



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

SAMUEL CAVALCANTE ARAÚJO

**ANÁLISE DA PRESENÇA DE ESPÉCIES QUÍMICAS A BASE DE ENXOFRE EM
CORPOS HÍDRICOS NO ESTADO DO CEARÁ**

FORTALEZA

2023

SAMUEL CAVALCANTE ARAÚJO

ANÁLISE DA PRESENÇA DE ESPÉCIES QUÍMICAS A BASE DE ENXOFRE EM
CORPOS HÍDRICOS NO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação industrial.

Orientador pedagógico: Prof. Dr. Jair Mafezoli.
Orientadora profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A691a Araújo, Samuel Cavalcante.
Análise da presença de espécies químicas a base de enxofre em corpos hídricos no estado do Ceará /
Samuel Cavalcante Araújo. – 2023.
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Jair Mafezoli.
Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

1. Corpos hídricos. 2. Qualidade da água. 3. Enxofre. 4. Sulfato. 5. Sulfeto. I. Título.

CDD 540

SAMUEL CAVALCANTE ARAÚJO

ANÁLISE DA PRESENÇA DE ESPÉCIES QUÍMICAS A BASE DE ENXOFRE EM
CORPOS HÍDRICOS NO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação industrial.

Aprovada em: ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Mafezoli (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Dra. Renata de Oliveira Silva
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A Deus.

Aos meus pais, Alberto e Eliziana.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará e a todos os professores, por todo o conhecimento, estrutura, serviço oportunidade e ensinamentos que a mim foram concedidos por toda graduação.

Ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará pela oportunidade de estágio e por toda estrutura e ajuda que me foi dada para a realização das atividades.

Ao meu pai Alberto e à minha mãe Eliziana, que sempre me apoiaram, me deram amor e por ser minhas inspirações para enfrentar todas as dificuldades.

Aos meus amigos de Andressa Stefanny, Ana Maria e Hiêlido, por terem me acompanhado, apoiado e ajudado na graduação, bem como compartilhado bons e maus momentos.

Ao prof. Dr. Jair Mafezoli, por ter gentilmente aceitado o convite de ser o meu orientador, pela ajuda, conselhos e por ter proporcionado momentos de muito conhecimento e divertimento na graduação.

À Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa pela oportunidade de estágio e pela ajuda que me foi dada durante toda a experiência no Nutec.

*“A ciência é um esforço contínuo para
afrontar o desconhecido, uma reverência
perante o mistério da vida.”*

- Rachel Carson.

RESUMO

O Estado do Ceará possui um histórico de desafios enfrentados associados à oferta de recursos hídricos, que são de suma importância para o desenvolvimento sustentável da região e abastecimento da população. Desse modo, torna-se imprescindível avaliar a qualidade dessas águas, que por vezes, acabam sendo receptoras de descartes inadequados de efluentes, alguns deles contendo compostos a base de enxofre em elevadas concentrações, que prejudicam o uso desses corpos hídricos e a preservação dos ecossistemas aquáticos. Assim, o trabalho em questão apresenta um estudo realizado da qualidade das águas de um riacho e três açudes situados no norte do Ceará e Região Metropolitana de Fortaleza em relação aos parâmetros de sulfato, sulfeto e sulfito, bem como avaliou os possíveis impactos à saúde e ao meio ambiente que poderiam ser causados pela alta concentração dessas espécies. Dessa forma, as quatro amostras coletadas em setembro de 2023, tiveram seus valores determinados para os três parâmetros com base nas técnicas turbidimétrica e iodométrica conforme descrito em APHA (2017) e na NBR ABNT 5757 (2015). Para o sulfato, foram encontrados valores na casa de 50 mg/L, excetuando a amostra de um dos açudes em que o valor foi de 14,7 mg/L. Já para o sulfeto, todas as amostras apresentaram valores abaixo do Limite de Quantificação, enquanto que para o sulfito, somente duas amostras apresentaram valores detectáveis, sendo deles de 2,54 e 1,91 mg/L. Além disso, investigou-se a influência da presença de sódio, potássio, nitrito e do próprio sulfito, como interferentes nas análises realizadas. Como resultado, para todas as amostras, foi verificado que os parâmetros analisados estavam dentro dos limites firmados pela referida resolução, e que os interferentes, nas concentrações encontradas, não indicaram influência significativa nos resultados. Não havendo, portanto, contaminação nas amostras desses corpos hídricos por sulfato, sulfeto ou sulfito.

Palavras-chave: Corpos hídricos; qualidade da água; enxofre; sulfato; sulfeto; sulfito.

ABSTRACT

The state of Ceará has a long history of facing challenges associated with the supply of water resources, which are of great importance for the sustainable development of the region and the supply of the population. Therefore, it is essential to assess the quality of these waters, which sometimes end up receiving inadequate effluents discharges, some of them containing sulphur-based compounds in high concentrations, which prejudice the consumption of these waters and the environmental preservation of these ecosystems. This study examined the water quality of a stream and three reservoirs located in the north of Ceará and the Metropolitan Region of Fortaleza in relation to the parameters of sulfate, sulfide and sulfite, as well as assessing the possible impacts on health and the environment that could be caused by the high concentration of these species. The four samples collected in September 2023 had their values determined for the three parameters based on turbidimetric and iodometric techniques as described in APHA (2017) and NBR ABNT 5757 (2015). Also, it was investigated the influence of the presence of sodium, potassium, nitrite and sulfite itself as interferences. As a result, for all the samples, it was found that the parameters analyzed were within the limits set by this resolution, and that the interferences, at the concentrations found, did not indicate a significant influence on results. Therefore, there was no contamination in the samples of these water bodies by sulfate, sulfide or sulfite.

Keywords: Water bodies; water quality; sulfur; sulfate; sulfide; sulfite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Simplificação do ciclo biogeoquímico do enxofre.....	15
Figura 2 – Distribuição percentual do equilíbrio entre H_2S , HS^- e S^{2-} em solução aquosa em função do pH.....	17
Figura 3 – Distribuição das diferentes formas de sulfito em meio aquoso expresso pela fração molar de enxofre total em função do pH.....	18
Figura 4 – Incrustação por sulfato de bário em uma coluna de produção.....;	25
Figura 5 – Deterioração de uma coluna de concreto por sulfato.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Solubilidade de sais de sulfato comuns em incrustações na indústria	25
Tabela 2 - Impactos na saúde causados por H ₂ S em função da concentração e tempo de exposição	27
Tabela 3 - Valores de sulfato, sulfeto e sulfito em mg/L encontrados nas amostras coletadas e seus respectivos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores.....	36
Tabela 4 - Valores de pH e de metais alcalinos em mg/L encontrados para cada amostra.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
APHA	American Public Health Association
BOE	Bactérias Oxidadoras de Enxofre
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
LQA	Laboratório de Química Ambiental

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Ciclo do enxofre.....	15
3.2	Características gerais do sulfato.....	16
3.3	Características gerais do sulfeto.....	17
3.4	Características gerais do sulfito.....	18
3.5	Características gerais do nitrito.....	19
3.6	Características gerais do sódio.....	20
3.7	Características gerais do potássio.....	20
3.8	Fontes de contaminação.....	21
3.9	Impactos ao meio ambiente, saúde e indústria.....	24
3.10	Técnicas de análise.....	29
3.10.1	<i>Sulfato</i>	29
3.10.1.1	<i>Método turbidimétrico</i>	29
3.10.2	<i>Sulfeto</i>	30
3.10.2.1	<i>Método iodométrico</i>	31
3.10.3	<i>Sulfito</i>	31
4	METODOLOGIA	33
4.1	Sulfato.....	33
4.2	Sulfeto.....	33
4.3	Sulfito.....	34
4.4	Nitrito.....	34
4.5	Sódio.....	34
4.6	Potássio.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Corpos hídricos constituem áreas naturais ou artificiais contendo água, tais como: lagos, rios, lagoas, oceanos, aquíferos subterrâneos e reservatórios. Essas zonas hídricas possuem um papel fundamental na manutenção dos ecossistemas e nas atividades humanas de forma multifacetada. Na agricultura, a importância da água desses corpos, vai desde a sua utilização na irrigação das lavouras até a estrutura das plantas, uma vez que pode representar até 90% da composição física destas (PIROLI, 2022). Abrange também a indústria nos seus mais variados segmentos e processos, assim como o abastecimento de água potável para o consumo humano. Dessa forma, evidencia-se a importância que esse elemento desempenha na vida de todos, sendo a contaminação dessas águas, um grave problema a ser enfrentado.

A contaminação das águas dos corpos hídricos possui diversas origens, sendo oriunda principalmente das práticas agrícolas e do avanço industrial, aliada ao aumento não planejado das áreas urbanas e a falta de um saneamento básico adequado. Segundo SOUZA *et al.* (2014), a qualidade da água de rios, por exemplo, tem sido comprometida pela ação antrópica, o que acarreta numa menor oferta de água adequada para o abastecimento humano.

Desse modo, é imprescindível que haja o monitoramento dos níveis de espécies químicas que podem afetar a qualidade da água de corpos hídricos, sobretudo, em uma região como o Estado do Ceará, que sofre com o desabastecimento e escassez d'água.

Nesse contexto, os compostos de enxofre como sulfato, sulfeto e sulfito, quando em concentrações elevadas, exercem uma influência considerável na qualidade da água, causando danos ao meio ambiente e à saúde humana.

A alta concentração de sulfato na água, quando absorvida pelo corpo, pode causar danos ao promover efeitos laxativos e problemas gastrointestinais, além de contribuir com o processo de erosão, intemperismo carbonático e a evolução global do ciclo do carbono (WANG & ZHANG, 2019).

O sulfeto, por sua vez, caso não esteja em concentrações extremamente baixas, pode apresentar níveis de toxicidade, causando forte odor e prejudicando o uso da água para diversos fins (JUVÊNCIO, 2017). Assim, no que concerne a análise físico-química de um corpo hídrico e o ecossistema em que este se insere, a avaliação da presença desse ânion e a sua toxicidade, é um parâmetro significativo a ser estudado (LIMA, 2010).

Já o sulfito presente em água, principalmente quando abordado em um aspecto amplo ao incluir suas formas em equilíbrio aquoso, como o dióxido de enxofre (SO₂) dissolvido, possui um potencial efeito nocivo para a fauna e flora marinha. Segundo SANO

(1976), o SO_2 dissolvido em águas residuais não adequadamente tratadas podem causar a mortalidade de peixes, assim como o sulfito na forma de sais de sódio ou amônio, quando presentes em grandes concentrações.

O sulfito de sódio (Na_2SO_3), por exemplo, é consideravelmente solúvel em água, podendo oferecer riscos à saúde se ingerido, além de produzir gases tóxicos ao reagir com compostos ácidos presentes na água (SANTOS & GOMES, 2017). Portanto, evidencia-se a importância de ter conhecimento da presença de sulfito em corpos hídricos.

Métodos que visam diminuir a alta concentração de sulfatos, sulfetos em corpos d'água, podem ser empregados. Um deles é a técnica por precipitação utilizando sais de cálcio, que é um dos processos físico-químicos mais aplicados no Brasil para a remoção de sulfato (SARTI *et al.*, 2008). Enquanto que o sulfeto, por sua vez, quando na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), pode ser removido através da técnica de aeração (ZAT, 2009). O sulfito na forma de SO_2 pode também ser removido através do processo de adsorção com carvão ativo, convertendo-o em outras espécies como o enxofre elementar (PERUCH, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a qualidade de corpos hídricos distribuídos pela região metropolitana e norte do estado do Ceará em termos das concentrações de sulfato, sulfeto e sulfito.

2.2 Objetivos específicos

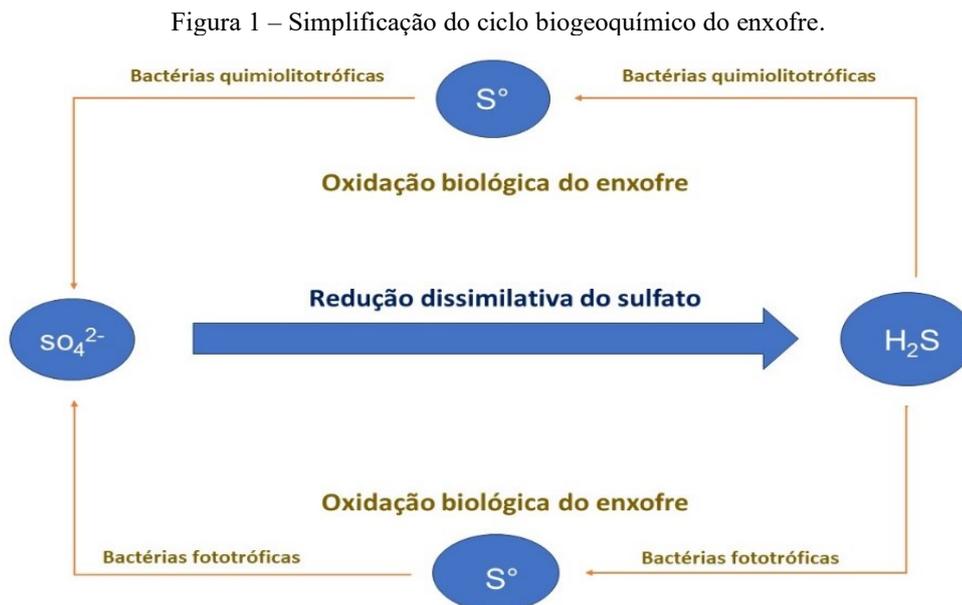
- Analisar a qualidade da água com base nos níveis de sulfato, sulfeto e sulfito em amostras provenientes de riacho e açudes do Estado do Ceará.
- Comparar os dados obtidos experimentalmente com os valores de referência estabelecidos na resolução 357/05 do CONAMA.
- Avaliar os impactos ambientais e à saúde que podem ser causados pelo alto teor dessas espécies em corpos hídricos.
- Averiguar as espécies interferentes na determinação de sulfato, sulfeto e sulfito.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ciclo do enxofre

O enxofre é um elemento inorgânico abundante e que desempenha um papel importante na indústria. Pode ser encontrado na natureza sob inúmeras formas, desde combinado a elementos metálicos básicos ou até na sua forma elementar. Muitos dos compostos orgânicos encontrados em estruturas biológicas, como vitaminas, hormônios, coenzimas, dentre outros, e que são essenciais aos seres vivos, também têm o enxofre como um dos elementos cruciais em sua composição (KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003).

Quando se trata do ciclo biogeoquímico desse elemento em escala ampla, considera-se as transformações físico-químicas que ocorrem entre a biosfera e os reservatórios de enxofre (FERREIRA, 1988). Reações em sequência são realizadas por inúmeros microrganismos distintos em um processo natural no qual o enxofre elementar é transformado em espécies com diferentes estados de oxidação, o que contribui para complexidade desse processo (MADIGAN, 2002). Essas reações são promovidas tanto por bactérias aeróbicas quanto anaeróbicas (FERREIRA, 1988), conforme a figura a seguir:



Fonte: Adaptado de MOCKAITIS (2008).

As bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) e as bactérias oxidadoras de sulfeto

(BOS), de forma geral, produzem sulfato (SO_4^{2-}), ao passo em que esse sulfato atua como aceptor de elétrons final no processo de respiração anaeróbica pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), gerando como produto dessa transformação o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (MOCKAITIS, 2008).

A transformação do enxofre inorgânico em enxofre orgânico promovido pelas bactérias redutoras de sulfato ou quaisquer outras espécies de enxofre inorgânico com estado de oxidação superior a -2, pode ser caracterizada como redução assimilativa ou dissimilativa de sulfato. O que vai diferir entre esses dois processos, é o destino do sulfeto que é produzido. Na redução assimilativa, ele é assimilado ao material celular das BRS, enquanto que na redução dissimilativa, o sulfeto é liberado para o meio ambiente (FERREIRA, 1988).

3.2 Características gerais do íon sulfato

Os íons sulfatos se apresentam normalmente em corpos hídricos como sais de cálcio e sódio ou em efluentes, principalmente aqueles de origem industrial. Quantidades abundantes desses efluentes são despejadas no meio ambiente, como aqueles provenientes do processamento de minérios como a Barita (BaSO_4), Gipsta ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), além de carvão e sulfatos metálicos (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012).

Como já foi mencionado, o sulfato é um importante componente na respiração anaeróbica das bactérias redutoras de sulfato que se encontram em ambientes de ausência ou escassez de oxigênio, seja na água ou no solo (MADIGAN, 2010). Essas bactérias estão distribuídas em mais de 40 gêneros, alguns desses como as Desulfuromonas, Desulfobacter e Desulfovibrio, estão entre os mais comuns (LEAL, 2012).

O sulfato utilizado por elas para realizarem seu processo metabólico de respiração é reduzido conforme a seguinte equação:



Na qual, é utilizada alguma fonte de carbono, que ao sofrer oxidação, fornece os elétrons necessários para a reação (AL ZUHAIR; EL-NAAS; AL HASSANI, 2008).

Segundo LEUSTEK (2002), o sulfato também é a principal fonte de enxofre para as plantas, que através de suas raízes, retiram o sulfato da rizosfera, que então participa do metabolismo das plantas sofrendo redução conforme a reação:



Essa é uma reação de redução crítica para incorporação de enxofre nas moléculas orgânicas das plantas.

Em certas condições, determinar a presença de sulfato em corpos hídricos, pode não ser tão simples, pois há uma variedade de interferentes que podem prejudicar essa análise, e que diferem de acordo com a técnica utilizada. Dessa forma, segundo APHA (2017), a presença de sílica em grandes quantidades, assim como o cromo, e alguns carbonatos, tal como o carbonato de bário (BaCO_3), podem dificultar a ocorrência de etapas cruciais na determinação de sulfato, em técnicas como a turbidimetria ou gravimetria.

3.3 Características gerais do íon sulfeto

O sulfeto é um ânion com número de oxidação igual a -2, que em água se apresenta pela soma entre as espécies em equilíbrio H_2S , HS^- e S^{2-} , podendo ser uma ameaça para o ecossistema pela sua toxicidade (LIU *et al.*, 2008).

O equilíbrio mencionado pode ser dado pelas reações:

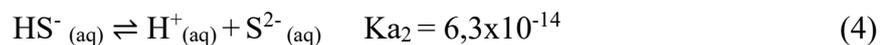
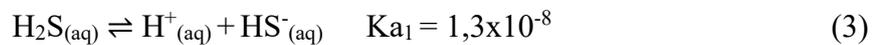
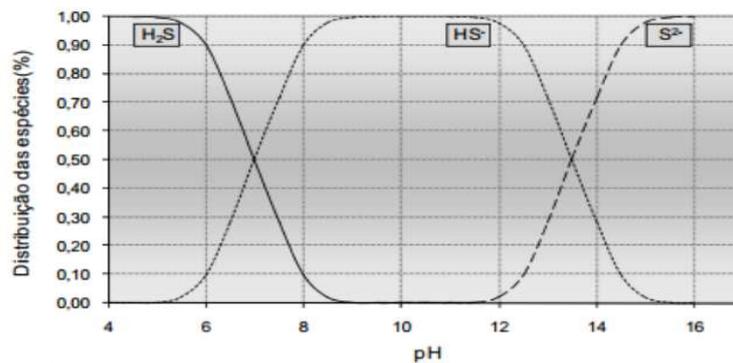


Figura 2 - Distribuição percentual do equilíbrio entre H_2S , HS^- e S^{2-} em solução aquosa em função do pH.



Fonte: CHERNICHARO (2007).

Com base no gráfico ilustrado e nas reações (3) e (4), é possível inferir que o sulfeto numa solução aquosa pode se apresentar em frações iguais de H_2S e HS^- em equilíbrio

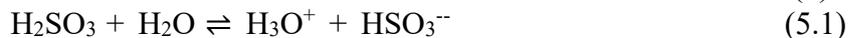
químico, quando o pH for igual a 7,0. Além disso, é possível observar no gráfico que o sulfeto estará cada vez mais presente quanto maior for o pH do meio, deslocando o equilíbrio da reação (4) para a direita, o que denota uma maior estabilidade dessa espécie em faixas de pH mais elevadas (DE OLIVEIRA, 2015).

Dentre as espécies em equilíbrio que constituem o sulfeto em solução aquosa, o sulfeto de hidrogênio tem grande notoriedade, uma vez que se trata de um gás tóxico, incolor, com forte odor e que é capaz de causar sérios danos à saúde. Esse gás tem massa molecular de 34,08 g/mol, o que contribui com sua densidade superior ao do ar (28,8 g/mol), além uma solubilidade em água na ordem de 3850 mg/L a uma temperatura de 20 °C (MAINIER; VIOLA, 2005).

3.4 Características gerais do íon sulfito

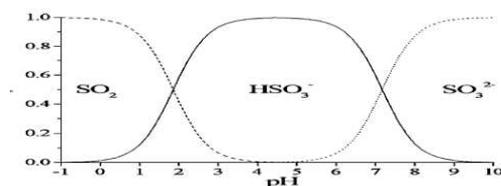
O sulfito (SO_3^{2-}) é um ânion que no ciclo do enxofre aparece como uma espécie intermediária, que em solução aquosa, apresenta-se sob a forma de espécies como o bissulfito (HSO_3^-), pirossulfito ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$), dióxido de enxofre (SO_2) e o sulfito propriamente dito. Na atmosfera, a baixa estabilidade desse ânion favorece que ele seja encontrado majoritariamente na forma de dióxido de enxofre, proveniente de fontes naturais como fontes hidrotérmicas (MÜLLER *et al.*, 2013).

Sob a forma de dióxido de enxofre em meio aquoso, produz ácido sulfuroso, que por sua vez, sofre dissociação, formando bissulfito e sulfito, conforme as reações:



Em que as concentrações das espécies dependem do pH do meio (MÜLLER *et al.*, 2013), como ilustrado no gráfico seguinte:

Figura 3 - Distribuição das diferentes formas de sulfito em meio aquoso expresso pela fração molar de enxofre total em função do pH.



Fonte: STREETER (2005).

Assim, com base no gráfico, observa-se que em um meio com elevada acidez, (pH < 2) ocorre a prevalência de dióxido de enxofre, enquanto que o íon bissulfito se encontra em maior concentração numa faixa de pH entre 3 e 7. Por último, para pH acima de 7, tem-se a predominância do íon sulfito em si.

O bissulfito pode ainda sofrer uma reação de desproporcionamento em meio aquoso, e em condições específicas de temperatura e pH, para formar o pirossulfito, conforme a reação:



Além disso, como espécie intermediária durante o ciclo do enxofre, pode exercer um papel fundamental nas reações envolvendo a oxidação de compostos de enxofre, como o H_2S , HS^- e o enxofre elementar (MÜLLER *et al.*, 2013).

As propriedades físico-químicas do sulfito propiciam que esta espécie possa ser utilizada em variadas aplicações, comerciais e industriais. Uma delas é a indústria de alimentos e bebidas, segmento o qual o sulfito possui grande importância.

Na indústria alimentícia, o sulfito, especialmente na forma de sais de sódio, potássio, cálcio e dióxido de enxofre atua como um aditivo químico com propriedades antioxidantes, antimicrobianas e conservantes, principalmente decorrente da sua capacidade redutora, que permite combater o crescimento de microrganismos, como fungo, bactérias e leveduras, bem como impedindo o escurecimento alimentício (MACHADO, 2017), e assim mantendo as propriedades do produto, resultando num aumento do tempo de validade.

A análise de sulfito também pode ser prejudicada pela ação de interferentes, dentre esses, de acordo com a ABNT NBR 5757 (2015), estão espécies como o nitrito.

3.5 Características gerais do íon nitrito

O nitrito (NO_2^-), uma das formas do nitrogênio encontradas na natureza, normalmente não é encontrado em corpos hídricos superficiais em um nível apreciável, devido a sua reatividade na presença de oxigênio, sendo normalmente um produto intermediário da oxidação da amônia no ciclo do nitrogênio, e que rapidamente é convertido em nitrato nos ambientes aquáticos (PIEDRAS, 2006). Apesar disso, em determinados ambientes aquáticos onde ocorre o fenômeno eutrofização, durante o processo de estratificação desses ambientes, é possível encontrar níveis elevados de nitrito (BRAGA,

2006).

A alta concentração de nitrito nos corpos hídricos, podem trazer impactos diversos, sobretudo, na saúde, tendo como grupos de risco gestantes, bebês e idosos (FABRIS; JOÃO; BORGES, 2020).

Nos bebês, por exemplos, elevadas concentrações dessa espécie podem atuar na corrente sanguínea de bebês prejudicando a ligação entre o oxigênio com a hemoglobina, doença essa também conhecida como síndrome do bebê azul, cuja condição pode levar à morte (FABRIS; JOÃO; BORGES, 2020).

Além disso, a avaliação da sua presença em corpos hídricos, também pode relacionar-se com a determinação de sulfito nesses corpos, pois o nitrito é capaz causar a oxidação do sulfito, acarretando em valores dessa espécie (ABNT, 2015), conforme a reação:



3.6 Características gerais do sódio

O sódio (Na) é um elemento muito presente nos mais variados ambientes, incluindo o aquático, no qual essa espécie apresenta-se muitas vezes sob a forma de sais, sobretudo, sais de cloreto, os quais apresentam grande aplicabilidade em vários setores da indústria, como na metalurgia, química, têxtil, vidro, entre outras (PROCHNOW; PROCHNOW; LIBERMAN, 2009). Ademais, o sódio possui uma alta solubilidade em água, existindo em equilíbrio com o bicarbonato de sódio, podendo dessa forma chegar a concentrações elevadas (APHA, 2017).

O sódio também faz parte dos organismos biológicos, tendo um papel fundamental em diversos processos fisiológicos, retirar o excesso de água no meio intracelular através de pressão osmótica (PEREIRA *et al.*, 2018).

Além disso, a presença desse metal alcalino em corpos hídricos, também pode afetar a medição de sulfato nessas águas em métodos quantitativos baseados na formação de sulfato de bário como precipitado, visto que o sódio na forma do cátion Na^+ pode interferir na formação desse composto (APHA, 2017).

3.7 Características gerais do potássio

O potássio é um metal alcalino cuja abundância está distribuída por cerca de 1,84%

da crosta terrestre. Normalmente o potássio é encontrado em minerais a base de silicato, além também de existir na forma de ^{40}K , um radioisótopo (APHA, 2017).

Em corpos hídricos de águas naturais, o potássio costuma ficar retido nos minerais presentes nas rochas e solos devido ser uma espécie pouco móvel, o que faz com que sua presença nessas águas seja baixa (MACHADO *et al.*, 2017).

Assim, sua presença em águas doces se deve principalmente pelo despejo de efluentes ou por processos de lixiviação do solo em locais que utilizam grandes quantidades de fertilizantes a base de potássio (MACHADO *et al.*, 2017)

Esses fertilizantes possuem um papel importante nos processos fotossintetizadores e nos aspectos qualitativos dos frutos produzidos (SOUZA *et al.*, 2017).

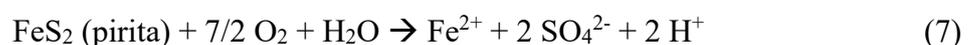
Assim como o sódio, o potássio também possui a capacidade de interferir na formação de sulfato de bário, contribuindo para erros na quantificação de sulfato nos métodos que baseiam-se nesse princípio, como o turbidimétrico e gravimétrico (APHA, 2017).

3.8 Fontes de contaminação

No Brasil, os compostos a base de enxofre são amplamente utilizados na agricultura na forma de fertilizantes e na produção de ácido sulfúrico, além de possuírem papel importante em outras áreas da indústria, como na fabricação de papel, borracha, pigmentos inorgânicos, entre outros, de modo que uma parte considerável desses compostos são descartados em corpos hídricos sob a forma de sulfato, prejudicando assim a qualidade dessas águas (SARTI, 2008). Segundo PIVELI & KATO (2006), para águas naturais, esse ânion costuma ser encontrado em concentrações de 2 a 80 mg/L.

A Resolução N° 357/05 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabelece uma concentração limite de 250 mg/L de sulfato em águas doces. Dessa forma, para promover um melhor controle e gerenciamento da presença de sulfato em água, é necessário determinar exatamente quais as fontes de contaminação.

Quando proveniente de fontes naturais, o sulfato pode advir da dissolução de minerais como depósitos de gesso, barita, gipsita, bem como pela atividade vulcânica e oxidação de minerais contendo sulfeto, como por exemplo a pirita (WANG & ZHANG, 2019), conforme a reação:



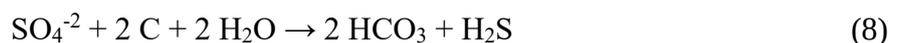
As fontes antropogênicas de contaminação de sulfato também são abrangentes, como infiltração de esgoto, além das atividades de mineração e agrícolas, a qual utiliza fertilizantes a base de enxofre que também podem sofrer infiltrações (WANG & ZHANG, 2019).

De maneira ampla, as atividades industriais exercem um impacto considerável na geração de contaminação de sulfato em corpos hídricos, sobretudo, aquelas relacionadas à metalúrgica e mineração, segmentos que produzem uma grande quantidade de efluentes industriais que nem sempre recebem o tratamento adequado antes de serem devolvidos aos ambientes aquáticos (MEDÍRCIO, 2004).

Esses segmentos industriais frequentemente usam grandes quantidades de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$), o que ao longo dos processos, produzem íon sulfato. O mesmo contaminante pode ser produzido também pela indústria alimentícia com a utilização de alguns aditivos contendo sulfato (MEDÍRCIO, 2004).

Quando se trata do despejo de efluentes industriais, como os da indústria e papel e celulose, farmacêutica, química e de esgotos domésticos, pode-se considerar que são as principais fontes de contaminação de águas superficiais. Já em águas tratadas, uma das fontes de contaminação pode se dar pelo uso de compostos coagulantes como o sulfato ferroso, sulfato férrico, sulfato de alumínio, caparrosa clorada (sulfato férrico e cloreto férrico) (PIVELI & KATO, 2006), que formam particulados aglutinados com as impurezas e que podem ser mais facilmente removidos durante o processo de tratamento.

As fontes de contaminação de sulfeto em água se assemelham às de sulfato, como o despejo de efluentes industriais e esgotos sanitários desde que haja condições anaeróbias, que como já mencionado, propiciam a presença de microrganismos anaeróbios como bactérias do gênero *Desulphovibrio desulphuricans* e *Desulfuromonas*, que promovem a redução do sulfato a sulfeto na forma de H_2S , conforme a reação:



Estequiometricamente, nota-se que 34 g de sulfeto é produzido a partir da redução de 96 g de sulfato. Ademais, o sulfeto também pode ser produto da redução de outras espécies, como sulfito, tiosulfato, bem como o enxofre elementar (PIVELI & KATO, 2006).

Além do sulfato solúvel mostrado na reação (8) presente, por exemplo, em sedimentos marinhos, outras fontes de enxofre também podem usadas, como o sulfato de bário (BaSO_4) ou sulfato de cálcio (CaSO_4), aliado a presença de um catalisador que

possibilite o processo de oxidação-redução em um tempo hábil. Além disso, outros mecanismos que não através de microrganismos podem estar presentes, como a oxidação de hidrocarbonetos e decomposição de matéria orgânica sulfetada por processos termoquímicos (MAINIER; VIOLA, 2005).

Os processos termoquímicos que envolvem moléculas orgânicas sulfetadas incorporadas em rochas matrizes podem ser descritos quimicamente através das seguintes reações:



A decomposição térmica também pode ser proveniente de atividade vulcânica mediante a vaporização de minerais sulfetados, como o FeS_2 (MAINIER; VIOLA, 2005), através das reações:



Esses processos geológicos de decomposição térmica são chamados de metamorfismo e vulcanismo, e que demandam altas temperaturas e pressões para ocorrerem.

As fontes de contaminação de sulfeto sob a forma de H_2S por via antropogênica, como as relacionadas às atividades industriais, podem estar relacionadas aos processos de tratamento de águas residuais, produção de papel e refino do petróleo (PORTELA, 2010). Neste último caso, por exemplo, são geradas águas residuais contendo grandes quantidade de H_2S (VAIOPOULOU; MELIDIS; AIVASIDIS, 2005).

Já quando provém de esgotos sanitários, o sulfeto se deposita nas tubulações formando películas de 3 mm de espessura. Em certas condições, parte dessa camada pode se tornar anaeróbia, propiciando a atividade bacteriana capaz de produzir sulfeto. O sulfeto formado normalmente é oxidado ao entrar em contato com regiões aeróbias dessa camada, porém, caso haja um déficit de oxigênio dissolvido no esgoto que não esteja entre a faixa de 0,1 a 1,0 mg/L, a magnitude da oxidação do sulfeto pode ser prejudicada, fazendo com que o excedente dessa espécie se deposite no esgoto. No entanto, não necessariamente a contaminação por sulfeto provém sempre da redução do sulfato por algum agente, em alguns casos, ele pode estar presente diretamente em efluentes industriais como aqueles procedentes

do tratamento de peles de animais da indústria curtumes, ou indústria de papel e celulose que produz sulfeto residual em etapas como o branqueamento, bem como na indústria de petróleo (PIVELI & KATO, 2000).

A contaminação por sulfito em corpos hídricos também possui forte ligação com a atividade industrial e seus efluentes, como na indústria de papel e celulose em que o sulfito é utilizado como aditivo que visa melhorar diversas propriedades como brilho e resistência. Na indústria fotográfica, em que o sulfito é utilizado em banho como agente redutor no processo de revelação, bem como atua na fixação após a revelação objetivando estabilizar a imagem fotográfica, ou mesmo na indústria de caldeiras de água em que é empregado para retirar o excesso de oxigênio (SADEGH & SCHRECK, 2003).

A indústria de alimentos e bebidas também pode contribuir com a contaminação de sulfito em águas, uma vez que essa espécie, na forma de determinados produtos, pode agir como conservante ou aditivo alimentar em inúmeros produtos fabricados por essa indústria. O sulfito, sob a forma do metabissulfito de sódio, por exemplo, é capaz de agir como agente antioxidante e conservante na indústria alimentos e bebidas, seja inibindo o crescimento bacteriano em alimentos, ou inibindo a fermentação de bebidas alcoólicas em um dado momento estratégico (GUPTA; KARIMI-MALEH; SADEGH, 2015). Nesse contexto, além da contaminação via efluente industrial, o próprio descarte inadequado de alimentos contendo alguns desses conservantes a base de sulfito, podem levar contaminação aos ambientes aquáticos.

Outra via de contaminação de água por sulfito pode se dá pelo uso desse ânion no processo de tratamento de água visando a remoção de substâncias mutagênicas em águas cloradas (CROUE & RECKHOW, 1989).

3.9 Impactos ao meio ambiente, saúde e indústria

Como já mencionado, concentrações elevadas de sulfato na água podem trazer malefícios ao meio ambiente e à saúde, principalmente relacionados ao trato gastrointestinal, como diarreia e desidratação, enquanto que ao meio ambiente, o excesso de sulfato pode dar origem a compostos tóxicos, que por sua vez, pode ocasionar na perda de espécies metálicas fundamentais para a flora aquática, bem como alterar a função eco-hidrológica original do ecossistema aquático, e também levar a vida invertebrada de água doce à morte, segundo estudos (WANG & ZHANG, 2019).

As altas concentrações de sulfato em água também pode prejudicar o seu uso em

diversos segmentos industriais e na irrigação nas atividades agrícolas. Por conta disso, a Organização Mundial de Saúde estabeleceu um limite de 250 ppm de concentração de sulfato na água potável (WANG & ZHANG, 2019).

Na indústria, a elevada solubilidade do íon sulfato favorece a sua presença nos efluentes e nos sistemas de água que fazem parte do processamento industrial. Quando em altas concentrações nesses sistemas, o sulfato tende a causar problemas como incrustações, o que contribui para a corrosão de equipamentos e tubulações (GUIMARÃES, 2010).

O sulfato, sob a forma de sulfato de bário, cálcio e estrôncio, estão entre os causadores mais comuns de incrustações (CASTRO, 2015). Na indústria petrolífera esse é um problema comum, ocorrendo normalmente na etapa de recuperação secundária de petróleo por injeção de água do mar. A mistura entre a água de formação, produzida naturalmente junto com o petróleo, e a água do mar, quando alcança o estado de supersaturação em relação a uma certa espécie química, ocorre a cristalização e conseqüentemente a incrustação (CASTRO, 2015).

Dentre os sais de sulfatos mencionados, as incrustações de sulfato de bário são os mais difíceis de serem removidos devido à baixa solubilidade desse sal, conforme a tabela a seguir:

Tabela 1 – Solubilidade de sais de sulfato comuns em incrustações na indústria petrolífera em meio aquoso.

Sal	Solubilidade (mg/L) a 20 °C
Sulfato de bário (BaSO_4)	2,3
Sulfato de estrôncio (SrSO_4)	14
Sulfato de cálcio (CaSO_4)	114

Fonte: Adaptado de REIS *et al.* (2011).

A figura 4 apresenta uma incrustação em uma tubulação ocasionado pela precipitação do sulfato na forma de sais.

Figura 4 – Incrustação em tubulação pela precipitação de sulfato.



Fonte: GARCIA (2010).

O monitoramento da concentração de sulfato nos corpos d'água também é uma preocupação na indústria de concreto. Em ambientes contaminados com este íon, pode ocorrer a degradação do concreto, seja pela fissuração do material e/ou perda de massa, resistência e rigidez, que acontecem decorrente da interação entre o sulfato e determinados constituintes hidratados do cimento (PONTES, 2019).

Figura 2 - Deterioração de uma coluna de concreto por sulfato.



Fonte: MAZER *et al.*, (2014).

A corrosão do concreto pela ação de sulfato pode trazer consequências graves, de modo que essa preocupação é refletida na quantidade de publicações acerca desse assunto, que até 1975 abrangia 75% de todas as publicações sobre degradação do concreto (PONTES, 2019).

O sulfato na forma de CaSO_4 , no âmbito da indústria agrícola, também pode causar problemas ambientais. Isso porque esse composto é um dos componentes do fosfogesso, que é um produto gerado pela indústria de fertilizantes fosfatados, de modo que a maior parte desse produto, cerca de 85%, não é reciclado, e pode acabar sendo descartado em corpos hídricos, causando impactos em todo o ecossistema marinho. (SPIRLANDELLI, 2017).

O sulfeto existe de forma abundante na forma de sulfeto de hidrogênio, seja originado por fatores naturais ou antropogênicos. Em água, é representado pelo equilíbrio conforme as reações (3) e (4). O sulfeto de hidrogênio dissolvido em água pode representar um risco à saúde, ao meio ambiente e às atividades industriais. Para a Resolução 357/05 do CONAMA, a concentração de sulfeto em água doce para abastecimento humano, irrigação na agricultura e outros fins, não pode ser maior que 0,3 mg/L.

Na saúde, o sulfeto de hidrogênio pode tanto afetar o sistema respiratório e nervoso dos seres humanos, chegando até a corrente sanguínea através do pulmão ao ser respirado. Uma vez na corrente sanguínea, embora o H₂S possa ser transformado em substâncias não nocivas, há a possibilidade também deste formar sulfetos metálicos com o zinco, cobre ou ferro, que podem resultar em problemas ao organismo. Não obstante à capacidade do organismo conseguir lidar com o H₂S sem maiores problemas quando este se encontra em concentrações baixas, conforme a concentração aumenta, cai a capacidade do corpo em converter o H₂S em compostos não prejudiciais, fazendo com que o excesso ataque o sistema nervoso e respiratório, podendo levar o indivíduo à morte (MAINIER & VIOLA, 2005).

Embora o H₂S possua um odor desagradável que o faça ser facilmente identificado, quando se encontra em concentrações acima de 150 mg/L, pode acarretar em danos nos nervos do sistema olfatório, comprometendo essa percepção sensorial e levando a perda da sensação de odor, o que pode causar uma falsa sensação de sua ausência. Já em baixas concentrações, não existem estudos contundentes sobre seus efeitos, tampouco se são reversíveis ou cumulativos (MAINIER & VIOLA, 2005).

A tabela 2 apresenta algumas das consequências à saúde causadas pela exposição a diferentes concentrações de H₂S.

Tabela 2 – Impactos na saúde causados por H₂S em função da concentração e tempo de exposição.

Concentração (mg/L)	Tempo de exposição	Efeitos na saúde
10 ~ 30	6 ~ 8 h	Irritação nos olhos
50 ~ 100	30 min ~ 1h	Dificuldade de respirar
150 ~ 200	2 ~ 15 min	Perda de olfato
350 ~ 450	2 ~ 15 min	Perda de consciência e convulsão
500 ~ 600	2 ~ 15 min	Danos ao sistema respiratório e circulatório
700 ~ 1500	0 ~ 2 min	Colapso e morte

Fonte: MAINIER & VIOLA (2005).

Nos corpos hídricos, o sulfeto de hidrogênio dissolvido em concentrações entre 1 a 6 ppm, é capaz de causar a morte de peixes, contribuindo com a demanda imediata de oxigênio, uma vez que o H₂S é oxidado ao reagir com o oxigênio da água (PIVELI & KATO,

2006), conforme a reação:



Já o íon sulfito em solução aquosa encontra-se em equilíbrio com outras espécies, conforme as reações (5.1) e (5.12), nas quais o pH é o principal parâmetro que define as concentrações de cada uma no meio.

No âmbito da saúde, alguns estudos sugerem que existem efeitos mutagênicos causados pelo sulfito e bissulfito e outros problemas de toxicidade, como estudos epidemiológicos que relevam efeitos nocivos do sulfito no sistema respiratório, causando doenças como câncer de pulmão (LOPERA, 1993).

O sulfito pode interferir de forma indesejada nos processos metabólicos, como por exemplo, rompendo a ligação dissulfeto das proteínas, processo esse chamado de sulfitólise. Pesquisas realizadas *in vitro*, demonstraram que essa capacidade do sulfito pode prejudicar a atividade de diversas enzimas, como as amilases, desidrogenases, acetilcolinesterase (AChE) e a fostase alcalina (LOPERA, 1993).

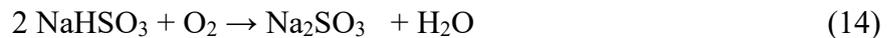
Outros estudos sugerem que o sulfito na forma de bissulfito poderia inibir a produção de proteínas ao interagir com componentes do RNA, como a uracila, o que prejudicaria certos mecanismos de reparação do DNA durante o processo de mitose e levando a problemas genéticos (LOPERA, 1993).

Um outro impacto na saúde relacionado à contaminação por sulfito, menos comum, porém, grave, diz respeito às pessoas que possuem deficiência isolada da sulfito oxidase (ISOD) e a deficiência do cofator molibdênio (MoCD), doenças hereditárias metabólicas e raras que resultam numa deficiência da enzima sulfito oxidase, enzima responsável por oxidar o sulfito em sulfato. Essas doenças ocasionam em um acúmulo gradual de sulfito no organismo, afetando o sistema nervoso central, levando à sintomas como convulsão e encefalopatia, e eventualmente a morte (PRAMIO, 2020).

No meio ambiente, o sulfito, sob a forma de bissulfito de sódio, pode representar riscos ao ecossistema marinho. O uso desse composto como aditivo é bastante comum em vários segmentos da indústria, sobretudo, a alimentícia. Na cunicultura, por exemplo, o bissulfito de sódio pode ser utilizado para inibir manchas escuras no camarão (ARAGÃO; DE CASTRO; LOTUFO, 2008).

Em água, o bissulfito de sódio promove a oxidação do oxigênio dissolvido, reduzindo a concentração de oxigênio na água e causando a morte da vida marinha, conforme

a reação:



O sal formado é dissociado em íon bissulfito, e ao longo das reações dióxido de enxofre também é formado (ARAGÃO; DE CASTRO; LOTUFO, 2008).

3.10 Técnicas de análise

3.10.1 Sulfato

Existem vários métodos analíticos que podem ser aplicados na determinação quantitativa de sulfato em águas de corpos hídricos e outros em estudo, cujo uso de cada um vai depender de múltiplos fatores, como a precisão requerida, características específicas da amostra, recursos disponíveis, entre outros.

A cromatografia iônica é uma técnica comum para a determinação de ânions, incluindo o sulfato, cujo limite de detecção do método em água é de 18 µg/L (APHA, 2017).

Nessa técnica, a amostra é injetada no sistema cromatográfico e passa por uma coluna com algum material de troca iônica, de modo que ao longo do caminho da coluna o sulfato interage com os ânions do material de alta alcalinidade e baixa capacidade. Assim, o sulfato é separado e eluído em um eluente adequado que passa por um supressor químico que converte o sulfato em uma forma ácida, o qual ao alcançar o detector, tem sua condutividade mensurada, e tem sua identificação feita a partir do tempo de retenção em relação a um padrão. (APHA, 2017).

Outro método utilizado para a determinação de sulfato é o método gravimétrico. Nele, a amostra é acidificada com HCl, na qual é adicionado cloreto de bário (BaCl₂). O sulfato reage com o bário, precipitando na forma de cloreto de bário. Após aquecimento e digestão, o precipitado é então filtrado, passa por uma secagem e por fim o sal de sulfato de bário é pesado, e partir disso, determina-se a concentração de sulfato (APHA, 2017).

No entanto, esse método é um tanto limitado dependendo da matriz da amostra, uma vez que em amostras com muitos minerais presentes, a quantidade de interferentes podem levar a muitos erros (APHA, 2017).

3.10.1.1 Método turbidimétrico

O método turbidimétrico, o qual foi utilizado nesse trabalho para a determinação de sulfato, consiste na formação de um precipitado entre o íon sulfato e o Ba^{+} após adição de cloreto de bário ($BaCl_2$), produzindo sulfato de bário ($BaSO_4$) na forma de cristais uniformes, que por serem insolúveis, ficam em suspensão. Em seguida, a amostra é lida em um espectrofotômetro e a concentração do sulfato é medida em relação a uma curva de calibração preparada com soluções padrões de sulfato em diferentes concentrações, com incrementos de 5 mg/L, que vão de 0 a 40 ppm, pois acima desse valor, a estabilidade do sulfato de bário diminui, prejudicando a precisão (APHA, 2017).

O referido método tem uma sensibilidade mínima de detecção de 1 mg SO_4^{2-} /L, mas tal sensibilidade pode ser prejudicada pela ação de interferentes, como a sílica em concentração superior a 500 ppm e particulados suspensos na amostra, que dependendo do tamanho, podem não ser filtrados adequadamente. Além disso, a presença de matéria orgânica pode interferir na formação do precipitado do sulfato de bário, bem como a presença de metais alcalinos. Por outro lado, amostras provenientes de água potável em pH muito ácido, inexistem outros íons, que não o SO_4^{2-} , capazes de produzir precipitados insolúveis, o que diminui a quantidade de interferentes nessas condições. Além disso, variações na temperatura de até 10 °C em relação à temperatura ambiente, não produzem erros consideráveis (APHA, 2017).

Existem outras vantagens que podem ser atribuídas ao método turbidimétrico, principalmente quando comparadas com o método gravimétrico, que embora seja preciso, é mais demorado, e necessita que a amostra seja concentrada quando o teor de sulfato que se deseja determinar for baixo, para que só assim se atinja um nível de precisão satisfatório (APHA, 2017).

3.10.2 Sulfeto

As técnicas para determinação de sulfeto em corpos hídricos também são diversas. Uma delas, chamada de método do azul de metileno, capaz de determinar sulfeto com concentração mínima de 1 ppm em diversas amostras, consiste na produção de uma solução de azul de metileno a partir da reação entre o sulfeto presente na amostra, cloreto férrico ($FeCl_3$) e dimetil-p-fenilendiamina. A mistura com esses reagentes forma um composto colorido com o sulfeto, o que permite que seja lido no espectrofotômetro e assim determinado a concentração de sulfeto na amostra (APHA, 2017).

O método da titulação potenciométrica também é uma alternativa para a

determinação da concentração de sulfeto, que se dá partir da comparação do potencial de um eletrodo prata/sulfeto com um eletrodo de referência. A titulação se procederá com a adição de nitrato de prata (AgNO_3) que irá reagir com o sulfeto formando sulfeto de prata (Ag_2S) (s), cujo ponto final será dado pelo eletrodo. O método possui um nível de detecção satisfatória para concentrações maiores que 0,03 ppm de sulfeto. Além disso, por se tratar de uma técnica baseada em titulação potenciométrica, não é afetada por cor ou turbidez da amostra (APHA, 2017).

3.10.2.1 Método iodométrico

A iodometria é um método muito útil para determinar a concentração de sulfeto em amostras de poços subterrâneos, nascentes e águas residuais (APHA, 2017).

Os interferentes possíveis são aqueles capazes de causar a redução do iodo I_2 a iodeto (I^-), o que inclui tiosulfato, sulfito e diversos compostos orgânicos (APHA, 2017).

Esse método consiste na acidificação da amostra com HCl para liberar o sulfeto na forma iônica S^{2-} , que por sua vez, reage com um certo volume de uma solução de iodo de concentração conhecida. Com isso, o S^{2-} é oxidado a íon sulfato, enquanto que o excesso de iodo é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) na presença do indicador amido, fazendo com que a solução mude de azul para incolor, indicado o fim da titulação, e com base no volume adicionado do titulante, determina-se a concentração de íon sulfeto na amostra (APHA, 2017), conforme a equação:

$$\text{mg S}^{2-}/\text{L} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16000}{\text{mL da amostra}} \quad (\text{I})$$

Em que:

A = Volume da solução de iodo (mL)

B = Normalidade da solução de iodo

C = Volume da solução de tiosulfato de sódio (mL)

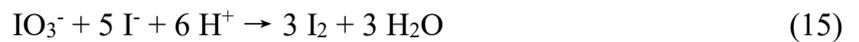
D = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio

3.10.3 Sulfito

Conforme descrito na ABNT NBR 5757 (2015), o método iodométrico também

pode ser utilizado na determinação de íons sulfito em água em concentração igual ou superior a 3×10^{-6} mg/L. O método funciona de forma análoga à determinação de sulfeto, porém, com algumas modificações. Nele, o sulfito na amostra acidificada, reage com uma concentração conhecida de iodeto de potássio, conforme a reação:

O sulfito é oxidado a tiosulfato, enquanto que o excesso de iodeto formado é titulado com uma solução padrão de iodato potássio na presença de amido, segundo a reação:



O iodo formado na presença de amido muda a coloração da amostra para azul, indicando o ponto de viragem da titulação, e a concentração do sulfito é determinada a partir do volume de iodato de potássio que foi adicionado. Assim, a concentração determinada de sulfito em mg/L se dá pela seguinte equação:

$$\text{Mg/l SO}_3^- = 6,35 (A - B) \quad (\text{II})$$

Em que A é o volume em mL adicionados de iodato de potássio para titular a amostra, e B é o volume em mL adicionados de iodato de potássio para titular o branco.

Interferentes como o cobre e nitrito em certas condições causam a oxidação do sulfito. Além disso, sulfetos e íons ferrosos podem reagir da mesma forma com os reagentes adicionados, levando a uma concentração de sulfito na amostra maior que a real.

4 METODOLOGIA

Conforme os procedimentos que constam no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011), foram coletadas quatro amostras de diferentes corpos hídricos, que consistem em um riacho e três açudes, todos localizados em pontos da região metropolitana de Fortaleza e do norte do estado do Ceará. As amostras foram denominadas como amostra A, para aquela oriunda do riacho, e amostras B, C e D oriundas dos açudes. A metodologia empregada para a análise de sulfato e sulfeto nas amostras mencionadas, foram descritas no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” da American Public Health Association (APHA, 2017), que consistiram nos métodos turbidimétrico e iodométrico, respectivamente. Para o sulfeto, foi aplicado o método iodométrico conforme descrito na NBR ABNT 5757 (2015).

Além disso, analisou-se a presença de sódio e potássio nas amostras através do método de fotometria de emissão de chamas, e de nitrito, através do método colorimétrico, com a finalidade de verificar possíveis influências dessas espécie na determinação de sulfeto e sulfato, respectivamente.

Todas as análises foram realizadas em duplicata no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) e as amostras coletadas em setembro de 2023.

4.1 Sulfato

Uma alíquota de 50 mL da amostra foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, no qual, com uma pipeta volumétrica, adicionou-se 100 mL de ácido sal, feito a partir de uma mistura entre uma solução de NaCl P.A e HCL P.A, além de uma pitada de cloreto de bário ($BaSO_4$). A solução foi homogeneizada e deixada em repouso por cerca de 10 minutos e então lida em um espectrofotômetro.

Para a leitura da amostra, foi utilizado um espectrofotômetro modelo Aquamate 8000, UV-Vis, marca Thermo Scientific no comprimento de onda de 420 nm e cubeta de 1 cm.

4.2 Sulfeto

Imediatamente após a coleta, ainda em campo, as amostras foram preservadas em um frasco de 300 mL de D.B.O, no qual foram adicionadas nove gotas de acetato de zinco e

duas gotas de NaOH 6N seguido de agitação.

Inicialmente, no procedimento analítico filtrou-se o precipitado formado em um papel de filtro, tendo o cuidado de lavar bem o frasco contendo a amostra com água destilada. O sobrenadante foi descartado e o papel contendo o filtrado foi introduzido a um erlenmeyer de 500 mL, sendo realizada a lavagem do papel com 200 mL de água destilada. Em sequência, adicionou-se 10 mL de uma solução de iodo 0,025N, 2 mL de HCl 2N, 1 mL de solução de amido 1%, e homogeneizou-se até obter uma solução de coloração azul persistente. Por último, realizou-se a titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,025N até que a solução mudasse de azul para incolor, registrando o volume de tiosulfato adicionado.

4.3 Sulfito

Inicialmente, foi montado o sistema para titulação, preenchendo a bureta com uma solução padronizada de iodato de potássio. Em seguida, transferiu-se 100 mL das amostras para erlenmeyers de 250 mL, aos quais foram adicionados 5 mL de HCl 37% P.A e 1 mL de solução de goma de amido. Sequencialmente, 5 mL de uma solução padronizada de iodeto de potássio foi adicionada em cada uma das amostras, e após feita a homogeneização, procedeu-se a titulação com o iodato de potássio até o surgimento de uma coloração azul persistente, indicando o fim da titulação, e registrando os volumes de iodato de potássio adicionados. Após isso, o ensaio foi repetido substituindo a amostra por água destilada com vistas a determinar o branco.

4.4 Nitrito

Inicialmente, preparou-se a solução colorimétrica, constituída de 0,5 g α -naftil, 5 g de sulfatamida e 50 mL de ácido fosfórico, os quais foram transferidos para um balão volumétrico de 500 mL e completado o volume com água destilada.

Em seguida, com uma pipeta volumétrica, transferiu-se 10 mL da amostra para um tubo de ensaio, no qual adicionou-se 0,4 mL da solução colorimétrica com pipeta graduada, homogeneizou-se, e após 10 minutos, realizou-se a leitura no espectrofotômetro.

4.5 Sódio

Na determinação de sódio nas amostras, cuja técnica consistiu na fotometria de

emissão de chamas, realizou-se a calibração do fotômetro de chama a partir da leitura do branco e de soluções padrões de sódio. Em seguida, aspirou-se a amostra e registrou-se o resultado expressado em mg/L.

4.6 Potássio

De forma análoga ao procedimento experimental do sódio, para a determinação de potássio nas amostras, também foi utilizado a fotometria de emissão de chamas, realizando a calibração do aparelho com a leitura do branco e das soluções padrões de potássio. Em seguida, aspirou-se a amostra e registrou-se o resultado expressado em mg/L.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de sulfato, sulfeto e sulfito encontrados nas amostras analisadas estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3 – Valores de sulfato, sulfeto e sulfito em mg/L encontrados nas amostras coletadas e seus respectivos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores.

Parâmetro	AMOSTRA				CONAMA Nº 357/05
	A	B	C	D	
Sulfato	57,2 ± 0,06	14,7 ± 0,1	58 ± 0,3	50,7 ± 0,5	250
Sulfeto	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3
Sulfito	2,54	< LQ	< 1,91	< LQ	*

Fonte: elaborado pelo autor.

* Não há nenhuma regulamentação do CONAMA para esse parâmetro em corpos hídricos.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, observou-se que para as amostras analisadas, o sulfato está dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA Nº 357/05. Esses valores, considerados normais, podem sugerir pouca interferência antrópica capaz de elevar a concentração desse íon nos corpos hídricos em questão, como por exemplo, as que estão relacionadas às atividades industriais que utilizam ácido sulfúrico em algumas etapas, podendo estes valores estarem associados à processos naturais como a presença de minerais cuja dissolução liberam íons sulfato no meio.

Além de fatores geológicos, fatores pluviométricos também podem ter influenciado nas concentrações de sulfato determinadas nas amostras analisadas, conforme concluiu um estudo realizado no açude de Pacoti, no Ceará, no qual monitorou-se os níveis de sulfato ao longo de 11 meses em diversos pontos, sendo encontrados em alguns deles, valores semelhantes aos obtidos nas amostras A, C e D, referentes aos açudes, chegando a 39,84, 42,27 e 54,16 mg/L em determinados meses do ano, e sendo esses valores associados ao fato de corresponderem aos pontos mais rasos devido ao baixo índice pluviométrico naquele período (FONTENELE; SANTAELLA; CAVALCANTE, 1999).

Embora os valores encontrados não reflitam uma contaminação das águas investigadas por essa espécie, salienta-se a importância do monitoramento contínuo desse parâmetro, que em altas concentrações, pode trazer problemas no sistema digestivo a quem

consumir dessas águas, além de afetar a fauna e flora do ecossistema ao interferir na sua função natural de gerir o ciclo das águas, causando um desequilíbrio ambiental, bem como impactando na degradação de estruturas de concreto e promovendo a incrustação de tubulações.

Não obstante, a atuação de possíveis interferentes que podem causar baixos valores de sulfato, estão relacionadas com a presença de metais alcalinos, os quais podem prejudicar a formação do $BaSO_4$. Em contrapartida, corpos hídricos com pH fortemente ácido, são marcados com a ausência de interferentes capazes de produzir esse erro de forma apreciável. Sendo assim, a tabela 4 dispõe dos valores dos parâmetros mencionados.

Tabela 4 – Valores de pH, metais alcalinos e nitrito em mg/L encontrados para cada amostra.

Parâmetro	AMOSTRA			
	A	B	C	D
pH	8,5 ± 0,5	7,4 ± 0,5	7,7 ± 0,3	7,2 ± 0,5
Na	134,6 ± 2,5	32,8 ± 0,8	117,4 ± 1,2	41,9 ± 0,5
K	14,9 ± 0,5	3,6 ± 0,8	13,0 ± 0,9	4,7 ± 0,2
NO ₂ ⁻	0,2 ± 0,03	< LQ	< LQ	< LQ

Fonte: elaborada pelo autor.

Sendo assim, como o valor de pH medido para as amostras não foi ácido, não exclui a possibilidade da existência de interferentes que podem ter prejudicado a formação do $BaSO_4$ em algum nível na determinação de sulfato pelo método turbidimétrico, o que pode ser evidenciado pelos valores de metais alcalinos encontrados nas amostras investigadas, principalmente o sódio. Por outro lado, visto que as concentrações de sulfato encontradas para as quatro amostras foram consideravelmente abaixo do valor de referência delimitado pela resolução 357/05 do CONAMA, a possível atuação do sódio e potássio como interferentes podem não ter causado um erro apreciável que pudesse fugir da faixa de concentração recomendada para essa espécie.

Já para o sulfeto, os resultados obtidos em laboratório para todas as amostras ficaram abaixo do Limite de Quantificação dessa espécie para a técnica utilizada. Dessa forma, esses resultados podem denotar que não há contaminação de sulfeto em nenhum dos corpos hídricos analisados, considerando o limite de 0,3 mg/L de sulfeto em águas doces estabelecido pela resolução 357/05 do CONAMA.

Como já foi descrito, embora o sulfato presente na água possa ser convertido em sulfeto através da ação bacteriana de bactérias anaeróbias, existem certas condições que precisam ser atendidas para que esse processo ocorra, como a presença de matéria orgânica e baixo teor de oxigênio dissolvido (FERREIRA, 1988), fatores esses que podem não estar suficientemente presentes nas águas analisadas.

Isso pode ser evidenciado ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os valores de sulfeto encontrados em um estudo realizado no açude Santo Anastácio (ASA) em Fortaleza-Ceará, onde determinou-se a concentração de sulfeto de diferentes pontos do açude marcados pela presença de matéria orgânica, sendo achados valores de no mínimo 0,42 mg/L de sulfeto em todos os pontos analisados (OLIVEIRA, 2013), o que está acima do limite de 0,3 mg/L estabelecidos pela resolução CONAMA N° 357/05.

Além disso, ainda que o sulfito possa ser um interferente na análise do sulfeto, devido sua capacidade de reagir com o I_2 , a sua presença em baixas concentrações nas amostras A e C podem não ter sido o suficiente para causar um erro na determinação do sulfeto.

No mais, a inspeção desse parâmetro é de suma importância devido ao seu efeito nocivo à vida marinha ao ser capaz de reduzir a oferta de oxigênio dissolvido na água quando encontrado em concentrações acima de 1 mg/L, além de apresentar danos à saúde humana por conta do efeito tóxico do sulfeto de hidrogênio formado, desde irritação aos olhos até severos danos no sistema respiratórios em concentrações mais elevadas.

O sulfito, por sua vez, foi encontrado abaixo do Limite de Quantificação para as amostras B e D, enquanto que para as amostras A e C, ambas provenientes de açudes, pôde-se determinar concentrações de 2,54 e 1,91 mg/L, respectivamente. No entanto, não existem no Brasil, concentrações limite para essa espécie em águas superficiais estabelecidas pelo CONAMA ou outro órgão ambiental.

Como já mencionado, os níveis de sulfito em águas superficiais são baixos ou inexistentes, sendo mais presentes em alguns efluentes, que por vezes podem parar em corpos hídrico sem que haja um tratamento adequado.

Nesse contexto, conforme descreve LUZ *et al.* (2017), que realizaram um estudo sobre parâmetros físico-químicos presentes em efluentes industriais despejados no riacho de Mussurê, no Estado da Paraíba.

Dentre esses parâmetros, estava o sulfito de sódio, o qual chegou a ser encontrado nas concentrações de 24,0 e 24,8 mg/L em amostras coletadas em diferentes meses, valores esses consideravelmente superiores quando comparados com as amostras A e C (LUZ *et al.*,

2017).

Importante salientar que segundo a ABNT NBR 5757 (2015), a presença de nitrito na amostra, quando esta passa pela etapa de acidificação, pode interferir na análise ao oxidar o sulfito, causando valores mais baixos para esse parâmetro. Assim, com base na tabela 4, para a amostra A, correspondente ao riacho, foi encontrado um valor de 0,2 mg/L para o nitrito, o que representa um valor dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05, que delimita a concentração de nitrito em 1,0 mg/L em águas doces. Portanto, dada a baixa concentração de nitrito, é possível inferir que a presença dessa espécie pouco deve ter contribuído com a concentração de sulfito determinada.

Não obstante a inexistência de valores de referência nas condições descritas, pôde-se verificar que as concentrações encontradas não sugerem uma poluição por essa espécie nos corpos hídricos analisados, além de que o sulfito em baixas concentrações, no geral, não oferece risco à saúde, embora haja estudos que associam algumas formas de sulfito, como o bissulfito, a alterações mutagênicas, além também do efeito nocivo já conhecido que essa espécie causa mesmo em baixas concentrações em pessoas portadoras de deficiência isolada da sulfito oxidase (ISOD).

6 CONCLUSÃO

As análises das amostras provenientes de um riacho (amostra A), e açudes da região metropolitana e região norte do Ceará (amostras B, C e D), puderam ser realizadas com êxito afim de avaliar a qualidade dessas águas em relação aos parâmetros de sulfato, sulfeto e sulfito.

Todas as quatro amostras apresentaram níveis de sulfato dentro do limite de 250 mg/L estabelecido na resolução 357/05 do CONAMA.

Analogamente para o sulfeto, o limite de 0,3 mg/L estabelecido pela mesma resolução 357/05 do CONAMA, foi atendido para todas as amostras, e cujos valores encontrados para esse ânion ficaram abaixo do Limite de Quantificação.

Para o sulfito, somente as amostras A (riacho) e B (açude) apresentaram níveis detectáveis dessa espécie, sendo eles 2,54 e 1,91 mg/L, respectivamente.

Portanto, os níveis para os parâmetros estudados ficaram abaixo dos limites do CONAMA 357/05,

Sendo possível também verificar que a presença de alguns interferentes, como o nitrito, sulfito, sódio e potássio, que possivelmente poderiam mascarar os valores obtidos para o sulfito, sulfeto e sulfato, respectivamente, não pareceram exercer uma influência significativa nos valores encontrados para esses parâmetros.

Ademais, reforça-se a importância do monitoramento dos parâmetros em questão em corpos hídricos, os quais podem não estar isentos das consequências de atividades antropogênicas, sobretudo, as de caráter industrial. Tendo em vista também os problemas que essas espécies podem causar tanto à saúde humana, como ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5757: Águas industriais e residuais de indústrias – Determinação de sulfito**. Rio de Janeiro, 2015.
- AL ZUHAIR, S.; EL-NAAS, M. H.; AL HASSANI, H. Sulfate inhibition effect on sulfate reducing bacteria. **Journal of Biochemical Technology**, v. 1, n. 2, p. 39-44, 2008.
- ANA - Agência Nacional de Águas. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes**. Brasília: ANA, 2011. 326p.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.
- ARAGÃO, J.; DE CASTRO, C. B.; LOTUFO, L. V. C. Toxicidade do metabissulfito de sódio em *Mysidopsis juniae*. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 41, n. 1, p. 24-29, 2008.
- BRAGA, E. .A. S. **Determinação dos compostos inorgânicos nitrogenados (amônia, nitrito e nitrato) e fósforo total, na água do açude gavião, e sua contribuição para a eutrofização**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- CASTRO, B. B. **Avaliação da corrosão em operações de remoção de incrustações carbonáticas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.
- CROUE, J. P.; RECKHOW, D. A. Destruction of chlorination byproducts with sulfite. **Environmental science & technology**, v. 23, n. 11, p. 1412-1419, 1989.
- DE OLIVEIRA, A. C. B. **Avaliação da qualidade das águas do açude Santo Anastácio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- DE OLIVEIRA, R. C. **Estrutura e dinâmica da comunidade bacteriana presente em reatores de oxidação biológica de sulfeto**. 2015. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- DE SOUZA, J. R. et al. A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, v. 8, n. 1, p. 26-45, 2014. Disponível em: <http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/217>. Acesso em: 29 set. 2023.
- DOS SANTOS, J. M. R.; GOMES, A. T. Gerenciamento de efluentes de serviço de radiologia: inquérito realizado em três centros de saúde da região dos lagos estado do Rio de Janeiro. **Acta Biomedica Brasiliensia**, v. 8, n. 1, p. 130-143, 2017.

FABRIS, B. T.; JOÃO, J. J.; BORGES, E. M. Quantificação de nitrito em água utilizando um scanner de mesa. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 569-582, 2020.

FERREIRA, I. V. L. et al. **Contribuição ao estudo do ciclo do enxofre em lagoas de estabilização profundas em série**. 1988. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1988.

FONTENELE, N. M. B.; SANTAELLA, S. T.; FREIRE, E. C. C; PAULINO, W. D. **Avaliação de alguns parâmetros de qualidade de água no açude Pacoti**. *In*: XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 1999.

GARCIA, J. P. C. **Análise de incrustações por técnicas atômicas/nucleares**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. Elsevier, 2012.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

GUPTA, V. K.; KARIMI-MALEH, H.; SADEGH, R. Simultaneous determination of hydroxylamine, phenol and sulfite in water and waste water samples using a voltammetric nanosensor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 1, p. 303-316, 2015.

JUVÊNCIO, W. H. **Adequação do parâmetro sulfeto em uma estação de tratamento de efluentes em uma lavanderia industrial**. (Relatório técnico/científico em Engenharia Química) - Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2017.

KOMARNISKY, L. A.; CHRISTOPHERSON, R. J.; BASU, T. K. Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. **Nutrition**, v. 19, n. 1, p. 54-61, 2003.

LEAL, C. D. **Aplicação de bactérias do ciclo do enxofre no tratamento de efluentes e recuperação de enxofre elementar**. Especialização em Microbiologia Ambiental e Industrial – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

LEUSTEK, T . Sulfate metabolism. **The Arabidopsis Book/American Society of Plant Biologists**, v. 1, 2002.

LIMA, G. F. **Determinação de sulfeto em água com preparo de amostra" in-line" por análise em fluxo multissegmentado**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2010.

LIU, L. et al. A novel inhibition biosensor constructed by layer-by-layer technique based on biospecific affinity for the determination of sulfide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 218-224, 2008.

LOPERA, P. Revisión sobre la genotoxicidad del sulfito. **Actualidades Biológicas**, v. 19, n.

67, p. 32-36, 1993.

LUZ, M. B.; AMORIM, J. F.; GADELHA, C. L. M.; ANDRADE, G. C. S.; LEITE, T. R. N.; OLIVEIRA, L. C. Variáveis físicas e químicas de efluentes industriais lançadas no Riacho Mussuré/Paraíba/Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE, 2017, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa: Ecogestão Brasil, 2017. p. 1200.

MACHADO, U. L. R.; MAIA, C. E.; BRAGA, A. Q.; DUMAS, P. J.; DE SOUZA, F. Razão de adsorção de potássio em águas da Região do Baixo Açú / Potassium adsorption ratio in waters of Baixo Açú Region. **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 6. p. 55286-55291, 2021.

MACHADO, R. M. D. **Determinação dos níveis de sulfitos em vinhos e em sucos de frutas e estimativa de sua ingestão**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms**, 10. ed. Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall, 2002.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 12 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MAINER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. *In*: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, 2005.

MAZER, W. et al. Determinação de íons sulfato em estruturas de concreto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13574–13580, 2015.

MEDÍRCIO, S. N. **Redução do teor de sulfato e de metais em águas pela utilização de bactérias redutoras de sulfato**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

MOCKAITIS, G. **Redução de sulfato em biorreator operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa granulada com agitação mecânica e “draft-tube”**. 2008. Dissertação (Mestrado em engenharia hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

MÜLLER, I. A. et al. The oxygen isotope equilibrium fractionation between sulfite species and water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 120, p. 562-581, 2013.

PEREIRA, J. G. et al. Determinação de sódio em cachaça por espectrometria de emissão atômica: efeito das propriedades físico-químicas da solução. **Química Nova**, v. 41, p. 451-456, 2018.

PERUCH, M. G. B. **Mecanismo da redução de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite**. 2002. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PIEDRAS, S. R. N. et al. Toxicidade aguda da amônia não ionizada e do nitrito em alevinos de *Cichlasoma facetum* (Jenyns, 1842). **Ciência e agrotecnologia**, v. 30, p. 1008-1012, 2006.

PIROLI, E. L. **Água e bacias hidrográficas: planejamento, gestão e manejo para enfrentamento das crises hídricas**. São Paulo: UNESP, 2002.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Abes, 2005.

PONTES, V. C. P. **Efeitos dos sulfatos na degradação do concreto. Trabalho de conclusão de curso** (Bacharel em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

PORTELA, R. et al. Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 64-70, 2010.

PRAMIO, J. **O sulfito causa disfunção bioenergética e redox em cérebro de animais neonatos e culturas de astrócitos**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas: Bioquímica) – Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

PROCHNOW, T. R.; PROCHNOW, E. A.; LIBERMAN, B. Efeitos antrópicos sobre concentrações de metais alcalinos na região da microbacia do Arroio Araçá, Canoas-Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 32, p. 1782-1786, 2009.

REIS, Marcelo I. P. et al. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011.

SADEGH, C.; SCHRECK, R. P. The spectroscopic determination of aqueous sulfite using Ellman's reagent. **Murj**, v. 8, p. 39-43, 2003.

SANO, H. The role of pH on the acute toxicity of sulfite in water. **Water Research**, v. 10, n. 2, p. 139-142, 1976.

SARTI, A. et al. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbico de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 13, p. 15-22, 2008.

SOUZA, F. R.; MAIA, C. E.; BRAGA, A. Q. C.; DUMAS, P. J. **Quantidade de cálcio, magnésio e potássio em águas da chapada do Apodi**. In: IV Inovagri International Meeting, 2017, Fortaleza, 2017.

STREETER, I.; WAIN, A. J.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Cathodic reduction of bisulfite and sulfur dioxide in aqueous solutions on copper electrodes: An electrochemical ESR study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 18500–18506, 2005.

VAIOPOULOU, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4101-4109, 2005.

WANG, H.; ZHANG, Q. Research advances in identifying sulfate contamination sources of water environment by using stable isotopes. **International journal of environmental research and public health**, v. 16, n. 11, p. 1914, 2019.

ZAT, M. **Remoção de compostos odoríferos de águas de abastecimento através de processos de aeração, dessorção gasosa e nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.