

**II-013 - POTENCIALIDADE DE FORMAÇÃO DO ÓXIDO NITROSO:
RELAÇÕES DO NITRATO COM O OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM UMA ETE DE
Lodos ATIVADOS**

Fernanda de Marco de Souza ⁽¹⁾

Gestora Ambiental pela Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (EACH/USP). Mestranda no Programa de Pós-graduação em Sustentabilidade (EACH/USP).

Marcelo Antunes Nolasco ⁽²⁾

Professor doutor da área de tratamento de águas residuárias na Universidade de São Paulo. Docente dos cursos de graduação e de pós-graduação.

Endereço⁽¹⁾: Rua Arlindo Bértio, 1000 - Ermelino Matarazzo, São Paulo - SP, 03828-000 - Brasil - e-mail: fernanda.marco.souza@usp.br

Endereço⁽²⁾: Rua Arlindo Bértio, 1000 - Ermelino Matarazzo, São Paulo - SP, 03828-000 - Brasil - e-mail: mnolasco@usp.br

RESUMO

Sistemas de lodos ativados convencionais podem formar e emitir óxido nitroso - um gás do efeito estufa e depletor da camada de ozônio - durante o processo de tratamento de esgotos, sobretudo na etapa de remoção da matéria orgânica e conversão do nitrogênio nos tanques de aeração. Parâmetros operacionais, como o oxigênio dissolvido (OD), são variáveis importantes para definir estratégias de mitigação das emissões. Uma Estação de lodos ativados em escala real (Franca - São Paulo) foi objeto de estudo para tecer associações entre o OD e a potencialidade de formação do óxido nitroso (N₂O), considerando os processos de nitrificação-desnitrificação. Verificou-se uma correlação inversa e significativa entre o OD e as concentrações de nitrato, de maneira que quando os níveis de OD reduziram, as concentrações de nitrato aumentaram. A diminuição nas concentrações de OD tende a inibir a nitrificação e em conjunto com nitrato suficiente aumentam as chances de formação do N₂O.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido Nitroso, Lodos Ativados Convencionais, Oxigênio Dissolvido, Nitrato, Mitigação.

INTRODUÇÃO

As emissões de gases de efeito estufa estão aumentando continuamente nas últimas décadas (IPCC, 2021). Dentre os precursores do aquecimento global, destaca-se o óxido nitroso (N₂O), que contribui como forçante radiativa do sistema climático (ADDINGTON et al., 2021; IPCC, 2021) e atua como depletor da camada de ozônio (RAVISHANKARA et al., 2009).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) são fontes de emissão do N₂O, sobretudo na etapa de remoção biológica do nitrogênio que apresenta maior ou menor grau de emissão a depender dos parâmetros e condições operacionais adotados. As emissões variam conforme fatores internos, como: temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e mudanças no pH (KAMPSCHEUR et al., 2009; LEE; LIN; LEI, 2022).

Dentre os diferentes sistemas de tratamento, a maioria dos estudos e monitoramento ocorrem em sistemas de lodos ativados convencionais, mas a comparação entre eles ainda é uma tarefa difícil de ser realizada (VASILAKI et al., 2019), visto que faltam medições e dados locais das emissões e variabilidade do N₂O. Assim, se tem a necessidade de que pesquisas sejam feitas em escala real (THAKUR; MEDHI, 2019), com as devidas adaptações conforme as especificidades do local de estudo.

Deste modo, são necessárias diretrizes para ETEs já em operação (LEE; LIN; LEI, 2022) e é neste contexto que a presente pesquisa se enquadra. A partir dos dados disponibilizados por uma ETE em escala real, se teve como objetivo tecer associações entre oxigênio dissolvido e a potencialidade de formação do óxido nitroso, a partir das concentrações de nitrato. A finalidade é contribuir com os conhecimentos para orientar a redução da emissão deste gás de efeito estufa, somando às temáticas recentes de estratégias de mitigação quando o assunto é N₂O em ETEs.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ETE objeto de estudo é uma estação de lodos ativados convencional, localizada no município de Franca em São Paulo (SP). A etapa de remoção biológica da matéria orgânica e eventual nitrificação-desnitrificação ocorre em dois tanques de aeração (A e B), que funcionam com base no sistema de aeração convencional e por aeradores superficiais (com range de operação de 1,5 a 2,5 mg/L).

Foram analisados dados de operação do sistema (concentração de oxigênio dissolvido) e de caracterização da água durante as etapas de tratamento do esgoto (com destaque para o interior dos tanques de aeração). O período investigado foi de janeiro de 2019 a dezembro de 2022.

A caracterização do esgoto se deu a partir de análises laboratoriais realizadas na própria ETE, de maneira que se teve o tratamento de dados secundários enviados pela Companhia de Saneamento Básico.

As aproximações com a formação do óxido nitroso foram feitas a partir da literatura sobre as vias de produção do N₂O.

Análise descritiva e estatística

Os dados foram tratados a partir de estatísticas descritivas e de inferência – coeficiente de correlação. O coeficiente rho de Spearman (ρ) foi adotado e a interpretação dos coeficientes de correlação seguiu o indicado por Akoglu (2018). Todas as análises foram feitas no software IBM SPSS Statistics.

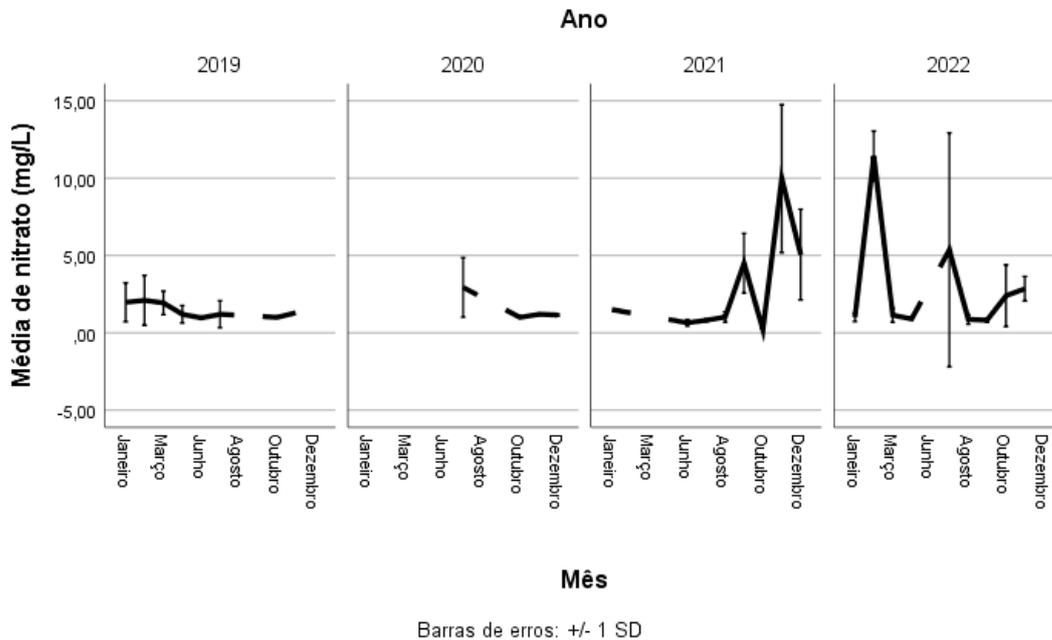
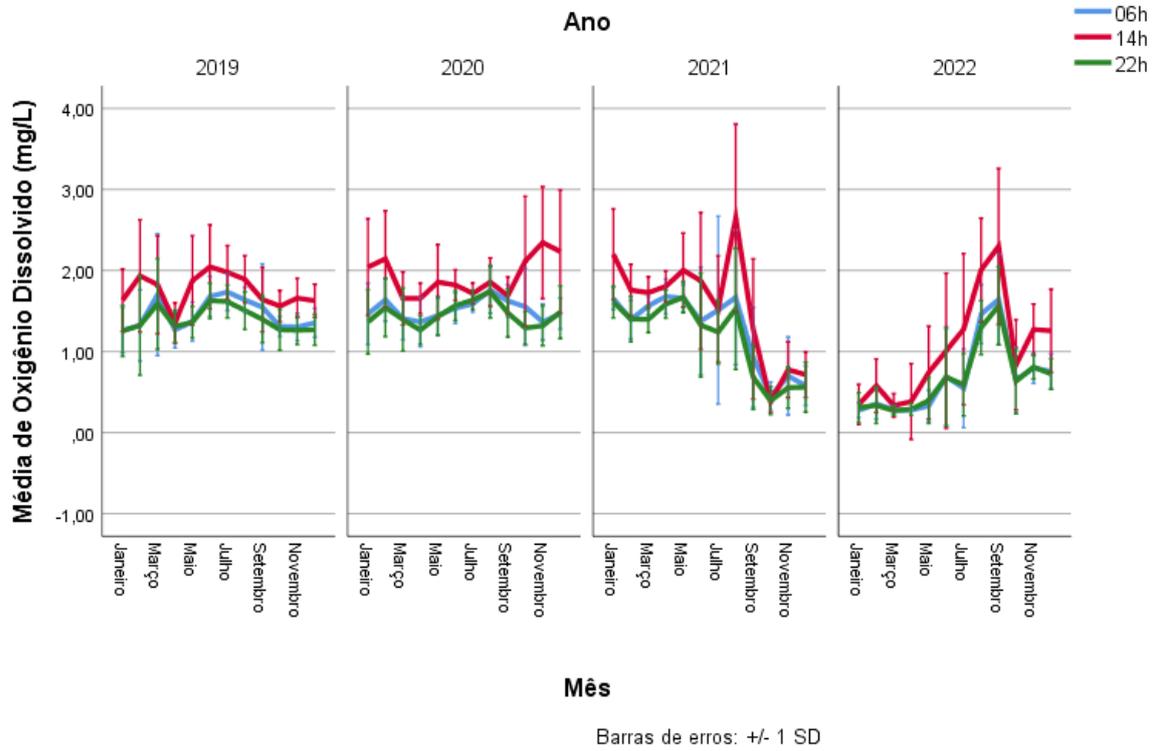
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A série histórica de 4 anos de operação da ETE foi analisada e medidas sínteses calculadas. A mensuração do oxigênio dissolvido (OD) no interior dos tanques de aeração acontece três vezes ao dia: 06h, 14h e 22h.

O OD apresentou, em média, valores entre 1,17 e 1,57 mg/L no Tanque A e 1,15 a 1,48 mg/L no Tanque B. Por sua vez, a partir de setembro de 2021 a ETE apresentou valores abaixo de 1 mg/L devido a um aerador de desligado para controle operacional.

Visualizou-se para o período em questão que o nitrato se comportou de maneira inversa, com aumento das concentrações (Figura 1).

Figura 1 - Concentrações de OD e nitrato para os anos de 2019-2022 no Tanque A



Fonte: elaboração própria. Os dados faltantes correspondem aos meses sem monitoramento na ETE.

Somando à tendência visualizada, a correlação de Spearman mostrou que há uma correlação negativa e fraca entre OD às 06h e a concentração de nitrato ($\rho = -0,265$; $p < 0,05$). Para os demais horários não houve associações significativas estatisticamente. O mesmo padrão foi visualizado no Tanque B.

Para o Tanque B, há uma correlação negativa e fraca entre nitrato e OD às 06h e 22h ($\rho = -0,226$ e $\rho = -0,267$ respectivamente; $p < 0,05$).

Análise dos resultados:

O óxido nitroso se forma a partir da nitrificação-desnitrificação, com base em três principais vias: oxidação da hidroxilamina, desnitrificação heterotrófica e desnitrificação nitrificante (KAMPSCHREUR et al., 2009; WUNDERLIN et al., 2012). Os dados verificados permitiram inferir aproximações quanto às possibilidades de formação do óxido nitroso a partir das relações entre OD e nitrato.

Verificou-se uma relação inversa (quando uma tende a aumentar, a outra tende a diminuir) e fraca entre as duas variáveis.

A diminuição nos níveis de OD a partir de setembro de 2021 é um ponto de atenção, uma vez que para níveis em torno de 0,50 mg/L se tem inibição da nitrificação, aumentando as concentrações de nitrito no meio (METCALF & EDDY, 2016) e incentivando o caminho formativo do N_2O . Thakur & Medhi (2019) identificaram que em processos de lodos ativados, a baixa concentração de OD aumenta as emissões do gás (THAKUR; MEDHI, 2019).

Além disso, em condições de pouco oxigênio, o nitrato pode ser utilizado como aceptor de elétrons para respiração dos microrganismos heterotróficos (via de desnitrificação heterotrófica). Os baixos teores de oxigênio em conjunto com o nitrato suficiente e abundante (e carbono orgânico passível de ser metabolizado) elevam as chances de liberação do N_2O como produto intermediário das reações bioquímicas (WRAGE et al., 2001).

Desta forma, concentrações suficientes de OD (e.g., 2 mg/L) são essenciais para que se tenha a conclusão do processo de nitrificação, evitando assim o acúmulo de N_2O (MASSARA et al., 2017).

CONCLUSÕES

A diminuição nos níveis de OD somada às maiores concentrações de nitrato podem favorecer a formação do óxido nitroso tanto a partir da inibição da nitrificação quanto como produto intermediário da desnitrificação heterotrófica.

As relações foram tecidas com base nos dados já mensurados e disponibilizados pela ETE. Dentro deste contexto, ressalta-se a importância do acompanhamento de parâmetros durante todo o processo de tratamento de esgotos.

Sugere-se aqui que os monitoramentos dos compostos da série nitrogenada ocorram no mesmo dia, de maneira a possibilitar os cálculos e estimativas estatísticas, bem como a visualização dos processos de nitrificação-desnitrificação.

AGRADECIMENTOS

Processo nº 2021/02901-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADDINGTON, O. et al. Estimating nitrous oxide (N_2O) emissions for the Los Angeles Megacity using mountaintop remote sensing observations. **Remote Sensing of Environment**, v. 259, abril, 2021.
2. AKOGLU, H. User's guide to correlation coefficients. **Turkish Journal of Emergency Medicine**, v. 18, n. 3, p. 91–93, 2018.
3. CHANDRAN, K. Protocol for the measurement of nitrous oxide fluxes from biological wastewater treatment plants. In: **Methods in Enzymology**. 1. ed. Elsevier Inc. 1. v. 486p. 369–385, 2011.

4. IPCC (PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS). **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In press, doi:10.1017/9781009157896. 2021.
5. KAMPSCHREUR, M. J. et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. **Water research**, v. 43, n. 17, p. 4093-4103. 2009.
6. LEE, Y.; LIN, B.; LEI, Z. Nitrous oxide emission mitigation from biological wastewater treatment – A review. **Bioresource Technology**, v. 362, p. 127747, 2022.
7. METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
8. RAVISHANKARA, A. R., DANIEL, J. S., PORTMANN, R. W. 2009. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. **Science** 326, 123–125.
9. THAKUR, I. S.; MEDHI, K. Nitrification and denitrification processes for mitigation of nitrous oxide from waste water treatment plants for biovalorization: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 502–513, 2019.
10. VASILAKI, V. et al. A decade of nitrous oxide (N₂O) monitoring in full-scale wastewater treatment processes: A critical review. **Water Research**, v. 161, p. 392–412, 2019.
11. WRAGE, N. et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 33, n. 12–13, p. 1723–1732, 2001.
12. WUNDERLIN, P. et al. Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. **Water Research**, v. 46, n. 4, p. 1027–1037, 2012.