

Controle químico da formação de gás sulfídrico em coletores de esgotos domésticos

Neemias de Castro (1)

Sonia A. Speglich (2)

Paulo A. de Almeida Sinisgalli (3)

José Roberto Costa (4)

Uma das características dos esgotos sanitários é o seu potencial para produzir maus odores, os quais são as causas mais comuns de reclamações por parte das populações afetadas.

A principal causa dos odores nos sistemas coletores de esgotos é o gás sulfídrico, H_2S , o qual ocorre comumente em matéria orgânica em decomposição, particularmente em ovos podres. O odor do gás sulfídrico é, portanto, característico e bastante conhecido. Foi demonstrado que o nariz humano é capaz de detectar gás sulfídrico em soluções aquosas em concentrações baixíssimas, na faixa de 0,01 a 0,1 ng/l, isto é de 0,00001 a 0,0001 mg/l¹⁰.

A produção de gás sulfídrico nos coletores de esgotos domésticos decorre, principalmente, da redução microbiológica de compostos de enxofre. A maior contribuição é devida à redução do sulfato⁴, o que ocorre pela ação de bactérias chamadas de "redutoras de sulfato", cujos gêneros representativos mais conhecidos são o *Desulfovibrio* sp e o *Desulfomaculatum* sp⁸. Estes são microorganismos anaeróbios estritos, para os quais a presença de oxigênio livre é tóxica.

Segundo a EPA⁴, uma geração substancial de gás sulfídrico pode ser esperada quando o tempo de detenção, numa tubulação completamente cheia de esgoto, for superior a 15 min. Entretanto, muito pouco H_2S , ou mesmo nenhum, será gerado quando a concentração de oxigênio dissolvido, OD, na água residuária, for mantida em torno de 1 mg/l.

Desta forma a maneira mais prática de evitar a formação de gás sulfídrico é providenciar condições que mantenham o esgoto sempre aerado e com OD na faixa de 1 mg/l ou superior, o que depende, dentre outros fatores, do volume de ar no interior da tubulação de esgoto e da veloci-

dade de escoamento do líquido na tubulação⁴.

Nos trechos onde é necessário o recalque do esgoto, quase que obrigatoriamente ocorrerá a formação de gás sulfídrico. Nestes casos, o controle de produção de gás sulfídrico pode ser obtido pela injeção de ar comprimido no início da linha de recalque, desde que a linha seja inclinada o suficiente para que o deslocamento do ar seja turbulento e promova uma boa transferência de oxigênio para a fase líquida. Quando a tubulação é pouco inclinada, o deslocamento do ar não é turbulento e não ocorre transferência significativa de oxigênio para a água. Neste último caso pode-se recorrer a várias alternativas, segundo a EPA⁴: 1) introdução de oxigênio puro; 2) introdução de cloro; 3) uso de peróxido de hidrogênio; 4) uso de nitrato de sódio; 5) uso de sais de ferro; 6) elevação do pH com bases fortes etc. Recentemente foi publicado um bom apanhado bibliográfico sobre o controle de gás sulfídrico em esgotos⁵.

Em 1981, Griffiths⁶ publicou um estudo da aplicação de alguns dos reagentes acima listados, e alguns outros, para o controle de sulfetos em linhas de recalque de esgotos na Inglaterra. O reagente que melhor resultados apresentou foi uma mistura de sulfato férrico com ácido nítrico. Uma vez que, conforme já citado anteriormente, o íon sulfato é o principal substrato para a ação das bactérias anaeróbias formadoras de gás sulfídrico⁸, a sua introdução numa mistura destinada ao controle de formação de H_2S é, no mínimo, paradoxal. Esta constatação, associada ao interesse de se obter dados práticos, de laboratório, que permitam a comparação das reatividades de diversos produtos químicos para o controle de sulfetos em esgotos, levou ao desenvolvimento do estudo ora apresentado.

Materiais e métodos

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e de boa procedência.

Descrição geral dos ensaios com os reagentes químicos

Os ensaios foram feitos com esgoto aduzido da ERO-Pinheiros, da Sabesp, após decantação primária. As amostras de esgoto foram sempre coletadas no período da tarde, acondicionadas em frascos de vidro de 4 l, hermeticamente fechados, os quais foram incubados à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, até o momento do uso. Para evitar, ao máximo, as trocas gasosas com o ambiente quando da retirada de amostras, os frascos foram tampados com rolhas de borracha com dois furos, através dos quais foi adaptado um sistema de sifão e respiro. Além disto, uma camada de óleo mineral foi colocada sobre a superfície do líquido. Quando da realização de determinado ensaio, o reagente foi introduzido e o conteúdo do frasco foi homogeneizado, por apenas 1 min, com agitador magnético. Após intervalos de tempo determinados, amostras foram sifonadas e analisadas imediatamente.

Fontes de oxigênio

Utilizou-se oxigênio comprimido fornecido pela Oxigênio do Brasil S/A, com a informação de que 1 l contém 1,326 g de O_2 nas condições de pressão da cidade de São Paulo e a 21°C. Quando se utilizou ar ambiente, foram considerados os seguintes valores: 1) densidade do ar igual a 1,117 kg/m³ a 600 m de altitude e a 20°C⁹; 2) conteúdo em O_2 do ar igual a 20,946%, v/v¹¹. Resulta que 1 l de ar contém 0,234 g de oxigênio, nestas condições.

Ensaio com oxigênio

Para a introdução dos gases nos frascos, no momento inicial do ensaio o tubo de respiro do frasco foi aberto e, imediatamente, introduzido num ambiente completamente saturado com o gás a ser estudado (nitrogênio puro, para controle; oxigênio puro; ou ar). Concomitantemente, foi aberto o tubo de sifonamento e deixado escoar um determinado volume do esgoto que preenchia completamente o frasco. Des-

(1) Biomédico (Coordenador do Projeto)

(2) Estagiária de Engenharia Sanitária

(3) Estagiário de Engenharia Sanitária

(4) Engenheiro Químico (Supervisor do Projeto)

— Todos da Gerência de Pesquisas de Tratamento de Resíduos e Qualidade de Água da Superintendência de Pesquisa de Água e Resíduos, da Cetesb

ta forma, um mesmo volume de gás, idêntico ao volume de líquido sifonado, é introduzido no frasco (aproveitou-se as amostras de esgoto sifonado para a imediata determinação das concentrações iniciais de sulfeto). A quantidade de oxigênio total introduzida em cada frasco foi calculada a partir do volume de gás introduzido. A concentração de oxigênio foi calculada dividindo-se a massa de O_2 introduzida, pelo respectivo volume de esgoto restante, para cada frasco. Após a introdução dos gases, os frascos foram agitados manualmente de forma a promover, ao máximo, a mistura do gás na fase líquida. Após 1 h de agitação, amostras de 5 ml de esgoto foram sifonadas (com o tubo de respiro do frasco introduzido em atmosfera de N_2) e analisadas quanto à concentração de sulfeto dissolvido. Após 2 h de agitação, foram feitos sifonamentos de amostras para determinações de: sulfeto dissolvido, oxigênio dissolvido, sulfato, potencial de óxido, redução e pH. Estas análises foram feitas imediatamente após as coletas. Após esta coleta de amostras, adicionou-se 3 ml/l de acetato de zinco, 2 N e 2 ml/l de NaOH 6 N ao frasco controle e a dois outros frascos. Tal introdução foi feita sob pressão, pelo tubo de respiro, com deslocamento de líquido pelo sifão, de forma que não houve perdas da fase gasosa. Em seguida tais frascos foram agitados por 20 minutos de forma a propiciar a completa transferência, para a fase líquida, do H_2S porventura contido na fase gasosa. Após este período de agitação, amostras da fase líquida foram analisadas quanto ao conteúdo em sulfeto.

Análises de sulfeto

Foram feitas pelo método do azul de metileno¹. A análise de cada amostra foi iniciada dentro de um prazo nunca inferior a 1 min após a realização de cada coleta, o que aumentou grandemente a precisão das análises. Este cuidado se deveu ao fato do sulfeto ser instável quimicamente e apresentar-se aproximadamente 50% na sua forma volátil (H_2S) nas condições de pH do esgoto envelhecido anaerobicamente.

Outras análises

As demais análises foram, também, feitas segundo o Standard Methods¹. As determinações do oxigênio dissolvido foram feitas pelo método de Winkler, uma vez que a presença de sulfeto nas amostras poderia interferir nas determinações com eletrodo seletivo.

Resultados e discussão

Ensaio com peróxido de hidrogênio

As tabelas 1 a 4 mostram os resultados obtidos.

Na tabela 1 a cada um de cinco frascos de 4 l, completamente cheios de esgoto envelhecido por 24 horas, foi adicionada uma determinada concentração de H_2O_2 . Agitou-se por apenas 1 min e, em intervalos de tempo estabelecidos, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Na tabela 2 a um frasco de 4 l, completamente cheio de esgoto envelhecido por 24 horas, adicionou-se 7,5 mg/l de H_2O_2 ; agitou-se por 1 min e, nos tempos indicados, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Na tabela 3 a cada um de quatro frascos, completamente cheios de esgoto recém-coletado, adicionou-se uma determinada concentração de H_2O_2 . Agitou-se por apenas 1 min e, nos intervalos de tempo indicados, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Na tabela 4 o peróxido de hidrogênio foi adicionado a 30 mg/l a um frasco de 4 l completamente cheio de esgoto recém-coletado e a um outro contendo esgoto envelhecido por 48 horas. Agitou-se por 1 min e após 2 h de incubação amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico e de sulfato.

Na tabela 1, observa-se que com H_2O_2 a 6 mg/l (relação H_2O_2/S^{2-} de 0,7/1), ocorre 63% de remoção após 40 minutos de incubação e 100% de remoção após 120 minutos. Aumentando-se a relação H_2O_2/S^{2-} para 1,1/1, obtém-se 79% de remoção aos 10 min de reação e de cerca de 100% após 120 min.

Os resultados observados na tabela 1 ensejaram os mostrados na tabela 2. A relação H_2O_2/S^{2-} utilizada foi de 0,77/1 e estudou-se a diminuição da concentração de sulfeto ao longo do tempo. Observa-se que a destruição de sulfeto foi rápida nos primeiros minutos após a adição do peróxido de hidrogênio, atingindo 74% de remoção aos 5 min. A partir daí a velocidade de destruição foi lenta, atingindo-se os 100% de remoção de

Tabela 1 — Ensaio de destruição de gás sulfídrico por peróxido de hidrogênio

FRASCO	H_2O_2 (mg/l)	SULFETO (mg/l) E % DE REMOÇÃO (% R)							
		INICIAL		APÓS 10 MIN.		APÓS 40 MIN.		APÓS 120 MIN.	
		mg/l	% R	mg/l	% R	mg/l	% R	mg/l	% R
CONTROLE	0	8,1	0	5,8	28	7,9	2	9,6	0
1	3	8,1	0	2,4	70	4,7	42	5,7	39
2	6	8,1	0	2,1	74	3,0	63	0	100
3	9	8,1	0	1,7	79	0,4	95	0,2	98
4	12	8,1	0	1,6	80	0,1	99	0	100

Tabela 2 — Ensaio de destruição de gás sulfídrico por peróxido de hidrogênio

TEMPO APÓS A ADIÇÃO DE H_2O_2 (min.)	SULFETO (mg/l)	REMOÇÃO (%)	C/C ₀
0	9,7	0	1,00
5	2,5	74	0,26
15	1,7	82	0,18
25	1,6	84	0,16
40	1,3	87	0,13
60	0,6	94	0,06
120	0,2	98	0,02
30 horas	0,3	97	0,03

sulfeto por volta dos 120 minutos de incubação.

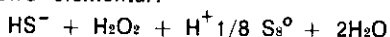
A tabela 2 mostra outro resultado interessante, que é o da concentração de sulfeto permanecer praticamente nula 30 horas após a adição do H_2O_2 . Isto pode ser interpretado como uma inibição de síntese. E para verificar esta possibilidade foi feita a experiência mostrada na tabela 3.

No caso da tabela 3 os ensaios foram feitos com esgoto recém-coletado. Nota-se que após 24 horas de incubação no frasco fechado a concentração de sulfeto subiu de 1,4 mg/l para 22 mg/l, no frasco controle. Com a adição de concentrações crescen-

tes de H_2O_2 ocorre uma inibição, também crescente, da síntese de H_2S . Observa-se que com H_2O_2 a 10 mg/l essa inibição atinge 90%. Esta experiência sugere que 10 mg/l de H_2O_2 parece ser uma dosagem empiricamente válida para se aplicar quando se tem em mente inibir a síntese de sulfeto em esgoto.

Uma vez acertadas as condições práticas efetivas para a destruição de sulfetos (que as tabelas 1 e 2 mostraram ser o uso de relações H_2O_2/S^{2-} na faixa de 0,7/1 até 1/1), e para a inibição da síntese de H_2S (que a tabela 3 mostrou ser a adição de H_2O_2 a 10 mg/l no esgoto), foi feita a experiência mostrada pela tabela 4, que visou dados práticos sobre os produtos de oxidação de H_2O_2 pelo peróxido de hidrogênio.

Nota-se, pela tabela 4, que quando da oxidação de H_2S por H_2O_2 não ocorre a formação de sulfato. Isto era esperado pois, de acordo com Dohnalek & Fitzpatrick³, quando esta oxidação ocorre a pH menor do que 8 (no caso do esgoto usado o pH era de aproximadamente 6) forma-se enxofre elementar:



Quando a reação é feita a pH acima de 8 é que ocorre a formação de sulfato.

Ensaio com nitrato de sódio

A tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Os ensaios relativos ao controle-1 foram executados com esgoto recém-coletado; os relativos ao controle-2 com esgoto pré-envelhecido por 12 horas e os controle-3 com esgoto envelhecido por 24 horas. A cada frasco foi adicionado nitrato de sódio para a concentração indicada; agitou-se por apenas 1 min e, nos tempos indicados, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Os dados dos ensaios relativos ao controle 1, mostram que a adição de nitrato ao esgoto fresco apresenta uma atividade de remoção do sulfeto previamente presente. Esta atividade parece ser dependente da concentração de nitrato atingindo, após apenas 40 minutos de incubação, 59% de remoção com 60 mg/l (44 mg/l como NO_3^-) e 83% com 210 mg/l (154 mg/l como NO_3^-). Nos ensaios com 210 mg/l já aos 40 minutos se notava o desprendimento de pequenas bolhas de gás, demonstrando uma grande atividade de desnitrificação. Esta atividade desnitrificante deve estar correlacionada com a destruição do H_2 presente⁴. Batchelor & Lawrence relatam que o *Thiobacillus des-*

Tabela 3 — Ensaio de destruição de gás sulfídrico e de inibição de sua síntese por peróxido de hidrogênio

FRASCO	H_2O_2 (mg/l)	SULFETO (mg/l); % DE REMOÇÃO (% R) E % DE INIBIÇÃO DE SÍNTESE (% I)				
		INICIAL	APÓS 10 MINUTOS		APÓS 24 HORAS	
		mg/l	mg/l	% R	mg/l	% I
CONTROLE	0	1,40	1,40	0	22,2	0
1	2,5	1,40	0,58	51	13,1	41
2	10	1,40	0,14	90	1,0	91
3	20	1,40	0,08	94	0,20	99

Tabela 4 — Ensaio para verificar se ocorre a produção de sulfato quando da destruição de gás sulfídrico por peróxido de hidrogênio

AMOSTRA	SULFETO (mg/l)		SULFATO (mg/l)	
	INICIAL	APÓS ADIÇÃO DE H_2O_2	INICIAL	APÓS ADIÇÃO DE H_2O_2
ESGOTO FRESCO	0	0	22,8	22,8
ESGOTO ENVELHECIDO	22,5	0	1,35	1,75

Tabela 5 — Ensaio com nitrato de sódio

FRASCO	$NaNO_3$ (* (mg/l)	SULFETO (mg/l); % REMOÇÃO (% R) OU % INIBIÇÃO (% I)							
		INICIAL	APÓS 40 MIN.		APÓS 120 MIN		APÓS 22 HORAS		
		mg/l	mg/l	% R	mg/l	% R	mg/l	% R	
CONTROLE 1	0	1,4	1,4	0	-	-	22,2	0 (I)	
1,1	60	1,4	0,58	59	-	-	6,5	71(I)	
1,2	210**	1,4	0,24	83	-	-	1,0	95(I)	
CONTROLE 2	0	6,5	7,9	0	9,6	0	-	-	
2,1	60	6,5	7,1	0	3,5	46	-	-	
2,2	120**	6,5	5,8	11	3,1	52**	-	-	
2,3	210**	6,5	6,0	8	3,4	48**	-	-	
CONTROLE 3	0	22,0	-	-	22,0	0	22,2	0 (R)	
3,1	30	22,0	-	-	22,0	0	10,8	51(R)	
3,2	60	22,0	-	-	19,6	11	0,7	97(R)	

* Solução estoque a 30 g $NaNO_3$, representa 22 g/l como NO_3^- e 5 g/l como N

** Observado desprendimento de N_2 com flotação do lodo

nitrificans, um microorganismo autotrófico, promove a redução do nitrato oxidando gás sulfídrico, com a produção de nitrogênio gasoso e sulfato. Pela ação da desnitrificação, acoplada à destruição de H₂S, talvez se possa, também, explicar a detecção de apenas 1 mgS²⁻/l no frasco 1.2 mesmo após 22 horas de incubação, ao passo que o controle 1 apresentou 22 mgS²⁻/l após o mesmo período. Contudo não se pode descartar a possibilidade de ocorrer, durante a desnitrificação, a formação de produtos capazes de inibir as bactérias reductoras do sulfato. Por exemplo, Lang⁷ mostra que com a adição de nitrato de sódio, para o controle de gás sulfídrico, em 1963, em parte da Baía de Jamaica, na cidade de New York, o potencial de óxido-redução mudou de - 370 mV para 100 a 200 mV. Como as bactérias reductoras do sulfato exigem potenciais de óxido-redução menores do que -200 mV para o seu desenvolvimento, a positivação desse potencial inibe a síntese de sulfeto.

Os resultados obtidos nos ensaios referentes ao controle 3 e frascos 3.1 e 3.2 indicam claramente um efeito de destruição de H₂S pela metabolização do nitrato. Isto é, nestes ensaios o esgoto já era pré-envelhecido e, portanto, não mais se processava ativamente a síntese de gás sulfídrico. Entretanto, num período de incubação de 22 horas na presença de nitrato de sódio a 60 mg/l (44 mg/l como NO₃), observou-se a qua-

se que completa remoção do H₂S presente.

Portanto, o nitrato de sódio apresenta-se como uma das possibilidades que poderá dar bons resultados para o controle de sulfetos em esgotos e em águas poluídas. O artigo de Lang⁷ mostra um bom exemplo onde o uso de nitrato de sódio apresentou bons resultados práticos para a eliminação de gás sulfídrico em uma baía poluída.

Nos dados apresentados no presente estudo a concentração de nitrato de sódio a 60 mg/l mostrou-se efetiva em ensaios de batelada estáticos. Isto dá margem a se esperar melhores resultados em ensaios de fluxo contínuo, nos quais, talvez, a concentração efetiva para o controle de H₂S seja menor.

Ensaio com oxigênio

A tabela 6 mostra os resultados obtidos. Observa-se que, conforme se esperava, o oxigênio mostrou-se bastante efetivo. Com uma relação inicial O₂/S²⁻ de 0,9/1 obteve-se cerca de 90% de remoção de H₂S após 1 h de agitação e cerca de 100% após 2 h.

É importante ressaltar que os ensaios com o oxigênio foram feitos sob condições de total dissolução e aproveitamento do O₂, o que dificilmente poderá ser obtido em operações de campo. Nas aplicações de campo, necessariamente, ocorrerá a

perda de gás e a relação O₂/S²⁻ efetiva deverá ser bem maior do que 0,9/1, que se mostrou efetiva nos ensaios em frascos fechados.

Ensaio com uma mistura de sulfato férrico com ácido nítrico

Uma vez que a presença do íon sulfato é o principal fator para a geração de sulfeto, pelo metabolismo, das bactérias reductoras de sulfato, a sua introdução numa mistura destinada ao controle de gás sulfídrico é, no mínimo, desaconselhável. Entretanto Griffiths⁸ recomenda exatamente o uso de uma mistura de sulfato férrico com ácido nítrico para o controle de sulfeto em estações elevatórias de esgotos na Inglaterra.

Os ensaios com tal mistura, ora apresentados, foram feitos meramente para se ter dados práticos dentro do contexto sugerido por Griffiths⁸.

A tabela 7 mostra os dados obtidos. Nota-se bons resultados de remoção de H₂S, bem como de inibição de sua síntese quando da adição da mistura a 142 mg/l, a esgoto recém-coletado. Já com o esgoto pré-envelhecido os resultados foram pobres.

É importante ressaltar que 142 mg/l da mistura equivalem a 32 mg/l como NO₃ e a 44 mg/l como nitrato de sódio. Desta forma, comparando os resultados obtidos com esta mistura com aqueles obtidos com o uso do nitrato de sódio puro, não se observa nenhum ganho com o uso da mis-

Tabela 6 — Ensaio de destruição de sulfeto por oxigênio (para a descrição do ensaio vide texto)

FRASCO	GÁS INTRODUZIDO (*)		OXIGÊNIO TOTAL INTRODUZIDO		SULFETO (mgS ²⁻ /l ; % REMOÇÃO (% R); OD (mgO ₂ /l); P.REDOX (mV) e pH										
	TIPO	ml/l **	mg/l ***	O ₂ /S ²⁻	INI-CIAL mgS ²⁻ /l	APÓS 1 h			APÓS 2 hs				APÓS 2hs**** (c/Ac.Zn-NaOH)		
						mgS ²⁻ /l	% R	(mgS ²⁻ /l)	% R	O.D. (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	P.REDOX (mV)	pH	mgS ²⁻ /l	% R
CONTROLE	N ₂	143	0	0	25,4	21,3	16	24,5	3	0	1,2	-346	6,1	30,8	17% de aumento
1	O ₂	13	17	0,8	21,3	8,6	60	-	-	-	-	-	-	-	-
2	O ₂	143	190	8,7	21,9	2,8	87	1,2	94	-	-	-	-	-	-
3	AR	90	21	0,9	23,1	3,4	85	2,1	91	1,4	-	-170	5,9	0,96	96
4	AR	143	33	1,4	23,8	5,7	76	1,2	95	-	-	-	-	-	-
5	AR	143	33	0,9	35,9	4,3	88	0	100	1,7	0	+20	6,0	1,4	96

* Introdução por sucção, provocada pelo sifonamento do volume correspondente de conteúdo do frasco-teste (de 4 l), sob condições controladas.

** Volume à CNTP, introduzido; considerou-se que: 1 ml O₂ = 1,326 mgO₂; 1 ml AR = 0,234 mgO₂

*** A concentração de gás introduzido foi calculada dividindo-se a massa de gás pelo volume de esgoto restante

**** Após a coleta de amostras referentes a 2 h de agitação (feitas sob N₂), foi introduzida uma solução de acetato de zinco e NaOH e o frasco foi agitado por 20 minutos de forma a transferir para a fase líquida o sulfeto porventura contido na fase gasosa.

tura. Pelo contrário, nos ensaios com esgoto pré-envelhecido a ação da mistura foi menos efetiva para a remoção do H₂S do que a ação do nitrato de sódio sozinho.

Mas, sabe-se que os sais de ferro ajudam a destruir o gás sulfídrico e, portanto, foram feitos ensaios com a presença de ferro e de nitrato para verificar se produzem melhores resultados.

Na tabela 7, os ensaios relativos ao controle-1 foram feitos com esgoto recém-coletado; os relativos ao controle-2 com esgoto pré-envelhecido por 24 horas. A cada frasco foi adicionada a mistura nas quantidades indicadas; agitou-se por 1 min apenas após a adição. Nos intervalos de tempos indicados, as amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Ensaio com nitrato férrico e com uma mistura de cloreto férrico com ácido nítrico

As tabelas 8 e 9 mostram os resultados obtidos.

Note-se que, em ambos os casos, a eficiência de remoção de gás sulfídrico foi menor do que a verificada nos ensaios com nitrato de sódio puro. A presença de ferro não apresentou atividade na remoção de H₂S, a qual se deveu ao ion nitrato.

Na tabela 8, a cada um de quatro frascos de 4 l, completamente cheios de esgoto envelhecido por 48 h, adicionou-se uma determinada concentração de nitrato férrico. Agitou-se por 1 min e, nos intervalos de tempo indicados, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Na tabela 9, os ensaios relativos ao controle-1 foram feitos com esgoto envelhecido por 24 h; os relativos ao controle-2 com esgoto recém-coletado; e os do controle-3, com esgoto envelhecido por 48 h. A cada frasco foi adicionada a quantidade indicada da mistura e agitou-se por 1 min. Após os tempos indicados, amostras foram sifonadas e analisadas quanto à concentração de gás sulfídrico.

Conclusões

Os resultados obtidos no presente estudo, de uma forma geral confirmam os dados já apontados pela literatura quanto ao uso de reagentes químicos para o controle de gás sulfídrico em coletores de esgotos.

Do presente trabalho obteve-se a indicação de que os reagentes químicos, utilizáveis para o controle de

Tabela 7 — Ensaio com uma mistura de sulfato férrico com ácido nítrico

FRASCO	ADIÇÃO		SULFETO (mg/l); % REMOÇÃO (% R) OU INIBIÇÃO DE SÍNTESE (% I)						
			INICIAL	40 MINUTOS		120 MINUTOS		22 HORAS	
	ml/l	mg/l	mg/l	mg/l	% R	mg/l	% R	mg/l	%
CONTROLE 1	0	0	2,3	2,0	13	2,0	13	6,8	0 (I)
1,1	1	71	2,3	2,0	13	0	100	2,4**	65 (I)
1,2	2	142 ^{***}	2,3	0	100	0 ^{**}	100	0,8 ^{**}	88 (I)
1,3	4	285 ^{***}	2,3	0 ^{**}	100	0 ^{**}	100	1,2 ^{**}	82 (I)
CONTROLE 2	0	0	15,0	-	-	15,8	0	22,0	0 (R)
2,1	0,3	24	15,0	-	-	16,8	0	13,1	13 (R)
2,2	1	71	15,0	-	-	11,2	25	8,5 ^{**}	25 (R)
2,3	2	142 ^{***}	15,0	-	-	10,2 ^{**}	32	5,2 ^{**}	65 (R)

* Solução estoque a 71,3 g/l (somatória das massas dos dois reagentes) preparada com 44,6 g/l de Fe₂(SO₄)₃ e 26,7 g/l de NHO₃ (65% p/p; d=1,4); corresponde a 12,5 mg/ml como Fe³⁺, 3,8 mg/ml como N, e 16 mg/ml como NO₃⁻.

** Observou-se o desprendimento de N₂ com flotação de lodo.

*** Nestas concentrações observou-se floculação dos sólidos do esgoto.

Tabela 8 — Ensaio com nitrato férrico

FRASCO	Fe ₂ (NO ₃) ₃ (*)		SULFETO (mg/l) e % REMOÇÃO (% R)				
			INICIAL	APÓS 2 h		APÓS 19 hs	
	ml/l	mg/l	mg/l	mg/l	% R	mg/l	% R
CONTROLE	0	0	22,0	18,6	15	22,2	0
1	1	37	22,0	13,0	41	9,5	57
2	2	74	22,0	10,6	52	4,3	80
3	4	148	22,0	**	-	3,1	86

* Solução estoque a 37 g/l de Fe₂(NO₃)₃·9H₂O, correspondendo a 24 g/l como Fe₂(NO₃)₃ (anidro), 9 mg/ml como Fe³⁺, 3,4 mg/ml como N e 15 mg/ml como NO₃⁻.

** Turvou quando da análise de sulfeto

Tabela 9 — Ensaio com uma mistura de cloreto férrico com ácido nítrico

FRASCO	FeCl ₃ /HNO ₃ (*)		SULFETO (mgS ²⁻ /l); Z REMOÇÃO (ZR) INIBIÇÃO (ZI) OU P. REDOX (mV)									
			INICIAL			APÓS 40 MIN		APÓS 120 MINUTOS		APÓS 22 HORAS		
	ml/l	mg/l	mg/l	mg/l	% R	mg/l	% R	P. REDOX	mg/l	Z	P. REDOX	
CONTROLE 1	0	0	5,8	6,3	0	7,7	0	-	-	-	-	
1,1	0,5	34	5,8	3,3	57	3,3	57	-	-	-	-	
1,2	1	69	5,8	2,4	59	1,4	78	-	-	-	-	
CONTROLE 2	0	0	2,3	2,0	13	2,3	0	-106	6,8	0(I)	-181	
2,1	2	138	2,3	2,3	100	0	100	+ 4	1,2	82(I)	- 38	
2,2	4	276	2,3	0	100	0	100	+166	0	100(I)	+120	
CONTROLE 3	0	0	22,2	-	-	22,0	0	-	22,2	0(R)	-	
3,1	0,5	34	22,2	-	-	17,6	21	-	6,5	71(R)	-	
3,2	1	69	22,2	-	-	10,2	54	-	8,8	60(R)	-	
3,3	2	138	22,2	-	-	**	-	-	3,1	86(R)	-	

* Solução-estoque a 69 g/l (soma dos reagentes), contendo 41 g/l de FeCl₃ (P.A. 60%) e 28 g/l de HNO₃ (65%); corresponde a 81,5 g/l como FeCl₃ (produto coml. 40%), 8,5 g/l como Fe³⁺, 4 g/l como N e 18 g/l como NO₃⁻.

** Turvou quando da análise.

gás sulfídrico, podem ser subdivididos em três classes principais:

a) Produtos que oxidam diretamente o sulfeto, além de serem tóxicos para as bactérias redutoras do sulfato (exemplos: oxigênio e peróxido de hidrogênio).

b) Produtos que oxidam indiretamente o sulfeto, mas que não são tóxicos para as bactérias redutoras do sulfato (exemplo: nitrato).

c) Produtos que não oxidam o sulfeto nem são tóxicos para as bactérias redutoras de sulfato. Eles simplesmente agem sobre a forma química do sulfeto, imobilizando-o como precipitados insolúveis (caso dos metais, como o cobre, zinco, mercúrio, ferro etc.) ou tornando-o no íon bisulfeto (S²⁻), que não é volátil (é o caso das bases fortes).

De um modo geral esta terceira classe de produto apresenta inconvenientes ambientais, ou de custos, o que não a torna competitiva em relação aos produtos que oxidam diretamente o sulfeto.

Quanto às duas primeiras classes de produtos, o peróxido de hidrogênio e o nitrato apresentaram eficiências muito boas para o controle de sulfeto.

A eficiência do peróxido de hidrogênio foi comparável à apresentada

peio oxigênio sob condições experimentais onde não ocorrem perdas do gás. Pode-se hipotetizar que em operações de campo, o peróxido de hidrogênio seja economicamente competitivo com o oxigênio, uma vez que, certamente, será muito mais efetivo devido a ser completamente solúvel na água e, portanto, não ocorrer perdas do material aplicado.

O nitrato de sódio apresentou uma boa atividade para a eliminação de sulfeto. O presente trabalho não permite comparações de atividade entre o nitrato e o oxigênio, mas indica o nitrato como um composto a ser considerado quando da necessidade de se controlar gás sulfídrico em esgotos. A concentração de 60 mg/l, como nitrato de sódio, pode ser, empiricamente, aceita para se iniciar testes de campo que se façam necessários. Pode ser que existam processos industriais que produzam efluentes ricos em nitratos e, estes, possam ser usados para o propósito de controlar sulfetos.

Quanto às misturas estudadas, nenhuma apresentou melhores resultados do que o nitrato de sódio sozinho e, muito menos, do que o peróxido de hidrogênio e o oxigênio.

Recomendações

Recomenda-se que sejam feitos estudos sob condições de fluxo contínuo para se comparar, principalmente a eficiência do peróxido de hidrogênio com a do nitrato de sódio quanto ao controle de gás sulfídrico em esgotos. As comparações com o oxigênio poderão, talvez, ser feitas com base em resultados reais do uso de oxigênio em estações de recalque de esgoto que têm usado este produto para o controle do gás sulfídrico.

A potencialidade do uso de nitrato de sódio para o controle de gás sulfídrico enseja estudos microbiológicos para darem maior base científica ao mesmo. Recomenda-se, portanto, que tais estudos microbiológicos sejam incentivados.

Referências bibliográficas

- 1 — American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Editado pela APHA, Washington, DC, USA, 14.ª Edição, 1975.
- 2 — Batchelor, B. & Lawrence A. W. **Autotrophic denitrification using elemental sulfur**. J. Water Poll-Control Fed. 50: 1986-2001, 1978.
- 3 — Dohnaleck, D. A. & Fitzpatrick, J. A. **The chemistry of reduced sulfur species and their removal from groundwater supplies**. J. Amer. Water Works Assoc. 75: 298-308, 1983.
- 4 — EPA - U. S. Environmental Protection Agency. **Process design manual for sulfide control in sanitary sewerage systems**. Publicação EPA 625/1-74-005; EPA, Washington, DC, USA 1974.
- 5 — Gasi, T. M. T. et alii. **Controle de odores em sistemas de esgotos**. Revista DAE (São Paulo), 44: 122-143, 1984.
- 6 — Griffiths, J. W. **Sulphide control in rising mains**. Water Poll. Control (IWPC, England), 80: 644-647, 1981.
- 7 — Lang, M. **Chemical control of water quality in a tidal basin**. J. Water Poll. Control Fed. 38: 1410-1418, 1966.
- 8 — Le Gal, J. & Postgate, J. R. **The physiology of sulphate-reducing bacteria**. Adv. Microb. Phys. 10: 81-133, 1973.
- 9 — Metcalf-Eddy. **Tratamiento y Depuración de las Aguas Residuales**, Editorial Labor S.A.; Barcelona, Espanha, 1977.
- 10 — Pomeroy, R. D. & Cruse, H. **Hydrogen sulfide odor threshold**. J. Amer. Water Works Assoc. 61: 677, 1969.
- 11 — Weast, R. C. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Inc.; Cleveland, OH, USA, 58.ª Edição, 1978.