

**CURSO: “QUALIDADE DAS
ÁGUAS E POLUIÇÃO:
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”**

AULA 7

**ÂNIONS DE INTERESSE EM ESTUDOS DE CONTROLE
DE QUALIDADE DAS ÁGUAS: SULFATO, SULFETO,
CLORETO, CIANETO**

Prof. Dr. Roque Passos Piveli

AULA 7: ÂNIONS DE INTERESSE EM ESTUDOS DE CONTROLE DE QUALIDADE DAS ÁGUAS: SULFATO, SULFETO, CLORETO, CIANETO

1. Sulfato em Águas

1.1. Fontes de sulfato nas águas

O Sulfato é o ânion SO_4^{-2} , um dos mais abundantes íons na natureza. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o gesso (CaSO_4) e o sulfato de magnésio (MgSO_4) e pela oxidação de sulfatos (exemplo: pirita, sulfeto de ferro). O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si:



Nas águas superficiais, ocorre através das descargas de esgotos domésticos (por exemplo, através da degradação de proteínas) e efluentes industriais (exemplos: efluentes de indústrias de celulose e papel, química, farmacêutica, etc.).

Em águas tratadas o sulfato é proveniente do emprego de coagulantes como o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e caparrosa clorada.

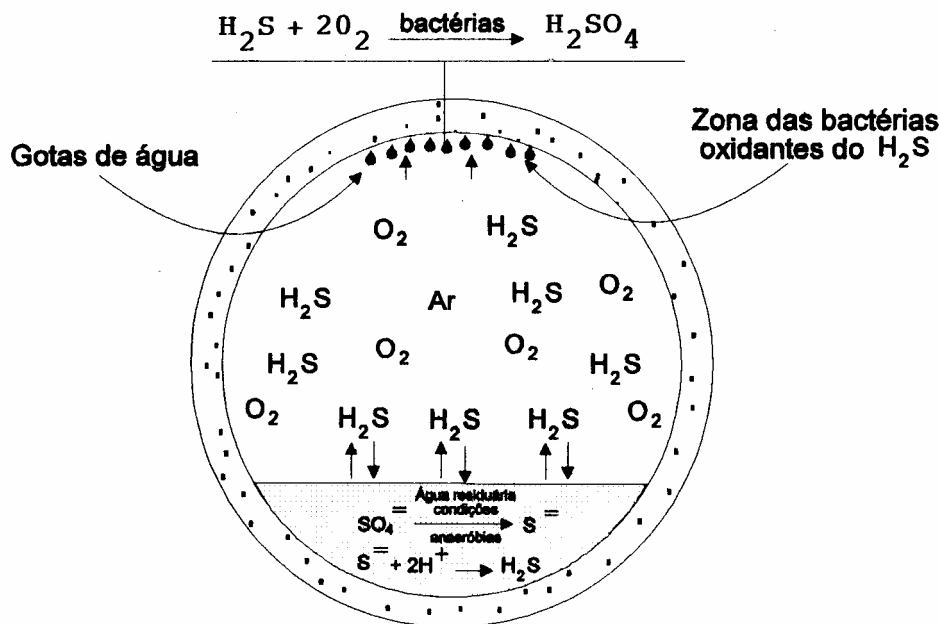
1.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Nas águas para abastecimento público, o sulfato deve ser controlado porque provoca efeitos laxativos, sendo o padrão de potabilidade fixado em 400 mg/L pela Portaria 36 do Ministério da Saúde.

As concentrações de sulfato em águas naturais variam em geral na faixa de 2 a 80 mg/L, embora possam exceder a 1000 mg/L em áreas próximas a descargas industriais ou em regiões áridas onde sulfatos minerais, tal como o gesso, estão presentes.

Nas águas para o abastecimento industrial, o sulfato provoca incrustações em caldeiras e trocadores de calor.

É bastante conhecido o problema da ocorrência da corrosão em coletores de esgoto de concreto, motivada pela presença de sulfato, conforme a figura:



Em trechos de baixa declividade onde ocorre depósito de matéria orgânica em situação de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato transformam-no em sulfeto, ocorrendo a exalação de gás sulfídrico (H_2S). O H_2S predomina em meio ácido, constituindo-se em 80% em $\text{pH} = 7$. Utiliza-se como técnica de controle de odores de esgotos a elevação de pH , pois em $\text{pH} > 10$ praticamente todo enxofre se encontra na forma S^{2-} . No trecho aeróbio do tubo e em contato com a umidade da parede interna, ocorre a reação de formação de ácido sulfúrico que ataca o concreto.

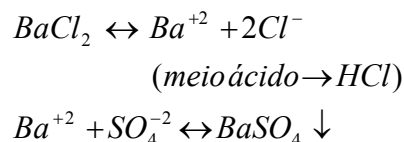
Além do problema da corrosão, o gás sulfídrico traz o problema do odor em rede coletora de esgotos, além de exercer efeito tóxico, tendo sido responsável por alguns acidentes com os operadores não devidamente equipados. Por este motivo, o artigo 19-A do Decreto nº 8468 do Estado de São Paulo, impõe como limites máximos para as descargas de esgotos na rede pública 1000 mg/L para sulfato e 10 mg/L para sulfeto.

Outro problema relativamente recente refere-se aos prejuízos que a presença de sulfato pode trazer para o tratamento anaeróbio de efluentes industriais que os contêm. A partir da década de 70, começaram a surgir novos modelos de reatores anaeróbios para o tratamento de esgotos sanitários e efluentes industriais, como o reator anaeróbio com manto de lodo e fluxo ascendente, reator de leito fluidizado, filtro anaeróbio, etc, tornando os processos anaeróbios mais competitivos para diversas

aplicações. Uma preocupação está exatamente na presença de sulfato que, reduzido a sulfeto, intoxica as metanobactérias, além de as sulfo-bactérias competirem com elas pelo uso do substrato que é constituído de ácidos voláteis. Não se têm limites seguros de concentração de sulfeto nos diversos efluentes que possam determinar a possibilidade ou não de emprego do tratamento anaeróbio. Depende inclusive das concentrações relativas de outros componentes nos despejos, como por exemplo a matéria orgânica biodegradável ou metais, que precipitam o sulfeto. De uma maneira geral, constitui-se num importante tema de investigação no campo do tratamento anaeróbio de esgotos, o estudo dos efeitos de elevadas concentrações de sulfato. Na literatura, são recomendados processos em dois estágios, sendo que no primeiro espera-se a redução de sulfato a sulfeto e, no segundo, após a precipitação intermediária do sulfeto com sais de ferro, espera-se a redução na concentração de matéria orgânica biodegradável.

1.3. Determinação da concentração de sulfato em águas

A concentração de sulfato nas águas pode ser determinada por meio de precipitação com cloreto de bário, conforme:



Os cristais de sulfato de bário formados são uniformizados e mantidos em suspensão mediante a introdução da “solução condicionante para sulfato”, e a concentração de sulfato é determinada por turbidimetria ou espectrofotometria. Em ambos os casos, é necessária a construção de curvas de calibração, empregando-se como padrão solução de sulfato de sódio. Para amostra de águas poluídas, é necessário também o pré-tratamento com suspensão de hidróxido de amônio.

O sulfato pode também ser determinado por gravimetria, com secagem ou ignição do resíduo, método trabalhoso envolvendo uma grande quantidade de operações analíticas sobre a amostra, para a remoção de interferentes tais como silicatos, fosfatos, etc.. Também pode ser usada para a análise de sulfatos em águas a cromatografia de íons ou o método automatizado do azul de metil timol. Para amostras de esgotos, o método mais utilizado é o gravimétrico, com ignição do resíduo.

1.4. Eliminação de sulfato

Por tratar-se de íon solúvel em água, o sulfato só pode ser removido por processos especiais, como por exemplo a troca-iônica (resinas aniônicas) e a osmose reversa. Estes processos normalmente inviabilizam economicamente o uso da água para o abastecimento público. Para o tratamento de efluentes, pode-se também utilizar a própria precipitação com sal de bário, o que não é recomendado pois a eficiência pode não atingir valores suficientemente elevados (o processo baseia-se no equilíbrio químico), e principalmente por gerar lodo contaminado com bário. É um caso de difícil solução, devendo-se em primeiro lugar procurar reduzir na fonte os efluentes com concentrações excessivas de sulfato. Para pequenas vazões, pode ser viável a técnica de cristalização de sulfato, à base de processo de destilação.

2. Sulfeto

2.1. Fontes nas águas naturais

A principal fonte de sulfeto em águas naturais é o lançamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais que contenham sulfato, em condições anaeróbias. Como visto, devido à ação biológica, ocorre a redução do sulfato. Em menor proporção, o íon sulfeto pode também ser gerado da decomposição biológica de matéria orgânica contendo enxofre, notadamente as proteínas albuminóides. A seguinte equação química representa a redução de sulfato a sulfeto em meio anaeróbio pelas bactérias do gênero *Desulphovibrio desulphuricans*:



Pela estequiometria da reação pode-se calcular que 96 g de sulfato são reduzidas a 36 g de sulfeto. Além do sulfato, o sulfito, o tiosulfato e o enxofre livre podem também ser reduzidos a sulfetos.

Nas tubulações de esgotos sanitários, o sulfeto é formado em películas que se formam na parte submersa do tubo e que chegam a ter até cerca de 3 mm de espessura. O oxigênio do esgoto, se houver, penetra nesta película por difusão. As bactérias consomem-no e a camada em contato com o tubo se torna anaeróbia. Estas camadas possuem baixa atividade biológica devido à falta de matéria orgânica e de

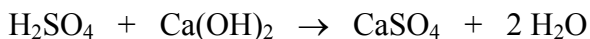
nutrientes. O sulfato e os nutrientes orgânicos são utilizados em uma fina camada de apenas cerca de 0,25 mm. Quando a parte mais externa da película se encontra em condições aeróbias, o sulfeto formado na zona aeróbia é oxidado ao passar para a zona aeróbia. Se a concentração de oxigênio dissolvido no esgoto for baixa, não será suficiente para oxidar todo o sulfeto gerado e o excedente será transferido para o esgoto. A faixa de concentração limite de oxigênio para evitar o acesso do sulfeto ao esgoto é de 0,1 a 1,0 mg/L, dependendo da temperatura e do grau de turbulência. Se o esgoto apresentar-se estacionário ou movimentando-se muito lentamente, o oxigênio estará ausente próximo à parede do tubo e o sulfeto pode escapar da película, mesmo que o esgoto possua concentração de oxigênio dissolvido acima de 1,0 mg/L. Se houver sólidos em suspensão junto às paredes do tubo, a situação será ainda mais crítica e ocorrerá o despreendimento de gás sulfídrico mesmo que altas concentrações de oxigênio dissolvido estejam presentes.

Alguns efluentes industriais possuem sulfeto diretamente, isto é, sem ser oriundo da redução de sulfato. São os casos dos efluentes de curtumes, indústrias de celulose e refinarias de petróleo.

2.2. Importância nos estudos de controle da qualidade das águas

O sulfeto provoca problemas de toxicidade aguda em operadores de rede coletora de esgotos, conforme já comentado. Vários acidentes fatais foram registrados. A maioria dos autores considera que a concentração de 300 ppm de sulfeto no ar pode ser letal e que concentrações inferiores provocam irritação nos olhos e no aparelho respiratório, dores de cabeça e cegueira temporária. Conforme também mencionado no sub-item referente ao sulfato, que é a principal fonte de sulfeto nas águas, este último é responsável também pela corrosão de estruturas, especialmente as de cimento, reduzindo sua vida útil. O gás sulfídrico liberado para a atmosfera do tubo é absorvido pela umidade da parede não submersa, transformando-se em ácido sulfúrico. As bactérias do gênero *Thiobacillus* (*Thiobacillus concretivorus*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus neopolitamus* e *Thiobacillus thiooxidans*) são responsáveis por esta conversão e se mantêm ativas em concentrações de ácido sulfúrico de até 7% e pH de 1,35.

O ataque do ácido sulfúrico à parte não submersa do cimento resulta na formação de sulfato de cálcio, que se aglomera junto com o material inerte formando uma massa pastosa, de acordo com a equação:



A corrosão do tubo não se configura de forma uniforme, devido às correntes de ar que controlam a taxa de transferência de H_2S para a sua parede. O fluxo de ar na direção do escoamento do esgoto, aliado às diferenças de temperatura, provoca o aparecimento de correntes transversais. Como a temperatura da parede do tubo é menor que a do esgoto, ocorre o resfriamento do ar que tende a descer. O ar aquecido pelo esgoto sobe na parte central, resultando, em conjunto com o escoamento axial, um movimento helicoidal duplo. O deslocamento do ar provoca a taxa de transferência máxima de H_2S no topo do conduto.

Outro fator que contribui para a distribuição desigual da corrosão é a migração do ácido sulfúrico para o esgoto, que remove o sulfato de cálcio e as demais impurezas, deixando a parede suscetível a novos ataques, quando o nível do esgoto na tubulação diminui.

Também foi observado o importante incômodo causado pelo H_2S devido ao seu odor característico de ovo podre. Segundo a literatura, o limite de concentração de percepção de H_2S pelo olfato humano está entre 0,025 e 0,25 $\mu\text{g/L}$. É interessante observar que, por outro lado, concentrações elevadas deste gás provocam efeitos anestésicos sobre as mucosas nasais, dificultando a sua percepção, agravando os problemas de acidentes devido à sua toxicidade.

Na literatura pertinente ao tratamento biológico de esgotos pelo processo de lodos ativados, comenta-se que a presença de sulfeto nos despejos produz intumescimento filamentosos do lodo, devido, principalmente, à presença da bactéria *Thiothrix*, que é químio-autotrófica, obtendo energia através da oxidação dos sulfetos.

O sulfeto provoca efeitos inibidores sobre o tratamento anaeróbio de efluentes industriais. Embora os limites de tolerância não tenham ainda sido bem definidos, tem-se observado que concentrações da ordem de 100 a 150 mg/L são inibitórias. Cabe aqui ser lembrado o importante efeito antagônico que a presença de sulfeto exerce sobre a toxicidade de metais pesados. Sendo os sulfetos metálicos

bastante insolúveis, precipitam-se mutuamente, diminuindo os efeitos tóxicos de ambos por tornarem-se indisponíveis.

Nas águas naturais, o gás sulfídrico provoca a morte de peixes em concentrações na faixa de 1 a 6 mg/L, além do efeito indireto do consumo de oxigênio ao se oxidar. Este fenômeno é conhecido por demanda imediata de oxigênio.

2.3. Determinação da concentração de sulfeto em águas

O sulfeto pode se apresentar na água na forma de sais metálicos insolúveis ou dissolvidos, como H_2S e como HS^- . As concentrações destes últimos são variáveis, dependendo do pH, conforme a equação química:



A forma iônica S^{2-} está presente em quantidade pouco significativa, menor que 0,5% do sulfeto dissolvido em pH igual a 12,0 e menor do que 0,05% em pH menor do que 11,0. Sob o ponto de vista analítico, os sulfetos são divididos em três categorias:

- a) Sulfeto total, incluindo as formas dissolvidas e particuladas;
- b) Sulfeto dissolvido, definido como a forma de sulfeto que permanece na água após a remoção através de coagulação e floculação com cloreto de alumínio e sedimentação; e
- c) Sulfeto de hidrogênio não ionizável: Calculado a partir da concentração de sulfeto dissolvido, do pH da amostra e da constante de dissociação do H_2S .

Basicamente, existem dois métodos para a quantificação de sulfeto em águas:

- a) Método colorimétrico do azul de metileno, mais utilizado para águas não poluídas e com concentrações de sulfeto inferior a 20 mg/L. Este método é baseado na reação do sulfeto com o cloreto férrico e a dimetil-p-fenilenodiamina, produzindo o azul de metileno. O fosfato de amônio é adicionado para o desenvolvimento da cor e para a remoção da coloração do cloreto férrico. Para que este método possa ser aplicado, a solução de sulfeto deve ser padronizada por titulometria com iodo.

- b) Método titulométrico com iodo, que é exato para concentrações de iodo acima de 1 mg/L, na ausência de interferentes e se a perda de H₂S for evitada. Este método pode ser evitado, desde que as interferências sejam removidas. Baseia-se no fato de que o iodo reage com o sulfeto em solução ácida, oxidando-o a enxofre.

Inicialmente, antes da realização da determinação propriamente dita, devem ser removidas as substâncias interferentes como tiosulfato, sulfito e matéria orgânica, e o sulfeto deve ser concentrado. Para isto, faz-se a precipitação do mesmo com acetato de zinco e remove-se o sobrenadante, que é substituído por água destilada.

2.4. Medidas para o controle de sulfeto

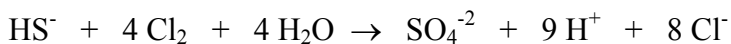
Nas tubulações de esgotos sanitários, certamente a primeira medida é adotar como critério de projeto tensão trativa superior a 1,5 Pa em interceptores e 1,0 Pa em coletores tronco. A medida corretiva mais utilizada é a adição do nitrato de sódio. O nitrato funciona como acceptor de elétrons nas reações de oxidação biológica, em detrimento do sulfato, pois a reação é favorecida termodinamicamente. Conseqüentemente o sulfato não é reduzido a sulfeto e os problemas de corrosão ou de proliferação de odor não ocorrem.

Outra ação corretiva a ser considerada é a introdução de oxigênio, seja através da injeção de oxigênio comercial em linhas de recalque ou tubulações de escoamento livre, ou através de compressores de ar em linhas de recalque. Introduzindo-se oxigênio nas tubulações, garante-se a ausência de sulfetos. A introdução de ar comprimido em linhas de recalque é recomendada quando estas tem inclinação acentuada e são sempre ascendentes. O oxigênio comercial deve ser preferido quando o perfil da linha de recalque é irregular ou quando a altura de recalque é pequena, tornando difícil a dissolução do oxigênio pela injeção de ar. A adição de oxigênio em coletores por gravidade é recomendada quando não há estação elevatória. Uma parcela do esgoto é pressurizada, recebendo o oxigênio na tubulação ou em um tanque, de tal forma que o tempo de contato seja suficiente para sua dissolução. Após este tempo de contato, o esgoto com o oxigênio dissolvido é conduzido ao fluxo de esgotos por meio de difusores.

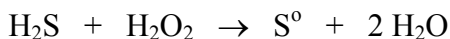
A adição de produtos químicos é outra medida corretiva que pode ser considerada. Pode-se recorrer tanto à oxidação do sulfeto com cloro ou peróxido de

hidrogênio, ou convertê-lo em uma forma não volátil através de precipitação química com sais metálicos ou através da elevação de pH.

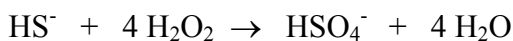
O cloro oxida o sulfeto através da reação:



Estequiometricamente, para cada parte de sulfeto, são necessárias 9 partes em massa de cloro. No entanto, as dosagens não podem ser previstas estequiometricamente, uma vez que o cloro oxida outras substâncias, sobretudo matéria orgânica. Para esgoto sanitário, recomendam-se dosagens de cloro da ordem de 10 a 15 partes por parte de sulfeto. Além de oxidante, o cloro age como inibidor do crescimento de bactérias redutoras de sulfato e as que consomem oxigênio na decomposição de matéria orgânica, sendo esta vantagem na rede coletora compensada pelos prejuízos para os processos biológicos de tratamento causados pela presença do cloro residual. A adição do peróxido de hidrogênio resulta nas seguintes vantagens: é estável, não corrosivo, facilmente manuseável, específico, não produz sub-produtos tóxicos, é miscível com os esgotos e aumenta a biodegradabilidade de alguns compostos orgânicos. Em pH igual a 7,0 ocorre a seguinte reação:



Esta reação demonstra a necessidade de uma parte de peróxido por parte de sulfeto. Em pH acima de 9,0 ocorre a seguinte reação:



Portanto, são necessárias 4 partes de peróxido para oxidar uma parte de sulfeto.

Na introdução de sais metálicos para o controle de sulfeto, o mais usado é uma combinação de ferro II e ferro III, na proporção de 1:2. A reação de precipitação pode ser representada pela seguinte equação:

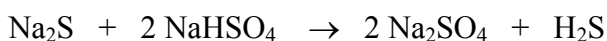


Com esta medida, a concentração de sulfeto dissolvido no esgoto se reduz a 0,2 mg/L.

Outra medida para evitar o desprendimento de sulfeto é a elevação do pH do esgoto, que faz com que o equilíbrio seja deslocado no sentido da maior formação de sulfeto na forma ionizada. Normalmente, é feito um tratamento de choque elevando-se o pH dos esgotos para 12,0, medida que também provoca efeito inibidor sobre as bactérias. Este método é adequado apenas para pequenas vazões.

A ventilação pode também ser usada para combater a diminuição da concentração de oxigênio na tubulação de esgotos, reduzir as concentrações de gás sulfídrico, secar a parede do coletor, prevenir atmosferas letais ou explosivas ou como medida de controle de odor.

No campo do tratamento de efluentes industriais, o sulfato ferroso é bastante empregado na remoção de sulfeto de águas residuárias de curtumes. A adição deste composto provoca redução de pH do despejo e a precipitação de sulfeto de ferro. A cal, presente na água residuária, deposita-se sob a forma de sulfato de cálcio. As proteínas coloidais são também removidas por precipitação, devido ao abaixamento de pH. A parcela de sulfeto que não precipita pode ser removida por aeração. O uso de sal de ferro apresenta ainda a vantagem de o sal ser resíduo da operação de decapagem de chapas, reduzindo os custos de aquisição, além do fato de o lodo produzido apresentar boas condições de filtrabilidade em máquinas desaguadoras como os filtros-prensa. Além dos sais de ferro, pode ser empregado o bissulfato de sódio, que é um sub-produto da produção do ácido clorídrico.

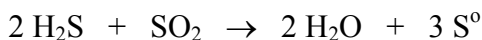


Para 9 g de sulfeto de sódio presente nos despejos da caleação, são necessárias 32 g de bissulfato de sódio. Outro processo empregado em curtumes é a carbonatação, em que o gás carbônico, proveniente dos gases queimados das caldeiras, é introduzido nos despejos para provocar redução no pH:



Em ambos os casos ocorre a formação de gás sulfídrico, que pode ser parcialmente absorvido em água de cal, formando sulfidrato de cálcio. A outra parcela

deste gás é queimada, formando SO_2 , que é utilizado na destruição do H_2S que permaneceu no despejo, convertendo-se em enxofre elementar, conforme:



Outro processo de remoção de sulfeto é o arraste com ar ou vapor, que pode ser realizado em colunas de bandejas ou recheadas. A água residuária entra no sistema pela parte superior e o vapor ou ar é introduzido na parte de baixo, circulando em contra-corrente. Anteriormente, procede-se à acidificação dos despejos para provocar o deslocamento do equilíbrio no sentido de maximizar a quantidade de gás sulfídrico. No tratamento de águas residuárias provenientes de refinarias de petróleo obtém-se cerca de 96 a 100% de eficiência na remoção de sulfeto através deste processo, sendo sua concentração no despejo tratado inferior a 5 mg/L.

Nos processos de tratamento biológico aeróbio, o sulfeto é removido por oxidação ou por volatilização.

3. Cloreto em Águas

3.1. Fontes nas águas naturais

O cloreto é o ânion Cl^- que se apresenta nas águas subterrâneas através de solos e rochas. Nas águas superficiais são fontes importantes as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca de 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 15 mg/L. Diversos são os efluentes industriais que apresentam concentrações de cloretos elevadas, como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes, etc. Nas regiões costeiras, através da chamada intrusão da língua salina, são encontradas águas com níveis altos de cloreto. Nas águas tratadas, a adição de cloro puro ou em solução leva a uma elevação do nível de cloreto, resultante das reações de dissociação do cloro na água.

3.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Para as águas de abastecimento público, a concentração de cloreto constitui-se em padrão de potabilidade, segundo a Portaria 36 do Ministério da Saúde. O

cloreto provoca sabor “salgado” na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo por provocar sabor em concentrações da ordem de 250 mg/L, valor este que é tomado como padrão de potabilidade. No caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações de cloreto superior a 1000 mg/L. Embora hajam populações árabes adaptadas ao uso de águas contendo 2.000 mg/L de cloreto, são conhecidos também seus efeitos laxativos.

Da mesma forma que o sulfato, sabe-se que o cloreto também interfere no tratamento anaeróbio de efluentes industriais, constituindo-se igualmente em interessante campo de investigação científica.

O cloreto provoca corrosão em estruturas hidráulicas, como por exemplo em emissários submarinos para a disposição oceânica de esgotos sanitários, que por isso têm sido construídos com polietileno de alta densidade (PEAD). Interferem na determinação da DQO e, embora esta interferência seja atenuada pela adição de sulfato de mercúrio, as análises de DQO da água do mar não apresentam resultados confiáveis. Interfere também na determinação de nitratos.

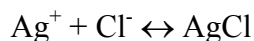
Antigamente o cloreto era utilizado como traçador, para a determinação de vazão em rios em locais de difícil acesso, impossível de se instalar equipamentos de medição direta. Eram lançadas salmouras de conhecida concentração de cloreto e eram retiradas amostras das águas do rio, em pontos estratégicos para que, a partir dos resultados das determinações de cloreto e de estudos de balanço de massa, fosse determinada a vazão. Hoje esta aplicação foi substituída pelo emprego de traçadores radioativos, detectáveis com boa precisão em concentrações bem menores. Também eram utilizados como indicadores da contaminação por esgotos sanitários, podendo-se associar a elevação do nível de cloreto em um rio com o lançamento de esgotos sanitários. Hoje, porém, o teste de coliformes fecais é mais preciso para esta função.

O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocar alterações na pressão osmótica em células de microrganismos.

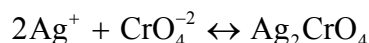
3.3. Determinação da concentração de cloreto em águas

Existem alguns tipos de análises titulométricas para a determinação do nível de cloreto em amostras de água. A mais difundida é conhecida por método de Mohr, que consiste em uma titulação com nitrato de prata 0,0141 mols/L. O cloreto tem

mais afinidade pela prata que o nitrato, ocorrendo a precipitação de cloreto de prata, conforme a reação:



O indicador utilizado é o cromato de potássio, que também apresenta maior afinidade pela prata que o nitrato, porém menor que o cloreto. Assim, quando se esgota todo o cloreto da amostra, a prata passa a reagir com o cromato, conforme a reação:



Assim, ocorre imediatamente a viragem de amarelo para uma cor comumente identificada por “tijolo”. O meio deve ser ligeiramente alcalino para que não ocorra a formação de hidróxido de prata (pH elevado) ou transformação do cromato em dicromato (pH baixo).

Neste método, existe a alternativa de uso de indicador por adsorção, a diclorofluoresceína, que produz um precipitado rosa. Há também um método alternativo através de titulação com nitrato de mercúrio, utilizando-se difenilcarbazona como indicador.

3.4. Remoção de cloreto

Por se tratar de mais um caso de íons em solução verdadeira da água, os cloretos são muito estáveis, não sendo removidos em estações convencionais de tratamento de águas. Exigem processos especiais como os de membrana (osmose reversa), destilação (como por exemplo a destilação solar) e processos à base de troca iônica. Infelizmente estes processos são complexos e caros, sendo em geral inviáveis para o emprego no abastecimento público de água no Brasil. Recentemente, os custos do processo têm-se reduzido; unidades mais compactas têm sido desenvolvidas e utilizadas em pequenos sistemas de abastecimento com água salobra. Estas instalações são frequentes no tratamento de águas que abastecem algumas modalidades de indústrias bastante exigentes em termos de qualidade da água.

4. Cianeto

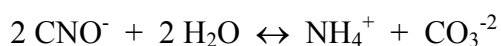
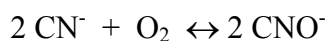
4. 1. Fontes nas águas naturais

O cianeto é o ânion (CN)⁻ que aparece nas águas naturais devido a descargas de efluentes industriais, principalmente os provenientes de seções de galvanoplastias. Também as fecularias de mandioca apresentam efluentes contaminados com cianeto. As galvanoplastias são atividades industriais em que se faz o recobrimento de uma peça metálica por outro metal, para conferir-lhe proteção contra a corrosão ou embelezamento, ou então para aumentar a resistência mecânica. O recobrimento é feito geralmente por eletrodeposição, por incursão de corrente elétrica em um banho. O cianeto é um dos eletrólitos comumente presentes nos banhos alcalinos. Embora muitos esforços tenham sido feitos no campo da Engenharia Química para a substituição deste componente tóxico, esta é ainda a situação encontrada no Brasil.

4. 2. Importância nos estudos de controle de qualidade de águas

O cianeto é um ânion tóxico, prejudicando o abastecimento público de água, bem como os ecossistemas naturais e os dos reatores para o tratamento biológico de esgotos. A dosagem máxima diária suportada pelo homem é de 0,05 mg/kg e o padrão de potabilidade fixado pela Portaria 36 do Ministério da Saúde é de 0,1 mg/L. Os peixes são sensíveis à presença de cianeto, sendo que algumas poucas miligramas por litro são suficientes para causar a morte de certas espécies em menos de uma hora. A Resolução n° 20 do CONAMA impõe limites para a concentração de cianeto para as diversas classes de águas nacionais interiores e costeiras. Podem também ocorrer problemas de inibição nas estações de tratamento de esgotos municipais. No Estado de São Paulo, o Decreto n° 8468 estabelece o limite máximo de 2,0 mg/L para a concentração de cianeto em efluentes industriais ligados à rede pública provida de sistema de tratamento. Para a descarga de efluentes diretamente no corpo receptor, tanto a legislação federal (Resolução n° 20 do CONAMA) quanto a estadual impõem 0,2 mg/L como padrão de emissão.

No caso das águas naturais, a concentração do íon cianeto é reduzida pelo ácido carbônico e outros ácidos transformando a forma iônica em ácido cianídrico, que é volátil. No entanto, o principal mecanismo de diminuição dos níveis de cianeto em águas é a oxidação, incluindo a oxidação bioquímica, seguida pela hidrólise:



A forte radiação solar e estações úmidas favorecem a oxidação bioquímica, causando por conseguinte a redução da concentração dessa espécie em águas. O cianeto, essencialmente em sua forma iônica, é facilmente adsorvido pelo material particulado suspenso e sedimento de fundo.

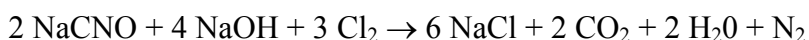
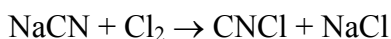
4.3. Determinação da concentração de cianeto em águas

Os íons cianeto podem ser determinados através de método colorimétrico ou através do uso de eletrodo de íons específico.

4.4. Remoção de cianeto

O cianeto é removido das águas por oxidação ou troca iônica. Os processos oxidativos são mais empregados por razões de simplicidade e economia, embora a troca iônica seja ambientalmente mais recomendável. Curioso notar que, quando o cianeto se encontra em concentrações baixas relativamente à concentração de matéria orgânica biodegradável, como é o caso dos efluentes de feculárias de mandioca, até mesmo a oxidação biológica é possível, tendo sido demonstrada a biodegradabilidade de cianetos em processos de lodos ativados.

Os efluentes predominantemente inorgânicos e com concentrações de cianeto relativamente altas são tratados por oxidação química em meio alcalino, empregando-se cloro ou peróxido de hidrogênio e soda cáustica. Mais recentemente, tem-se investigado o uso da ozonização. O uso do cloro é mais comum devido ao custo mais baixo. Devido ao fato de as vazões de efluentes galvânicos serem geralmente pequenas, o uso de compostos clorados é preferível em relação ao cloro-gás, por razão de maior simplicidade das instalações. Geralmente emprega-se solução de hipoclorito de sódio que oxida o cianeto, conforme a seqüência de reações:



A segunda reação é a mais restritiva em termos de pH, exigindo um valor em torno de 11,5. Até a segunda reação, obtém-se a transformação do cianeto a cianato,

que é mil vezes menos tóxico. Mas para a destruição total do cianeto em gás carbônico e nitrogênio é necessária a ocorrência da terceira reação, consumindo-se cerca de o dobro da dosagem de cloro necessária para as duas primeiras reações. Como há dificuldade em se prever estequiometricamente as dosagens necessárias, o tratamento é feito empiricamente, monitorando-se o residual de cianeto ou potencial de óxido-redução em função das dosagens aplicadas.

Existem casos mais difíceis de tratamento, que são aqueles em que o cianeto se encontra complexado. A aplicação de processos à base de eletrodeposição é o recomendável para estas situações.

5. Questionário

- 1) Que problemas podem ser advindos das descargas de efluentes industriais com elevadas concentrações de sulfato no sistema público de coleta e tratamento de esgotos?
- 2) Que tipos de efluentes industriais podem conter cianeto? Que princípios de tratamento podem ser considerados para a remoção destes constituintes das águas?
- 3) Que dificuldades podem ser previstas no abastecimento de água de uma comunidade a partir de uma fonte em que a água natural apresenta elevados níveis de cloreto (água salobra)?
- 4) Comentar sobre a confiabilidade dos resultados das determinações de DQO usadas no controle da poluição por matéria orgânica em águas marinhas e em efluentes industriais com elevados níveis de cloreto.
- 5) Discorrer sobre as técnicas para o controle de odor devido a sulfeto em sistemas de esgotos sanitários.

6. Referências bibliográficas

1. APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 18th ed. Washington. 1992.
2. CETESB, "Legislação Estadual, Controle da Poluição Ambiental". Série Legislação. São Paulo, 1991.

3. CETESB, “Legislação Federal, Controle da Poluição Ambiental”. Série Legislação. São Paulo, 1991.
4. KATO, M.T. “Cloretos”. Roteiro de aula da disciplina Qualidade da Água, do Ar e do Solo. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul/SP, 1983.
5. KATO, M.T. “Sulfatos”. Roteiro de aula da disciplina Qualidade da Água, do Ar e do Solo. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul/SP, 1983.
6. METCALF & EDDY, “Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. 3rd ed. New York. Mc Graw-Hill Book Company, 1991.
7. MINISTÉRIO DA SAÚDE, “Portaria 36: Padrões de Potabilidade”. 1990.
8. MORITA, D.M., “Sulfetos”, em: Caracterização de Águas Residuárias. Curso elaborado para a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP. São Paulo. Janeiro, 1996.
9. MORITA, D.M. e PIVELI, R. P., “Ânions de Interesse nos Estudos de Controle da Qualidade das Águas”. Em: Caracterização de Águas Residuárias. Curso elaborado para a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP. São Paulo. Janeiro, 1996.
10. POVINELLI, J., Notas de aula da disciplina “Técnicas Experimentais em Saneamento Ambiental”, do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 1979.
11. SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L., “Chemistry for Environmental Engineers”. 4th ed. New York. Mc Graw-Hill Book Company, 1994.
12. TAKAHASHI, A., “Sulfetos em Interceptores de Esgotos: Ocorrência, Medidas Preventivas e Corretivas”. São Paulo, 1983, 108p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica – USP.

Questões de múltipla escolha – Aula 7

- 1) Não é problema decorrente da redução de sulfato à sulfeto, em condições anaeróbias nas redes coletoras de esgotos:
 - a) Corrosividade
 - b) Exalação de maus odores
 - c) Proliferação de vetores como ratos e baratas
 - d) Toxicidade sobre os operadores da rede
 - e) Inibição da atividade metanogênica caso seja empregado processo anaeróbio de tratamento de esgoto

- 2) Não é problema decorrente da presença de cloreto em águas para abastecimento ou residuárias:
 - a) Toxicidade sobre os organismos aquáticos
 - b) Desenvolvimento de sabor salgado
 - c) Inibição do tratamento anaeróbio de efluentes industriais
 - d) Corrosão em estruturas hidráulicas
 - e) Interferência na determinação de outros constituintes químicos

- 3) A presença de concentrações excessivas de sulfato em efluentes industriais pode acarretar maiores problemas no tratamento através de processo:
 - a) Físico-químico, a base de flotação por ar dissolvido
 - b) Físico-químico, a base de coagulação e floculação
 - c) Biológico aeróbio, sem retenção de biomassa
 - d) Biológico aeróbio, com retenção de biomassa
 - e) Biológico anaeróbio

- 4) O cianeto pode estar presente em efluentes de indústrias:
 - a) De tintas e pigmentos, siderúrgicas e galvanoplastias
 - b) Siderúrgicas, galvanoplastias e de fecularia de mandioca
 - c) Têxteis, siderúrgicas e de açúcar e álcool
 - d) Galvanoplastias, de curtimento de couro e petroquímicas
 - e) De curtimento de couro, de fecularia de mandioca e têxteis

- 5) O cianeto pode ser removido de efluentes industriais predominantemente inorgânicos através do seguinte processo químico:
 - a) Oxidação
 - b) Precipitação
 - c) Redução
 - d) Complexação
 - e) Ionização

- 6) Qual dos seguintes processos de tratamento é adequado para a remoção de cloreto de águas:
 - a) Oxidação
 - b) Coagulação e floculação
 - c) Precipitação química
 - d) Osmose reversa
 - e) Centrifugação

- 7) A concentração de cloreto em água pode ser determinada através de:
- Titulometria ou eletrodo de íon seletivo
 - Espectrofotômetro UV-Visível ou espectrofotometria de absorção atômica
 - Titulometria ou espectrofotometria UV-Visível
 - Eletrodo de íon seletivo ou espectrofotometria de absorção atômica
 - Espectrofotometria UV-Visível e titulometria
- 8) A concentração de sulfato em águas para abastecimento pode ser determinada através de:
- Cromatografia gasosa ou turbidimetria
 - Titulometria ou espectrofotometria UV-Visível
 - Turbidimetria ou espectrofotometria UV-Visível
 - Titulometria ou espectrofotometria de absorção atômica
 - Turbidimetria ou espectrofotometria de absorção atômica
- 9) A concentração de cianeto em águas pode ser determinada através de:
- Colorimetria ou eletrodo de íon seletivo
 - Titulometria e espectrofotometria de absorção atômica
 - Destilação e titulometria
 - Extração com solvente e espectrofotometria UV-Visível
 - Extração com solvente e destilação
- 10) A presença excessiva de cloreto em uma amostra de água traz importante interferência na determinação de:
- Demanda bioquímica de oxigênio
 - Demanda química de oxigênio
 - Carbono orgânico total
 - Óleos e graxas
 - Fósforo total

