



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

SAMILE BEZERRA DE AGUIAR

**CONTRIBUIÇÃO DA PRESENÇA DE SULFATOS E SULFETOS PARA CORROSÃO
EM ESGOTOS SANITÁRIOS TRATADOS POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO**

FORTALEZA

2019

SAMILE BEZERRA DE AGUIAR

CONTRIBUIÇÃO DA PRESENÇA DE SULFATOS E SULFETOS PARA CORROSÃO EM
ESGOTOS SANITÁRIOS TRATADOS POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharela em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof^o. LD. Francisco Belmino Romero.

Orientadora Profissional: Prof^a. Dra. Erika de Almeida Sampaio Braga.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A232c Aguiar, Samile Bezerra de.

Contribuição da presença de sulfatos e sulfetos para corrosão em esgotos sanitários tratados por lagoas de estabilização / Samile Bezerra de Aguiar. – 2019.

45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Belmino Romero.

Coorientação: Profa. Dra. Erika de Almeida Sampaio Braga .

1. Efluentes. 2. Legislação. 3. Corrosão. I. Título.

CDD 540

SAMILE BEZERRA DE AGUIAR

CONTRIBUIÇÃO DA PRESENÇA DE SULFATOS E SULFETOS PARA CORROSÃO EM
ESGOTOS SANITÁRIOS TRATADOS POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharela em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. LD. Francisco Belmino Romero (Orientador pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dra. Erika de Almeida Sampaio Braga (Orientador profissional)
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - Nutec

Msc. Luiza Maria Gomes de Sena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, o único digno de todo louvor.

Aos meus pais, Wellington e Sange (Maria).

Ao meu irmão, Windson.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que tem feito em minha vida e pela sua infinita misericórdia.

Ao Prof. LD. Francisco Belmino Romero, pela excelente orientação e por todo aprendizado que me foi passado, tanto profissional quanto pessoal.

À Profa. Dra. Erika de Almeida Sampaio Braga, pela orientação técnica e pela imensa ajuda, dedicação e compreensão ao longo da realização deste trabalho.

À M.^a Luiza Maria Gomes de Sena pelo tempo e pelas colaborações a este trabalho.

À minha família: Sange (mãe), Wellington (pai) e Windson (grande irmão), por serem meu alicerce ao longo desses anos, sempre me dando forças para continuar lutando e me mostrando como um bom ser humano deve ser. Vocês são meus heróis.

Ao meu namorado, Joan Pontes, que me deu grande suporte nos momentos difíceis e com toda sua compreensão tem sido meu porto seguro me trazendo calma, paciência, forças e me mostrando que a felicidade se encontra nas pequenas coisas do dia a dia.

Ao meu grande amigo Luis Felipe que pacientemente tanto me suportou durante todos os dias dos anos de graduação sendo minha dupla e, com toda sua genialidade e humildade, ajudou a sanar as minhas dúvidas.

Aos meus amigos Brener Arruda, Ludmila, Matheus Sobrinho e amigos do LabPol, por toda ajuda na minha caminhada acadêmica.

Aos meus amigos de curso que entraram no mesmo período: Nandressa Nobre (“Jovem!”), Herllan (obrigada pelas risadas de nervosismo), Ana Gabrielle (“Gaaabs!”), Ana Clara (“Clarinhaaa”), João Pedro (J.P), Gabriele Diniz (A escritora bem sucedida da turma), Thiago (“Se a vida fosse fácil, ninguém nasceria chorando”). A vocês, muito obrigada por ter tornado esses anos de graduação mais leves e mais suportáveis.

Por fim e não menos importante, agradeço em especial ao meu grande amigo/”pai” e orientador de outros trabalhos, Rodrigo da Costa, que tanto edificou minha vida acadêmica e pessoal, e sua esposa, Delmária, por todo o carinho e ajuda nos momentos difíceis. *“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós”* (Antoine de Saint-Exupéry).

*“You’ll never find a rainbow if you’re
looking down”*

- Charlie Chaplin.

RESUMO

O tratamento biológico de efluentes sanitários, apesar de necessitar grandes áreas para ser implantado, é bastante vantajoso por ser mais simples, menos dispendioso e por utilizar mecanismos naturais, biológicos. Devido às diversas espécies químicas presentes nos efluentes, como os sulfatos (SO_4^{2-}) e sulfetos (S^{2-}), e alguns microrganismos que produzem ácidos, o meio torna-se favorável ao desgaste das estruturas de concreto das redes de esgoto por conta da corrosão que se inicia. Assim, o presente trabalho objetiva avaliar como os sulfatos e sulfetos presentes em efluentes sanitários tratados por lagoas de estabilização localizadas em dez municípios do estado do Ceará podem contribuir para a corrosão das tubulações de concreto dos sistemas, como também visa avaliar a qualidade dos efluentes tratados para fins de lançamento de acordo com os padrões exigidos na Resolução nº 02, de 2 de fevereiro de 2017, do Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA). Desse modo, as amostras foram coletadas e selecionados para análise os seguintes parâmetros físico-químicos: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (S^{2-}), oxigênio dissolvido (OD), pH (a 25 °C) e condutividade (a 25 °C), além dos parâmetros microbiológicos: coliformes totais e termotolerantes. Foi verificado que todos os resultados ficaram dentro dos parâmetros exigidos na resolução e, por isso, pode-se dizer que os tratamentos foram eficazes e todos os efluentes estão aptos para serem lançados em um corpo receptor. Além disso, foi observado que os efluentes analisados estão dentro da classe de fraca agressividade às estruturas de concreto, visto que tiveram teores abaixo de 150 ppm de SO_4^{2-} .

Palavras-chave: Efluentes. Legislação. Corrosão.

ABSTRACT

Biological treatment of sanitary effluents, despite needing large areas to be implanted, is quite advantageous because it is simpler, less expensive and uses natural, biological mechanisms. Due to the various chemical species present in the effluents, such as sulphates (SO_4^{2-}) and sulfides (S^{2-}), and some microorganisms that producing acids, the medium becomes favorable to the wear and tear of concrete structures of sewerage due to corrosion. that starts. Thus, the present work aims to evaluate how sulfates and sulfides present in sanitary effluents treated by stabilization ponds located in ten municipalities of the state of Ceará can contribute to the corrosion of the concrete pipes of the systems, as well as to evaluate the quality of treated effluents. for launching purposes in accordance with the standards required by Resolution No. 02 of February 2, 2017 of the State Environmental Council (COEMA). Thus, the samples were collected and selected for analysis the following physicochemical parameters: sulfate (SO_4^{2-}), sulfide (S^{2-}), dissolved oxygen (DO), pH (at 25 °C) and conductivity (at 25 ° C), besides the microbiological parameters: total and thermotolerant coliforms. It was found that all results were within the required resolution parameters and, therefore, it can be said that the treatments were effective and all effluents are able to be released into a recipient body. In addition, it was observed that the analyzed effluents are within the class of weak aggressiveness to concrete structures, since they had contents below 150 ppm SO_4^{2-} .

Keywords: Effluents. Legislation. Corrosion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Esgotos sanitários	14
3.2	Tratamento de esgotos	14
3.2.1	<i>Lagoas de estabilização</i>	16
3.3	Oxigênio dissolvido	18
3.4	Corrosão	19
3.4.1	Sulfato	21
3.4.1.1	<i>Sulfato de cálcio (CaSO₄)</i>	23
3.4.1.2	<i>Sulfato de sódio (Na₂SO₄)</i>	23
3.4.1.3	<i>Sulfato de magnésio (MgSO₄)</i>	24
3.4.2	Sulfeto	25
3.4.3	Corrosão microbiológica	25
3.4.3.1	<i>Microrganismos mais associados ao processo de corrosão</i>	27
3.5	Testes microbiológicos	28
3.6	Legislação	28
4	METODOLOGIA	30
4.1	Coleta das amostras	30
4.2	Determinação de pH	32
4.3	Determinação de sulfato	32
4.4	Determinação de sulfeto	32
4.5	Determinação do teor de oxigênio dissolvido	34
4.6	Determinação de coliformes totais e termotolerantes (<i>Escherichia coli</i>)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
6	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Norma Brasileira NBR 7.229 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1993), um efluente é definido como sendo a “parcela líquida que sai de qualquer unidade de tratamento”. Assim, os efluentes podem conter resíduos de diversos graus de toxicidade e poluição, desde menos graves (como os resíduos de residências) até os mais poluidores (como os de indústrias, por exemplo).

O esgoto sanitário, segundo a NBR 7.229/1993, é a “água residuária composta de esgoto doméstico, despejo industrial admissível a tratamento conjunto com esgoto doméstico e água de infiltração”. Percebe-se na definição anterior que essa água residuária deve ser passível de tratamento adequado antes de ser lançado em um corpo receptor, sendo de suma importância um tratamento correto e eficaz para esses efluentes. A característica do esgoto está diretamente relacionada ao uso que se dá a água (SANTOS, 2007).

O tratamento de esgotos sanitários pode ser realizado por processos físicos (em que predomina a aplicação de forças físicas), químicos (utiliza produtos químicos e normalmente é utilizado em conjunto com outros processos) e biológicos (remove contaminantes por meio de atividade biológica). Entre esses, o tratamento biológico por lagoas de estabilização tem-se apresentado como um processo mais vantajoso principalmente por utilizar mecanismos naturais mais simples e por ter baixo custo de manutenção (HASAN, SAEED, NAKAJIMA, 2019), apesar de requerer uma grande área para ser implantado.

Uma vez que os efluentes sanitários são resultantes da mistura de diversos rejeitos, há diversas espécies químicas e microrganismos em seu meio que podem causar danos tanto à saúde quanto aos materiais e instalações, influenciando, por exemplo, na corrosividade do meio. De acordo com Dantas (1988), a corrosão pode ser definida, de um modo geral, como sendo “a deterioração de material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos”. Segundo Mehta e Monteiro (2008), nenhum material apresenta durabilidade eterna, estando sujeito a mudanças em suas estruturas com o passar do tempo, principalmente aquelas estruturas que se encontram em ambientes agressivos, como é o caso das estruturas de concreto das redes de esgoto que estão em um mesmo ambiente com efluentes que podem conter espécies agressivas que contribuem para a corrosão desses materiais, como sulfatos e sulfetos.

Além disso, Sanchez e Rosowsky (2008) comentam que a deterioração do concreto também pode ser influenciada por natureza biológica quando se tem envolvimento de macro ou microrganismos no processo de danificação do material, sendo esse processo

chamado de biodeterioração. A biodeterioração pode ocorrer em materiais de diversos locais, sendo muito frequentemente observada em estruturas de saneamento (JOORABCHIAN, 2010; WEI *et al.*, 2010). Nos microrganismos geralmente associados aos processos corrosivos como os do gênero *Thiobacillus*, o enxofre e seus compostos ganham destaque por estarem relacionados a atividades metabólicas de diversos organismos presentes em ambientes de esgotos sanitários, o que leva à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, sendo esse ácido um sério agravante à corrosão na estrutura do concreto (MONTENY *et al.*, 2001).

Assim, o presente trabalho visa analisar as concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}) presentes em amostras de esgotos sanitários tratados por lagoa de estabilização a fim de verificar se os valores estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela Resolução COEMA nº 02/17 para fins de lançamentos e estudar também a possibilidade de certos microrganismos que podem estar presentes no meio liberarem esses compostos de enxofre como resíduo de seus metabolismos e, dessa forma, favorecer à corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Analisar a possível contribuição da presença de sulfato e sulfeto em efluentes sanitários tratados por lagoa de estabilização localizadas em dez municípios do estado do Ceará em relação a corrosão das tubulações de concreto do sistema, assim como, em relação a qualidade do efluente tratado para fins de lançamento.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar amostras de efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) de lagoas de estabilização de diferentes regiões do Ceará, por meio de análises físico-químicas (pH, condutividade, sulfato, sulfeto e oxigênio dissolvido) e por meio de análises microbiológicas (coliformes totais e termotolerantes);
- Comparar os resultados obtidos com os valores máximos permitidos conforme Resolução n° 02, de 2 de fevereiro de 2017, do Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Esgotos sanitários

Os esgotos provenientes de cidades e que são destinados às ETEs basicamente são originados de três fontes: esgotos domésticos (residências, instituições e comércio), águas de infiltração (que podem ocorrer através de tubos danificados, conexões defeituosas) e despejos industriais (de diversos tipos de indústrias) (VON SPERLING, 2005).

As características de um esgoto estão relacionadas ao uso e à forma à qual a água foi submetida. Esses usos, no entanto, são influenciados por alguns fatores como clima da região (climas mais quentes induzem a um maior consumo de água e, conseqüentemente, maior produção de efluentes), porte e hábitos da comunidade, além do seu nível econômico (cidades grandes e de maior nível econômico tendem à ter um elevado consumo de água) (VON SPERLING, 2005).

A qualidade dos esgotos pode ser representada por meio de parâmetros que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. Von Sperling (2014) e Asano *et al.* (2007) destacaram algumas características químicas dos esgotos sanitários, como o fato desses efluentes serem constituídos de espécies orgânicas e inorgânicas. Entre as espécies inorgânicas de esgotos, tem-se espécies dissolvidas, nutrientes, constituintes não metálicos, metais e gases.

3.2 Tratamento de esgotos

O tratamento de esgotos é classificado em quatro níveis principais, como mostrado resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1- Níveis do tratamento de esgotos sanitários

Nível	Remoção
Preliminar	- Sólidos em suspensão grosseiros (areia e resíduos de grandes dimensões);
Primário	- Sólidos em suspensão sedimentáveis; - Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em suspensão.
Secundário	- DBO em suspensão; - DBO em suspensão finamente particulada; - DBO solúvel (associada à matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos, presentes tanto nos esgotos brutos, quanto nos efluentes eventualmente tratados pelo nível primário).
Terciário	- Nutrientes; - Organismos patogênicos; - Compostos não biodegradáveis; - Metais pesados; - Sólidos inorgânicos dissolvidos; - Sólidos remanescentes em suspensão.

Fonte: Adaptado de Sperling (2005)

O tratamento preliminar é eficaz basicamente para retirar os sólidos mais grosseiros, como areia e outros resíduos de maiores dimensões, a fim de proteger e evitar abrasão dos dispositivos de transporte dos efluentes (bombas e tubulações). Já o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica presente em suspensão, que constituem o lodo primário. Nesses dois níveis iniciais há predominância de *mecanismos físicos* de remoção dos poluentes, como processos de mistura, sedimentação e peneiração.

O tratamento secundário objetiva remover a matéria orgânica que ainda resta e eventualmente nutrientes como nitrogênio, fósforo e outros. Nessa etapa, predominam *mecanismos biológicos* em que a remoção dos contaminantes se dá por meio de atividade biológica, como nitrificação e desnitrificação (CORNELLI, AMARAL, DANILEVICZ, GUIMARÃES, 2014).

Os principais métodos de tratamento secundário são: lagoas de estabilização, disposição sobre o solo (por meio de infiltrações ou escoamentos), sistemas anaeróbios, filtros biológicos (reatores aeróbios com biofilmes) e lodos ativados (VON SPERLING, 2005).

O tratamento terciário objetiva remover tanto poluentes específicos que normalmente tem um certo grau de toxicidade, ou que são não biodegradáveis, quanto remover os resíduos que não foram extraídos eficientemente no tratamento secundário.

Desses níveis de tratamento, o preliminar é crucial e deve estar presente em todas as ETEs. Além disso, Von Sperling (2005) comenta que o tratamento secundário não necessariamente encontra-se logo após o preliminar e que o tratamento terciário nem sempre está incluso em ETEs de países em desenvolvimento, como o Brasil.

3.2.1 Lagoas de Estabilização

Os sistemas de lagoas de estabilização são tratamentos biológicos considerados formas bastante simples para o tratamento de esgoto. Von Sperling (2002) comenta que as lagoas de estabilização são mais indicadas para regiões de clima quente e países em desenvolvimento, visto que o clima da região é mais favorável (temperatura e insolação elevadas), não necessita de muitos equipamentos (o que torna o processo mais econômico, sendo viável para os países não desenvolvidos) e por ter suficiente disponibilidade de área livre em um grande número de localidades.

Nessa etapa secundária, os principais microrganismos envolvidos ao tratamento dos esgotos são as bactérias, protozoários, fungos, algas e vermes. Destes, no entanto, as bactérias são os mais importantes na estabilização da matéria orgânica e, considerando-se que a principal função de um sistema de tratamento é a remoção da matéria orgânica (que pode se relacionar quantitativamente à demanda bioquímica de oxigênio – DBO, visto que essa demanda é a quantidade de oxigênio molecular necessária à estabilização da matéria orgânica decomposta aerobicamente via biológica), as bactérias heterotróficas são os principais agentes desse mecanismo, visto que são organismos que obtêm sua energia a partir da degradação de moléculas orgânicas (DOMINGUES *et al.*, 2007). Os principais sistemas de lagoas de estabilização encontram-se resumidamente na Tabela 2.

Tabela 2- Principais tipos de lagoas de estabilização e suas características

Sistema de lagoa	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Facultativa	A matéria orgânica (M.O) que se sedimenta como lodo é decomposta por bactérias anaeróbias. Já a M.O dissolvida que não se sedimenta é decomposta por bactérias aeróbias.	<ul style="list-style-type: none"> • Construção e manutenção simples; • Ausência de equipamentos mecânicos; • Satisfatória remoção de M.O; • Remoção de lodo necessária apenas após períodos > 20 anos; 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer grandes áreas; • Performance pode variar com as condições climáticas;
Anaeróbia - facultativa	Constitui-se em dois sistemas em que a maior parte da M.O é removida inicialmente na lagoa anaeróbia (mais profunda e com menor volume). A M.O restante é removida posteriormente na lagoa facultativa.	<ul style="list-style-type: none"> • Tão vantajosa quanto à lagoa facultativa; • Requer menor área do que a lagoa facultativa única; 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de maus odores na lagoa anaeróbia; • Necessidade de remoção contínua ou periódica do lodo acumulado;
Aerada facultativa	O oxigênio é obtido mecanicamente por aeradores. É dita "facultativa" pelo fato do nível de energia introduzida pelos aeradores ser suficiente apenas para a oxigenação, mas não para manter os sólidos em suspensão.	<ul style="list-style-type: none"> • Requer áreas inferiores às lagoas facultativas e anaeróbio-facultativa; • Mais independente das condições climáticas; • Reduzidas possibilidades de maus odores; 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos simples devido ao uso de equipamentos mecânicos; • Requer maior energia; • Necessidade de remoção contínua ou periódica do lodo acumulado;
Aerada de mistura completa - decantação	Possui um alto nível de aeração com uma turbulência tal que permite, além da oxigenação, a mistura de todos os constituintes em toda a lagoa. A lagoa de decantação tem a finalidade de permitir a sedimentação e acúmulo dos sólidos formados.	<ul style="list-style-type: none"> • Requer a menor área dentre todos os tipos de lagoas; • Elevada eficiência; • Mais independente das condições climáticas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Rápido preenchimento da lagoa de decantação com o lodo (2 - 5 anos); • Necessidade de remoção contínua ou periódica do lodo acumulado;
Maturação	Objetiva remover os organismos patogênicos. Nessas lagoas, tem-se condições que sejam adversas às bactérias patogênicas, como radiação UV, elevado pH, elevado O.D, falta de nutrientes.		<ul style="list-style-type: none"> • Requer maiores áreas;

Fonte: Adaptado de Sperling (2002, vol. 3)

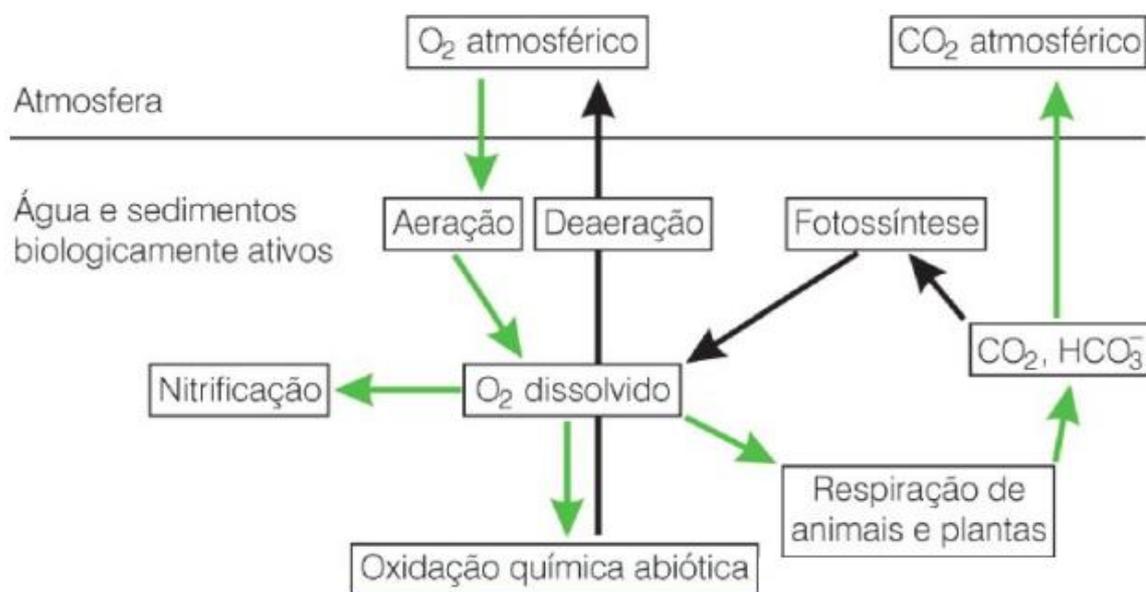
3.3 Oxigênio dissolvido

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio (O_2) é um dos mais importantes, pois está intimamente relacionado com a dinâmica dos ecossistemas aquáticos, além de ser um dos indicadores de poluição da água. Águas mais poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido (uma vez que se tem um grande consumo de oxigênio na decomposição de compostos orgânicos), enquanto águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido mais elevadas. No entanto, esse é um parâmetro que não deve ser considerado isoladamente como indicador de qualidade de água, visto que uma água eutrofizada pode estar em situação de supersaturação apresentando concentrações maiores que 10 mg O.D/L (PIVELI, 2000).

Esse gás é também um componente indispensável para o metabolismo dos organismos aeróbios que se encontram nos corpos hídricos, além de ser imprescindível para análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que representa o potencial de matéria orgânica biodegradável presente nas águas e nos efluentes.

As principais fontes de O_2 nos corpos hídricos são a atmosfera, por meio do equilíbrio na interface atmosfera ($O_{2(g)} \rightleftharpoons O_{2(aq)}$), e a fotossíntese, processo este que libera oxigênio por organismos aquáticos como os fitoplanctons (que são algas fotossintetizantes) (ANA, 2013). A Figura 1 apresenta um esquema de algumas fontes e perdas do oxigênio dissolvido na água.

Figura 1- Fontes e processos simplificados de perdas de O_2 dissolvido na água



3.4 Corrosão

Os problemas relativos à corrosão são frequentes e causam perdas econômicas diretas, como os custos de manutenção e substituição dos materiais, ou indiretas, como perdas de produto, perdas de eficiência e, em alguns casos, pode até contaminar os produtos envolvidos.

Um dos conceitos mais aceitos sobre corrosão define-a como sendo a deterioração do material (metálico ou não), por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou a esforços mecânicos (GENTIL, 1996). De acordo com Gentil (1996), um processo corrosivo pode ocorrer sob variadas formas de acordo com a aparência ou forma de ataques, além das diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo a morfologia, de acordo com as causas ou os mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e a localização do ataque. A Tabela 3 apresenta alguns dos principais tipos de corrosão de acordo com a morfologia do processo.

Tabela 3- Breve descrição dos principais tipos morfológicos de corrosão

Morfologia	Descrição
Uniforme	Corrosão ocorre em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura;
Placas	Formam-se placas com escavações, uma vez que a corrosão se localiza apenas em algumas regiões do material;
Alveolar	Há produção de sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;
Puntiforme (ou por pite)	Corrosão se processa em certos pontos ou em pequenas áreas localizadas produzindo <i>prites</i> *;
Intergranular	O processo de corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do material, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos (<i>CTF - Corrosão sob Tensão Fraturante</i>);
Intragranular	Semelhante ao tipo intergranular, exceto pelo fato do processo ocorrer diretamente nos grãos da rede;
Filiforme	Corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções;

Esfoliação

A corrosão se processa em planos paralelos à superfície, normalmente devido ao alongamento e achatamento de grãos da superfície que foram transformados devido a constantes trabalhos mecânicos sobre a região

Empolamento pelo hidrogênio

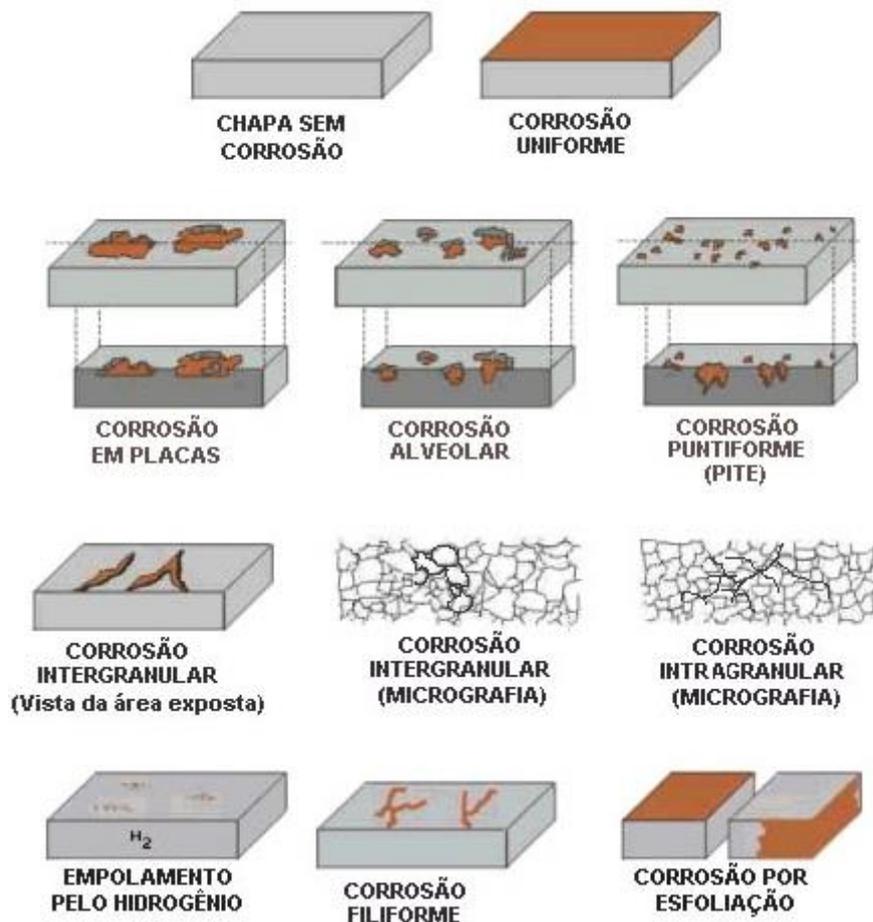
O hidrogênio atômico pode penetrar no material, difundindo-se rapidamente e, em regiões com vazios, pode se transformar em $H_2 (g)$, exercendo assim uma pressão e originando a formação de bolhas que podem danificar a estrutura do material

***Pites:** são cavidades que apresentam fundo em forma mais angulosa e a profundidade geralmente é maior do que seu diâmetro.

Fonte: Gentil (1996)

A Figura 2 representa esquematicamente alguns tipos de corrosão de acordo com o seu aspecto.

Figura 2- Representação esquemática de algumas formas de corrosão



Fonte: Adaptado de ICZ (2019)

Gentil (1996) comenta que se pode ter diferentes mecanismos de corrosão de acordo com o meio corrosivo e o material, como por exemplo o mecanismo eletroquímico e o químico. De acordo com o mesmo autor, o *mecanismo eletroquímico* envolve reações químicas com transferência de carga ou elétrons de uma região para outra através de uma interface ou eletrólito, o que normalmente é observado em casos de materiais metálicos em contato com um eletrólito. São exemplos desse mecanismo corrosões no solo e em sais fundidos. Esse mecanismo basicamente é composto por 3 etapas: 1) processo anódico, em que há passagem dos íons (no ânodo) para a solução; 2) deslocamento de elétrons e íons, observando-se, nessa etapa, a transferência de elétrons da região anódica para a catódica por meio de um circuito metálico e uma difusão de espécies positivas (cátions) e negativas (ânions) na solução; e 3) processo catódico, caracterizado pelo recebimento de elétrons, na região catódica, por espécies existentes na solução.

Já no *mecanismo químico*, as reações químicas ocorrem diretamente entre o material metálico ou não-metálico com o meio corrosivo, sem ocorrer geração de corrente elétrica no meio. Este tipo de mecanismo é bastante comum em materiais não-metálicos (GENTIL, 1996). A corrosão química também é chamada de corrosão seca por não necessitar de um eletrólito líquido para conduzir o processo.

Dantas (1988) comenta sobre outros tipos de corrosão, como a corrosão por pilhas de concentração. Neste caso, tem-se materiais de mesma natureza e a diferença de potencial que pode existir é devido ao contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito (*pilha de concentração diferencial*), ou em contato com um mesmo eletrólito, mas em locais cujos teores de oxigênio dissolvido são diferentes (*pilha de aeração diferencial*). A corrosão por aeração diferencial é mais localizada e normalmente formam-se pites ou alvéolos, sendo o ânodo e o cátodo a região menos e mais aerada, respectivamente.

3.4.1 Sulfato

O ataque por sulfato encontra-se entre os principais impactos à durabilidade das estruturas de concreto. Conforme relatado por Souza (2006), o processo de deterioração do concreto pelo ataque de sulfatos envolve as seguintes etapas principais:

- i) Difusão das espécies agressivas nos materiais da base cimentícia, por entre a rede de poros existente;
- ii) Reações químicas entre os íons e produtos da hidratação do cimento, formando compostos expansivos;

iii) Fissuração e desintegração da matriz, o que resulta na perda de resistência e durabilidade.

Os meios mais conhecidos de ataque por sulfatos a essas estruturas são: (1) reação do sulfato com os produtos de hidratação da alumina e/ou aluminato tricálcico não hidratado, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (representado por C_3A), formando produtos que geram expansão do concreto, como a etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) e (2) reação com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produzindo gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que também é um composto expansivo (COSTA, 2004). Ao sofrer ataque do sulfato, inicialmente o concreto adquire uma coloração esbranquiçada. Em seguida, pode apresentar fissuração, visto que a etringita formada pode levar o concreto endurecido à expansão e, por conta da baixa resistência do concreto à tração, este pode sofrer deformações e consequentes fissurações (COSTA, 2004).

De acordo com Góis (2016), há alguns tipos de sais de sulfatos que ganham destaque quanto ao ataque sobre concreto, uma vez que a intensidade deste ataque está relacionada ao cátion que está interagindo com o ânion SO_4^{2-} do sal. Alguns dos sais mais apresentados na literatura são o sulfato de cálcio (CaSO_4), de sódio (Na_2SO_4) e de magnésio (MgSO_4). A Tabela 4 estabelece alguns graus de agressividade por exposição aos sulfatos de acordo com a Norma Brasileira ABNT NBR 12655/2015. De acordo com essa Norma, em caso de condições severas de agressividade, devem ser usados obrigatoriamente cimentos resistentes a sulfatos

Tabela 4- Algumas condições para concreto exposto em soluções contendo sulfatos

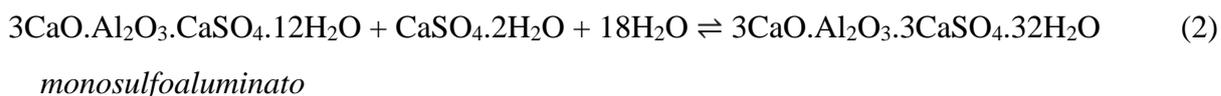
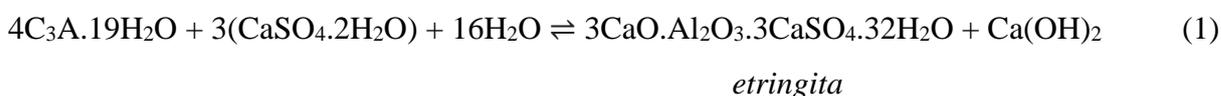
Condições de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel (SO_4) presente na água (ppm)	Sulfato solúvel em água (SO_4) presente no solo % em massa
Fraca	0 - 150	0,00 - 0,10
Moderada	150 - 1500	0,10 - 0,20
Severa	> 1500	> 0,20

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 12655:2015

3.4.1.1 Sulfato de Cálcio (CaSO_4)

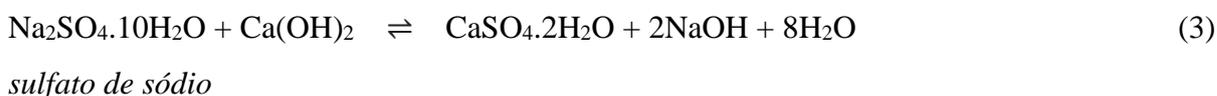
O sulfato de cálcio é encontrado mais frequentemente na forma hidratada (gesso/gipsita). Silva Filho (1994) considera que o sulfato de cálcio é agressivo, visto que sua reação com os aluminatos hidratados pode causar um grande aumento no volume interno da estrutura, pois a etringita formada ocupa um volume de 2,5 vezes maior que o volume ocupado pelo aluminato tricálcio.

Esse sulfato pode reagir com o aluminato tricálcio hidratado formado durante a hidratação do cimento, formando, por fim, etringita e portlandita (hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), como seguem nas Equações 1 e 2 (COUTINHO, 2001; COSTA, 2004):



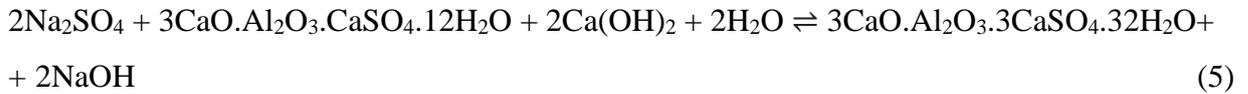
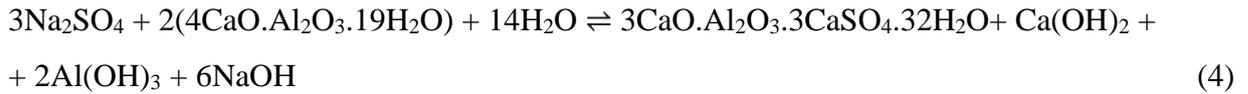
3.4.1.2 Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)

Costa (2004) comenta que os sulfatos de sódio (Na_2SO_4) apresentam uma solubilidade cerca de 20x maior do que os sulfatos de cálcio (CaSO_4) e, por isso, o autor considera aqueles sais como mais agressivos. Esses sais podem reagir com o hidróxido de cálcio (portlandita) presente na composição do concreto, formando gipsita (gesso), como mostrado na Equação 3.



O hidróxido de sódio formado pode ser considerado um bom subproduto para o sistema, visto que irá favorecer a manutenção da alcalinidade deste, o que é essencial para a estabilidade e resistência do concreto uma vez que seu pH ótimo encontra-se entre 12 - 13 (CASCUDO, 1997).

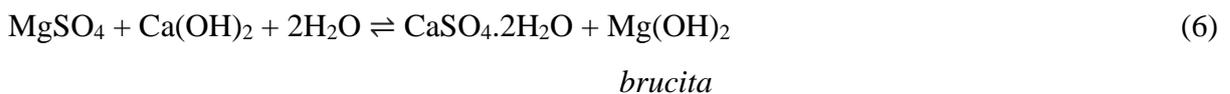
Outra possível interação do Na_2SO_4 é com o aluminato tricálcio hidratado, como segue nas Equações 4 e 5.



Tanto a etringita quanto a gipsita formadas nos poros da pasta de cimento são compostos expansivos que, embora não gerem diretamente grandes tensões internas, podem danificar a estrutura de concreto indiretamente, uma vez que o preenchimento desses vazios interfere na perfeita acomodação da estrutura da pasta de cimento que ocorreria naturalmente. Conseqüentemente, surgem tensões internas no material que, inicialmente, até são suportadas por regiões inalteradas ao redor da região lesionada, entretanto, com a intensificação desse processo, a região sem o ataque químico não consegue mais suportar as tensões de tração geradas pela região atacada, dando início, assim, ao processo de fissuração (SOUZA, 2006).

3.4.1.3 Sulfato de Magnésio (MgSO_4)

Costa (2004) considera o sulfato de magnésio como sendo um dos sais mais danosos ao concreto, uma vez que sua solubilidade é cerca de 35x maior que a solubilidade do CaSO_4 . As Equações 6 e 7 trazem as reações que possivelmente ocorrem nesse caso.



O hidróxido de magnésio formado ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) acaba favorecendo a danificação do concreto, uma vez que sua formação consome $\text{Ca}(\text{OH})_2$, diminuindo o pH da pasta cimentícia. A fim de manter o equilíbrio, a fase de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) presente na pasta de cimento acaba liberando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que contribui para o aumento do pH do meio mas também para a descalcificação da estrutura (SOUZA, 2006).

3.4.2 Sulfeto

O sulfeto é encontrado em maior abundância na forma de gás incolor, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), tendo um odor forte e característico de ovo podre. Apresenta uma boa solubilidade em líquidos polares como o álcool e água. Schmidell (2007) mostra que nos ambientes aquáticos a composição do H_2S é influenciada principalmente pelo pH do meio, sendo que em meios mais ácidos a forma predominante é a não ionizada (H_2S), enquanto em meios com valores maiores de pH grande parte do sulfeto dissolvido encontra-se nas formas ionizadas HS^- e S^{2-} , conforme os equilíbrios mostrados resumidamente nas Equações 8 e 9:



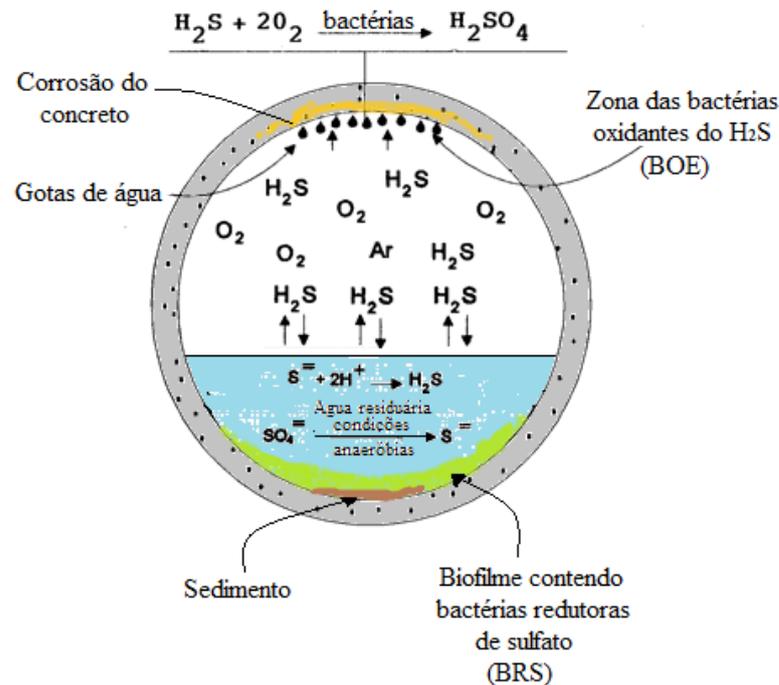
O sulfeto pode ser obtido através da dessulfatação (processo de redução de sulfatos a sulfetos) realizada por bactérias redutoras de sulfato (BRS) em ambientes ausentes de oxigênio. Essa espécie pode então ser oxidada a ácido sulfúrico, reduzindo o pH do meio e contribuindo, assim, para a formação de um ambiente agressivo.

3.4.3 Corrosão microbiológica

Videla (1981) comenta que o termo corrosão microbiológica é utilizado normalmente para expressar a participação dos microrganismos nos processos corrosivos de forma ativa. De acordo com o autor, os microrganismos podem participar da corrosão de duas principais formas: 1) produzindo substâncias originadas em seu crescimento ou em seu metabolismo, que acabam transformando o meio originalmente inerte em agressivo; 2) originando pilhas de aeração diferencial devido ao consumo desequilibrado de oxigênio em algumas regiões localizadas.

A Figura 3 mostra um esquema geral do processo que comumente ocorre em tubulações de concreto que transportam efluentes contendo sulfatos e/ou sulfetos.

Figura 3- Esquema do processo corrosivo em redes de concreto coletoras de esgotos



Fonte: Modificado de KAUSHAL & NAJAFI (2018)

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido pela redução de SO_4^{2-} a S^{2-} pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) pode ser liberado para a atmosfera do sistema de acordo com o fluxo e a turbulência das redes. Estando na atmosfera do sistema, o H_2S pode ser oxidado à ácido sulfúrico (H_2SO_4) pelas bactérias oxidantes de enxofre (BOE) presentes na estrutura interna do duto. O ácido, por sua vez, difunde-se nos poros do material cimentício e com o tempo, ao se concentrar, começa a atacar a pasta de cimento do concreto e a consequente formação de produtos expansivos na estrutura, como etringita e gipsita (HVITVED-JACOBSEN *et al.*, 2013).

O processo de corrosão microbiológica do concreto pode ser influenciado por alguns fatores intrínsecos e extrínsecos ao material. De acordo com Gois (2016), nos fatores intrínsecos ao material, pode-se destacar o teor de cimento no concreto, a relação de água/cimento, a presença de agregados e a porosidade do concreto, dentre outros. Já os fatores extrínsecos está mais relacionado a condições ambientais relativas às redes de esgoto, como temperatura (que afeta não só as velocidades das reações químicas envolvidas no processo de deterioração e na taxa de difusão dos produtos, como também afeta no crescimento dos microrganismos envolvidos), umidade relativa (as bactérias oxidantes de enxofre - BOE, têm um desenvolvimento ótimo em alta umidade relativa), pH e matéria orgânica biodegradável

(que é usada como substrato para o crescimento do biofilme de bactérias redutoras de sulfato - BRS).

3.4.3.1 *Microrganismos mais associados ao processo de corrosão*

Segundo Stanaszek-Tomal (2016), um dos gêneros mais comuns de bactérias presentes em sistemas de tratamento de efluentes é o *Thiobacillus*, que são microrganismos que crescem numa temperatura ótima em torno de 25 – 35 °C e são capazes de oxidarem sulfeto, enxofre elementar, tiosulfato e outras espécies de enxofre. Como mostrado na Figura 3, simplificada, destacam-se dois grupos de bactérias que participam do processo de corrosão microbiológica, as bactérias que reduzem sulfato (BRS) e as que oxidam o enxofre (BOE).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são bactérias anaeróbias responsáveis pelo processo da sulfetogênese, que é um processo em que compostos sulfurados como sulfato e sulfito são reduzidos a sulfeto. Essas bactérias se desenvolvem em ambientes com pH entre 5,5 e 8,5, sendo 7,2 o pH ótimo para seu crescimento (GENTIL, 1996). Por serem anaeróbios, esses microrganismos permanecem inativos na estrutura dos sistemas de efluentes até que uma camada de lodo esteja presente isolando a superfície de modo a reduzir o oxigênio presente no meio. Geralmente os microrganismos mais nocivos aos materiais se desenvolvem na forma de um biofilme que permite que eles criem um ambiente favorável em termos de nutrientes, umidade e até associação com outros organismos, tornando-se assim mais resistentes às situações adversas como os choques térmicos ou hidráulicos, a presença de antibióticos ou inibidores de crescimento (HERISSON, 2012). Quando isso acontece, as BRS reduzem SO_4^{2-} a S^{2-} , sendo que uma pequena parte deste enxofre reduzido é assimilado pelos microrganismos do meio, enquanto a maior parte é excretada na forma de íon sulfeto normalmente hidrolisado produzindo H_2S . O sulfeto de hidrogênio (H_2S) ajuda a baixar o pH do meio e na sua forma gasosa que está em equilíbrio com a forma dissolvida, acaba favorecendo a produção de fortes odores. O $H_2S_{(g)}$ que se encontra livre na atmosfera dos sistemas pode então ser metabolizado por bactérias aeróbicas oxidantes de enxofre (BOE), formando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que irá diminuir drasticamente o pH da região de contato com o concreto, o que acarreta o início da desintegração do concreto (STANASZEK-TOMAL, 2016).

3.5 Testes microbiológicos

Os testes microbiológicos de coliformes (totais e termotolerantes) são importantes para mostrar a qualidade microbiológica da água e, neste caso, dos efluentes que serão lançados posteriormente em um corpo receptor. Como impacto resultante do lançamento de efluentes não tratados ou tratados de forma insatisfatória, pode-se ressaltar o aumento de várias doenças de veiculação hídrica, tais como a febre tifoide, cólera e disenteria.

Os coliformes totais constituem um grupo de bactérias bacilares (em formato de bastonete), gram-negativas, aeróbias facultativas e não formadoras de esporos, que fermentam lactose produzindo gás em um período de 24-48 h a $35,0 \pm 0,5$ °C (MADIGAN, MARTINKO, BENDER, BUCKLEY e STAHL, 2016). Normalmente os coliformes estão presentes em grandes quantidades no trato intestinal dos homens e dos animais e, assim, sua presença na água acaba sendo um indicador de contaminação fecal. A maioria das bactérias do grupo coliforme pertence principalmente aos gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter* (FUNASA, 2013).

Os coliformes termotolerantes constituem um subgrupo dos coliformes totais, diferenciando-se pelo fato das bactérias desse subgrupo fermentarem lactose a $44,5 \pm 0,2$ °C em um período de 24 h. O principal representante é a *Escherichia coli* de origem fecal e, por isso, é considerado o mais específico indicador de contaminação fecal (FUNASA, 2013).

Segundo Sartori (2004), os efluentes de lagoa de estabilização com tempos de detenção maiores que 20 dias têm grandes possibilidades de não conterem protozoários patogênicos e ovos de larvas, mas podem conter ainda bactérias e vírus oriundos dos dejetos humanos. O autor menciona que vários fatores podem interferir na remoção de bactérias em lagoas, como tempo de detenção, temperatura, radiação ultravioleta, pH, aumento da concentração de oxigênio dissolvido, entre outros fatores.

3.6 Legislação

A Resolução Nacional nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) apresenta no Art. 21 da Seção III as condições para lançamento direto dos efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, sendo os seguintes padrões:

- a) pH entre 5 e 9;

- b) temperatura inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deve exceder a 3 °C;
- c) materiais sedimentáveis até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone de Imhoff;
- d) Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO 5 dias, a 20 °C de um máximo de 120 mg/L
- e) substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) até 100 mg/L; e
- f) ausência de materiais flutuantes.

Além disso, a Resolução Estadual nº 02, de 2 de fevereiro de 2017, do Conselho Estadual do Meio Ambiente (COEMA) apresenta em sua Seção II, Art. 12, que os efluentes sanitários somente poderão ser lançados diretamente no corpo hídrico desde que obedeçam, além dos itens já especificados anteriormente, os seguintes padrões:

- g) teor de sulfeto: até 1 mg/L
- h) NMP de coliformes termotolerantes: até 5000 CT/100 mL;
- i) sólidos suspensos totais até 150,0 mg/L (para lagoas de estabilização).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta das amostras

As amostras analisadas foram coletadas em dez lagoas de estabilização localizadas em diferentes municípios do Estado do Ceará, durante os meses de agosto a novembro de 2019.

Os efluentes coletados receberam tratamentos específicos em campo, quando necessário e de acordo com a análise objetivada, seguindo-se os procedimentos descritos no Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011).

As análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

Os parâmetros selecionados para o estudo foram: pH (a 25 °C), teor de oxigênio dissolvido (OD), concentrações de sulfatos e sulfetos e bactérias do grupo Coliformes (totais e termotolerantes).

Todas as análises foram conduzidas conforme as metodologias descritas no livro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).

Para análise do teor de oxigênio dissolvido, coletou-se o efluente em um frasco de rosca esmerilhada e para preservação da amostra, adicionou-se logo após a coleta 20 gotas de solução de sulfato de manganês (MnSO_4) e 20 gotas de azida sódica (NaN_3). Para análise de sulfeto, as amostras foram coletadas também em um frasco de rosca esmerilhada e para preservação da amostra foi adicionado, antes da coleta, 9 gotas de acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, após a coleta, 2 gotas de hidróxido de sódio (NaOH). Após coleta e preservação, as amostras foram acondicionadas em isopor com gelo e levadas ao laboratório até 24 horas após coleta. A Figura 5 apresenta uma comparação da amostra coletada e após receber tratamento e ser filtrada.

Figura 4- Coleta de amostra em lago de estabilização



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 5- Amostra coletada (à esquerda) e amostra filtrada pós coleta (à direita)



Fonte: elaborada pela autora.

4.2 Determinação de pH: Método Eletrométrico (APHA, 2012)

As análises de pH das amostras foram feitas por meio do método Eletrométrico, no qual é baseado na determinação da atividade de íons H^+ usando eletrodo de vidro combinado.

4.3 Determinação de sulfato: Método Turbidimétrico (APHA, 2012)

As análises para determinação do teor de sulfato foram realizadas pelo Método Turbidimétrico com algumas modificações.

O sulfato é precipitado na amostra, em meio levemente ácido, com cloreto de bário ($BaCl_2$), de acordo com a seguinte equação reacional:



O sulfato de bário precipitado confere uma certa turbidez nos sistemas, sendo essa suspensão medida no espectrofotômetro. Para a realização das medidas de forma coerente, construiu-se previamente uma curva de calibração com soluções padrão de sulfato e obteve-se uma absorvância máxima no comprimento de onda de 420 nm, sendo adotado este comprimento de onda como padrão para a medição de todas as amostras seguintes. A concentração mínima detectável reportada na literatura é de aproximadamente 1 mg SO_4^{2-} /L e todas as análises foram feitas em duplicatas.

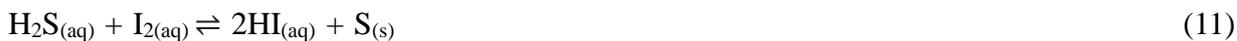
4.4 Determinação de sulfeto

Para a determinação do teor de sulfeto, foi utilizado o Método Iodométrico com algumas modificações.

Transferiu-se 100 mL de cada amostra para Erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se 10 mL de solução de iodo 0,025N. Em seguida, adicionou-se 2 mL de HCl 6N e foi observado se houve mudança de coloração antes de iniciar a titulação, sendo adicionada solução de iodo caso necessária.

O sulfeto presente nas amostras é acidificado pelo HCl adicionado, formando H_2S como mostrado na seguinte equação 11:

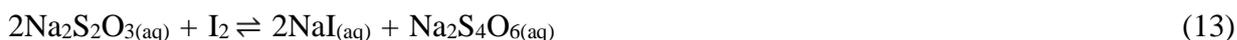
Oxidação do H_2S pelo iodo:



O enxofre formado não se solubiliza na solução, tornando o meio levemente turvo. As titulações iodométricas envolvem sempre soluções contendo iodo em presença do íon iodeto e, por isso, o iodo combina-se com o íon iodeto formando o triiodeto, conforme a Equação 12:



O método indireto consiste em tratar a espécie oxidante que se quer determinar com um excesso de iodeto de potássio (KI) e titular o iodo liberado com uma solução padrão redutora de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), como mostrada na Equação 13:



Ou, de forma simplificada:



A titulação pode ser efetuada em meio neutro ou levemente ácido e, como mostrado anteriormente na Equação 14, o tiosulfato (S_2O_3^-) é quantitativamente oxidado pelo iodo a íon tetrionato (S_4O_6^-).

O ponto final nas titulações iodométricas é assinalado por uma suspensão aquosa de amido que é usada como indicador durante a adição dos reagentes nas amostras. O amido é um polissacarídeo formado pelos monômeros amilose (α -amilose) e amilopectina (β -amilose). Estas substâncias formam com o triiodeto complexos de adsorção de cores bem características, como o iodo-amilose que apresenta uma cor azul intensa enquanto o complexo iodo-amilopectina produz uma cor violácea. A cor predominante do ponto final dessas titulações, no entanto, é o azul intenso do complexo iodo-amilose (ANDRADE, 2001).

4.5 Determinação do teor de oxigênio dissolvido

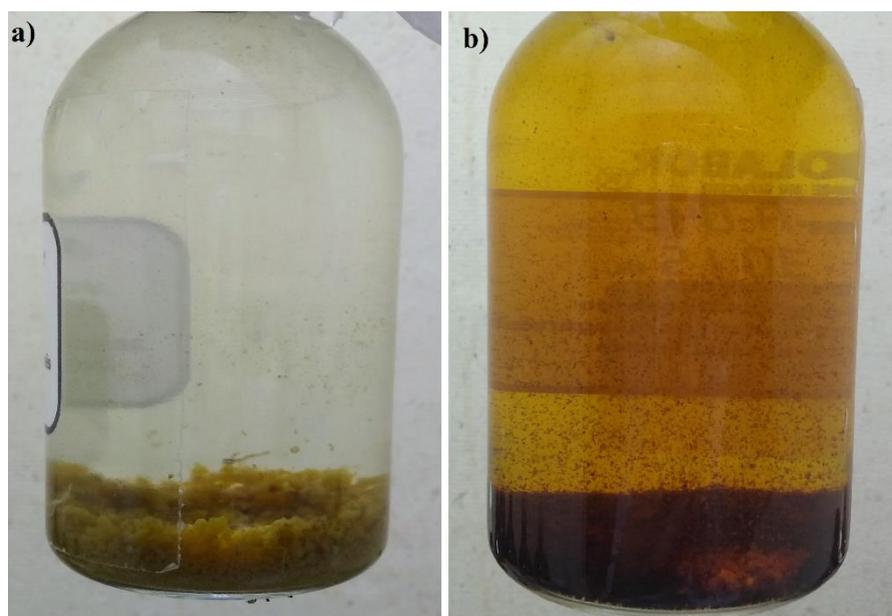
O teor de oxigênio dissolvido nas amostras foi feito pelo Método Iodométrico, tendo sido feita algumas modificações.

As amostras foram coletadas e posteriormente armazenadas em frascos específicos de D.B.O. Adicionou-se 1 mL de sulfato de manganês (MnSO_4) e, em seguida, transferiu-se 1 mL de azida sódica (NaN_3) nos sistemas, que é utilizada a fim de remover a possível interferência de nitritos. Depois, as amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A, provocando a ruptura dos flocos e o desenvolvimento de uma coloração amarelada cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra (Figura 6). A reação a seguir expressa o ocorrido:



Após misturar novamente cada amostra no seu frasco e notar o máximo de desaparecimento de flocos do precipitado possível, foi transferido um volume de 100 mL de amostra para erlenmeyer, sendo adicionado 1 mL de solução de amido 5%. Por fim, as amostras foram tituladas com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025N até a mudança de cor do marrom escuro para incolor.

Figura 6- Amostra a) com baixo teor de O.D; e b) com alto teor de O.D



Fonte: Elaborada pela autora.

4.6 Determinação de coliformes totais e termotolerantes (*Escherichia coli*)

A determinação de coliformes foi realizada segundo o método de *Colilert*®, em que se utiliza um substrato definido para detectar simultaneamente coliformes totais e *Escherichia coli*. Uma mistura incolor de cerca de 100 mL de cada amostra com o meio de cultura *Colilert*® foi transferida para uma cartela *Quanti-Tray* e selada em uma seladora específica. Em seguida, as cartelas foram incubadas a 35 °C por cerca de 24 h e, após esse período, a quantificação de coliformes totais foi feita a partir da determinação das células da cartela que apresentaram coloração amarela.

A quantificação de *E. coli* foi realizada a partir da identificação do número de células da cartela que apresentaram fluorescência quando expostas à radiação ultravioleta, como mostrado na Figura 7.

O resultado final foi feito consultando-se uma tabela específica que determina o número mais provável destes organismos com base no número de células da cartela que foram identificadas.

Figura 7- Determinação de coliformes totais (células em amarelo escuro) e *E. coli* (células fluorescentes) pelo método de *Colilert*®

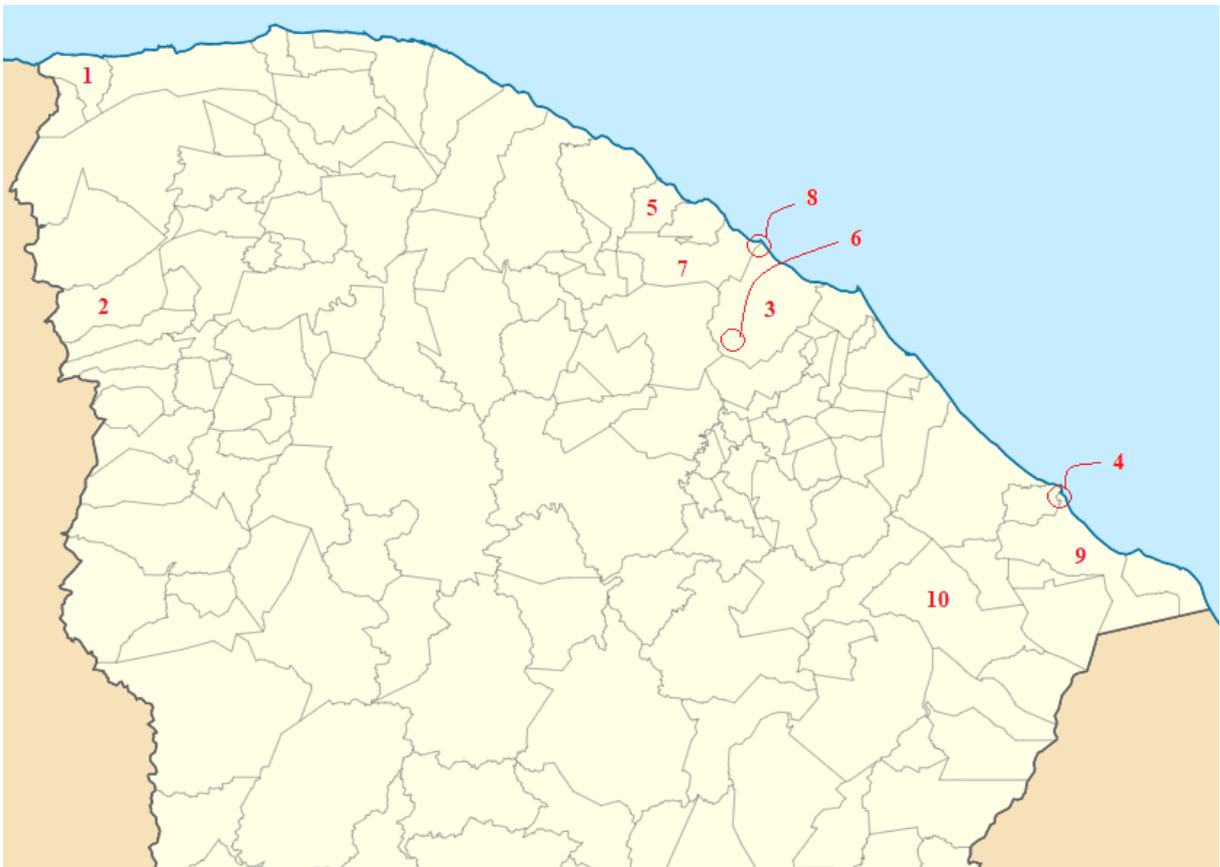


Fonte: IDEXX.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 8 mostra as regiões aproximadas dos pontos de coleta dos efluentes analisados neste trabalho. As Tabelas 4 e 5 expõem os resultados médios obtidos das análises dos efluentes coletados ao longo dos meses de agosto a novembro de 2019, em termos de cada parâmetro estudado. As análises foram realizadas em duplicata e calculado o desvio padrão para maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Figura 8- Regiões de coleta dos diferentes efluentes analisados



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5- Resultados médios obtidos das amostras em estudo

Efluentes	Parâmetros						
	Sulfatos (mgSO ₄ ²⁻ / L)	Sulfetos (mgS ²⁻ /L)	Oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L)	pH a 25°C	Condutividade (µS/cm)	Coliformes totais	Coliformes termotolerantes
E1	66,7	0,8	5,0	7,15	660,3	2,4 x 10 ³	1,8 x 10
E2	48,6	0,8	6,0	7,44	716,5	3,5 x 10 ³	7,8 x 10
E3	43,2	0,4	6,0	7,54	722,2	4,6 x 10 ²	4,6 x 10 ²
E4	66,3	0,6	9,0	7,24	2.007	2,2 x 10 ³	2,2 x 10 ³
E5	69,9	0,6	2,8	7,17	1.003	3,3 x 10 ³	3,3 x 10 ³
E6	39,2	0,2	6,4	6,89	991,9	4,6 x 10 ²	4,6 x 10 ²
E7	37,0	0,1	8,9	7,12	1.234	3,3 x 10 ²	3,3 x 10 ²
E8	28,1	0,2	4,2	7,31	647,2	7,8 x 10 ¹	7,8 x 10 ¹
E9	68,2	0,6	5,9	6,84	1.354	1,3 x 10 ²	1,3 x 10 ²
E10	118	0,8	1,1	7,03	2.025	2,4 x 10 ³	2,4 x 10 ³
Coema n° 02/17 Att 12	*	1,0	*	5,0 - 9,0	*	*	5.000 em 100 mL

Fonte: Elaborada pela autora.

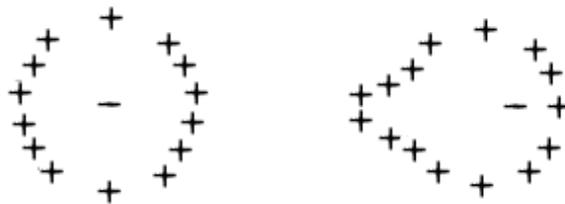
* Parâmetros não definidos na Resolução em questão.

No que se refere aos parâmetros de sulfetos, pH a 25 °C e coliformes termotolerantes, pode-se inferir que todas as amostras analisadas estão conforme a legislação, visto que seus resultados foram abaixo dos limites máximos padronizados pela Resolução n° 02/17 do COEMA.

A condutividade elétrica é a habilidade de um material de conduzir corrente elétrica e, no caso de soluções eletrolíticas, os íons presentes nessas soluções que são responsáveis por transportar a corrente elétrica. Assim, entre as várias espécies que podem estar presentes no meio também influenciando a condutividade, nesse caso, no entanto, pode-se dizer que o sulfato é uma espécie em potencial que altera a condutividade, já que foi observado que quanto maior o teor de sulfato, maior a condutividade do meio. Isso está dentro do esperado, uma vez que a condutividade depende de vários fatores, dentre eles da concentração das espécies presentes, mobilidade dos íons e temperatura. Essa correlação é observada, por exemplo, nos efluentes E4, E5, E9 e E10, em que possuem teores maiores de SO₄²⁻ e altas condutividades.

A amostra E7, no entanto, apresenta uma baixa concentração de sulfato porém uma alta condutividade. Vários fatores podem estar influenciando esse resultado, como a presença de outras espécies que estejam interferindo na maior condutividade, mas também pode estar relacionado ao seu alto teor de oxigênio. Este alto teor de oxigênio dissolvido no meio pode influenciar causando uma perturbação no sistema de tal modo a desfavorecer a formação da “atmosfera iônica”, uma camada que se forma ao redor de um íon devido a interações com outras espécies (Figura 9). Essa atmosfera costuma retardar a movimentação do íon e, conseqüentemente, reduz a condutância (que é a medida do quanto as espécies se movem através da solução). No entanto, a perturbação no sistema causada pelo alto teor de O₂ pode ser tanta ao ponto de causar uma assimetria mais intensa na atmosfera das espécies ou até mesmo desfavorecer sua formação em tempo hábil e, assim, o efeito pode não ser eficaz na redução da movimentação das espécies, favorecendo, conseqüentemente, em um aumento da condutância. Sabe-se que a condutividade é a condutância medida em uma distância através da solução e, assim, se a condutância aumenta, a condutividade também aumenta.

Figura 9- Efeito de assimetria sobre a atmosfera iônica formada



Fonte: Modificado de CASTELLAN (1986)

O efeito do alto teor de OD também pode ser evidenciado ao comparar os efluentes E4 e E5, que possuem concentrações de SO₄²⁻ muito próximas, mas condutividades dobradas, visto que o efluente 4 possui um teor de oxigênio muito maior que o E5.

A amostra E1, entretanto, pode ser considerada um ponto fora do comum, pois apresenta uma concentração de sulfato próxima à dos efluentes E4, E5 e E9 mas uma condutividade abaixo do esperado, mesmo com um teor de oxigênio próxima à E9. Nesse caso, pode ter acontecido erros operacionais durante as coletas e medidas ou variações climáticas durante a coleta que acabaram influenciando a baixa condutividade do meio.

Quanto aos teores de sulfato, pode-se dizer que todas as amostras apresentam uma fraca agressividade às estruturas de concreto, pois todas estão abaixo de 150 ppm de SO₄²⁻ (e, de acordo com a Tabela 4, o meio torna-se agressivo quando se tem teores de sulfato maiores que 150 ppm). No entanto, ainda é possível que ocorram processos corrosivos se nesses

ambientes estiverem presentes bactérias redutoras de sulfato e oxidantes de enxofre e condições favoráveis para seus desenvolvimentos, ocasionando uma corrosão microbiológica.

Para uma maior conservação de estruturas que estejam sob ambiente agressivo, pode-se indicar o uso de cimentos mais resistentes a sulfatos, como indicado na ABNT NBR 5737:1992. Além disso, é importante que haja manutenção periódica das lagoas de estabilização a fim de impedir maiores danos e evitar que os efluentes sejam tratados de forma insatisfatória.

6 CONCLUSÃO

Espécies como sulfato e sulfeto podem ter grande influência na corrosividade das tubulações de concreto que constituem boa parte dos sistemas que carregam os efluentes tratados por lagoa de estabilização. A partir dos resultados obtidos, foi possível caracterizar as amostras de efluentes quanto aos parâmetros de pH, condutividade, teor de sulfato e sulfeto, oxigênio dissolvido e coliformes (totais e termotolerantes), bem como foi evidenciado que todas as amostras analisadas estavam inferior aos padrões estabelecidos pela Resolução nº 02/17 do COEMA para os parâmetros de sulfeto, pH à 25 °C e de coliformes termotolerantes.

Também foi comentada a relação das espécies do meio com a condutividade, em especial o teor de sulfato, que de modo geral, o aumento da concentração de sulfato leva ao aumento da condutividade do meio. Além disso, foi discutido o possível efeito do oxigênio dissolvido sobre a condutividade.

Assim, pode-se dizer que os efluentes com maiores teores de sulfato poderão causar mais danos às estruturas de concreto dos sistemas, visto que o ataque por sulfato, como já mencionado na revisão bibliográfica, encontra-se entre os principais impactos à durabilidade dessas estruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, João C. **Determinações Iodométricas**. Chemkeys – Liberdade para aprender, p. 1-6, 2001.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22rd. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

ASANO, Takashi; BURTON, Franklin L.; LEVERENZ, Harold L.; TSUCHIHASHI, Ryujiro; TCHOBANOGLIOUS, George. **Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications**. New York: McGraw-Hill International Editions, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento**. Rio de Janeiro, p. 19. 2015.

BRASIL, Agência Nacional de Águas (ANA). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>. Acesso em 17 de out. de 2019.

CEARÁ, **Resolução COEMA nº 02**, de 2 de fevereiro de 2017. Padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Publicada no DOE, 21 de fevereiro de 2017.

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011. Condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão de lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Publicado no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011.

CASCUDO, Osvaldo. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto**. 1ª ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CORNELLI, Renata; AMARAL, Fernando G.; DANILEVICZ, Ângela de Moura F.; COSTA, Rodrigo M. **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2004.

COSTA, R. M. Tese: **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

COUTINHO, J. de S. Apostila do Departamento de Engenharia Civil: **Durabilidade - ataque por sulfatos**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Portugal), 2001.

DANTAS, Evandro Vieira. **Tratamento de água de refrigeração e caldeiras**. Rio de Janeiro: José Olympio, 1988.

Decreto-Lei n.º 306/2007, D.R., I Série de 27 de agosto de 2007.

DOMINGUES, Vanessa; TAVARES, Gilda; STÜKER, Fernanda; MICHELOT, Tiago; REETZ, Luiz G.; BERTONCHELI, Claudia; HÖRNER, Rosmari. **Contagem de bactérias heterotróficas na água para consumo humano: comparação entre duas metodologias**. Saúde, Santa Maria, v. 33, n. 1, p. 15-19, 2007.

FUNASA, Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 4ª ed. Brasília: Funasa, 2013. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manual_pratico_de_analise_de_agua_2.pdf. Acesso em 17 de out. de 2019.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

GOIS, Thaís S. Dissertação: **Estudo da corrosão do concreto microbiologicamente induzida (CCMI) em estruturas de saneamento**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2016.

GUIMARÃES, Lia Buarque M. **Métodos de tratamento de esgotos domésticos: uma revisão sistemática**. REA – Revista de estudos ambientais, v. 16, n. 2, p. 20-36, 2014.

HASAN, Md. Mahmudul; SAEED, Tanveer; NAKAJIMA, Jun. **Integrated simple ceramic filter and waste stabilization pond for domestic wastewater treatment.** Environmental Technology & Innovation, v. 14, p. 1-12, 2019.

HERISSON, J. Tese: **Biodeterioration des materiaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement: etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland.** Universite Paris-Est, 2012.

HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; NIELSEN, A. **Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks.** 2^a ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.

JOORABCHIAN, S. M. **Durability of concrete exposed to sulfuric acid attack.** Theses and dissertations. Paper 1486, 2010.

KATO, M.T. **Curso Qualidade da Água, do Ar e do Solo: Sulfatos.** Escola de Engenharia Mauá: São Caetano do Sul/SP, 1983.

KAUSHAL, Vinayak; NAJAFI, Mohammad; LOVE, Johnny. **Qualitative Investigation of Microbially Induced Corrosion of Concrete in Sanitary Sewer Pipe and Manholes.** Pipelines, p. 768-775, 2018.

MADIGAN, Michael T.; MARTINKO, John M.; BENDER, Kelly S.; BUCKLEY, Daniel H.; STAHL, David A. **Microbiologia de Brock.** 14 ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MONTENY, J.; BELIE, N.; VINCKE, E.; VERSTRAETE, W.; TAERWE, L. **Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete.** Cement and Concrete Research, v. 31, n. 9, p. 1359 – 1365, 2001.

PIVELI, R. P. Curso: **Qualidade das Águas e poluição: Aspectos físico-químicos**. 2000. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPBcAD/fasciculo-10-oxigenio-dissolvido-materia-organica#>>. Acesso em 10 de dez. de 2019.

SANCHEZ, S. M.; ROSOWSKY, D. V. **Biodeterioration of construction materials: State of the art and future challenges**. Journal of Materials in Civil Eng. v. 20, n. 5, p. 352–365, 2008.

SANTOS, André Bezerra. **Avaliação Técnica de Sistemas de Tratamento de Esgotos**. 59, 60, 61p. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil – BNB, 2007.

SARTORI, Luci. Tese: **Adequação de qualidade microbiológica de efluentes de tratamento secundário de esgoto sanitário pela aplicação dos desinfetantes ozônio, permanganato de potássio e ácido peracético**. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (USP), 2004.

SCHIMIDELL, W.; SOARES, H.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R.; BERTOLA, N.; CONTRERAS, E. **Tratamento biológico de águas residuárias**. Florianópolis, 2007.

SOUZA, Rui B. Dissertação: **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

STANASZEK-TOMAL, Elzbieta; FIERTAK, Maria. **Biological Corrosion in The Sewage System and The Sewage Treatment Plant**. Procedia Engineering, v. 161, p. 116-120, 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013.

VIDELA, Héctor A. Série Biotecnologia vol. 4: **Corrosão microbiológica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1981.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4ª Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias vol. 1: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias vol. 3: **Lagoas de estabilização**. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias vol. 2: **Princípios básicos do tratamento**. 1ª ed Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WEI, S.; SANCHEZ, M.; TEJO, D.; GILLS, C. **Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures**. Inter. Biodete. & Biodegra., v. 64, p. 748-754, 2010.