

## VI-037 – FATORES DE EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS POR LODOS ATIVADOS NO BRASIL: CONTRIBUIÇÃO PARA O IPCC

### **Renato Pereira Ribeiro<sup>(1)</sup>**

Professor Adjunto do Instituto de Química do IFRJ. Possui graduação em Química e mestrado e doutorado em Geoquímica Ambiental pela UFF. Atua em análises de gases do efeito estufa e de compostos nitrogenados em rios poluídos e em sistemas de tratamento de esgotos.

### **William Zamboni de Mello<sup>(2)</sup>**

Professor Titular do Departamento de Geoquímica da UFF. Possui graduação em Química Industrial e mestrado em Geociências (Geoquímica) pela UFF. Possui mestrado em Química Atmosférica e Marinha (Marine and Atmospheric Chemistry) pela Universidade de Miami e doutorado em Filosofia das Ciências da Terra (Philosophy of Earth Sciences – Geochemical Systems) pela Universidade de New Hampshire. Atua em poluição da atmosférica, em processos biogeoquímicos, em hidrogeoquímica e poluição de águas fluviais e no controle da produção e emissão de óxido nitroso por ETES.

### **Debora Cynamon Kligerman<sup>(3)</sup>**

Pesquisadora Titular em Saúde Pública do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental da ENSP/FIOCRUZ. Possui graduação em Engenharia Civil, mestrado em Planejamento Urbano e Regional e doutorado em Planejamento ambiental pela UFRJ. Atua em sistemas de tratamento de esgotos, gestão em saneamento ambiental, saúde pública, educação ambiental e mudanças climáticas.

### **Jaime Lopes da Mota Oliveira<sup>(4)</sup>**

Pesquisador Assistente em Saúde Pública do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental da ENSP/FIOCRUZ. Possui licenciatura em Ciências Biológicas e mestrado e doutorado em Microbiologia (Ambiental) pela UFRJ. Atua em tratamento de esgotos, qualidade da água para consumo humano, reúso de efluentes, microbiologia ambiental e micropoluentes emergentes em água.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Leopoldo Bulhões, 1480 – Manguinhos – Rio de Janeiro – RJ – CEP: 21041-210 – Brasil – Tel.: (21) 2598-2306 – e-mail: [renato.quimica@yahoo.com.br](mailto:renato.quimica@yahoo.com.br)

### **RESUMO**

Os processos de tratamento de esgoto (ETEs) representam uma das fontes antrópicas de emissões atmosféricas de óxido nitroso ( $N_2O$ ). No entanto, pouco se conhece sobre a real contribuição desses processos na emissão desse gás do efeito estufa, principalmente no Brasil. Este trabalho sintetiza a contribuição do nosso grupo de pesquisas em emissões de  $N_2O$  por ETES na reunião do *Intergovernmental Panel on Climate Changes* (IPCC) realizada em dezembro de 2016 em Bali, Indonésia. Nesta oportunidade foi possível apresentar nossos dados de emissão no Brasil e discutir uma provável revisão dos fatores de emissão recomendados pelo IPCC. Os dados referem-se ao monitoramento de diferentes ETES por lodos ativados com algumas variantes operacionais como a idade de lodo e o regime de fluxo. De acordo com os resultados, a emissão de óxido nitroso por esses processos está associada principalmente a carga orgânica afluenta (carbonácea e/ou nitrogenada) e as condições/taxas de aeração aplicadas. A nitrificação foi a etapa metabólica responsável pelos maiores fluxos de óxido nitroso devido ao acúmulo de nitrito e, somente uma das ETES teve um fator de emissão abaixo do valor balizado pelo IPCC ( $3,2 \text{ g } N_2O \text{ pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ).

**PALAVRAS-CHAVE:** Óxido Nitroso, IPCC, Emissão por ETES, Lodos Ativados.

### **INTRODUÇÃO**

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) possui importância ambiental em função do papel que desempenha na química e física da atmosfera. Na troposfera, é um dos principais gases do efeito estufa e possui potencial de aquecimento 300 e 15 vezes superior ao do dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ), respectivamente (IPCC, 2013). O principal sumidouro do  $N_2O$  é na estratosfera onde parte deste gás (5%) pode ser convertido a óxido nítrico (NO) através das reações com átomos de oxigênio. Vale destacar que o NO é um dos principais gases responsáveis pelo consumo do ozônio ( $O_3$ ) estratosférico (Ravishankara et al., 2009). Portanto, o  $N_2O$

potencializa o aquecimento global e, indiretamente, afeta a camada de ozônio sendo importante o seu monitoramento e a busca por medidas de mitigação de sua emissão.

As estações de tratamento de esgotos (ETEs) estão inseridas na parcela representativa de fonte antrópica de  $N_2O$  cuja contribuição é ainda considerada de menor relevância (IPCC, 2013) frente aos demais sistemas como as atividades agrícolas. Entretanto, pouco se sabe sobre a real contribuição dessas emissões por ETEs no mundo. Destaca-se ainda que a maioria dos estudos sobre os fatores de emissão (FEs), que são balizados na carga de NT afluente (Law et al., 2012), foram realizados em países de clima temperado, havendo a necessidade de dados em ETEs de países de clima tropical.

Basicamente, a produção de  $N_2O$  está associada aos processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação que ocorrem em ambientes naturais, bem como nas ETEs. O IPCC (2006) recomenda que os FEs provenientes de ETEs com processos de nitrificação e desnitrificação controlados sejam no máximo equivalentes à  $3,2 \text{ g } N_2O \text{ pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Este valor proposto foi baseado em um único estudo realizado em uma ETE de lodos ativados localizada em New Hampshire, EUA (Czepiel et al., 1995). Desse modo, é provável que com novos estudos em diferentes ETEs operadas por distintas tecnologias, este valor seja revisto.

O objetivo deste trabalho é apresentar os diferentes projetos de pesquisa realizados pelo grupo que geraram resultados de emissão de  $N_2O$  por ETEs na região sudeste do Brasil. Tais resultados foram apresentados na reunião do IPCC realizada em dezembro de 2016, o que representa um marco significativo para a pesquisa nessa temática no Brasil.

## METODOLOGIA

Até o presente momento, foi realizado o monitoramento da emissão de  $N_2O$  em cinco diferentes ETEs localizadas no Sudeste produzindo 7 diferentes FEs, onde 3 foram gerados por uma única planta em momentos diferentes de operação e 2 com alterações operacionais do processo para mitigar as suas emissões. Somente 4 desses dados serão apresentados neste trabalho por já terem sido publicados em periódicos de acesso livre. Os demais estão em via de submissão. Todas as ETEs estudadas utilizam o processo por lodos ativados com modificações operacionais para atender os seus respectivos objetivos de projeto tais como taxa de aeração (prolongada, convencional ou intermitente) e diferentes idades de lodo.

A primeira ETE (ETE-1) utiliza com aeração prolongada a uma vazão afluente média de  $44 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  atendendo a aproximadamente 2.500 usuários (Brotto et al., 2010). A segunda ETE (ETE-2) opera com aeração intermitente (1 hora de aeração e 30 minutos sem aeração) e atende a um bairro de cerca de 2.000 habitantes com uma vazão afluente média de  $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  (de Mello et al., 2013). A terceira ETE (ETE-3) utiliza o sistema convencional com uma vazão afluente média de  $6.100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  atendendo a uma população de 474 mil de habitantes (Ribeiro et al., 2013). A quarta ETE estudada (ETE-4) opera com aeração modificada (reduzida idade do lodo) e atende 60.500 habitantes (Brotto et al., 2015).

Para determinar as taxas de emissão (TE) de  $N_2O$  foi utilizado a técnica do funil emborcado. Esta técnica permite a captação de bolhas que se desprendem da superfície do esgoto, através da utilização de um funil de polietileno de 30 cm de diâmetro (área =  $0,071 \text{ m}^2$ ) acoplado de um tubo de PVC, que por dentro se fixou um tubo plástico, que se estende do meio do gargalo do funil até a outra extremidade do tubo de PVC de onde é retirada a amostra. A TE de  $N_2O$  da superfície do líquido foi calculada através do produto da vazão total de ar injetado (Q) no tanque de aeração pela diferença entre a concentração de  $N_2O$  nas bolhas que afloram na superfície do lodo e a concentração atmosférica,  $\Delta[N_2O]$  utilizando as equações 1 e 2. A TE de  $N_2O$  foi convertida em valores de FEs através da aplicação da vazão média de esgoto e da população atendida pela ETE conforme descrito por Brotto et al. (2010).

$$TE = Q \times \Delta[N_2O] \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta[N_2O] = [N_2O]_{\text{bolhas}} - [N_2O]_{\text{ar}} \quad \text{Equação 2}$$

Por fim, as amostras de ar (atmosférico e do interior do funil), foram analisadas por cromatografia a gás (Shimadzu modelo GC-17A) com detector de captura de elétrons ( $\text{Ni}^{63}$ ) para determinação da concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  conforme descrito por Brotto et al. (2010).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ausência de informações relativas às emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  em ETEs localizadas em países de clima tropical, deu início a um estudo que vem sendo realizado desde 2007, com o objetivo de determinar os fatores de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  em sistemas de tratamento esgotos por lodos ativados localizados no Brasil (Tabela 1), com vistas à busca de soluções para atenuação das emissões deste gás por estes sistemas. Além disso, a pesquisa que está sendo realizada é inédita e visa além de determinar os FEs de  $\text{N}_2\text{O}$ , observar os principais fatores de controle da produção e emissão de óxido nitroso em ETEs.

A ETE-1 mostrou que 90% do total das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  foram oriundas do tanque de aeração (Brotto et al., 2010). As contribuições parciais foram: tanque de aeração (90%), recirculação do lodo (5%), digestor de lodo (3%), entrada do esgoto bruto-caixa de areia (1%), efluente (1%) e decantador secundário ( $\ll 1\%$ ). Essa contribuição é semelhante à encontrada por Czepiel et al. (1995) que identificaram que 90% das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  da ETE de Durham (New Hampshire, EUA) originavam-se do tanque de aeração. A ETE-1 apresentou taxa média de emissão de  $88 \text{ g N}_2\text{O dia}^{-1}$  e, considerando que esta planta atende 2.500 usuários com uma vazão média de  $44 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , os FEs de  $\text{N}_2\text{O}$  per capita e por vazão de esgoto tratado foram:  $13 \text{ g N}_2\text{O pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e  $9,0 \times 10^{-5} \text{ g N}_2\text{O L}_{\text{esgoto}}^{-1}$ .

No tanque de aeração da ETE-2, observou-se que 50-75% da produção líquida de  $\text{N}_2\text{O}$  foi emitida para atmosfera durante a etapa de aeração (aeração intermitente). Os fatores de emissão balizados na população atendida de 2.000 habitantes e vazão de esgoto de  $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  foram:  $8,8 \text{ g N}_2\text{O pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e  $8,0 \times 10^{-5} \text{ g N}_2\text{O L}_{\text{esgoto}}^{-1}$  (de Mello et al., 2013).

Na ETE-3, os FEs de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $1,3 \text{ g N}_2\text{O pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ g N}_2\text{O L}_{\text{esgoto}}^{-1}$ ) foram abaixo daquele proposto pelo IPCC (2006) e relacionadas às maiores eficiências de remoção de NT (Ribeiro et al., 2013). Tais resultados foram alcançados em virtude da realização de processos completos de nitrificação seguido por desnitrificação, diferentemente daqueles encontrados na ETE-4 ( $8,1 \text{ g N}_2\text{O pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e  $8,0 \times 10^{-5} \text{ g N}_2\text{O L}_{\text{esgoto}}^{-1}$ ), onde as maiores emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  foram associadas ao acúmulo de  $\text{NO}_2^-$ , devido a processos de nitrificação incompletos (Brotto et al., 2015).

**Tabela 1: Fatores de emissão de óxido nitroso em diferentes estações de tratamento de esgotos por lodos ativados no sudeste brasileiro.**

REFERÊNCIA	PROCESSO DE LODOS ATIVADOS (IDADE DO LODO)	FE ( $\text{g N}_2\text{O pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ )
Brotto et al. (2010)	<b>Aeração Prolongada (25 dias)</b>	<b>13</b>
De Mello et al. (2013)	<b>Aeração Prolongada (Intermitente) (13 dias)</b>	<b>8,8</b>
Ribeiro et al. (2013)	<b>Convencional (10-12 dias)</b>	<b>1,3</b>
Brotto et al. (2015)	<b>Modificada (3 dias)</b>	<b>8,1</b>

Fatores operacionais como carga orgânica (carbonácea e nitrogenada) afluyente e condições de aeração (disponibilidade oxigênio dissolvido) foram fundamentais para favorecer a ocorrência da nitrificação e desnitrificação, o que esteve fortemente relacionado a produção e emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  pela ETE. No geral, a maior parte das emissões estiveram associadas a nitrificação.

Tomando como base o valor para FEs recomendado pelo IPCC (2006) somente a ETE-3 apresentou uma menor emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . Esse valor pode não representar os modelos de processos adotados em países tropicais como no Brasil. Além disso, a maior parte dos processos operando inclusive em grandes cidades brasileiras visam basicamente a remoção de matéria orgânica carbonácea e, em alguns casos, otimizam as condições operacionais para a oxidação da amônia (nitrificação). Tais processos não se preocupam com a remoção de nitrogênio o que difere da maior parte dos estudos realizados em países de clima temperado que monitoraram ETEs que adotam processos de nitrificação e desnitrificação controlados.

Logo, estudos sobre este assunto no Brasil são fundamentais para preencher os dados de N<sub>2</sub>O provenientes de ETEs localizadas no Brasil. Além disso, esses resultados reforçam a necessidade da implantação de processos capazes de remover nitrogênio com baixa emissão de N<sub>2</sub>O.

## CONCLUSÃO

Foram apresentados na reunião do IPCC os 7 resultados obtidos pelo grupo sobre emissão de N<sub>2</sub>O por diferentes ETEs sob distintas condições operacionais. A nitrificação foi um dos principais processos responsáveis pelas emissões nessas ETEs.

Somente a ETE-3 atingiu valores menores que o recomendado pelo IPCC, logo se recomendou uma revisão desses valores tomando como base os dados gerados por um país tropical (Brasil), bem como as novas tecnologias disponíveis para o monitoramento desse gás e as amplitudes de emissão que podem ser obtidas durante 24-h e/ou sazonais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROTTTO, A.C.; KLIGERMAN, D.C.; PICCOLI, A.S.; DE MELLO, W.Z. *Emissão de óxido nitroso de estação de tratamento de esgoto de lodos ativados por aeração prolongada - estudo preliminar*. Química Nova, v. 33, p. 618-23, 2010.
2. BROTTTO, A.C.; KLIGERMAN D.C.; ANDRADE, S.A.; RIBEIRO, R.P.; OLIVEIRA, J.L.M.; CHANDRAN, K.; DE MELLO, W.Z. *Factors controlling nitrous oxide emissions from a full-scale activated sludge system in the tropics*. Environmental Science and Pollution Research International, v. 22, p. 11840-49, 2015.
3. CZEPIEL P.; CRILL P.; HARRISS R. *Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment*, Environmental Science and Technology, v. 29, p. 2352-56, 1995.
4. DE MELLO, W.Z.; KLIGERMAN, D.C.; PICOLLI, A.S.; RIBEIRO, R.P.; OLIVEIRA, J.L.M.; BROTTTO, A.C.; *Nitrous oxide emissions from an intermittent aeration activated sludge system of an urban wastewater treatment plant*. Química Nova, v. 36, p. 16-20, 2013.
5. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, v. 5, Kanagawa; 2006.
6. IPCC. *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. In: Stocker TF, Qin D, Plattner G-K, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midley PM, editors, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2013.
7. LAW, Y; YE, L; PAN, Y.; YUAN, Z. *Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 367(1593), p. 1265-1277, 2012.
8. RAVISHANKARA, A.R.; DANIEL, J.S.; PORTMAN, R.W. *Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): the dominant ozone depleting substance emitted in the 21st century*. Science, v. 326, p. 123-5, 2009.
9. RIBEIRO, R.P.; DE MELLO, W.Z.; KLIGERMAN, D.C.; OLIVEIRA, J.L.M.; ALVIM, R.B.; ANDRADE, A.S.; BROTTTO, A.C.; DE ALMEIDA, P.A.; *Emissões de óxido nitroso do tanque de aeração de uma estação de tratamento de esgotos com sistema de lodos ativados convencional*. Química Nova, v. 36, p. 998-1003, 2013.