

Estudo da Composição Química de Precipitados em Águas Provenientes de Poços Profundos no Município de Crato – CE

Maria Gorethe de Sousa Lima, Luiz Alberto Ribeiro Mendonça, Horst Frischkorn, Jose Marcos Sasaki

Universidade Federal do Ceará (UFC)

gorethelima@cariri.ufc.br; larm@ufc.br; cariri@ufc.br, sasaki@fisica.ufc.br

Luciano de Andrade Gomes

Instituto Federal de Brasília (IFB)

luciano.gomes@ifb.edu.br

José das Graças Procópio da Silva

Sociedade Anônima de Água e Esgoto do Crato (SAAEC)

prosaaec@uol.com.br

Recebido: 06/10/10 - revisado: 27/01/11 - aceito: 27/06/11

RESUMO

O município de Crato, localizado no Cariri cearense, é abastecido por meio de nascentes perenes e de poços tubulares profundos. Ultimamente, águas captadas em alguns poços profundos do referido município tem apresentado precipitados de coloração avermelhada e negra. Por essa razão, este trabalho teve como objetivo estudar a composição química desses precipitados, por meio de medidas de Fluorescência de Raios X e de análises físico-químicas das águas dos poços estudados. As medidas de fluorescência de raios X indicaram a predominância de óxidos de manganês e de ferro para os precipitados negros e avermelhados, respectivamente. A formação desses precipitados está associada às reações de oxirredução de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} presentes nas águas provenientes da dissolução de rochas ricas nesses elementos. Os agentes oxidantes envolvidos nessas reações foram o oxigênio e o cloro e os redutores, a matéria orgânica proveniente da camada geológica “Unidade Fundão”, composta de folhelhos às vezes betuminosos.

Palavras-chave: *fluorescência de raios X, precipitação de ferro e manganês, folhelhos betuminosos.*

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, em decorrência do crescimento demográfico e de aspectos socioeconômicos, tem se verificado a intensificação de diversos impactos ambientais, principalmente no que se refere à qualidade e quantidade dos recursos hídricos, o que contribui para reduzir a disponibilidade de água para o consumo humano.

Para corroborar com o agravamento dessa situação, os sistemas de saneamento básico são bastante precários e os custos dos sistemas de tratamento de água necessários para o atendimento aos padrões de potabilidade são elevados. Por essa razão, o uso de águas superficiais, por estarem mais susceptíveis à poluição, torna-se cada vez mais problemático. Assim, a água subterrânea tem se mostrado uma importante fonte de recursos hídricos, tanto para o abastecimento industrial,

quanto para o público. A razão disso é a sua boa qualidade, pelo fato do meio poroso atuar como filtro, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. Além de serem abundantes e, geralmente, de fácil exploração.

No entanto, a capacidade de depuração do meio poroso é limitada, podendo ocorrer alteração de sua qualidade, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da disposição de resíduos, resultando na poluição das águas subterrâneas. Outro aspecto importante, concernente a deterioração da qualidade das águas subterrâneas, é a superexploração (Neal e Shand, 2002) e a exposição das áreas de recarga, que podem estar sujeitas ao risco de contaminação.

Outro aspecto a ser considerado refere-se ao fato da qualidade dessas águas também variar conforme a natureza da rocha dos aquíferos e o

grau de intemperismo (Alves dos Santos et al., 2009; Azevedo, 2006; Leinz e Amaral, 2003). A presença de elementos em excesso, como ferro (Fe), manganês (Mn) e cálcio (Ca), dentre outros, em águas subterrâneas, pode ser devido aos impactos das atividades antrópicas, porém, dependem, principalmente, da complexidade geológica e mineralógica do meio (Roccaro et al., 2007).

O ferro e o manganês podem ser encontrados em águas naturais, tanto na forma reduzida (Fe^{2+} e Mn^{2+}) quanto na forma oxidada (Fe^{3+} e Mn^{4+}). O estado em que os mesmos são encontrados na água depende dos valores de pH e do potencial redox. Se não oxidados numa estação de tratamento de água, os íons de ferro (Fe^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) podem ser liberados junto com a água e, uma vez na rede de distribuição, serem oxidados causando diversos problemas, tais como coloração da água, gosto metálico, odor, turbidez, biofuligem, corrosão e manchas em roupas (Roccaro et al., 2007, Delgadillo-Hinojosa et al., 2006 e Glasby e Schulz, 1999).

Ressalta-se que, apesar da mineralogia se constituir um aspecto importante no estudo da qualidade e das propriedades físicas e químicas de águas subterrâneas, outros fatores devem ser considerados, porque diversos compostos encontrados em águas subterrâneas não são produzidos diretamente pela alteração de minerais. Por exemplo, o HCO_3^- em águas provém principalmente da dissolução do dióxido de carbono (CO_2) proveniente da atmosfera que é introduzido nos aquíferos por meio de atividades bioquímicas em áreas de recarga. Estes processos estão relacionados com a interação entre a rocha e o fluido. Nesse sentido, a compreensão das características hidrológicas de uma bacia sedimentar, em combinação com a compreensão dos processos geoquímicos, pode auxiliar na previsão da hidrodinâmica dos aquíferos (Gastmans et al., 2009).

No município de Crato - CE, a água utilizada no abastecimento público é de origem subterrânea, submetida apenas ao processo de desinfecção com cloro. Ressalta-se que a percolação da água em meio poroso, associada à capacidade de adsorção das partículas constituintes do meio faz com que contaminações se propaguem muito lentamente, propiciando, em geral, um tratamento simplificado. Contudo, neste município, as águas de alguns poços profundos têm apresentado precipitados de coloração avermelhada e negra, este último responsável pela obstrução de tubulações (Figura 1).

Ante o exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a composição química e o processo de formação de precipitados de coloração avermelhada e negra em águas provenientes de poços profundos no município de Crato-CE, utilizando análises físico-químicas das águas e medidas de Fluorescência de Raios X dos precipitados.



Figura 1 – Precipitado obstruindo a tubulação.

CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO

A região do Cariri cearense, onde está inserida a área de estudo, é constituída em quase toda sua totalidade por rochas sedimentares pertencentes à Bacia Sedimentar do Araripe. Essa bacia é formada, do topo para a base, pelas formações Exu e Arajara, compostas predominantemente por arenitos, formando o Sistema Aquífero Superior (Figura 2). Sotoposto a este sistema aquífero encontra-se a formação Santana, que é um aquíclode, composta predominantemente por gipsita, calcário e níveis argilosos (Mendonça et al., 2008; Cajazeiras, 2007).

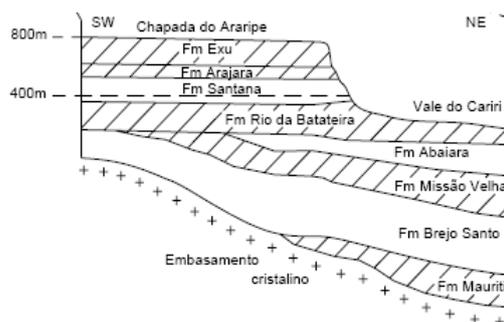


Figura 2 – Perfil geológico da Bacia Sedimentar do Araripe (Fonte: Mendonça, 2001).

As formações Rio da Batateira, Abaiara e Missão Velha, formam o Sistema Aquífero Médio e são compostas predominantemente por arenitos. Este sistema aquífero aflora no vale do Cariri e é o mais importante do Estado do Ceará, por ser

responsável pelo fornecimento de água da maioria dos municípios que compõem a Região Metropolitana do Cariri.

Sotoposto a este sistema aquífero encontra-se a formação Brejo Santo, que é um aquíclode, composta predominantemente por argila e folhelhos argilosos.

A formação Mauriti, que se encontra depositada sobre o embasamento cristalino, no Sistema Aquífero Inferior é composta predominantemente por arenitos silicificados.

Na área de estudo aflora a formação Rio da Batateira, um pacote sedimentar de espessura média de aproximadamente 200 m. Os solos derivados dessa formação geológica apresentam 100% de quartzo vítreo incolor, contendo grãos com aderência ferruginosa, feldspato com predominância de potássio bastante intemperizado e depósitos manganosos e argiloferruginosos (Mendonça et al., 2008; Cajazeiras, 2007; Machado et al., 2007).

No município de Crato – CE a água utilizada no abastecimento público é explorada por meio de nascentes perenes que jorram na encosta da Chapada do Araripe, nos contatos das formações areníticas Exu e Arajara, e de poços tubulares profundos perfurados no Vale do Cariri.

No aquíclode Santana existem fraturas geológicas que permitem conexão hidráulica entre o Sistema Aquífero Superior da chapada e o Sistema Aquífero Médio do vale (Mendonça, 2001).

METODOLOGIA

Pontos de amostragens

Em visita ao perímetro urbano foram selecionados três poços que apresentavam precipitados nas águas: o PT 1 e o PT 2, no bairro Vila Alta, e o PT3 no bairro Mirandão. Nos poços da Vila Alta foram encontrados precipitados de coloração avermelhada, enquanto que no poço do Mirandão foi encontrado precipitado de coloração negra. A Tabela 1 apresenta a descrição dos poços selecionados.

Em decorrência das águas dos poços PT1 e PT2 serem aduzidas para o mesmo reservatório, foram selecionados três pontos de amostragem para a caracterização das águas: o P1, que corresponde ao ponto de amostragem das águas provenientes dos poços PT 1 e PT 2; o P2, que corresponde ao ponto de amostragem das águas provenientes do poço PT 3, antes do processo de cloração e o P2_Cl, que corresponde ao ponto de amostragem das águas

provenientes do poço PT 3 após processo de cloração. Na Tabela 2 encontra-se a descrição dos pontos de coleta selecionados.

Tabela 1 - Descrição dos poços selecionados.

| Poço | Localização | Profundidade (m) | Vazão (m ³ /h) |
|------|-------------|------------------|---------------------------|
| PT 1 | Vila Alta 1 | 108 | 120 |
| PT 2 | Vila Alta 2 | 60 | 90 |
| PT 3 | Mirandão | 102 | 22 |

Tabela 2 - Descrição dos pontos de coleta.

| Pontos de coleta | Localização |
|------------------|--|
| P1 | A montante do reservatório do bairro da Vila Alta |
| P2 | A montante do reservatório do bairro Mirandão |
| P2_Cl | A montante do reservatório do bairro Mirandão, após processo de cloração |

Caracterização das amostras coletadas

As amostras de águas para as análises físico-químicas foram coletadas entre os meses de fevereiro e abril de 2009. Após cada coleta, as amostras eram encaminhadas para o Laboratório de Análises Físico - Químicas de Águas e Efluentes (LAAE) da Faculdade de Tecnologia CENTEC Cariri, em Juazeiro do Norte - CE.

Tabela 3 – Variáveis e metodologias utilizadas nas análises físico - químicas.

| Parâmetros | Metodologia |
|-----------------------------|-------------------------------|
| pH | Eletrometria |
| Ferro total | Ortofenantrolina |
| Manganês | Colorimetria com formaldoxina |
| Demanda Química de Oxigênio | Refluxação fechada |
| Nitrogênio amoniacal | Nesslerização direta |
| Nitrito | Calorimetria da diazotização |
| Nitrato | Salicilato de sódio Winkler |
| Oxigênio Dissolvido | (Modificação azida) |

As análises realizadas e as respectivas metodologias estão especificadas na Tabela 3. Os procedimentos analíticos foram desenvolvidos de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico – química da água

Na Tabela 4 encontram-se os valores médios dos parâmetros físico - químicos obtidos nas análises das águas. Ao todo foram realizadas 5 coletas em cada ponto analisado.

Tabela 4 – Valores médios e desvio padrão (n=5) dos parâmetros físico-químicos das águas coletadas nos pontos analisados.

| Parâmetros | P1 | P2 | P2_Cl |
|--|-----------|------------|------------|
| pH | 6,89±0,64 | 6,99±0,57 | 7,17±0,38 |
| Fe_tot (mg.L ⁻¹) | 0,68±0,17 | 3,05±0,39 | 1,07±0,11 |
| Mn (mg.L ⁻¹) | 2,55±0,02 | 0,36±0,05 | 0,21±0,01 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 52,17±1,5 | 22,09±0,70 | 21,74±0,80 |
| NH ₃ (mg.L ⁻¹) | 0,13±0,02 | 0,16±0,03 | 0,08±0,01 |
| NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹ de N) | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹ de N) | 0,14±0,01 | 0,04±0,01 | 0,38±0,05 |
| OD (mg.L ⁻¹) | 1,50±0,03 | 1,40±0,10 | 0,70±0,03 |

Fe_tot: Ferro total, Mn: Manganês, DQO: Demanda química de oxigênio, NH₃: Nitrogênio amoniacal, NO₂⁻: Nitrito, NO₃⁻: Nitrito, OD: Oxigênio dissolvido.

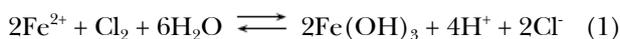
Os valores de pH variaram entre 6,89 e 7,17, indicando que são águas neutras. De acordo com Tekerlekopoulou e Vayenas (2007) e di Bernardo e Dantas (2005), para valores de pH próximos a 7,5 ocorre oxidação de ferro solúvel com oxigênio molecular e em torno de 6,0 esse processo é lento. Valores de pH relativamente elevados (> 8,5) favorecem a oxidação do manganês.

Contudo, deve-se ressaltar que, além do pH, outros fatores também contribuem para a oxidação de ferro e manganês em águas, tais como: tempo de exposição ao oxigênio (ou a qualquer outro agente

oxidante), concentração dos íons metálicos Fe²⁺ e Mn²⁺ e potencial redox (di Bernardo e Dantas, 2005).

As concentrações de ferro variaram de 0,68 mg.L⁻¹ em P1 a 3,05 mg.L⁻¹ em P2. Com relação ao manganês, observou-se variações de 0,21 a 2,55 mg.L⁻¹, sendo o maior valor em P1.

Salienta-se que as menores concentrações de ferro e manganês obtidas no P2_Cl, quando comparadas com a água bruta (P2), podem ser atribuídas ao processo de oxidação durante a cloração (etapa de desinfecção), com conseqüente formação de precipitados, conforme reações simplificadas ilustradas nas Equações 1 e 2.



As expressivas concentrações de ferro e manganês obtidas nesta pesquisa estão associadas à redução de óxidos de ferro e de manganês, presentes respectivamente em rochas do aquífero Rio da Batateira e do aquíclode Santana (Baudin e Berthou, 1996; Berthou et al., 1995; e Machado et al., 2007), que pode conduzir quantidades significativas destes elementos às águas subterrâneas sob a forma de espécies dissolvidas, resultando em áreas de enriquecimento. As concentrações de ferro e manganês em aquíferos são governadas por processos de diluição, oxidação-redução, dissolução abiótica de elementos minerais, troca iônica, precipitação e complexação com carbono orgânico dissolvido (Christensen et al., 2001).

Como os poços estudados estão perfurados no aquífero Rio da Batateira, imediatamente abaixo do aquíclode Santana, os óxidos de manganês podem estar sendo lixiviados na encosta ou nas fraturas deste aquíclode e conduzidos para o aquífero. Segundo Berthou et al. (1995), os calcários amarelos a marrons presentes no aquíclode Santana são ricos em MnO. Estes óxidos podem ser visualizados nos pontos pretos agrupados na forma de arborização dendrítica (fractais) na placa de calcário da Figura 3.

Ressalta-se que os óxidos de ferro e manganês formados em condições aeróbias são reduzidos e solubilizados à forma de Fe²⁺ e Mn²⁺, os quais migram para o aquífero. Se o aquífero for confinado, a aeração não é suficiente para reoxidá-los. Nessas condições, o Fe²⁺ e Mn²⁺ permanecem no estado reduzido e migram para os poços (Gounot, 1994).

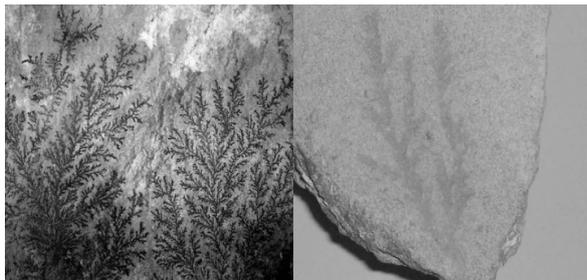


Figura 3 – Placas de calcário com óxido de manganês.

De acordo com a Tabela 4, as concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO), situadas na faixa de 21,74 a 52,17 mg.L⁻¹, são consideradas elevadas para águas subterrâneas. Segundo Santos (2008), para águas subterrâneas, estes valores encontram-se comumente na faixa de 1 a 5 mg.L⁻¹. Ainda segundo esse autor, valores acima de 10 mg.L⁻¹ podem ser um claro indício de contaminação. Porém, os elevados valores de DQO obtidos nesta pesquisa não estão associados à poluição por esgotos domésticos, já que os valores de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato foram bastante reduzidos. Neste caso, uma possível explicação seria a presença de matéria orgânica na camada geológica “Unidade Fundão”, que é composta de folhelhos negros e marrons, às vezes betuminosos (Berthou et al. 1995; Baudin e Berthou, 1996). Esta camada localiza-se na base do aquífero Rio da Batateira, explotado pelos poços estudados.

Quanto às concentrações de Oxigênio Dissolvido (OD), estas variaram entre 0,70 a 1,5 mg.L⁻¹. Os reduzidos valores de OD estão associados aos processos de oxidação da matéria orgânica carbonácea. Comumente são encontrados valores de 0 a 5 mg.L⁻¹ de OD em águas subterrâneas (Santos, 2008).

Composição do material precipitado

Os resultados das medidas de fluorescência de raios X das amostras dos precipitados analisados estão apresentados na Tabela 5. Outros constituintes não apresentados na tabela foram detectados, mas em composições traços menos importantes.

A análise da Tabela 5 indica que, no ponto P1, as amostras de precipitado avermelhado eram constituídas principalmente por hematita (Fe₂O₃), sendo este resultado compatível com o obtido para a concentração de ferro total em amostras de água (Tabela 4), já que no referido ponto foi obtida a menor concentração de ferro total.

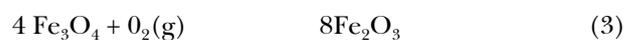
Tabela 5 – Composição obtida por meio de fluorescência de raios X das amostras de precipitados avermelhado e negro coletadas nos pontos P1, P2 e P2_Cl.

| Pontos | Composição (%) | | | |
|--------|------------------|------|-------|--------------------------------|
| | SiO ₂ | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ |
| P1 | 2,59 | 1,72 | 0,55 | 78,90 |
| P2 | 1,04 | 2,11 | 67,98 | 19,21 |
| P2_Cl | 1,23 | 2,44 | 75,57 | 10,50 |

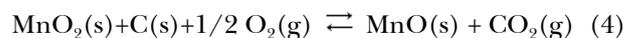
Com relação aos pontos P2 e P2_Cl, foi verificada a predominância de óxido de manganês (MnO) seguido de hematita (Fe₂O₃), corroborando com os resultados das análises de Mn²⁺ e ferro total nas amostras de água (Tabela 4). Nesses pontos foram verificadas as menores concentrações de manganês nas águas.

Neste contexto, observa-se que os precipitados de coloração avermelhada e negra encontrados nas águas dos poços PT1 (ponto P1) e PT2 (pontos P2 e PT2_Cl) estão associados às elevadas concentrações de ferro e manganês nas águas.

A presença de hematita (Fe₂O₃) nos precipitados analisados está associada à oxidação de minérios de ferro, como, por exemplo, a oxidação da magnetita (Fe₃O₄), conforme representação da Equação 3.



Com relação ao manganês, sabe-se que na natureza o mesmo é encontrado quase sempre na forma sólida de óxido de manganês bivalente (MnO₂ - pirolusita), sendo reduzido à forma de óxido de manganês (MnO) durante a reação de oxidação da matéria orgânica (C) e na presença de gás oxigênio (O₂) (Equação 4).



Como as concentrações de DQO indicam presença de matéria orgânica nas águas (provavelmente originada na camada geológica “Unidade Fundão”, onde se encontra folhelhos betuminosos), a Equação 3 representa a reação de obtenção do MnO presente nas amostras de precipitado negro.

O MnO₂ pode ser obtido por meio da oxidação do cátion bivalente Mn²⁺ pelo oxigênio do ar (Equação 5) e pelo cloro (por exemplo, durante

o processo de desinfecção da água, conforme Equação 2).



Ressalta-se que a ação de bactérias do gênero *Pseudomonas* também promove a oxidação de Mn^{2+} para Mn^{4+} , com liberação de energia, utilizada no processo metabólico das referidas bactérias. O processo de oxidação de manganês também pode ser mediado por *Leptothrix ochracea* (Katsoyiannis e Zouboulis, 2004). Processo similar ocorre na conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} , realizado por bactérias do gênero *Thiobacillus*.

Conforme já discutido anteriormente, salienta-se que outros fatores também contribuem para a oxidação do ferro e manganês em águas (pH, tempo de exposição ao oxigênio, concentração dos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} e potencial redox). Dessa forma, a possível variação desses fatores entre os diferentes pontos analisados explicam o fato do precipitado de manganês ter sido obtido apenas nos pontos P2 e P2_Cl, apesar das amostras de água coletadas no ponto P1 apresentarem elevadas concentração de manganês e presença de matéria orgânica.

Verifica-se, na Tabela 5, que o maior percentual de óxido de manganês (MnO) foi obtido no precipitado formado após a cloração da água. Como as concentrações de manganês decresceram da água bruta ($0,36 \text{ mg.L}^{-1}$, no ponto PT2 da Tabela 3) para a água clorada ($0,21 \text{ mg.L}^{-1}$, no poço PT2Cl), há um indicativo da ocorrência de uma reação de oxidação do Mn^{2+} presente na água durante o processo de desinfecção por cloro (conforme Equação 1).

CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu compreender os aspectos envolvidos no processo de formação de precipitados encontrados em águas provenientes de poços profundos no município de Crato - CE.

As medidas de fluorescência de raios X das amostras dos precipitados avermelhado e negro indicaram a predominância de óxidos de ferro (presentes no aquífero Rio da Batateira) e de manganês (presentes no aquífero Santana).

As formações desses precipitados estão associadas às reações de oxirredução envolvendo íons Fe^{2+} e Mn^{2+} presentes nas águas dos poços estudados, favorecidas pelo pH e pela presença de

agentes oxidantes (oxigênio e cloro) e redutores (matéria orgânica).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Sociedade Anônima de Água e Esgotos do Crato (SAAEC) pelo apoio logístico, ao Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) e ao Laboratório de Análises Físico-Químicas de Águas e Efluentes (LAAE) da Faculdade de Tecnologia CENTEC Cariri (FATEC Cariri) em Juazeiro do Norte, pelas análises.

REFERÊNCIAS

- ALVES DOS SANTOS, C. R.; SANTOS, D. E.; MONTEIRO, K. B. S.; PEIXOTO, A. V.; MARTINS, E. C. C. (2009). *Qualidade das águas subterrâneas de poços tubulares profundos em sistemas de abastecimento público de água no Estado de Goiás, Brasil*. XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife. Anais. ABES.
- APHA (American Public Health Association), (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., New York, 1527p.
- AZEVEDO, R. P. (2006). *Uso de água subterrânea em sistema de abastecimento público de comunidades na várzea da Amazônia central*. Acta Amazônica. v. 36 n.3, p. 313 – 320.
- BAUDIN, F.; BERTHOU, P.Y. (1996). *Depositional environments of the organic matter of Aptian-Albian sediments from the Araripe Basin (NE Brazil)*. Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production. Elf Aquitaine, v. 20, n.1, p. 213-227.
- BERTHOU, P. Y.; FILGUEIRA, J.B.M.; SAMPAIO, J.J.A. (1995) *From siliciclastic to carbonated sedimentation along the rio da Batateira section (Araripe basin, Crato, Northeastern Brazil): Type – sections description for "FUNDÃO", "Rio da Batateira" and "Crato" Lithostratigraphic Units*. Revista de Geociências, v. 14, n. 1, p. 9 – 33.
- CAJAZEIRAS, C. C. A. (2007). *Qualidade e uso das águas subterrâneas e a relação com doenças de veiculação hídrica, Região de CRAJUBAR – CE*. Dissertação de mestrado em geologia. Universidade Federal do Ceará.
- CHRISTENSEN, Th.; KJELDSEN, P.; BJERG, PI.; JENSEN, DI.; CHRISTENSEN, Jb.; BAUN, A.; ALBRECH-

- TSEN, H.; HERON, G. (2001). *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Applied Geochemistry, 16: 659–718.
- DELGADILLO-HINOJOSA, F.; SEGOVIA-Zavala, J. A.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; ATILANO-SILVA, H. (2006). *Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California Waters*. Deep-Sea Research I v. 53 p. 1301–1319.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed., vol. 2, São Carlos, RIMA, 2005.
- GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I. (2009). *Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features*. Appl. Geochem. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.024.
- GLASBY, G.P.; SCHULZ, H.D., (1999). *E_h, pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under seawater conditions: application of two new types of E_h, pH diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry*. Aquatic Geochemistry v. 5, 227–248.
- GOUNOT, A. M. (1994). *Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications*. FEMS Microbiology Reviews, v.4, n.4, p. 339-349.
- KATSOYIANNIS, I.A.; ZOUBOULIS, A. I. (2004). *Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization*. Water Research. v. 38, n. 7, p. 1922-1932.
- LEINZ, V.; AMARAL, S. E. (2003). *Geologia geral*. 14. ed. São Paulo: Companhia da Editora Nacional.
- MACHADO, C. J.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. (2007). *Hydrogeochemical and flow modeling of aquitard percolation in the Cariri Valley-Northeast Brazil*. Aquat Geochem. n.13, p. 187–196.
- MENDONÇA, L. A. R. *Recursos Hídricos da Chapada do Araripe*. (2001). Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. 350p.
- MENDONÇA, L. A. R.; SANTIAGO, M. O; FRISCHKORN, H; SASAKI, J. M. (2008). *Problemas de cálcio na água de abastecimento de Nova Olinda – CE*. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v.13, n. 3, p. 298-305.
- NEAL, C.; SHAND, P. (2002) *Spring and surface water quality of the Cyprus ophiolites*. Hydrology and Earth System Sciences, v. 6 n. 5, p. 797–817.
- ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G. VAGLIASINDI. (2007) *Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study*. Desalination, 210, 205–214.
- SANTOS, A. C. (2008) *Noções de Hidroquímica*. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J; FEITOSA, E. C. e DEMETRIO, J. G. A. (Org.) *Hidrogeologia – Conceitos e aplicações*. 3ª edição Revisada e Ampliada, CPRM/REFO, LABHID-UFPE, Fortaleza, CE, 812 p.
- SAWYER, C.N. e MCCARTY, P.L. *Chemistry for sanitary engineers*. New York: McGraw-Hill, 1967. 535p.
- TEKERLEKOPOULOU, A.G.; VAYENAS, D.V. (2007). *Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters*. Desalination, 210, 225–235.

Study on the Chemical Composition of Precipitates in Water from Deep Wells in the City of Crato – CE

ABSTRACT

The township of Crato, located in the south of Ceará, Brazil, is supplied with water from perennial springs and deep wells. Recently, water collected from the township's deep wells has presented reddish and black precipitates. Therefore, the main objective of this work was to study the chemical composition of these precipitates, using X-ray Fluorescence and physical-chemical analysis of water from the wells studied. The measures for X-ray Fluorescence indicated the predominance of manganese oxide and iron in the black and red precipitates, respectively. The formation of these precipitates is associated with reactions of oxygen reductions of Fe²⁺ and Mn²⁺ present in water from the dissolution of rocks rich in these elements. The oxidizing agents involved in these reactions were oxygen, chlorine and also the reducers, the organic matter from the geological unit know as "Fundão", consisting of sometimes bituminous shales.

Keywords: X-ray fluorescence, precipitation of iron and manganese, bituminous shales.