute of Microbiology, 1961, p.1-5.
 18. MACIEL FILHO, C.L. *Estudo do processo geoquímico de obstrução de filtro de barragens*. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências, 1982. 136 p. Tese de Doutorado.
 19. MELFI, A.J. *Influência da sílica na evolução dos geles amorfos de ferro (III): estudo experimental simulando condições tropicais úmidas e bem drenadas*. São Paulo, Instituto de Geociências e Astronomia da USP, 1971. Tese de Livre Docência em Geologia.
 20. MESSINEVA, M.A. The geological activity of bacteria and its effects on geochemical process. In: *Geologic activity of microorganisms*. New York, Institute of Microbiology, 1961 p. 6-14.
 21. OLIVEIRA, H.G. & CAMARGO, W.M. Observação do desempenho e recuperação de barragens obras anexas e reservatórios. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE GRANDES BARRAGENS, 11. Fortaleza. *Anais...* Fortaleza, Comitê Brasileiro de Grandes Barragens, 1976. Tema 3, p 18-20.
 22. PERSONS, B.S. *Laterite genesis location use*. New York, Plenum, 1970. 103 p.

23. RANKANA, F. & SAHAMA, T.G. *Geochemistry*. Chicago, The University of Chicago, 1950, 912 p.
24. RIBEIRO, R.M.; SANTOS, A.M.; MARTELLI, H.L. Alterações microbia nas em rochas: solubilização do ferro por ação de fungos em diabásios. *Revista Brasileira de Geociências*. São Paulo, 6:146-55, 1976.
25. SUGUIO, K & BARBOUR, A.P. Morfologia e gênese das estruturas li moníticas dos sedimentos da bacia de São Paulo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. São Paulo, 41(2): p.161-80, 1969.
26. SILVERMAN, M.P. & EHRLICH, H.L. Microbial formation and degradation of minerals. *Advances in Applied Microbiology*, New York, 6: 153-206, 1964.
27. SZIKSZAY, M. Dados hidrogeoquímicos de rios da bacia de Paranã. São Paulo, Instituto de Geociências da USP, 1973. Separata do *Boletim IG*, São Paulo, 4:97-108, 1973.
28. TWENHOFEL, W.H. Classification of environments. In: *Principles of sedimentation*. New York, Mc Graw-Hill, 1939.
29. VACHAUD, G. Transferts hydriques entre sol et atmosphere. COURS DE III^e CYCLE DES UNIVERSITES ROMANDES, Neuchatel, 1976. *Résumé de séminaire*. Neuchatel, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1976. p. 1-28. Section Sciences de la Terre.
30. VAISBICH, S.; PINTO, M.L.M.; BORZANI, W. Lixiviação bacteriana de rejeito de minério de cobre de Camaquã pela ação bacteriana isolada do próprio rejeito. *Revista Brasileira de Tecnologia*. São Paulo, 10:289-302, 1979.
31. WILLIG, D.D. & FORMOSO, M.L.L. Estudo geoquímico e gênese das couraças de ferro da formação Rio Bonito - Rio Grande do Sul -Brasil. *Pesquisas*. Porto Alegre (2):37-48, 1973.
32. ZAJIC, J. *Microbial biogeochemistry*, New York, Academic, 1969. 345 p.

Recebido em outubro, 1983; aceito em novembro, 1983.

