

II-295 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O CONTROLE DE ODORES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS DE COLETA E TRATAMENTO DE ESGOTOS

Luiz Alberto Cesar Teixeira⁽¹⁾

Prof. Associado da PUC-Rio (Dep. Eng. Qui. e de Materiais), MSc, PhD. Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay)

Cedric Schmitt

Moacir Mondoni

Pércia Aparecida Patriarca

José Mariano Bonfatti

Endereço⁽¹⁾: Rua Marques de S. Vicente, 225 – 501 L, Rio de Janeiro, RJ - CEP: 22451-040 - Brasil - Tel: (21) 3527-1235 - e-mail: teixeira@puc-rio.br

RESUMO

Uma das técnicas atuais mais custo-eficazes para o controle de odores de H_2S em sistemas de coleta e tratamento de esgotos envolve a oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O peróxido oxida na fonte o sulfeto, evitando assim que sequer o H_2S possa ser gerado. Além disso, por ser um produto químico ambientalmente amigável, o uso do peróxido de hidrogênio não deixa elementos residuais no esgoto tratado além de água e oxigênio. O sulfeto oxidado no processo normalmente termina como enxofre elementar precipitado, o que é particularmente bom porque consome-se menos peróxido no processo do que seria se o sulfeto fosse convertido a sulfato; e além disso, o enxofre elementar precipitado, nos tempos de trânsito e tratamento nas ETEs não reverte à espécie sulfeto, mesmo em condições anóxicas. No presente trabalho são abordados aspectos conceituais da termodinâmica e cinética desse processo visando à obtenção da melhor performance para aplicação prática-real em estações (eficiência e velocidade de oxidação) dentro de sempre presentes limitações de custos.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de odores em ETEs, Controle de odores de H_2S em esgoto, Oxidação de H_2S com peróxido de hidrogênio, oxigenação de esgotos e águas.

INTRODUÇÃO

É visivelmente crescente no Brasil o empenho das companhias de saneamento em otimizar os processos de tratamento de esgotos no que tange a custos e condicionantes ambientais a que os mesmos estão sujeitos.

Os condicionantes ambientais abrangem desde a destinação de lodos gerados, a qualidade das águas dos corpos receptores de esgoto tratado, bem como o controle de emissões de substâncias tóxicas e ofensivas nas cercanias dos sistemas de coleta e tratamento.

Um dos aspectos ambientais que as companhias de saneamento vem mostrando especial interesse na última década é o controle de emissões de H_2S , tanto pela questão de odores que possam afetar as áreas residenciais adjacentes quanto pela questão dos custos significativos causados pela corrosão provocada pelo H_2S sobre equipamentos e materiais construtivos.

Na última década, a tecnologia que vem mostrando grande crescimento de utilização para sanar esses problemas envolve o uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme estudos já publicados por GUEDES NETO (1), SOUZA (4) e MARIN et al. (5). O peróxido atua na origem do problema de emanações de odores de H_2S , oxidando os sulfetos dissolvidos no esgoto. A aplicação é simples, os resultados são percebidos de imediato, e os custos são bem razoáveis face a outras alternativas.

Os autores do presente trabalho têm constatado em inúmeras colaborações com o pessoal técnico do segmento de tratamento de esgotos que existem diversas questões afetas à utilização do peróxido que devem ser

amplamente compartilhadas para que esta tecnologia de controle de odores possa ser empregada de maneira segura, eficiente e sem desperdícios.

Neste contexto, o presente trabalho visa a abordar aspectos conceituais, tecnológicos e ambientais com respeito à utilização do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no abatimento de odores ofensivos de H_2S em sistemas de tratamento de esgoto sanitário.

METODOLOGIA

Nesta sessão aborda-se as características do peróxido de hidrogênio e sua forma de aplicação.

O Peróxido do Hidrogênio e sua aplicação nos sistemas de coleta e tratamento de esgotos

Características relevantes:

- Fórmula química H_2O_2 não contem elementos diferentes dos elementos da água – não introduz elementos estranhos.
- Produto químico líquido: facilidade de armazenamento e dosagem precisa por meio de bomba dosadora ou caixa dosadora por gravidade.
- Oxidante potente ($Eh^0 = 1.8$ V contra o do oxigênio que tem $Eh^0 = 1.2$ V).
- Produto não persistente no meio ambiente: Residuais de H_2O_2 aplicado em águas decompõe-se espontaneamente: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$, contribuindo ainda para oxigenação do esgoto tratado e corpos receptores.
- O H_2O_2 tem atuação razoavelmente seletiva sobre sulfeto e H_2S contido em esgotos. Apenas uma parcela da DBO / DQO é oxidada pelo peróxido nas condições típicas de aplicação, o que faz com que as substâncias dissolvidas degradáveis sejam preferencialmente tratadas nas etapas biológicas (com menor custo).
- Produto químico fabricado em grande escala no Brasil com ampla disponibilidade comercial.
- O produto comercial em sua forma concentrada (acima de 27.5 %) é fortemente oxidante e corrosivo e como tal não se pode correr risco de contato desprotegido com operadores e materiais construtivos não compatíveis. Além disso, o produto comercial concentrado não pode ser confinado em tanques ou trechos de tubulação ou quaisquer recipientes sem alívio da pressão de O_2 que naturalmente deriva do produto concentrado. Como no caso de qualquer produto químico concentrado, novos usuários do produto têm que se instruir com fabricantes e distribuidores com respeito aos procedimentos seguros de manuseio, armazenagem e utilização do produto concentrado. Segurança acima de tudo !

Compreendendo a geração de H_2S em esgoto sanitário, sua oxidação e possibilidade de ressurgimento

O esgoto sanitário tipicamente contém sulfatos associados a tensoativos (como o lauril sulfato de sódio) constituintes de produtos de limpeza doméstica tais como lava-louças e lava-roupas e produtos de uso e higiene pessoal tais como shampoos, condicionadores e sabonetes. Ao transitar pela rede de coleta, o esgoto pode passar por áreas anóxicas onde exista atividade de bactérias redutoras de sulfato. Nessas situações parte do íon sulfato é convertido a íon sulfeto. Este, ainda que em baixa concentrações (1 a 10 mg/L) e em valores de $pH < 8$, já aparece como H_2S (predominante em $pH < 7.2$). E, nessa forma de H_2S , apresenta toxicidade e corrosividade, além de causar o sério incômodo dos chamados odores ofensivos.

Abatimento do H_2S pela oxidação com H_2O_2 na fonte

O diagrama Eh x pH das espécies relevantes de enxofre em águas mostrado na Figura 1 ilustra que o sulfeto dissolvido em água pode se apresentar predominantemente nas seguintes espécies, dependendo do pH da água:

- $pH < 7.2$: H_2S (ácido sulfídrico – volátil)
- $7.2 < pH < 13$: HS^- (íon bissulfeto – não volátil)
- $pH > 13$: S^{2-} (íon sulfeto – não volátil)

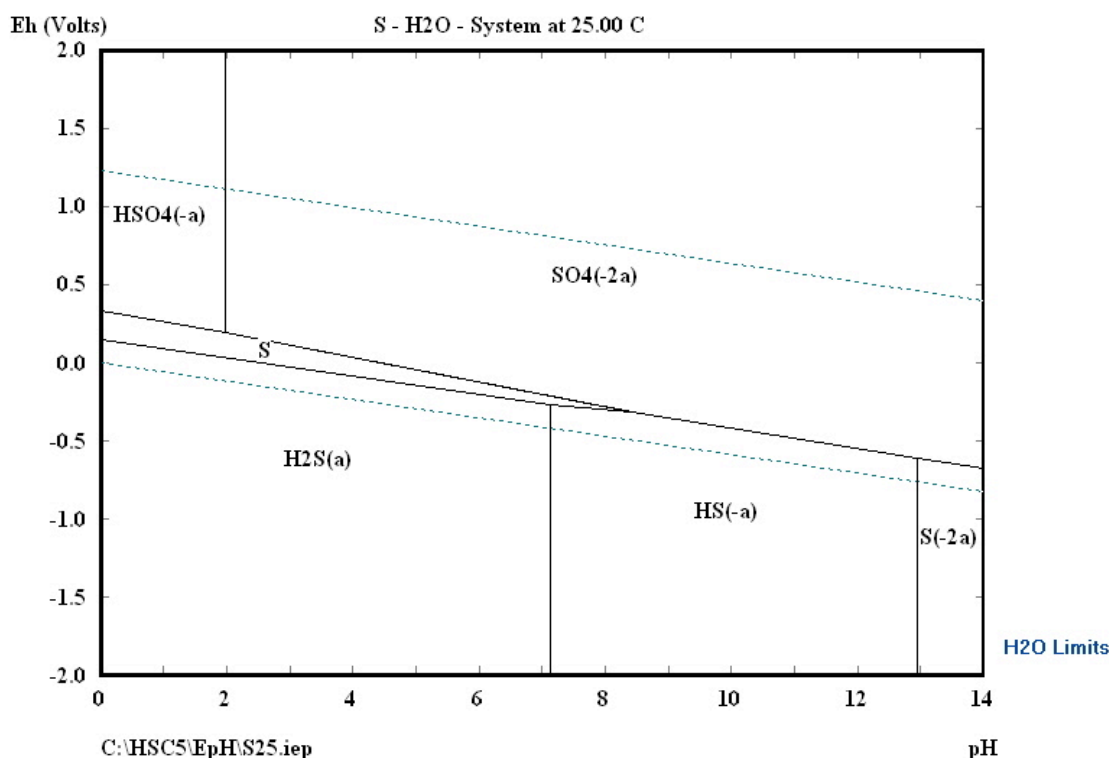


Figura 1: Diagrama de Pourbaix de espécies de selecionadas de enxofre em água.

RESULTADOS / COMPORTAMENTO DO PROCESSO

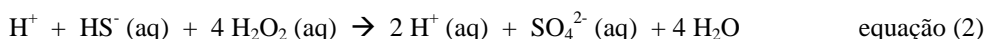
Oxidação do H₂S:

De acordo com o pH do esgoto a tratar, as seguintes reações de oxidação podem ocorrer. E aí residem importantes diferenças nas condições de tratamento com o peróxido.

Em pH < 8.5 predomina a reação que leva à formação de enxofre elementar precipitado na forma de pó coloidal de acordo com a equação 1:



Em pH > 8.5 a reação de oxidação converte o sulfeto direto a sulfato, sem passar por enxofre elementar e consome 4 vezes mais peróxido, de acordo com a equação 2:



Desse modo, vê-se que dependendo do pH o consumo de peróxido pode variar de uma a quatro vezes. Certamente em faixas de pH cerca de 8.5, ambas as reações devem ocorrer, resultando assim numa situação intermediária de consumo de H₂O₂.

Possibilidade de Reversão do H₂S já oxidado

Pela conhecimento prático dos autores, verifica-se que a parcela de H₂S que tiver sido oxidada a sulfato com certeza poderá reverter à forma de sulfeto (e assim H₂S), se o esgoto preoxidado passar novamente por condições anóxicas e mínimo tempo suficiente (minutos) dentro de tubulação ou dentro de reator UASB (RALF), por exemplo.

Por outro lado, a parcela de H_2S que tiver sido oxidada à forma estável de enxofre elementar, essa não reverte a sulfeto e não gera H_2S novamente.

Como comentado previamente então, o valor de pH do esgoto sob tratamento, quanto mais abaixo de pH 8.5 estiver, mais levará à formação de S elementar na oxidação com peróxido, e assim menos chance ocorrerá para reversão bioquímica de volta a sulfeto do H_2S oxidado.

Aspectos Cinéticos e Pontos de Aplicação do Peróxido de Hidrogênio

A reação de oxidação de sulfeto com H_2O_2 é razoavelmente rápida nas condições mais usuais de pH < 8, concentração inicial de sulfeto da ordem de 10 a 15 mg/L e dose de H_2O_2 a partir de 15 mg/L. Nessas condições o tempo mínimo típico de reação para se observar desaparecimento de odor poderá ser de alguns segundos até 10 minutos dependendo do excesso de H_2O_2 aplicado.

Com essas referências, a experiência tem mostrado sucesso em aplicações de H_2O_2 em elevatórias e saídas de reatores UASB (RALF).

A experiência tem também mostrado que concentrações residuais de H_2O_2 (de até 20 mg/L) aplicados em saída de UASB ou de lagoas facultativas, se chegarem a entrar em lagoas aeradas ou tanques aerados de lodos ativados, não comprometem, não causam diminuição da atividade microbiana nesses processos aeróbicos. Não obstante, recomenda-se que em toda implantação de processo onde essa situação possa vir a ocorrer, sejam feitos em laboratório, testes prévios de respirometria de lodo submetido a concentrações de H_2O_2 para confirmar que não haverá problema (5).

Analogamente, sabe-se que concentrações residuais de H_2O_2 na faixa de até 10 mg/L não causam diminuição na atividade metanogênica de lodo anaeróbico (3). Não obstante, caso se preveja a possibilidade de ocorrer chegada de residuais de H_2O_2 a reatores UASB, recomenda-se fazer previamente em laboratório ensaios de atividade metanogênica do lodo contatado com diferentes concentrações de H_2O_2 .

Oxigenação de esgoto tratado e água de corpo receptor

Apesar de ser normal ETEs cumprirem a determinação da Resolução CONAMA 430 de 2011, quanto ao abatimento de DBO, há que se notar que particularmente em épocas de estiagem quando vazões de corpos receptores podem ficar baixas, próximas ou até inferiores aos valores de vazão de referência, pode haver queda na concentração de oxigênio dissolvido (OD) no corpo receptor por conta de o OD do esgoto lançado estar zerado e pela sua DBO residual.

Nessas situações, a aplicação de uma dose oxigenante de H_2O_2 poderá garantir o enquadramento do corpo receptor na classe designada frente à Resolução CONAMA 357 de 2005. Por exemplo, sobre um rio de classe 3 em que imediatamente a jusante do lançamento de esgoto tratado haja necessidade de assegurar OD > 4 mg/L após a zona de mistura, pode ser oportuno realizar uma dose de reforço de H_2O_2 para que o mesmo ao se decompor produza uma OD = 4 mg/L. Para cada 1 mol (34 g de H_2O_2) aplicado gera-se 16 g de O_2 . Assim, para assegurar os 4 mg de OD/L basta aplicar 8.5 mg H_2O_2 /L de esgoto a oxigenar.

CONCLUSÕES / RECOMENDAÇÕES

A aplicação de peróxido de hidrogênio para o abatimento de odores de H_2S em sistemas de coleta e tratamento de esgotos já é uma tecnologia bem estabelecida e de uso crescente no Brasil.

O conhecimento de características do produto aplicado e das reações envolvidas propicia a operação de processos seguros, eficientes e com consumo de oxidante sem excessos desnecessários.

A reação de abatimento de H_2S é favorecida em pH < 8.5 pela formação de S elementar em fase sólida, o qual praticamente não reverte à forma de sulfeto. E além disso, por, nessa condição, além de haver como consumo teórico estequiométrico apenas 1 mol (34 g) de H_2O_2 para cada 1 mol (32 g) de sulfeto a oxidar, a prática mostra que em geral basta um excesso de 50 a 100 % para compensar algumas reações paralelas, ou pela

necessidade de acelerar a reação. Assim, o consumo de peróxido nessa aplicação é tipicamente baixo (cerca de 15 a 25 mg H_2O_2 por litro de esgoto dependendo da concentração de sulfeto a oxidar).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUEDES NETO, J. Controle de odores no sistema de esgoto sanitário dos municípios de Santos e de São Vicente com a utilização de peróxido de hidrogênio. (2005) Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Hidráulica) - Universidade de São Paulo.
2. MARIN, C.A.; ISHISATO, E.M.; BONGIOLO, A.A.; LEITE, B.Z., ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS EM SISTEMA ANAERÓBIO DE GRANDE PORTE, 27 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Goiânia, 2013
3. MIELKE, D., Solvay SA, Comunicação pessoal, trabalho não publicado. 2014
4. SOUZA, M.L., Minimização do Odor em ETE Através da Utilização de Peróxido de Hidrogênio como Oxidante de Sulfetos, 26 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2011
5. TUSSEAU-VUILLEMIN, M.H.; LAGARDE, F.; CHAUVIÈRE, C.; HÉDUIT, A., Hydrogen peroxide (H_2O_2) as a source of dissolved oxygen in COD-degradation respirometric experiments, Water Research, 36 (2002) 793-798