

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFETO NOS INTERCEPTORES DE ESGOTOS - IMPORTÂNCIA NA GESTÃO DO CONTROLE DA CORROÇÃO E DE ODORES

Helvécio Carvalho de Sena⁽¹⁾

Gerente de Interceptação, Tratamento e Disposição Final de Esgotos da Região da Baixada Santista – Sabesp, Doutor e Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Eduardo César Balleroni

Bacharel em Química– Especialista de Aplicação

Tais Perez Xastre

Bacharel em Química – Especialista de Aplicação

Endereço⁽¹⁾: Av. São Francisco, 128 – Centro - Santos - SP - CEP: 11013-917 - Brasil - Tel: +55 (13) 3201-2688 - e-mail: hcsena@sabesp.com.br

RESUMO

A Sabesp na cidade de Santos tem implantado 503.331 metros de rede coletora de esgotos e devido à baixa declividade existente nesta cidade foi necessária a implantação de 56 estações elevatórias de esgotos. Nestas condições de baixa declividade associado às altas temperaturas da região há geração de odor em diversos pontos da cidade.

A maneira que a Sabesp encontrou para gerir o sistema de esgotamento sanitário da cidade, causando o mínimo de incômodos à população foi iniciar a aplicação de produtos químicos em vários pontos espalhados pela cidade que associado ao monitoramento on-line demonstrou-se fundamental para evitar a recorrência do problema de maus odores.

A aplicação pura e simples de produtos químicos pode aleatoriamente trazer o efeito desejado, ou seja, eliminar a formação de gás sulfídrico, porém um sistema com tantas variáveis e de tanta importância para a satisfação da população deve ser monitorado a fim de haver o controle do processo maximizando os resultados e reduzindo os custos envolvidos.

O monitoramento convencional da concentração de gás sulfídrico não permite obter informações em tempo adequada para o ajuste do sistema, diante destas condições a Sabesp implantou com sucesso o processo de monitoramento on-line da concentração deste elemento, o que evitou um custo adicional de R\$ 1.493.417,52 por ano com aplicação de produtos químicos.

Palavras-chave: Odores, Sulfeto, Monitoramento on-line, Corrosão

Introdução:

Em países com clima quente a situação de geração de odores nos sistema de esgotamento sanitário é crítico, e associado a esta questão está à corrosão dos coletores troncos devido à formação de ácido sulfúrico decorrente da oxidação do sulfeto de hidrogênio gerado nas reações bioquímicas.

Na Austrália, segundo Rootsey, et.al. (2013), este problema exige investimentos de centenas de milhões de dólares por ano para gestão adequada do sistema o que levou a um grupo de estudiosos a iniciarem um projeto em 2008 com investimento total de 21 milhões de dólares, sendo que neste estudo um dos temas em destaque é o controle da concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida.



Fatores como aumento na concentração dos esgotos, conseqüentemente aumentando o tempo de retenção hidráulico nos coletores troncos, altas temperaturas, obstrução dos coletores (Rootsey et.al.,2013; Sena et.al.,2013; Sena, 2012; Sena et.al.,2011; Hare et.al.,2013) associados ao recebimento de efluentes não domésticos que contenham compostos sulfurosos levam a formação de sulfeto de hidrogênio e conseqüentemente possíveis reclamações da população circunvizinha de maus odores (Sena, 2013) e a corrosão das tubulações de esgotos.

O controle da geração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) pode ser feito através da aplicação de diversos produtos químicos, mas para que esta aplicação ser efetiva é necessário que haja o monitoramento da concentração desta substância.

Na cidade de Santos foi aplicado com sucesso análises da concentração de sulfeto de hidrogênio utilizando espectrofotometria de forma contínua (analisador on-line) na fase líquida (Sena et.al.,2013; Sena, 2012; Sena et.al.,2011).

O presente trabalho vem a detalhar o sistema de detecção da concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida, posto que através dos resultados foi possível realizar a gestão do sistema prevendo problemas de odor e corrosão.

Objetivos:

Demonstrar a aplicação do Analisador Online para a correta determinação da concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida, considerando o principio da análise colorimétrica.

Introdução à Espectrofotometria

O termo colorimetria originou-se dos tempos em que as medições eram feitas comparando a cor de um componente em análise com uma cor padrão visualmente. Embora este princípio ainda seja a base de técnicas modernas, a medição com o olho foi substituída pela medição de fótons com um detector eletrônico. A partir deste ponto, surge a fotometria.

Esta técnica faz parte de um conjunto chamado de espectrometria, que se refere a todas as técnicas que se baseiam na produção ou interação da radiação eletromagnética com substâncias. Muitas vezes a interação ocorre após uma reação química com outros compostos, que reagem seletivamente com o analito de interesse, formando uma espécie nova que interage com a radiação eletromagnética, tornando possível quantificar o analito através destas técnicas.

As técnicas espectroscópicas são caracterizadas de acordo com o tipo de radiação eletromagnética envolvida, a qual pode variar de raios-X a radiofrequência, e com o tipo de interação. Particularmente as interações de absorção e radiações no UV (180-380 nm), visível (380-750 nm) e infravermelho (750-40000 nm) são as mais utilizadas.

A análise de sulfeto utiliza a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível (650 nm) a qual se trata da absorção de fótons pela solução. Nesta técnica é utilizado um comprimento de onda específico (ou cor) e não um espectro amplo.

As medições colorimétricas são realizadas irradiando um feixe de luz de um determinado comprimento de onda através da amostra, medindo-se a intensidade do mesmo feixe após essa passagem. Isso é ilustrado através da figura 1.



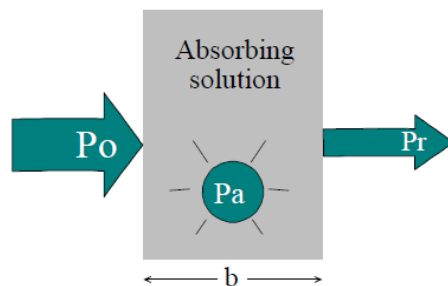


Figura 1 - Esquemático da técnica espectroscópica em absorção de fótons

Um feixe de luz paralelo com energia radiante P_0 passa através de uma solução amostra com espessura " b ". À medida que este feixe passa através a solução, este é absorvido pelo analito em questão. A energia restante do feixe radiante é P_r , agora menor do que P_0 , e a energia absorvida pelo complexo formado é P_a . Os cálculos são feitos baseando-se na relação entre P_r e P_0

A medida que este fenômeno ocorre, tanto de absorção quanto de transmissão, são expressos em Transmitância " T " e absorbância " A ". A Transmitância " T " é a fração da radiação incidente que passa através da solução.

O termo absorção é a fração da radiação incidente que é absorvida pela solução. Transmitância é usualmente expressa em porcentagem e atribui-se como padrão normalmente o solvente, água, muitas vezes, tem uma transmitância de 100%.

A transmitância de uma solução, com os componentes absorvendo em seguida, tem um determinado valor menor do que 100%.

Como consequência, o valor de absorbância irá aumentar à medida que o da transmitância diminui, pois estas são inversamente proporcionais. Este valor não tem nenhuma unidade, mas é ainda geralmente expressa em unidades de absorbância (UAbs). Quanto maior a intensidade da cor da solução a ser medida a absorção aumenta.

Princípio de Análise do Sulfeto de Hidrogênio

O princípio de análise do sulfeto pelo método colorimétrico se baseia na técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, mais especificadamente no comprimento de onda de 650nm.

O método é comumente referenciado como Método do Azul de Metileno e se baseia na reação de sulfeto na presença de ferro e N,N-dimetil-pfenilenodiamina (NNPD) produzindo o azul de metileno.

Este composto, azul de metileno, absorve a radiação na faixa de 650 nm e a intensidade da sua cor é proporcional a quantidade de sulfeto presente na amostra. O método acima atende à norma Standard Methods of Waste Water 4500-S2- D.

Interferências na medição de sulfeto

Durante as análises, alguns componentes presentes na matriz analisada podem interferir nos resultados causando tanto resultados maiores como resultados menores. Alguns destes interferentes são: agentes redutores fortes como Hidrossulfito, nitrito, sulfeto e tiosulfato podem vir a reduzir a cor formada pelo complexo ou em alguns casos até inibir a sua formação.

O que são analisadores de processo (online)

Analisadores online ou de processo são equipamentos de automação de análises geralmente feitas em laboratório, para ganho de tempo e tomada de decisão para o devido controle do processo.



Apresentam alto grau de automação, realizando desde a extração da amostra até a análise e posterior envio do resultado à sala de controle, tudo automaticamente.

Os analisadores online no geral são microprocessados e seguem programação lógica para realização dos ciclos de análise. Conta com saídas e entradas, digitais e analógicas, para comando de dispositivos e envio e recebimento de sinais. Há diversas opções de analisadores online no mercado para diversos tipos de análises.

Princípio de funcionamento do Analisador de Sulfeto – aplicado na Estação de Pré-Condicionamento de Santos

Por meio de um sistema de amostragem o analisador de processo circula a amostra, com ajuda de bombas e válvulas, de modo a extrair uma alíquota representativa do processo e transferi-la para a cubeta de análise, através da Figura 2 demonstra-se o esquemático do equipamento.

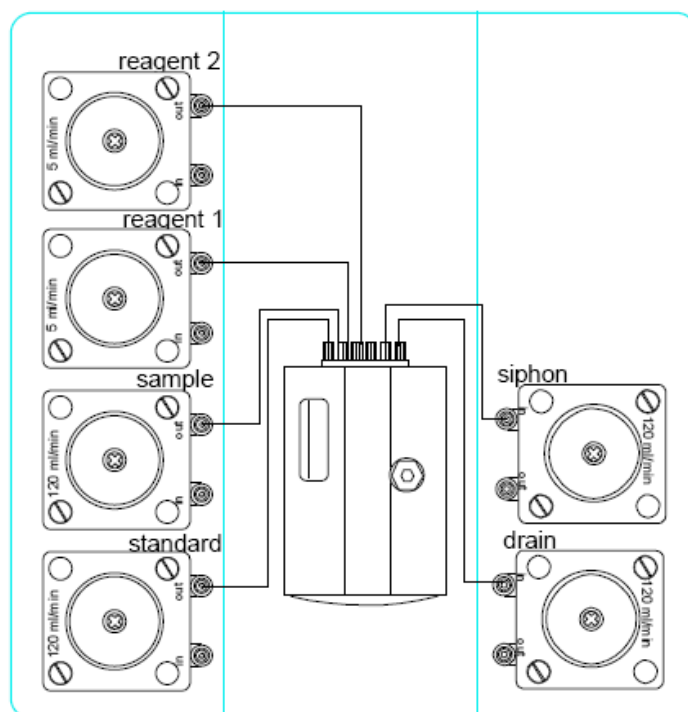


Figura 2 - Esquema da configuração do analisador de sulfeto de hidrogênio com bombas peristálticas e cubeta de reação.

Uma medição inicial é feita para que os efeitos de matriz como cor e turbidez sejam eliminados. Após esta medição inicial, são adicionados, à amostra, os reagentes colorimétricos e após um período de 90 segundos sob agitação, a segunda medição é realizada na cubeta fotométrica que está representada através da figura 3.



Figura 3 – Cubeta fotométrica de medição

O período de agitação deve ser respeitado para que haja formação do complexo entre o sulfeto e o NNPD e assim seja possível a determinação de sulfeto.

Após a medição, o analisador realizará os cálculos para que o resultado seja expresso na unidade desejada (ex. ppm). Com o ciclo de análise terminado, o analisador faz um procedimento de limpeza para que não comprometa a próxima análise com resquícios de reagentes ou mesmo amostra.

O seqüenciamento da análise está demonstrado através da figura 4.

Limpeza da cubeta	Tomada de amostra	Medição inicial (A1)	Adição do reagente colorimétrico	Adição do reagente tampão	Tempo de agitação (formação da cor)	Medição Final	Cálculo e expressão de resultados
-------------------	-------------------	----------------------	----------------------------------	---------------------------	-------------------------------------	---------------	-----------------------------------

Figura 4 - Seqüência da análise do equipamento

Quantificação da concentração de sulfeto de hidrogênio – Lei de Lambert-Beer

A expressão da concentração encontrada na amostra é feita em função da absorbância obtida durante as medições. A diferença entre as medições, ou seja, 2° medição - 1° medição será equivalente a concentração. Esta reação segue a lei de Lambert-Beer, portanto para que o valor de absorbância seja correlacionado com a concentração do analito, uma curva de calibração deverá ser feita.

As medições colorimétricas são baseadas na através incidência e absorção de radiação em determinado comprimento de onda específico através da solução de interesse, conforme a figura 1, onde P_0 é a radiação incidente e P_r a radiação que atinge o detector.

Ao atravessar a solução, parte da radiação incidente é absorvida e apenas o restante atinge o detector. Podemos determinar a concentração de uma amostra comparando seu valor de absorbância com o valor de uma solução padrão, para isso, constrói-se uma curva de calibração na faixa de concentração de interesse. A concentração é proporcional à absorbância da amostra, de acordo com a Lei de Lambert-Beer (Berkeley University of California):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A = Absorbância

ϵ = Absorvidade molar ou coeficiente de extinção ($L \times mol^{-1} \times cm^{-1}$)

b = Percurso óptico da amostra

c = Concentração do componente na solução

A aplicação da Lei de Lambert-Beer é possível visto que as variáveis “ ϵ ” e “b” são constantes e não se alteram durante o processamento da amostra.



Limitações da Lei de Lambert-Beer

Apesar de a Fotometria utilizar em várias aplicações a lei desenvolvida pelos químicos Lambert e Beer, há limitações na aplicação principalmente em amostras com altas concentrações do analito.

Até uma determinada absorvância há uma proporção com a concentração do analito, mas a partir de uma determinada concentração esta proporcionalidade deixa de existir (UFRGS).

Essa observação pode ser ilustrada pelo gráfico da Figura 5, no qual o aumento na concentração é acompanhado pelo aumento crescente e proporcional de A, até um ponto limite. A partir deste ponto (soluções concentradas), deixa de existir a proporcionalidade linear entre os valores.

A partir deste ponto em que não se demonstra linearidade é necessário diluir a amostra ou encontrar outra metodologia de análise.

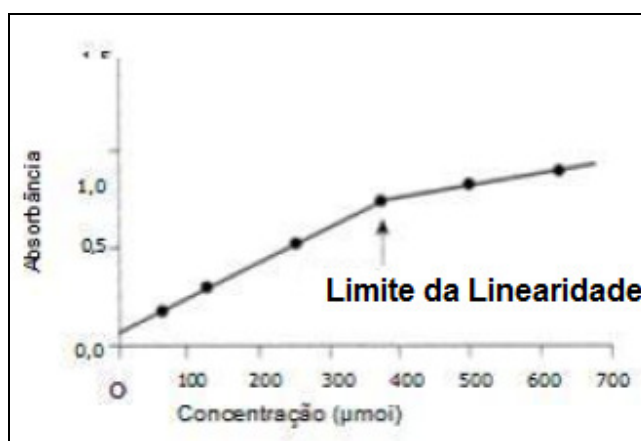


Figura 5 - Representação do limite de linearidade para a qual a lei de Lambert-Beer é válida

Há ainda outras condições para que a lei de Lambert-Beer seja válida, segundo UFRGS são elas:

- A luz utilizada é aproximadamente monocromática;
- As soluções a serem analisadas estejam diluídas (baixas concentrações);
- Não devem estar presentes na mesma solução mais de uma substância absorvente de luz;

Curva de calibração

Para que os resultados de absorvância, lidos pelo equipamento, sejam convertidos em valores de concentração, uma curva de calibração é elaborada realizando-se leituras de padrões em diferentes concentrações.

Assim a equação da reta encontrada será utilizada automaticamente pelo equipamento para informar a concentração do analito que está sendo amostrado, exemplo pode ser visualizado através da figura 6.



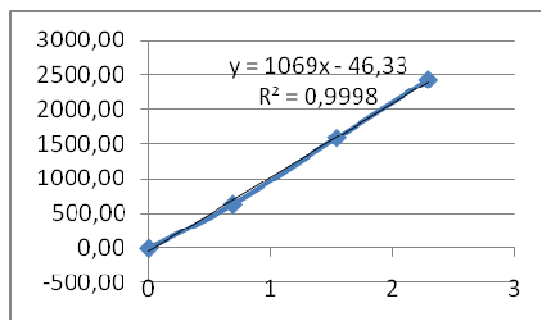


Figura 6 - Ilustração de uma curva de calibração

Robustez nas análises feitas no analisador on-line instalado na Estação de Pré-Condicionamento de Santos.

A previsão da composição de uma amostra de um processo que se baseia na medição de apenas algumas amostras. Embora haja sempre números disponíveis a partir das medições, é importante compreender o que eles indicam e, por vezes, mais importante o que eles não indicam.

A medição de amostras está suscetível a resultados dispersos em torno do valor médio, em vez de um único valor, e valores mais próximos do valor médio tem a maior chance de serem encontrados. Este tipo de dispersão em torno do valor médio é conhecido como distribuição normal.

Parâmetros como média, desvio padrão, exatidão e precisão são essenciais para o controle dos resultados obtidos com as análises e para a análise de sulfeto realizada através do sistema instalado na Estação de Pré-Condicionamento de Santos temos:

Desvio padrão: 1%

Repetibilidade: 3%

Exatidão: 3%

Os valores citados acima têm como base o fundo de escala definido na calibração do analisador.

A tabela 1 demonstra resultados obtidos com padrões preparados e analisados tanto pelo laboratório quanto pelo analisador on-line instalado na EPC de Santos.

As análises de sulfeto, realizadas com o analisador on-line, apresentam resultados confiáveis e significativamente compatíveis com resultados apresentados pelas análises de equipamentos de laboratório.

Tabela 1 - Avaliação dos resultados analíticos para o analisador instalado na EPC de Santos

	Titulador de íons específicos	Analisador on Line
Padrão – alta concentração	2,3243	2,407
	2,3326	2,436
		2,446
Concentração Média	2,328	2,448
Repetibilidade	0,25%	1,65%
Padrão – baixa concentração	0,7975	0,615
	0,7983	0,612
		0,619
		0,621
Concentração média	0,798	0,560
Repetibilidade	0,07%	0,67%



Monitoramento On-Line da Concentração de Sulfeto de Hidrogênio – cidade de Santos

A fim de dar sustentação ao modelo de controle de odores implantado na cidade de Santos, foi necessário introduzir análises on-line da concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) no esgoto, a figura 7 demonstra o equipamento instalado.

O sistema foi aprovado e está implantado em ponto estratégico da Estação de Pré Condicionamento de Santos (EPC Santos) e esta permitindo os devidos ajustes nas dosagens.



Figura 7 – Analisador de Sulfeto em solução líquida instalado na EPC Santos – Metrohn/Pensalab
Manutenção e operação do equipamento instalado na EPC de Santos

Devido à composição química dos reagentes analíticos, um cuidado deve ser tomado em seu preparo e condicionamento. As soluções devem ser abrigadas em locais sem a exposição à luz solar e em temperaturas não excedentes a 30° C. Estes reagentes são estáveis por até 4 semanas, e deverão ser substituídos após este período para um melhor desempenho do sistema de análise.

A manutenção do analisador é bastante simples, e envolve inspeções visuais para detecção de alguma anormalidade (principalmente bolhas nas tubulações de reagentes), limpeza da cubeta de análise e reposição de soluções reagentes, e também a substituição da tubulação de tomada de amostra, visto que o contato com a amostra forma incrustações no interior destes tubos, podendo gerar falhas analíticas.

Monitoramento On-Line da Concentração de Sulfeto de Hidrogênio na Cidade de Santos

Através do sistema de análise on-line implantado na EPC de Santos foi possível detectar os horários em que a concentração de sulfeto de hidrogênio é mais elevada e assim realizar a dosagem correta do produto químico.

O analisador realiza em cada linha de controle 36 análises por dia, ou seja, a cada 40 minutos um resultado é gerado, assim em um mês temos 1.080 resultados analíticos. Com esses dados é possível traçar o perfil de geração de sulfeto de hidrogênio, como exemplo desta sistemática demonstra-se através da Figura 8 as concentrações médias horárias para os meses de Agosto e Setembro do ano de 2012.



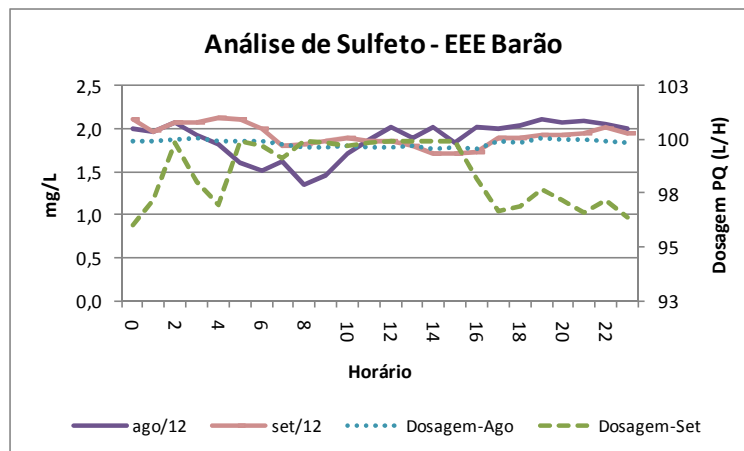


Figura 8 - Concentração média horária de H2S nos meses de Agosto e Setembro de 2012 - Santos

Com resultados como o citado acima foi possível alterar o sistema de controle e incluir horários diferenciados para que as dosagens fossem alteradas, com esta estratégia atingiu-se o objetivo que é manter a concentração de sulfeto de hidrogênio abaixo de 0,5 mg/L eliminando a possibilidade de reclamações, vide Figura 9, e auxiliando na prevenção da corrosão dos coletores de esgotos

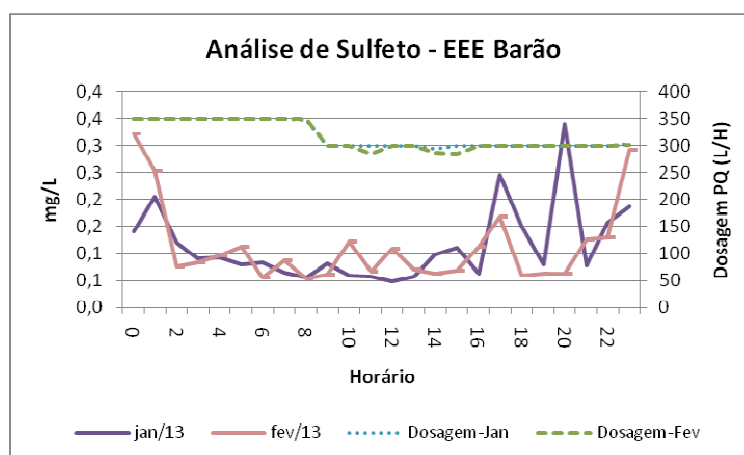


Figura 9 - Monitoramento da concentração de Sulfeto de Hidrogênio nos meses de Janeiro e Fevereiro de 2013

Além dos resultados positivos citados, a automação na análise de sulfeto do hidrogênio evitou o consumo de 42.000 Litros de Produto Químico em um mês, o que representa uma redução nos custos com produtos químicos de R\$ 1.493.417,52 por ano.

Conclusão:

A gestão adequada do sistema de esgotamento sanitário passa obrigatoriamente pelo processo de monitoramento, sem o qual poderá haver gastos excessivos de produtos químicos sem obter o resultado esperado.

O monitoramento on-line implantado na Estação de Pré-Condicionamento de Santos demonstrou-se ferramenta de gestão imprescindível, visto que analiticamente é robusto o suficiente para gerar dados confiáveis, que associado a facilidade de manutenção e calibração justifica plenamente o investimento realizado.



Devido ao sucesso do monitoramento on-line será ampliado outros pontos de monitoramento na cidade de Santos e também na cidade do Guarujá.

Referência:

1. APPLIKON ANALYTICAL, **Between the Lines 6 – Colorimetry**, 2004
2. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. Ed. Porto alegre: bookman, 2006.
3. BERKELEY UNIVERSITY OF CALIFORNIA. **Absorption of light: Beer-Lambert Law**. Acessado através do site: http://www2.chem.ubc.ca/faculty/strauss/C305_Absorbance.pdf
4. FILHO, P.B., LISBOA, H.M. **Odor e Desodorização de Estações de Tratamento de Efluentes Líquidos**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1999.
5. HARE, S., DANISHWAR, A., POOSTI, A., HAGEKHALIL, A., LAVERGNE, F.. **Coordinated Attack on Sewer Odors in Los Angeles** In: 5th IWA Conference on Odors and Air Emissions. March 4 – 7, 2013. San Francisco, California, USA.
6. LILIAMTIS, T.B. **Avaliação da adição de nitrato de amônia para redução de odor nos esgotos de Pereira Barreto – SP: reflexos na qualidade da água do reservatório de Três Irmãos, após dez anos de aplicação**. Tese Doutorado. FSP. São Paulo, 2007.
7. LILIAMTIS, T.B., MANCUSO, P.C.S. A geração de maus odores na rede coletora de esgotos do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública. **Saúde e Sociedade**, v.12, n.2, p.86-93, jul-dez 2003.
8. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3.ed. Singapore, McGraw Hill, 1991.
9. METROHM APPLIKON, **Application Manual – ADI2004 – Alert Color – Sulfide with NNPD**
10. METROHM APPLIKON, **Manual do Equipamento – Colorímetro ADI 2004 Alert Color**
11. NETO, J.G. **Controle de Odores no Sistema de Esgoto Sanitário dos Municípios de Santos e de São Vicente com a utilização de Peróxido de Hidrogênio**. In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2010
12. RICHARD S., FRECHEN, F.B. **Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control**. IWA Publishing, 2001.
13. ROOTSEY, R., MELCHERS2, R., STUETZ3, R., KELLER1, J., YUAN1, Z.. **Reserch into the Control of Odours and Corrosion in Sewers** In: 5th IWA Conference on Odors and Air Emissions. March 4 – 7, 2013. San Francisco, California, USA.
14. SENA, H.C. **Gestão do Sistema de Esgotamento Sanitário e Controle de Odores na Cidade de Santos – Estudo de Caso**. In: 23º Encontro Técnico Associação Engenheiros da Sabesp (AESabesp). 2012. Acesso através do endereço eletrônico “[HTTP://www.evolvedoc.com.br/aesabesp/detalhes-346_gestao-do-sistema-de-esgotamento-sanitario-e-controle-de-odores-na-cidade-de-santos-estudo-de-caso-b7e4622cf8527e04b956c9ed54ad5a03](http://www.evolvedoc.com.br/aesabesp/detalhes-346_gestao-do-sistema-de-esgotamento-sanitario-e-controle-de-odores-na-cidade-de-santos-estudo-de-caso-b7e4622cf8527e04b956c9ed54ad5a03)”
15. SENA, H.C., CARIOCA, J.M., **Odor Control with Application of Calcium Nitrate – Case Study in the Municipalities of Santos and Divinolândia - Brazil**. In: 5th IWA Conference on Odors and Air Emissions. March 4 – 7, 2013. San Francisco, California, USA.



16. SENA, H.C., SHIKISHIMA, R.T.K., **Monitoramento e Controle de Odores na Cidade de Santos – Estudo de Caso**. In: XIX Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental. 2011.
17. SILVA, A.B. **Avaliação da Produção de Odor na Estação de Tratamento de Esgotos Paranoá e seus Problemas Associados**. Dissertação de Mestrado – UnB. Brasília, DF. Junho, 2007.
18. SOUZA, M.L., CARDOSO, F.A., HARTMANN, C.M., GOMES, D., CARNEIRO, C. **Minimização do Odor em Estação de Tratamento de Esgoto através da Utilização de Peróxido de Hidrogênio Oxidante de Sulfeto de Hidrogênio**. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2011
19. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS. **Desvios da Lei de Lambert-Beer**. Acessado através do site: http://www.ufrgs.br/leo_site_espec_conceito.html.pdf
20. VOGEL, A.I., **Vogel's Textbook of Qualitative Chemical**, 5th Ed, Longman Scientific & Technical, New York, 1989

