

X-018 – APLICAÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO EM REDE DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO NA MITIGAÇÃO DE ODORES

Fernanda Janaína Oliveira Gomes da Costa⁽¹⁾

Pesquisadora da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Engenheira de Alimentos pela UEPG – PR, Engenheira Química pela PUC-PR, mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela UEPG-PR e doutora em Engenharia de Alimentos pela UFPR.

Bárbara Zanicotti Leite Ross

Pesquisadora da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Engenheira de Alimentos pela PUC – PR, mestre em Tecnologia Química pela UFPR e doutora em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela UFPR (2015).

Ana Caroline de Paula

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Engenheira Química PUC-PR.

Charles Carneiro

Gerente da Unidade de Serviços de Esgoto da SANEPAR e Professor do Mestrado em Governança e Sustentabilidade do ISAE/FGV. Pós-doutor em Engenharia e Ciência da Água (UNESCO-IHE – Holanda).

Endereço⁽¹⁾: Rua Engenheiro Antônio Batista Ribas, nº151 – Tarumã - Curitiba - PR - CEP: 82800-130 - Brasil - Tel: +55 (41) 3777 7261 - e-mail: janainaogc@sanepar.com.br

RESUMO

A presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) em sistemas de esgotamento sanitário é responsável pela geração de odor e corrosão. Diversas estratégias vêm sendo empregadas para minimizar os problemas ocasionados pelo H_2S , dentre elas a aplicação de nitrato de cálcio $CaNO_3^-$, que atua por meio do favorecimento a bactérias redutoras de nitrato em detrimento das sulfo-redutoras e pela oxidação de sulfetos, assim, reduzindo a formação e emissão de H_2S . Os objetivos do estudo foram avaliar e otimizar a eficiência da aplicação de $CaNO_3^-$ na mitigação da formação e oxidação de H_2S em redes de esgotamento sanitário. A dosagem de $CaNO_3^-$ foi avaliada por 120 dias e não influenciou significativamente o pH e N total do esgoto, uma vez que apresentaram médias semelhantes entre os tratamentos e, ainda, não apresentaram diferença estatística significativa. Já os menores teores de sulfetos no meio líquido e H_2S evidenciaram que provavelmente o nitrato de cálcio possui uma ação efetiva em favorecer a atividade de bactérias redutoras de nitrato. A dosagem otimizada obtida para nesta situação foi de 125 mL de $CaNO_3^- / m^3$ de esgoto e apresentou 97% na redução de H_2S na fase gasosa.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de Odor, Nitrato de Cálcio, Gás Sulfídrico, Esgoto, Estação Elevatória de Esgoto.

INTRODUÇÃO

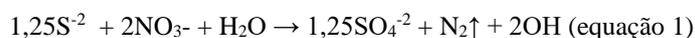
Sob condições anaeróbias, os microrganismos não tem o oxigênio dissolvido necessário para respiração, logo durante a digestão anaeróbia ocorre a etapa de sulfetogênese, processo no qual há a produção de sulfetos, onde sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como fonte de oxigênio para respiração por bactérias sulforedutoras. Entretanto, os sulfetos em meio líquido são facilmente liberados na forma de H_2S para a atmosfera em função de turbilhonamento, concentração do gás, condições de clima, entre outros (ZHANG et al., 2013; CHERNICHARO, 2007).

O H_2S começa a ser perceptível pelo homem em concentrações acima de 0,0001 ppm. Além de conferir um cheiro desagradável o H_2S pode provocar danos à saúde humana. Quando a concentração é superior a 10 ppm irritações e náuseas podem ser percebidas; concentrações maiores que 50 ppm podem gerar lesões oculares e respiratórias e ameaça à vida; já teores acima de 700 ppm podem ser fatais (PARK et al., 2014).

Diversas estratégias operacionais vêm sendo empregadas para minimizar os problemas de maus odores ocasionados pelo H_2S . Tal diversidade envolve desde simples estratégias, como por exemplo, limpeza de

equipamentos, plantio de espécies arbóreas, até a aplicação combinada de produtos químicos, como nitrato, oxigênio, sais metálicos (ferro e zinco), álcalis cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio (MOHANAKRISHNAN et al., 2009)

A presença de NO_3^- no esgoto favorece a atividade de bactérias redutoras do íon, que fazem uso do NO_3^- como receptor final de elétrons (PARK et al., 2014). Ainda, as bactérias redutoras de SO_4^{2-} preferem o NO_3^- como fonte de O_2 . Além disso, a adição de NO_3^- em esgoto sanitário oxida o S_2^- dissolvido via desnitrificação autotrófica (MATHIOUDAKIS et al., 2006), conforme pode ser observado na equação 1.



E, após a oxidação do S_2^- , o NO_3^- é reduzido via desnitrificação heterotrófica, permanecendo pequenas quantidades no efluente (MATHIOUDAKIS et al., 2006), (equação 2):



A aplicação de CaNO_3^- é um método de controle de maus odores utilizado principalmente em redes de esgotamento sanitário que vem apresentando resultados satisfatórios. Sena (2015) avaliou a aplicação do CaNO_3^- em escala real, aplicando o produto diretamente na elevatória final da ETE Barigui, localizada no município de Mongaguá - SP. O período de testes totalizou 144 dias, com uma vazão média de afluente de 141 L/s e um tempo de detenção médio de 2 horas e 12 minutos. No período de testes as dosagens de CaNO_3^- foram de 10, 14,9 e 20 L/h. Os resultados demonstraram que 72% apresentaram concentrações de H_2S dissolvido abaixo de 0,5 mg/L. Considerando a concentração média de H_2S em 1,25 mg/L no esgoto afluente, teve-se uma carga de remoção de 15,2 kg/dia. Portanto, a dosagem indicada como adequada de CaNO_3^- para controlar a concentração de H_2S , para manutenção abaixo de 0,5 mg/L, foi de 0,74 mg de CaNO_3^- para cada mg de H_2S .

Churchill & Elmer (1999) também avaliaram a aplicação de CaNO_3^- em rede coletora de esgotos em Bedford, Massachusetts/EUA. Foram realizadas dosagens de CaNO_3^- na rede e medições do H_2S em três PVs ao longo da rede. As concentrações iniciais nos PVs foram 81, 36, e 80 ppm de H_2S . Após as dosagens estes valores para H_2S reduziram a praticamente zero. O experimento apontou dosagens ideais do CaNO_3^- entre 7,1 e 35,8 L/h (CHURCHILL; ELMER, 1999).

O presente trabalho teve por objetivos avaliar e otimizar a eficiência da aplicação de CaNO_3^- na mitigação da formação e oxidação de H_2S em redes de esgotamento sanitário.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado entre junho e novembro em uma Estação Elevatória de Esgoto doméstico (EEE) da cidade de Londrina – PR, com vazão média de operação de 30L/s.

A aplicação de CaNO_3^- ocorreu no poço da EEE. Para otimização da dosagem foi utilizado um *software* que por meio de modelagem matemática permitiu ajustar a dosagem ideal de produto a ser utilizada, considerando temperatura, vazão, concentração de sulfetos em meio atmosférico, série histórica de DBO e comprimento de rede.

Os pontos de coleta foram determinados com base nas maiores concentrações de H_2S previamente identificadas na rede, sendo: afluente da EEE (P01), caixa de transição (P02) e poço de visita (P03).

As análises físico-químicas realizadas foram pH, sulfetos em meio líquido e N total. O pH foi avaliado para verificar a estabilidade do esgoto em razão da aplicação de CaNO_3^- . Já S_2^- em meio líquido foram analisados para avaliar a eficiência do CaNO_3^- . Enquanto que N total foi analisado para averiguar o nível residual de produto. O volume de amostra coletada foi 2 L por ponto de coleta, 2 vezes por semana. Os procedimentos analíticos foram realizados de acordo com APHA (2012).

Para o monitoramento de H_2S utilizou-se um sensor do tipo "nariz eletrônico", com limite de detecção de 0 a 1000 ppm. O sensor foi instalado no PV correspondente ao ponto P03 (Figura 1). As concentrações do gás eram registradas a cada 15 minutos, com envio via GSM a uma plataforma de arquivamento de dados. O monitoramento durante os 120 dias totalizando 11520 informações. Todos os dados obtidos receberam tratamento estatístico com o cálculo do intervalo de confiança a 95% e significância para as médias, com o objetivo de se avaliar estatisticamente os valores com a visualização de gráficos de barras de erro.

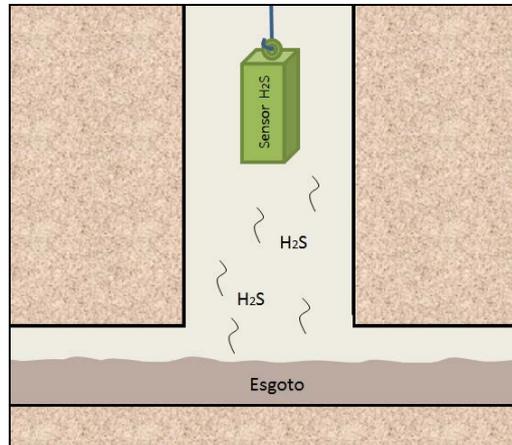


Figura 1: Representação esquemática do sistema de monitoramento de H_2S no PV.
Fonte: os autores (2017).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O pH médio do ponto P01 foi $7,16 \pm 0,05$, em P02 foi $7,18 \pm 0,03$, e em P03 foi $7,15 \pm 0,04$ (Figura 2). Esses valores estão próximos da faixa entre 6,8 e 7,2 indicada por Chernicharo (2007) como ideais para reatores anaeróbios e também atendem aos padrões fixados pela Resolução CONAMA nº 430/2011 que prevê variações entre 5 e 9.

Portanto, a dosagem de $CaNO_3$ não influenciou significativamente o pH, visto que as médias foram semelhantes entre os pontos P01, P02 e P03 e ainda estão dentro, ou pelo menos muito próximos, do intervalo de confiança de 95%.

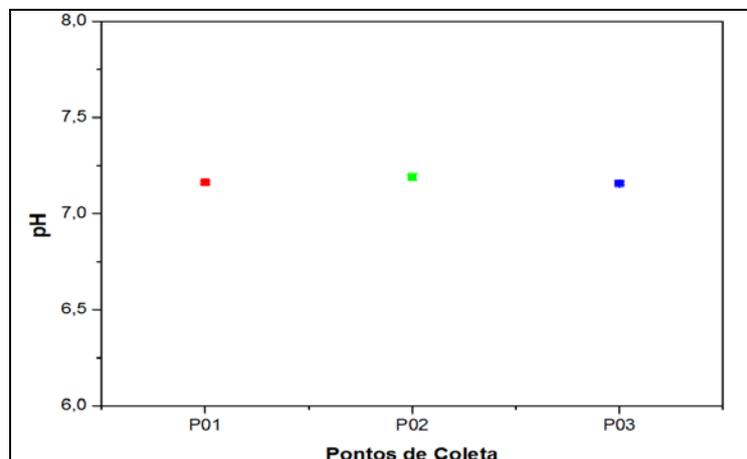


Figura 2: Valores de pH em função da dosagem de $CaNO_3$ em rede. Tratamentos: P01- afluente EEE; P02 – caixa de transição; P03 – poço de visita.

O teor médio de S_2^- em meio líquido no P01 foi $(2,51 \pm 0,02)$ mg/L, P02 foi de $(3,61 \pm 0,06)$ mg/L e para o P03 foi de $(2,28 \pm 0,05)$ mg/L (Figura 3). Os sulfetos presentes no P01 provavelmente tiveram origem na EEE. Já em P02 foi possível observar um maior teor de sulfetos, o que indica que houve geração do gás na rede, acredita-se devido à matéria orgânica presente nas tubulações e o baixo tempo de contato do NO_3^- com o esgoto. Por fim, em P03 ocorreu redução da concentração de S_2^- na fase líquida, com eficiência média de redução de 37%, isto se deve provavelmente ao fato do $CaNO_3^-$ atingir o necessário tempo de contato para inibição da formação de sulfetos, que é 20 minutos.

Ainda, foi possível verificar que a dosagem de $CaNO_3^-$ nitrato de cálcio influenciou significativamente a redução de S_2^- , já que os teores médios de S_2^- em P01 e P02 foram diferentes e ainda estão fora, ou pelo menos distantes, da banda de confiança de 95% construída para P03. Portanto, os menores teores de S_2^- em P03 evidenciam que provavelmente o $CaNO_3^-$ favoreceu a atividade de bactérias reductoras de NO_3^- capazes de oxidar S_2^- .

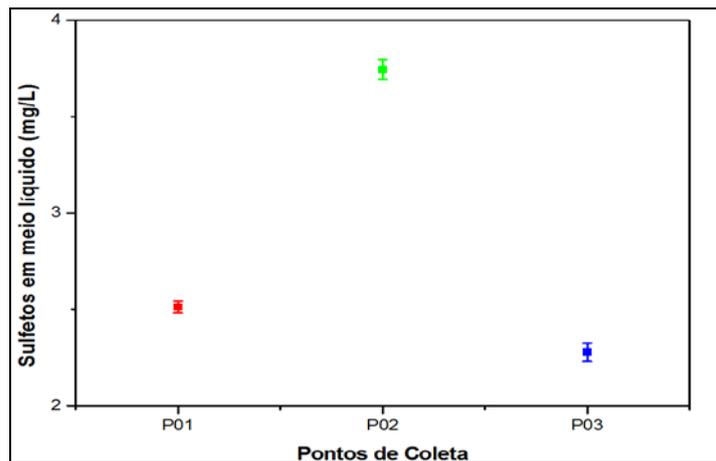


Figura 3: Valores de S_2^- em função da dosagem de $CaNO_3^-$ em rede. Tratamentos: P01- afluente EEE; P02 – caixa de transição; P03 – poço de visita.

O valor médio de N total em P01 foi de $(24,80 \pm 0,30)$ mg/L e em P02 foi de $(29,72 \pm 0,90)$ mg/L e P03 foi $(25,70 \pm 0,40)$ mg/L (Figura 4). Apesar das concentrações médias de N total apresentarem diferenças entre os pontos, as médias dos pontos P01 e P03 estão dentro, ou ao menos bastante próximas, do intervalo de confiança de 95%. Portanto, a baixa variação entre P01 e P03 indica que provavelmente não houve residual de NO_3^- no esgoto e que provavelmente este foi consumido e atuou na mitigação de odores na rede. De acordo com Park et al. (2014), quando NO_3^- é adicionado ao esgoto, a reação de consumo gera formas gasosas de N, uma vez que o N gasoso não foi quantificado sugere-se que a rota teórica de desnitrificação explicaria a manutenção dos teores N total do efluente semelhantes ao do afluente.

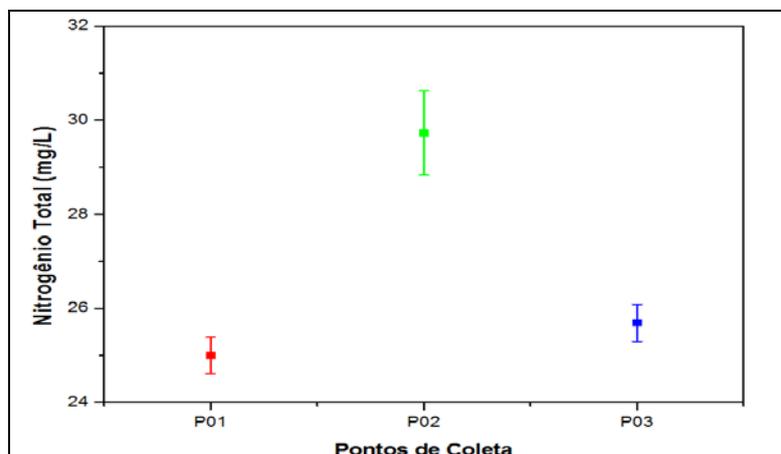


Figura 4: Valores de N total em função da dosagem de $CaNO_3^-$ em rede. Tratamentos: P01- afluente EEE; P02 – caixa de transição; P03 – poço de visita.

A Figura 5 se refere ao monitoramento de H_2S na fase gasosa no P03, onde é possível observar que no período inicial, sem dosagem de NO_3^- , a emissão média de H_2S foi 47,31 ppm, com picos de 257 ppm. Já no período com dosagem de 125 mL de $CaNO_3^-/m^3$ de esgoto foi obtida uma emissão média de 1,42 ppm, com picos máximos de 32,10 ppm. Entretanto, para a dosagem de 155 mL de $CaNO_3^-/m^3$ de esgoto, a concentração média de H_2S foi 0,55 ppm, com picos de 13,70 ppm. Ainda, com a redução na dosagem para 95 mL de $CaNO_3^-/m^3$ de esgoto, a média foi 23,31 ppm, com picos de 126,50 ppm. E por fim, com o período final sem dosagem, obteve-se uma média de 34,57 ppm, com picos máximos de 189,90 ppm.

A dosagem otimizada obtida para a mitigação de H_2S na rede foi de 125 mL de $CaNO_3^-/m^3$ de esgoto. Nesta dosagem a emissão média de H_2S foi de 1,42 ppm e a eficiência foi de 97% na redução de H_2S na fase gasosa. Nessa condição, considerando a característica de dispersão do gás e o enclausuramento parcial do PV, é possível afirmar que a aplicação de $CaNO_3^-$ foi eficiente na mitigação de odores na rede de esgotamento sanitário.

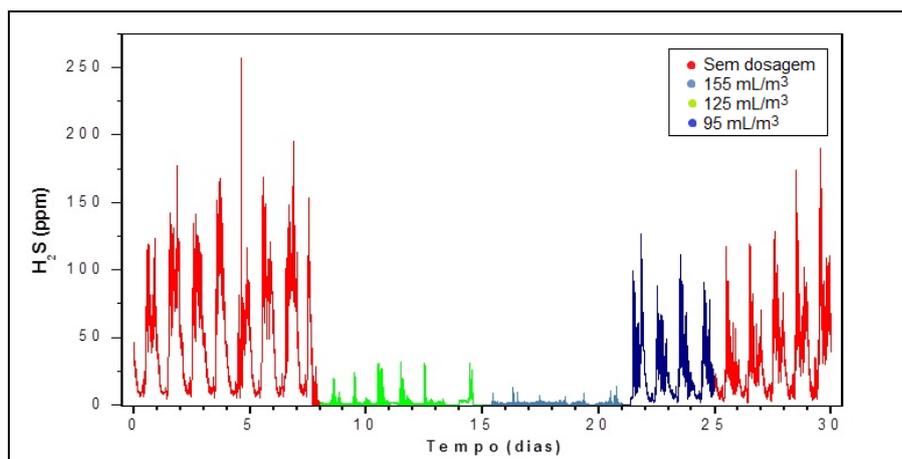


Figura 5: Valores de H_2S em função da dosagem de $CaNO_3^-$ em rede.

CONCLUSÕES

A dosagem de $CaNO_3^-$, visando a mitigação de odores em redes de esgotamento sanitário, não influenciou significativamente pH e N total do esgoto, uma vez que estes apresentaram valores médios semelhantes entre pontos de coleta.

Já os menores teores de S_2^- no meio líquido e H_2S no poço de visita evidenciaram que provavelmente o $CaNO_3^-$ possui uma ação efetiva em favorecer o desenvolvimento de bactérias nitrato-redutoras capazes de oxidar sulfetos, reduzindo assim o estímulo ao crescimento dos grupos sulfo-redutores.

A dosagem otimizada obtida para a mitigação de H_2S na rede em estudo foi de 125 mL de $CaNO_3^-/m^3$ de esgoto.

AGRADECIMENTOS

À toda equipe da Unidade de Serviço Industrial da Sanepar Londrina que contribuiu para a realização deste experimento, Lincoln Massaharu Kikuchi, Luiz Henrique Fujisao da Silva, Ricardo Vinicius de Oliveira Cruz, Everson Lopes de Oliveira, Carlos Henrique Gouveia Mota, entre outros. Agradecemos também a Assessoria de Pesquisa e Desenvolvimento - APD/DMA, da Sanepar e a empresa Yara do Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation) *Standard methods for examination of water and wastewater*, 22. ed. Washington: Publication Office American Public Health Association,. APHA, AWWA, WEF, 2012.
2. CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios*. 2.ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007. 380p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.5).
3. CHURCHILL, P; ELMWE, D. Hydrogen Sulfide odor control in Wastewater Collection Systems. *Newea Journal*. v. 33, n. 1, p. 57-63, mai. 1999.
4. MATHIOUDAKIS, V. L.; VAIPOULOU, E; AIVASIDIS, A. Addition of Nitrate for odor Control in Sewer Networks: Laboratory and Field Experiments. *Global NEST Journal*, v. 8, n. 1, p 37 - 42, 2006.
5. MOHANAKRISHNAN, J., GUTIERREZ, O., SHARMA, K. R., GUIASOLA, A., WERNER, U., MEYER, R. L., KELLER, J., YUAN, Z. Impact of nitrate addition on biofilm properties and activities in rising main sewers. *Water research*. v. 43, p. 4225 – 4237, fev. 2009.
6. PARK, K., LEE, H., PHELAN, S., LIYANAARACHCHI, S., MARLENI, N., NAVARATNA, D., JEGATHEESAN, V., SHU, L., Mitigation Strategies of Hydrogen Sulphide Emission in Sewer Networks. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 95, n. A, p. 251-252, nov. 2014.
7. SENA, H. C. Controle de corrosão e odor em sistemas de esgoto sanitário com aplicação de produtos químicos. *Revista técnica do tratamento de água e efluentes*. v. IV, n. 23, p. 36-43, fev/mar. 2015.
8. ZHANG, X. L., YANAS., TYAGI, R. D., SURAMPALLI R. Y. Odor control in lagoons. *Journal of Environmental Management*. v. 124, p. 62-71, mar. 2013.